

(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  
14. November 2013 (14.11.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/167484 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*A61K 6/083* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/059248

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Mai 2013 (03.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102012104139.3 11. Mai 2012 (11.05.2012) DE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG  
E.V. [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: WOLTER, Herbert; Stauferring 78, 97941  
Tauberbischofsheim (DE). HÄUSLER, Florian; Georg-  
Eydel-Str. 15, 97082 Würzburg (DE).

(74) Anwalt: OLGEMÖLLER, Luitgard; Lindenstr. 12a,  
81545 München (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, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)

(54) **Title:** USE OF AN UNFILLED OR FILLER-FILLED, ORGANICALLY MODIFIED SILICA (HETERO)POLYCONDENSATE IN MEDICAL AND NON-MEDICAL PROCESSES FOR MODIFYING THE SURFACE OF A BODY MADE OF A PREVIOUSLY HARDENED, UNFILLED OR FILLER-FILLED SILICA (HETERO)POLYCONDENSATE, MORE PARTICULARLY FOR "CHAIRSIDE" TREATMENT IN DENTISTRY

(54) **Bezeichnung :** VERWENDUNG EINES UNGEFÜLLTEN ODER MIT FÜLLSTOFF GEFÜLLTEN, ORGANISCH MODIFIZIERTEN KIESELSÄURE(HETERO)POLYKONDENSATS IN MEDIZINISCHEN UND NICHTMEDIZINISCHEN VERFAHREN ZUM VERÄNDERN DER OBERFLÄCHE EINES KÖRPERS AUS EINEM BEREITS AUSGEHÄRTETEN, UNGEFÜLLTEN ODER MIT FÜLLSTOFF GEFÜLLTEN KIESELSÄURE(HETERO)POLYKONDENSAT, INSBESONDERE FÜR DIE ZAHNMEDIZINISCHE "CHAIRSIDE"-BEHANDLUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to an organically modified, organically crosslinkable silica (hetero)polycondensate or composite, comprising an organically modified, organically crosslinkable silica (hetero)polycondensate and a filler, for intraoral use, in particular for use in the repair of an existing tooth replacement located within the mouth of a patient or for the application of a glaze layer to an anatomically reduced milled main body of a crown already located within the mouth of a patient, where the existing tooth replacement or the main body of the crown is composed of a material which has free hydroxy, carboxy, thio or amino groups or which forms these on its surface after a physico-chemical treatment, and/or which optionally has active C=C double bonds, comprising the following steps within the mouth of the patient: (a) if necessary, carrying out work on the existing tooth replacement in order to remove constituents that are damaged or that are no longer needed, (b) application of an adhesion promoter to the surface of the replacement tooth on which work has optionally been carried out, or of the main body of the crown, (c) coating of the adhesion-promoter-coated surface of the tooth replacement on which work has optionally been carried out or of the main body of the crown with the organically modified silica (hetero)polycondensate or the composite in liquid or paste form, and (d) hardening, via organic crosslinking by means of curing by light or redox-induced curing, of the coating obtained in accordance with (c), where the adhesion promoter is, or comprises, a compound which has at least two identical substituents selected from hydroxy groups, isocyanate groups, epoxy groups, optionally activated carboxylic acid groups, thiol groups, primary and secondary amino groups, cyclic carbonate groups and groups having an optionally activated C=C double bond. The invention further relates to the use of the specified materials for dental purposes which are realized in the laboratory, and also for purposes in a non-dental sector.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/167484 A2



---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, zur intraoralen Anwendung, insbesondere zur Anwendung bei der Reparatur eines bestehenden, im Mund eines Patienten befindlichen Zahnersatzes oder zum Aufbringen einer Schmelzschicht auf einen bereits im Mund eines Patienten befindlichen, anatomisch reduziert gefrästen Kronengrundkörpers, wobei der bestehende Zahnersatz bzw. der Kronengrundkörper aus einem Material besteht, das freie Hydroxy-, Carboxy-, Thio- oder Aminogruppen aufweist oder nach einer physikalisch-chemischen Behandlung auf seiner Oberfläche ausbildet und/oder das ggf. aktive C=C-Doppelbindungen aufweist, umfassend die nachfolgenden Schritte im Mund des Patienten: (a) bei Bedarf Bearbeiten des bereits bestehenden Zahnersatzes zum Entfernen beschädigter oder nicht mehr benötigter Bestandteile, (b) Auftragen eines Haftvermittlers auf die Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers, (c) Überziehen der mit Haftvermittler beschichteten Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers mit dem organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder pastöser Form, und (d) Aushärten des gemäß (c) erhaltenen Überzugs durch organische Vernetzung mittels Lichthärtung oder redoxinduzierte Härtung, wobei der Haftvermittler eine Verbindung ist oder umfasst, die mindestens zwei identische Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Hydroxygruppen, Isocyanatgruppen, Epoxygruppen, ggf. aktivierten Carbonsäuregruppen, Thiolgruppen, primären und sekundären Aminogruppen, cyclischen Carbonatgruppen und Gruppen mit einer ggf. aktivierten C=C-Doppelbindung. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der genannten Materialien für dentale Zwecke, die im Labor durchgeführt werden, sowie für Zwecke auf nicht-dentalem Gebiet.

**Verwendung eines ungefüllten oder mit Füllstoff gefüllten, organisch modifizierten Kiesel säure(hetero)polykondensats in medizinischen und nichtmedizinischen Verfahren zum Verändern der Oberfläche eines Körpers aus einem bereits ausgehärteten, ungefüllten oder mit Füllstoff gefüllten Kiesel säure(hetero)polykondensat, insbesondere für die zahnmedizinische "Chairside"-Behandlung**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft das Verändern der Oberfläche eines bereits ausgehärteten Formkörpers aus einem ungefüllten oder mit Füllstoff gefüllten organisch modifizierten Kiesel säure(hetero)polykondensat mit Hilfe eines weiteren Kiesel säure(hetero)polykondensat-Materials, insbesondere bei der Reparatur von Zahnersatz oder zum Fertigstellen von Kronen auf Basis von organisch modifizierten Kiesel säure(hetero)polykondensaten im Dentallabor oder im Rahmen einer "Chairside"-Behandlung, wobei ein organisch modifiziertes Kiesel säure(hetero)polykondensat als Reparatur- bzw. Schneidmasse sowie ggf. ein Haftvermittler eingesetzt werden. Im Verlauf des hierfür eingesetzten Verfahrens wird die Oberfläche des bereits ausgehärteten Formkörpers, z.B. eines "alten" Zahnersatzes, ggf. aufgeraut und sodann mit Haftvermittler versehen. Der Haftvermittler besitzt eine starke Haftung zu Zahnersatz aus gefüllten oder ungefüllten organisch modifizierten, in der Regel organisch vernetzten Kiesel säure(hetero)polykondensaten und ermöglicht damit eine besonders gute Verbindung dieses Zahnersatzes mit einer wiederum aushärtbaren Reparatur- oder Schneidmasse.

Kompositbasierter direkter und indirekter Zahnersatz wird in der heutigen Zahnmedizin sehr häufig eingesetzt. Allerdings sind diese Materialien den starken mechanischen und chemischen Belastungen im Mundmilieu ausgesetzt, weshalb es auch zu Defekten wie z.B. Frakturen, kaubedingtem Verschleiß (Abrasion) etc. kommen kann. Um diese Defekte am Zahnersatz zu beheben, wird dieser heutzutage immer noch sehr häufig vollständig erneuert. Dies hat jedoch zur Folge, dass bei dieser Erneuerung immer ein Teil gesunder Zahnschicht mit entfernt wird. Dafür gibt es zwei Gründe. Durch die zahnfarbenen Komposite ist der Übergang zur Zahnhartsubstanz nur schwer zu erkennen; ein Abschleifen exakt des Zahnersatzes wird weiterhin durch die durch heutige Adhäsive erzielte hohe Haftung der Materialien zur Zahnschicht erschwert. Häufig geht mit einer Erneuerung einer Restauration auch eine erneute Lokalanästhesie einher, die den Körper des Patienten zusätzlich belastet. Um diesen Zahnersatz zu reparieren, müsste ein kraftschlüssiger Verbund von altem Zahnersatz zum nachträglich aufgebrauchten Reparaturmaterial erzielt werden.

Ein spezifisches Problem ist im Hinblick auf einen mehrschichtigen Aufbau von Kompositkronen zu sehen, wie er beispielsweise in EP 2 246 008 A2 und der noch nicht veröffentlichten DE 10 2012 202 005.5 beschrieben ist. Dieser Mehrschichtaufbau besteht aus einem z. B. thermisch gehärteten und mittels CAD/CAM-Gerät anatomisch reduziert gefrästen Kronengrundkörper. Im Anschluss wird ein hochtransluzentes Komposit (Schmelzschicht = sogenannte Schneidmasse) auf den gehärteten Grundkörper aufgetragen und z.B. mittels

5 Blaulicht ausgehärtet. Wenn der Körper aus oder mit einem Kieselsäure(hetero)polykondensat hergestellt wurde, geht durch das Härten und anschließende Nachbearbeiten des Grundkörpers (z.B. Schleifen) die ursprünglich vorhandene "Schmierschicht" auf der Oberfläche des Körpers verloren, die relativ weich und klebrig ist und noch eine Vielzahl von reaktiven Gruppen des  
10 Ausgangsmaterials trägt. Diese Schicht wird auch als Sauerstoffinhibierungsschicht bezeichnet, weil ihre Bildung wohl damit zusammenhängt, dass die vollständige Aushärtung auf der Oberfläche durch Sauerstoff inhibiert wird; ihre genaue Genese ist jedoch nicht bekannt. Sie trägt wesentlich zu einer guten Haftfähigkeit des mit ihr belegten Körpers bei; wird sie weggefräst oder geht sie durch Blaulicht-Aushärtung verloren, ist ein optimaler Haftverbund  
15 zwischen gehärtetem und nachträglich aufgebrachtem Komposit (ebenfalls bei einer Reparatur von kompositbasiertem Zahnersatz) extrem schwierig.

Dem Kostendruck auf das Gesundheitssystem kann mit kostengünstigen, aber dennoch hochwertigen Zahnersatzsystemen begegnet werden. Die in der am Prioritätstag der vorliegenden Anmeldung noch nicht offengelegten DE 10 2012 202 005.5 hierfür  
20 vorgeschlagenen Materialien auf Basis von organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten zur Verwendung als Kronen, Inlays, Onlays (3-gliedrige Brücken), Reparatursysteme für Kronen, Prothesen-Basismaterialien, Prothesen-Zähne und Verblendmaterial für die sog. "chairside" Anwendung (für die Anwendung durch den Zahnarzt oder sein Personal direkt am Zahnarztstuhl, d.h. während bzw. als Bestandteil der Behandlung)  
25 seien nachstehend genannt:

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

Die Rohlinge sind als Blöcke, z.B. als scheibenförmige runde Blöcke, aus denen mehrere Kronen gefräst werden können (mehrschichtiger Aufbau aus ggf. unterschiedlich gefärbten Materialien, deren Transluzenz vorzugsweise von innen nach außen zunimmt, wobei jede  
30 Schicht gesondert vorgehärtet und der Gesamtblock abschließend nachgehärtet wird, oder einfarbig, dann kompakte Aufbauweise), oder als hochgefüllte einfarbige opake Blöcke erzeugbar, die in spezifischen Ausführungsformen zusätzlich mit einer pastösen, transluzenten Schneidmasse bedeckt sind, die nach dem ersten Fräsvorgang aufgetragen, gehärtet und anschließend nachgefräst wird. Die vorgefertigten Blöcke  
35 können mit Hilfe eines lichthärtenden Malsets weiter individualisiert werden. Für temporäre Versorgungen, z.B. der genannten Kronen, können günstige Füllstoffe eingesetzt werden.

(b) Prothesenbasismaterialien, Prothesenzähne, Verblendmaterial:

Diese Materialien sollen transluzent sein, eine hohe Bruchzähigkeit aufweisen und leicht zu verarbeiten sein. Hierfür eignen sich z.B. norbornen-basierte Matrices  
40 (Ausgangsmaterialien z.B. Silane der allgemeinen Formel F, siehe unten). Die Schrumpfung sollte möglichst gering sein, um die Formstabilität zu gewährleisten, was durch die Einarbeitung von Füllstoffen realisierbar ist: Möglich sind z.B. Brechzahl-angepasste Füllstoffe sowie Perl- und/oder Splitterpolymerisate. Die Matrix sollte möglichst

redoxinduziert härtbar sein, angemischtes Material sollte möglichst gießbar sein. Eine thermische Härtung ist jedoch auch möglich; aufgrund der Individualität der Prothesen und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Materialstärke kann eine Lichthärtung jedoch in der Regel ausgeschlossen werden.

5 Die genannten Körper und Materialien werden hergestellt aus oder mit optional gefüllten Kieselsäure(hetero)polykondensaten, insbesondere als Reparaturmaterial, Prothesenbasismaterial und Verblendmaterial sowie aus gefüllten, vorzugsweise thermisch vernetzten Kieselsäure(hetero)polykondensaten für Rohlinge für "Chairside"-Kronen, -Inlays und -Onlays und Prothesenzähne, häufig in einem von einem Zahnarzt durchzuführenden  
10 chirurgischen oder therapeutischen Verfahren.

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

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

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

- 5 Die organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensate der DE 10 2012 202 005.5 können ausschließlich Silicium-basiert sein; sie können statt dessen aber auch weitere Metallatome im anorganischen Gerüst aufweisen, wie aus dem Stand der Technik bekannt. Diese werden vorliegend als Kieselsäureheteropolykondensate bezeichnet. Der Ausdruck "Kieselsäure(hetero)polykondensate soll beide Varianten umfassen. Die Kondensate enthalten  
10 über Kohlenstoff an Silicium gebundene organische Reste.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Kieselsäurepolykondensate, die keinesfalls beschränkend sind, können aus den folgenden Silanen hergestellt werden:  
Silanen der allgemeinen Formel (A):



- 15 worin die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR''<sub>2</sub>;

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

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

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

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

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

- 25 c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B minus 1 entspricht,

Solche Silane und daraus hergestellte Polykondensate sind in DE 40 11 044 A1 offenbart.

Silanen der allgemeinen Formel (B):

- 30  $B\{A-(Z)_d-R^1(R^2)-R'-SiX_aR_b\}_c \quad (B)$

worin die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

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

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

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

R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R<sup>1</sup> = Stickstoff, Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R<sup>2</sup> = H, OH oder COOH;

X = Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder -NR''<sub>2</sub>;

R'' = Alkyl oder Aryl;

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

a = 1, 2 oder 3;

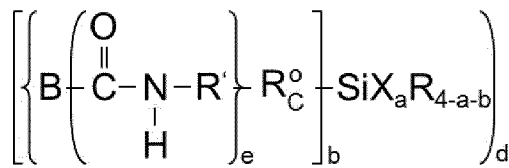
b = 0, 1 oder 2;

c = 1, 2 oder 3

d = 0 oder 1

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

Silanen der allgemeinen Formel (C)



(C)

worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

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

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

R<sup>o</sup> und R' jeweils = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen;

X = Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder -NR''<sub>2</sub> mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3

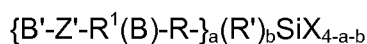
b = 1, 2 oder 3, mit a + b = 2, 3 oder 4;

c = 0 oder 1;

d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

e = 1, 2 oder 3 oder 4; mit e gleich 1 für c = 0.

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



(D)

worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

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

R<sup>1</sup> ist eine mit Z' substituierte Alkylen-, Arylen- oder Alkylenarylengruppe, die durch eine oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carboxyl- oder Aminogruppen unterbrochen sein oder solche Atome/Gruppen an einem ihrer Enden tragen kann;

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

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

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

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

a bedeutet 1 oder 2 und

b ist 0 oder 1;

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

Silanen der allgemeinen Formel (E):



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

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

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

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

Y ist OH oder OR',

a ist 0, 1, 2 oder 3,

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

c ist 0, 1 oder 2,

d ist 0, 1 oder 2,

c + d sind zusammen 2,

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

bedeutet,

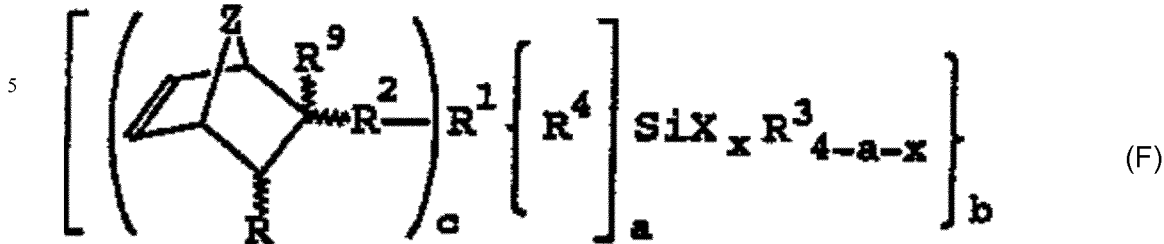
n ist mindestens 1,

o ist 0 oder 1, und

p ist 0 oder 1,

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

Silanen der allgemeinen Formel (F):



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

R ist Wasserstoff, R<sup>2</sup>-R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>-SiX<sub>x</sub>R<sup>3</sup><sub>3-x</sub>, Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind unabhängig voneinander Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R<sup>3</sup> ist Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R<sup>4</sup> ist -(CHR<sup>6</sup>-CHR<sup>6</sup>)<sub>n</sub>- mit n = 0 oder 1, CHR<sup>6</sup>-CHR<sup>6</sup>-S-R<sup>5</sup>-, -C(O)-S-R<sup>5</sup>-, CHR<sup>6</sup>-CHR<sup>6</sup>-NR<sup>6</sup>-R<sup>5</sup>-,  
-Y-C(S)-NH-R<sup>5</sup>-, -S-R<sup>5</sup>-, -Y-C(O)-NH-R<sup>5</sup>-, -C(O)-O-R<sup>5</sup>-, -Y-CO-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(COOH)-R<sup>5</sup>-, -Y-CO-  
15 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(OH)-R<sup>5</sup>- oder -C(O)-NR<sup>6</sup>-R<sup>5</sup>,

R<sup>5</sup> ist Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R<sup>6</sup> ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R<sup>9</sup> ist Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

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

Y ist -O-, -S- oder NR<sup>6</sup>,

20 Z ist -O- oder -(CHR<sup>6</sup>)<sub>m</sub> mit m gleich 1 oder 2;

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

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

c ist eine ganze Zahl von 1 bis 6,

x ist 1, 2 oder 3 und

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

Weitere erfindungsgemäß nutzbare Kieselsäure(hetero)polykondensate umfassen

(Meth)Acrylreste und entweder Sulfonat- oder Sulfatgruppen, die jeweils unmittelbar oder

mittelbar über eine unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer C-Si-

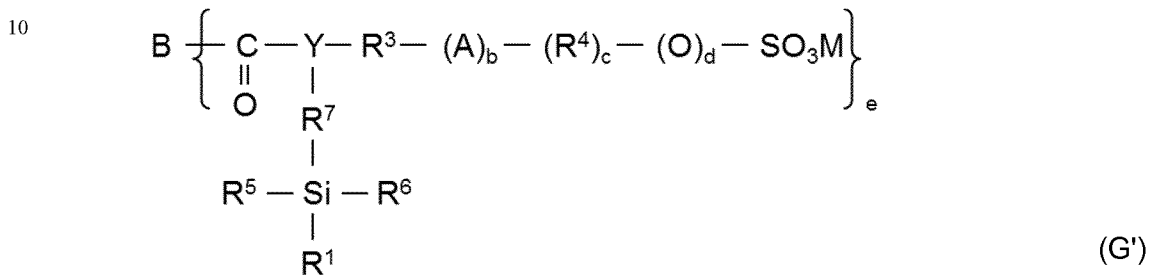
30 Bindung an einem Siliciumatom gebunden sind. Diese Kondensate lassen sich beispielsweise aus Silanen der Formel (G)



herstellen, worin R<sup>1</sup> ein hydrolytisch kondensierbarer Rest ist, R<sup>2</sup> substituiertes oder

unsubstituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder einen Cyclus aufweisendes Alkyl, Aryl,

Arylalkyl, Alkylaryl oder Alkylarylalkyl ist oder ein entsprechendes Alkenyl ist, dessen Kohlenstoffkette in allen Fällen gegebenenfalls durch -O-, -S-, -NH-, -S(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)-, -C(O)O-, -C(O)S-, -NHC(O)NH- oder C(O)NHC(O)-Gruppen unterbrochen sein kann, die ggf. in beide möglichen Richtungen weisen können, Z ein Rest ist, in welchem mindestens eine (Meth)Acrylgruppe und mindestens entweder eine Sulfonat- oder eine Sulfatgruppe unmittelbar oder mittelbar über eine unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Si-C-Bindung am Siliciumatom gebunden vorliegen, a 1, 2 oder 3 ist, b 0, 1 oder 2 ist und a+b zusammen 2 oder 3 sind. Spezifische Silane der Formel (G) haben die nachstehende Formel (G')



worin

- 15  $\text{R}^3$  ein, unsubstituiertes oder mit einer funktionellen Gruppe substituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder mindestens einen Cyclus aufweisendes Alkylen ist, A eine Verknüpfungsgruppe darstellt,  $\text{R}^4$  ein gegebenenfalls durch O, S, NH oder  $\text{NR}^8$  unterbrochenes und/oder gegebenenfalls funktionell substituiertes Alkylen bedeutet,
- 20 M Wasserstoff oder ein einwertiges Metallkation oder der entsprechende Anteil eines mehrwertigen Metallkations ist, vorzugsweise ausgewählt unter Na, K,  $1/2\text{Ca}$ ,  $1/2\text{Mg}$  und Ammonium,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander entweder die Bedeutung wie  $\text{R}^1$  haben oder substituiertes oder unsubstituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder mindestens einen Cyclus aufweisendes
- 25 Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Alkylarylalkyl sind, ausnahmsweise stattdessen aber auch ein entsprechendes Alkylen, Arylalkylen oder Alkylenaryl sein können,  $\text{R}^7$  eine über ein Kohlenstoffatom an das Siliciumatom gebundene Kohlenwasserstoffgruppe ist, wie sie weiter oben definiert wurde,  $\text{R}^8$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl oder (Meth)Acryl ist,
- 30 B Vinyl, 2-Allyl oder, im Falle von  $e > 1$ , ein organischer Rest mit e Vinylgruppen ist, die jeweils an eine in der geschweiften Klammer befindliche Gruppe gebunden vorliegen Y ein Stickstoffatom, -O-CH=, -S-CH= oder -NH-CH= ist, wobei jeweils das Sauerstoffatom, das Schwefelatom bzw. die NH-Gruppe eine Bindung zur benachbarten C(O)-Gruppe aufweist, b = 0 oder 1 ist
- 35 c = 0 oder 1 ist

mit der Maßgabe, dass für die Kombination von Y gleich einem Stickstoffatom,  $b = 0$  und  $c = 0$  der Rest  $R^3$  ist, sowie der Maßgabe, dass für die Kombination von Y gleich einem Stickstoffatom,  $b = 0$  und  $c = 1$  der Rest  $R^4$  ein durch O, S, NH oder  $NR^8$  unterbrochenes und gegebenenfalls funktionell substituiertes Alkylen bedeutet,

5 d = 0 oder 1 ist, und

e = 1, 2 oder 3 ist.

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

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



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



worin Y NCO, Epoxy oder – wenn der oder die Reste Z im Produkt der ersten Reaktion (eine)  
30 Hydroxygruppe(n) ist –  $COA'$  ist, W wie voranstehend für Verbindung (H) definiert ist,  $R^1$  eine ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe ist,  $A'$  Hydroxy, ein Halogenid oder  $-OC(O)R^4$  mit  $R^4$  gleich unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,  $k = 0$  oder 1 ist, wobei  $k = 0$  nur für den Fall möglich ist, dass Y  $COA'$  bedeutet, und  $b = 1$  oder größer 1 ist.

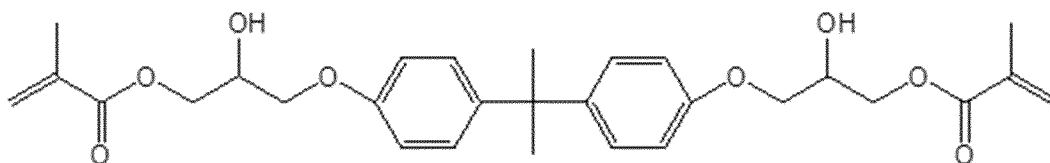
Dieses Verfahren ist in der unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2011 053 865.8

beschrieben. Sofern dabei Silane als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, erfolgt vor, während oder nach einem beliebigen der genannten Verfahrensschritte eine hydrolytische Kondensation.

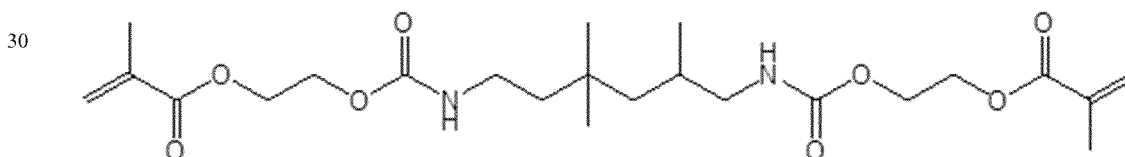
Bei den Materialien der DE 10 2012 202 005.5 handelt es sich entweder um Massen aus organisch polymerisierbaren Kieselsäure(hetero)polykondensaten, die – z.B. zum Erreichen eines höheren organischen Vernetzungsgrades - ggf. mit organischen Verbindungen oder sonstigen Materialien modifiziert sein können, oder um Composite, d.h. um ggf. mit organischen Verbindungen/Materialien modifizierte, polymerisierbare Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit Füllstoffen gefüllt sind. Die Füllstoffe können eine beliebige Form haben und insbesondere partikelförmig und/oder faserförmig (insbesondere Kurzfasern) sein. Als Füllstoffe eignen sich z.B. diejenigen, die in DE 196 43 781, DE 198 32 965, DE 100 184 05, DE 100 41 038, DE 10 2005 061 965 sowie DE 10 2005 018 305 beschrieben sind. Bei Bedarf lassen sich sehr hohe Füllstoffgehalte erzielen.

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

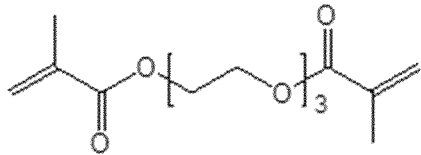
Neben anorganisch-organischen Hybridpolymeren sind aber natürlich auch rein organische dentale Harzsysteme in Gebrauch. Beispiele hierfür sind z.B. Bis-GMA mit OH- und C=C-Gruppen, UDMA und TEGDMA nur mit C=C-Gruppen. Es sind aber auch Mischungen dieser Harzsysteme möglich



Bis-GMA (Bisphenol -A- Glycidyl dimethacrylat)



UDMA (Urethandimethacrylat)



TEGDMA (Triethylenglycoldimethacrylat)

5 Ganz generell ist eine thermische Härtung in allen Fällen möglich, in denen das Material vor dem Einsetzen in den Mund des Patienten gehärtet werden kann bzw. nicht für dentale Zwecke vorgesehen ist. Härtungsreaktionen, die im Mund des Patienten erfolgen müssen, sollten dagegen in der Regel lichtinduziert (z.B. mit Blaulicht) bzw. redoxinduziert durchgeführt werden.

Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein Verfahren bzw. ein Mittel aufzufinden, mit dem sich im Mund des Patienten oder im Labor nachträglich ein bereits bestehender Zahnersatz, der aus  
10 oder mit einem gehärteten Kieselsäure(hetero)polykondensat, in einer Reihe von Fällen aber auch aus rein organischem Material hergestellt wurde, reparieren oder verändern lässt, ohne dass das natürliche Zahnmaterial angegriffen werden muss. Bei dem bestehenden Zahnersatz kann es sich um Chairside-Kronen, -Inlays, -Onlays, (3-gliedrige Brücken), Kronen, um Prothesenbasismaterialien, Prothesenzähne, Verblendmaterial oder um Füllungen handeln.  
15 Dieser bereits bestehende Zahnersatz wird nachstehend auch als "alter" Zahnersatz bezeichnet. Der Ausdruck "verändern" schließt das Aufbringen eines z.B. hochtransluzenten Komposits mit ein, der als Schmelzschicht oder sogenannte Schneidmasse auf einen bereits zuvor (im Labor oder im Mund des Patienten) gehärteten Kronen-Grundkörper oder dgl. aufgetragen und sodann gehärtet wird, um der Krone oder dgl. ein möglichst natürliches  
20 Aussehen zu verleihen. Die Aufgabe der Erfindung umfasst in spezifischen Fällen darüber hinaus die Reparatur- oder Formveränderung der voranstehend für dentale Zwecke genannten Materialien auch auf anderen technischen Gebieten.

In Lösung dieser Aufgabe wird eine Reparatur- bzw. Schneidmasse in Kombination mit einem Haftvermittler bereitgestellt, wobei die Reparatur- bzw. Schneidmasse aus einem oder mit  
25 einem Kieselsäure(hetero)polykondensat hergestellt ist, das für den (in der Regel auftretenden) Fall, dass auch der bereits bestehende Zahnersatz aus oder mit einem Kieselsäure(hetero)polykondensat hergestellt wurde, mit diesem identisch sein kann, aber nicht muss.

Das Kondensat der Reparatur- bzw. Schneidmasse sollte dabei an Kohlenstoffatomen  
30 gebundene Gruppen, ausgewählt unter  $-CO_2H$ ,  $-OH$ ,  $-NHR$ ,  $-SH$  und Gruppen mit ggf. aktivierten  $C=C$ -Doppelbindungen, oder an Silicium gebundene Gruppen aufweisen, ausgewählt unter  $-OH$  und  $-OR$ , wobei R jeweils ausgewählt ist unter Alkyl, Aryl, Alkylaryl mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen für nicht-arylierte Gruppen und vorzugsweise 6-16 Kohlenstoffatomen für arylierte Gruppen.

Bevorzugt weist das Kondensat freie Hydroxygruppen und/oder ggf. aktivierte Carbonsäuregruppen und/oder C=C-doppelbindungshaltige Gruppen auf. Sofern freie Hydroxygruppen oder ggf. aktivierte Carbonsäuregruppen vorhanden sind, kommt es auf den Härtungsmechanismus und daher auf das Vorhandensein spezifischer Gruppen, die die Härtung bewirken, nicht an. Wenn jedoch die Härtung des bereits bestehenden Zahnersatzes mit Hilfe einer Thiol-En-Polyaddition erfolgte, können an dessen Oberfläche in manchen Fällen noch freie SH-Gruppen vorliegen, beispielsweise infolge des Einsatzes eines Überschusses an Thiol oder aufgrund einer unvollständigen Umsetzung. In solchen Fällen kann als Reparatur- bzw. Schneidmasse ein Kondensat ausgewählt werden, das an Kohlenstoffatome gebundene SH-Gruppen aufweist. In ähnlicher Weise kann die Oberfläche des "alten" Zahnersatzes statt dessen –NHR-Gruppen aufweisen, z.B. dann, wenn das Ausgangsmaterial unter Verwendung von aminogruppenhaltigen Silanen hergestellt wurde, deren Aminogruppen beispielsweise nur teilweise durch Reaktion mit einer aktivierten Doppelbindung verbraucht wurden oder gar nicht in die Härtungsreaktion involviert waren. In diesen Fällen kann als Reparatur- bzw. Schneidmasse ein Kondensat ausgewählt werden, das an Kohlenstoffatome gebundene NHR-Gruppen aufweist.

Besonders bevorzugt wird das Kondensat aus der Gruppe der oben genannten Kieselsäure(hetero)polykondensate ausgewählt. Den Erfindern ist es dabei gelungen, ein Verfahren aufzufinden, mit dem sich eine solche Reparatur- bzw. Schneidmasse kraftschlüssig, widerstandsfähig und langzeitstabil mit einem Altmaterial verbinden lässt. Dabei ist die Erfindung nicht auf dentale Zwecke beschränkt; dem Grunde nach kann die Oberfläche eines jeden aus einem ausgehärteten Kieselsäure(hetero)polykondensat gebildeten Körpers nach dem Verfahren der Erfindung modifiziert/verändert werden.

Für Fälle, in denen als Zahnersatzmaterial für Kronen, Füllungen und dergleichen ein Kieselsäure(hetero)polykondensat bzw. ein Komposit mit einem solchen Kieselsäure(hetero)polykondensat sowie einem oder mehreren Füllstoffen verwendet wurde, schlägt die Erfindung demnach vor, dasselbe oder ein vergleichbares Material (d.h. ein Material, das ebenfalls aus oder mit einem Kieselsäure(hetero)polykondensat hergestellt wurde) als Reparaturmaterial bzw. als Schneidmasse zur Herstellung mehrschichtiger Kronen zu verwenden. Hierbei ergibt sich das bereits eingangs geschilderte Problem, dass der Grundkörper durch die Aushärtung und die meistens erforderliche mechanische Nachbearbeitung keine Schmierschicht (Sauerstoffinhibierungsschicht) mehr aufweist und daher nur schwer mit dem weiteren Material kraftschlüssig verbunden werden kann. Zur chemischen Aktivierung der Oberfläche wird vor dem Aufbringen des Reparaturmaterials bzw. der Schneidmasse erfindungsgemäß eine Haftvermittlerschicht angeordnet, um die Haftung zwischen den beiden jeweils ein Kieselsäure(hetero)polykondensat enthaltenden Materialien zu verbessern. Diese Schicht kann durch den Auftrag einer mindestens difunktionellen Verbindung erzeugt werden, die einerseits mit den reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des "alten"

Zahnersatzes eine feste Bindung eingeht und andererseits mit funktionellen Gruppen des neu aufzubringenden Kieselsäure(hetero)polykondensats reagiert, derart, dass eine hohe Scherfestigkeit erreicht wird, die im Idealfall an die Festigkeit des "alten" Zahnersatzes heranreicht bzw. diese übersteigt.

- 5 Alternativ zur chemischen Aktivierung durch einen Haftvermittler ist es möglich, die Oberfläche des "alten" Materials physikalisch durch Aufrauen zu vergrößern, z.B. mit Hilfe einer Körner-  
Bestrahlung ("Sandstrahlen"), wobei die Korngröße in günstiger Weise im Bereich ca. 11 bis  
10 500 µm, bevorzugt im Bereich von ca. 50-250 µm liegt. Dieses Sandstrahlen kann bei hohem  
Druck (z.B. ca. 1,5 bis 4 bar) erfolgen. Alternativ kann das Aufrauen mit Hilfe von Schleifpapier  
erfolgen, beispielsweise mit einer Körnung des Schleifpapiers von P500-P1000  
(Körnungsangabe nach europäischer FEPA-Norm). Der Fachmann kann sich bei der Wahl  
dieser Mittel davon leiten lassen, dass eine gute Haftung mit den wünschenswerten  
Eigenschaften dann erzielt ist, wenn die Scherfestigkeit des Materialverbunds, gemessen mit  
dem nachstehend gezeigten Messverfahren, so hoch ist, dass die Versagensstelle nicht im  
15 Haftverbund, sondern im jeweiligen kieselsäure(hetero)polykondensathaltigen Komposit liegt.

Eine weitere Verbesserung der Haftung kann in allen vorgenannten Ausführungsformen erzielt  
werden, wenn die Oberfläche des "alten" Zahnersatzes mit Hilfe eines Lösungsmittels  
angequollen wird. Durch diese Maßnahme kann der Haftvermittler weiter oder besser in  
oberflächennahe Bereiche des Zahnersatzes eindringen, was die effektive für die Haftung  
20 bereitstehende Oberfläche vergrößert. Außerdem lassen sich durch Ätzen Si-O-Si-Brücken  
unter Bildung von SiOH-Gruppen sowie organische Esterbindungen unter Bildung von jeweils  
einer Hydroxy- und einer Carbonsäuregruppen spalten. Damit kann die Oberfläche vor allem  
des "alten" Zahnersatzes durch die (Wieder-)Herstellung zusätzlicher reaktiver funktioneller  
Gruppen modifiziert werden.

- 25 Eine besonders gute Haftung lässt sich dadurch erreichen, dass die Oberfläche des "alten"  
Materials zuerst physikalisch aufgeraut und/oder chemisch (z.B. durch Ätzen, Quellen)  
vorbehandelt wird. Auf die physikalisch/mechanisch und/oder chemisch aktivierte Oberfläche  
wird der Haftvermittler und schließlich das Reparaturmaterial bzw. die Schneidmasse  
aufgetragen und ausgehärtet, was bei einer Applikation im Mund (intraoral) meistens auf  
30 photochemischem Wege, im Übrigen aber auch redoxinduziert erfolgen kann. Extraorale  
Anwendungen lassen auch eine thermische/IR-Härtung zu. Die Haftung kann durch eine  
Aktivierung der jeweils beteiligten reaktiven Gruppen, z.B. durch Erwärmen oder Belichten,  
unterstützt werden.

Überraschend konnte dabei gefunden werden, dass eine Reihe von di- oder sogar  
35 multifunktionellen Verbindungen eine Haftung des - dann ausgehärteten - Reparaturmaterials  
am "alten" Zahnersatz bewirkt, die gegenüber dem direkt und ohne Haftvermittler aufgebracht  
Reparaturmaterial sowie aus dem Stand der Technik bekannten Haftvermittler-Materialien

deutlich überlegen sind. Diese eignen sich für den erfindungsgemäß einsetzbaren Haftvermittler. Je nach eingesetzter Reparatur- bzw. Schneidmasse, deren Wahl sich wie erwähnt nach dem Material des "alten" Zahnersatzes richtet, können die funktionellen Gruppen dieser Verbindungen gemäß dem nachfolgenden Schema ausgewählt werden:

5	Aktive Gruppen des Haftvermittlers	→	Reaktion mit	→	aktiven Gruppen auf der Oberfläche des "alten Zahnersatzes"/der Schneidmasse
	-OH		"		-CO <sub>2</sub> H
	-NCO		"		-OH; -CO <sub>2</sub> H; -NHR; -SH
	-NHR		"		C=C-Doppelbindung (aktiviert), -CO <sub>2</sub> H
10	Aktiviert -CO <sub>2</sub> X		"		-OH; -NHR; -SH
	-SH		"		C=C-Doppelbindung (aktiviert oder nicht aktiviert)
	C=C-Doppelbindung (aktiviert oder nicht aktiviert)		"		C=C-Doppelbindung (aktiviert oder nicht aktiviert), -SH
	C=C (aktiviert)		"		-NHR
15	Epoxid; cyclisches Carbonat		"		-OH; -CO <sub>2</sub> H; -NHR; -SH

Als "aktivierte C=C-Doppelbindungen" sind Gruppen mit solchen Doppelbindungen zu verstehen, in deren Nachbarschaft sich eine elektronenziehende Gruppe befindet, derart, dass ein Angriff durch eine -NHR-Gruppe (ein nucleophiler Angriff) möglich ist. Beispiele für derartige Reste sind Acrylate und Methacrylate. Statt des Ausdrucks "aktivierte C=C-Doppelbindungen" wird vorliegend an manchen Stellen auch der Ausdruck "aktive C=C-Doppelbindungen" verwendet.

In einer ersten Ausführungsform, in der die Reparatur- bzw. Schneidmasse aus einem Material mit freien Hydroxygruppen besteht, können die funktionellen Gruppen dieser Verbindungen ausgewählt sein unter Carboxy- (Carbonsäure- oder aktivierten Carbonsäuregruppen wie Anhydridgruppen), Epoxy- oder Isocyanatgruppen. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass dieser Effekt auf der Bindung an verbliebenen OH-Gruppen auf der – ansonsten nicht mehr reaktiven – Oberfläche des "alten" Zahnersatzes beruht. Diese OH-Gruppen können verschiedenen Ursprungs sein: Entweder besteht der "alte" Zahnersatz aus einem Material, das organisch gebundene freie Hydroxygruppen (wie z.B. in aus Silanen der Formel (B) mit R<sup>2</sup> = OH hergestellten Kieselsäurepolykondensaten) oder Silicium-gebundene Hydroxygruppen (z.B. bei unvollständiger Kondensation der Silane nach vollständiger Hydrolyse) aufweist, oder die OH-Gruppen können mechanisch-chemischen Maßnahmen wie einem Ätzprozess mit einem wässrigen, sauren oder basischen Medium unterworfen worden sein, wodurch beispielsweise Si-O-Si-Brücken unter Ausbildung von Si-OH-Gruppen oder Estergruppen unter Ausbildung freier, organisch gebundener Hydroxygruppen gespalten wurden.

Beispiele für isocyanathaltige Haftvermittlermoleküle, die sich in dieser ersten Ausführungsform einsetzen lassen, sind Dicyclohexylmethandiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Hexamethylen-1,8-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4-diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl-diisocyanat und Tris(p-isocyanatophenyl)-thiophosphat.

In einer zweiten Ausführungsform besteht die Reparatur- bzw. Schneidemasse aus einem Material mit freien, ggf. aktivierten Carbonsäuregruppen, und als Haftvermittler wird eine Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen eingesetzt. Diese reagiert dann einerseits mit den OH-Gruppen des "alten" Materials und andererseits mit den Carbonsäuregruppen des Reparatur- bzw. Schneidematerials.

In einer dritten Ausführungsform, in der die Reparatur- bzw. Schneidemasse aus einem Material mit C=C-doppelbindungshaltigen Gruppen besteht, können die funktionellen Gruppen der genannten difunktionellen Verbindungen ausgewählt sein unter Thiol- und Aminogruppen, und in diesem Fall ist es erforderlich, dass auch das Material des "alten" Zahnersatzes C=C-Doppelbindungen aufweist, wie es z.B. bei allen oben gezeigten Materialien (A) bis (G) der Fall ist. Wenn die funktionellen Gruppen Aminogruppen sind, muss eine weitere Bedingung eingehalten werden: Die genannten C=C-Doppelbindungen müssen in beiden Materialien, dem des "alten" Zahnersatzes und dem der Reparatur- bzw. Schneidemasse, aktiviert sein, z.B. durch das Vorhandensein einer elektronenziehenden Gruppe. Beispiele für derartige Reste sind Acrylate und Methacrylate.

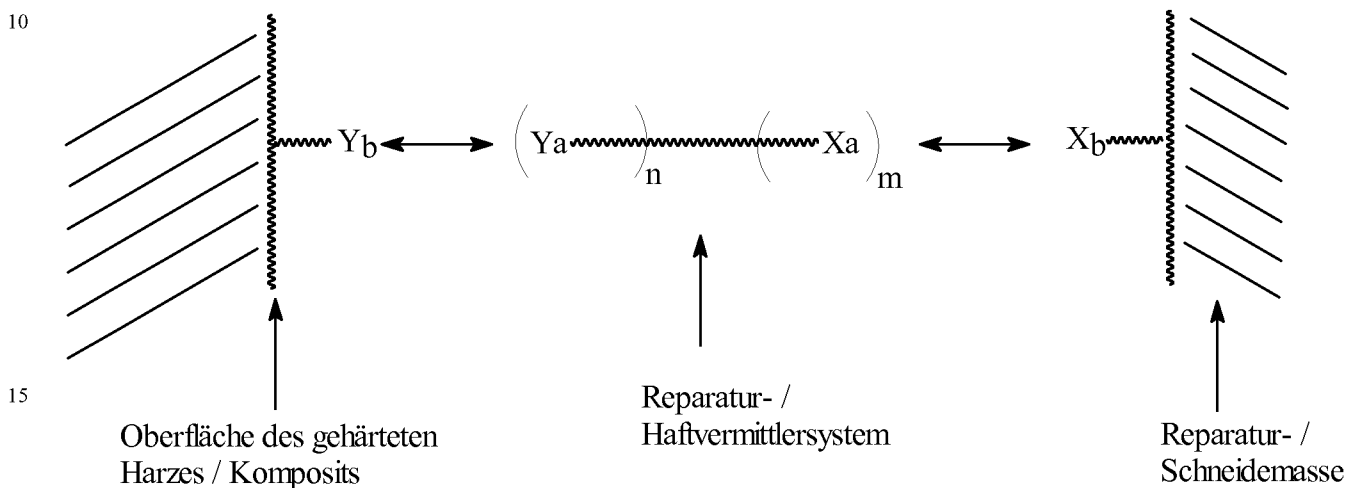
Beispiele für aminogruppenhaltige Haftvermittlermoleküle, die sich in dieser dritten Ausführungsform einsetzen lassen, sind Diaminoaceton, Diaminoacridin, Diaminoadamantan, Diaminoantrachinon, Benzidin, Diaminobenzoessäure, Phenylendiamin, Diaminobenzophenon, Diaminobutan, Diaminocyclohexan, Diaminododecan, Diaminodicyclohexylmethan, Diaminomethoxybiphenyl, Diaminodimethylhexan, Diaminodiphenylmethan, Diaminododecan, Diaminoheptan, Diaminomesitylen, Diaminomethylpentan, Diaminomethylpropan, Naphtylendiamin, Diaminoneopentan, Diaminooctan, Diaminopentan, Diaminophenantren, Diaminopropan, Diaminopropanol, Diaminopurin und Diaminopyrimidin.

Beispiele für thiogruppenhaltige Haftvermittlermoleküle, die sich in dieser dritten Ausführungsform einsetzen lassen, sind Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat) (TMPMP); Trimethylolpropan-trimercaptoacetat) (TMPMA); Pentaerytritoltetra(3-mercaptopropionat) (PETMP); Pentaerytritoltetramercaptoacetat) (PETMA); Glykoldimercaptoacetat; Glykoldi(3-mercaptopropionat); Ethoxyliertes Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat); Biphenyl-4-4'-dithiol; p-Terphenyl-4,4"-dithiol; 4,4'-Thiobisbenzenthio; 4,4'-Dimercaptostilben; Benzen-1,3-dithiol; Benzen-1,2-dithiol; Benzen-1,4-dithiol; 1,2-Benzendimethanthiol; 1,3-Benzen-

dimethanthiol; 1,4-Benzendimethanthiol; 2,2'-(Ethyldioxy)diethanthiol; 1,6-Hexandithiol; 1,8-Octandi-thiol und 1,9-Nonandithiol.

Besonders hervorzuheben ist, dass sich dann, wenn Thiole oder Isocyanate als Haftvermittler eingesetzt werden, die Feuchtigkeit im Mund nicht nachteilig auswirkt. Bei den im Stand der Technik gängigerweise eingesetzten Adhäsivsystemen zum Befestigen von Kompositfüllungen am Zahn muss der gesamte Bereich trockengelegt werden, da die Haftwirkung durch die Feuchtigkeit nachteilig beeinflusst wird. Dieser Schritt entfällt in der Regel bei den erfindungsgemäßen Haftvermittlern mit den genannten Gruppen.

Schematisch lässt sich die Haftvermittlung anhand der nachstehenden Figur erläutern:



Mit Yb sind die reaktiven Gruppen bezeichnet, die sich noch auf der Oberfläche des "alten" Zahnersatzes befinden. Ya bezeichnet die funktionelle Gruppe der difunktionellen Verbindung, die mit dieser zur Umsetzung kommen soll. Xa ist die zweite funktionelle Gruppe der difunktionellen Verbindung, die in Hinblick auf die am Reparaturkomposit (hier mit "Reparatur-/ Schneidemassee bezeichnet) vorhandenen Gruppen gewählt wird. Dessen reaktive Gruppen sind mit Xb gekennzeichnet. n und m bedeuten unabhängig voneinander jeweils mindestens 1, können aber auch 2, 3, 4 bedeuten oder noch größer sein.

Von Vorteil bei der vorliegenden Erfindung kann es sein, wenn die difunktionelle Verbindung zwei oder mindestens zwei identische Gruppen aufweist, d.h. dass Ya und Xa identisch sind. Für den Fall, dass der "alte" Zahnersatz durch die Aushärtung und/oder Oberflächenbearbeitung im Wesentlichen oder nur noch freie Hydroxygruppen auf seiner Oberfläche aufweist (wie es für die Oberfläche der Kieselsäure(hetero)polykondensate oftmals der Fall ist, d.h. Yb = OH), handelt es sich hierbei um – ggf. mit weiteren, auch möglicherweise reaktiven Gruppen substituierte – Dicarbonsäuren, Bisanhydride, Bisepoxide oder Diisocyanate, d.h. Ya ist –NCO, Epoxy oder –COA' mit A' = einem Bestandteil, der mit der –CO-Gruppe einen Anhydridrest bildet. In diesen Fällen wird dann eine besonders gute Haftung erzielt, wenn für das Reparaturmaterial ein Harzsystem eingesetzt wird, das aus Hydroxygruppen enthaltenden

Silanen hergestellt wurde, beispielsweise ein Harzsystem aus oder unter Verwendung von Silanen der Formel (A), die zusätzlich freie Hydroxygruppen aufweisen, oder Silanen der Formel (B), in denen  $R^2$  gleich OH bedeutet ( $X_b = OH$ ). Natürlich ist es ggf. von Vorteil, wenn der "alte" Zahnersatz ebenfalls aus diesem oder einem vergleichbaren Harzsystem hergestellt worden war: Im besten Fall ist die Zahl der auf seiner Oberfläche verbliebenen OH-Gruppen deshalb höher, im schlechtesten hat dies keine Wirkung. Sofern der "alte" Zahnersatz verbliebene C=C-Doppelbindungen enthält, können auch diese zur Anbindung genutzt werden, wie bereits oben erwähnt, beispielsweise mit Hilfe einer difunktionellen Verbindung, die Thiolgruppen oder (wenn die C=C-Doppelbindungen in einer Anordnung vorliegen, in der sie aktiviert sind, siehe oben) Aminogruppen enthält. Da es viele geeignete Reparaturmaterialien/Schneidmassen gibt, die ebenfalls C=C-Doppelbindungen aufweisen (welche ja erst nach dem Aufbringen durch Aushärten zumindest teilweise verbraucht werden), sind für solche Systeme Dithiolverbindungen (bzw. ggf. Diamine) als difunktionelle Verbindungen günstig. Auf das obige Schema bezogen bedeuten in solchen Fällen  $X_b$  und  $Y_b$  jeweils eine Gruppe, die eine (ggf. aktivierte) C=C-Doppelbindung aufweist, während  $X_a$  und  $Y_a$  SH oder  $NH_2$  oder NHR mit  $R =$  z.B. Alkyl, Aryl, Alkylaryl mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen für nicht-arylierte Gruppen und vorzugsweise 6-16 Kohlenstoffatomen für arylierte Gruppen bedeuten.

Statt dessen wird es vorkommen, dass der Zahnarzt oder Zahntechniker ein anderes Reparaturmaterial wählt, das z.B. eine andere Härte besitzt als das des "alten" Zahnersatzes, oder dass eine vom Grundkörper unterschiedliche Schneidmasse aufgetragen werden soll. Dann ist eine difunktionelle Verbindung zu wählen, deren Gruppe oder Gruppen  $X_a$  mit reaktiven Gruppen des Reparaturmaterials reagieren können. In einer Ausführungsform schlägt die Erfindung vor, dass diese Gruppen identisch mit den Gruppen  $Y_a$  sind, z.B. im Falle eines Reparaturmaterials, das freie Carboxygruppen aufweist: Dann können die Gruppen  $X_a$  wie die Gruppen  $Y_a$  z.B. Epoxygruppen oder Isocyanatgruppen sein. In einer anderen Ausführungsform können die Gruppen  $Y_a$  und  $X_a$  jedoch auch unterschiedlich sein. Dann ist es möglich, diese Gruppen unabhängig voneinander frei unter dem Aspekt zu wählen, dass zumindest eine davon mit dem "alten" Zahnersatz und zumindest eine weitere mit reaktiven Gruppen des Reparaturmaterials reagieren kann. Unter Bezugnahme auf das obige Schema, das die Reaktionen bestimmter funktioneller Gruppen mit aktiven Gruppen auf der Oberfläche des "alten" Zahnersatzes/der Schneidmasse zeigt, wird deutlich, welche Möglichkeiten der Wahl der funktionellen Gruppen des Haftvermittlers je nach Vorhandensein der aktiven Gruppen an den beiderseitigen Materialien bestehen. Wenn beispielsweise der "alte" Zahnersatz Gruppen mit C=C-Doppelbindungen aufweist und die Schneidmasse aus einem Kieselsäure(hetero)polykondensat besteht, das neben Gruppen mit solchen unvernetzten C=C-Doppelbindungen  $CO_2H$ -Gruppen aufweist, kann als Haftvermittler eine Substanz eingesetzt werden, die eine oder zwei SH- und eine oder zwei OH-Gruppen aufweist. Beispiele hierfür sind Thioglycerin (3-Mercaptopropan-1,2-diol), 6-Mercapto-1-hexanol, 11-Mercapto-1-undecanol und 1-Mercapto-11-yl)-tetraethylenglykol. Wenn dasselbe System verwendet wird, wobei das

Material der Schneidemasse jedoch freie Hydroxy- anstelle von Carbonsäuregruppen aufweist, kann als Haftvermittler eine Substanz eingesetzt werden, die eine oder zwei SH- und eine oder zwei COOH-Gruppen aufweist. Beispiele sind 11-Mercaptoundecansäure, 3-Mercaptopropionsäure, 3- bzw. 4-Mercaptophenyllessigsäure, 16-Mercaptohexadesansäure, 8-Mercaptooctansäure, 15-Mercaptopentadecansäure und 4-Mercaptophenyllessigsäure. Andere Beispiele für Haftvermittler mit unterschiedlichen Gruppen Ya und Xa sind: Methacrylsäureisocyanatoethylester und Glycidylxypropylmethacrylat (reagieren mit OH-, CO<sub>2</sub>H-, NHR- und SH-Gruppen sowie Doppelbindungen), Aminoethanol, 2-Methylaminoethanol und Diethanolamin (reagieren mit aktivierten C=C-Doppelbindungen sowie CO<sub>2</sub>H).

In einer besonderen Ausführungsform kann eine der (mindestens) zwei Funktionen des Haftvermittlers anstelle einer Gruppe wie oben aufgelistet eine Mono-, Di- oder Trialkoxysilylgruppe sein. Diese bindet an Si-OH-Gruppen in dem "alten" Zahnersatz bzw. der Schneidemasse. Die mindestens eine andere Funktion kann dann beispielsweise eine SH-Gruppe sein. Beispiele sind 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan und 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan. Silane dieser Art können auch in hydrolytisch teilkondensierter Form eingesetzt werden. Es handelt sich dann um ein hydrolytisch teilkondensiertes, organisch modifiziertes Kieselsäurepolyteilkondensat, bei dem ein Teil der Alkoxygruppen des Silans durch Kondensation in Si-O-Si-Strukturen übergegangen ist, während ein anderer Teil der Alkoxygruppen zu Si-OH-Gruppen hydrolysiert wurde oder unverändert geblieben ist. Deshalb liegen in diesen Kieselsäurepolyteilkondensaten sowohl Si-OR- (mit OR = Alkoxy) als auch Si-OH-Gruppen vor. Solche Teilkondensate werden aus den Silanen durch vorsichtige Hydrolyse mit einem Überschuss an Hydrolysereagens erzeugt. Sie sind mit den monomeren Verbindungen insoweit vergleichbar, als sie pro Silylgruppe mindestens eine weitere Gruppe wie die Mercaptogruppe tragen und sich ihre Si-OH-Gruppen wie die Alkoxygruppen verhalten, allerdings eher etwas reaktiver sind als diese.

Das Rückgrat der difunktionellen Verbindung, das die beiden funktionellen Gruppen verbindet, kann beliebig ausgewählt sein. Beispielsweise kann es sich um einen ggf. durch Kupplungsgruppen wie COO, CONH, NHCO oder dergleichen oder Sauerstoff- oder Schwefelatome oder NH-Gruppen unterbrochenen Kohlenwasserstoff handeln. Dieser kann ausgewählt sein unter vorzugsweise geradkettigen, aber auch verzweigten oder cyclischen Alkylengruppen, entsprechenden Alkenylengruppen, Arylengruppen, Aralkylengruppen, Alkylarylengruppen oder Alkylarylalkylengruppen. Die Anzahl der darin enthaltenen Kohlenstoffatome ist nicht kritisch und kann beispielsweise zwischen 2 und 6 für nicht-aromatische und nicht-zyklische Verbindungen und 5 bis 20 für zyklische bzw. arylgruppenhaltige Verbindungen liegen. In einer anderen Ausführungsform ist die difunktionelle Verbindung ein Silan mit zwei über Kohlenstoff an das Silicium gebundenen Resten, die jeweils eine der erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, oder mit einem solchen Rest, der beide

der erforderlichen funktionellen Gruppen trägt, oder ein Disilan mit solchen Gruppen oder ein Silanharz (ein Kondensat) aus solchen Silanen.

Günstig ist es natürlich, wenn die difunktionelle Verbindung eine Flüssigkeit ist, z. B. Hexamethyldiisocyanat. Sie kann aber auch als Lösung auf die Oberfläche des "alten" Zahnersatzes aufgebracht werden, sodass auch feste oder pastöse Verbindungen eingesetzt werden können, sofern sie in einem geeigneten Lösungsmittel löslich sind. Hierfür kommen für den Fall von Isocyanaten vor allem Ester wie Essigester oder Ether wie z.B. Tetrahydrofuran in Frage. Wenn die difunktionelle Verbindung durch Wasser, Wasser-Alkohol-Gemische sowie Alkohole nicht angegriffen wird, kommen auch diese Lösungsmittel in Frage.

Werden gefüllte Kieselsäure(hetero)polykondensate für den "alten" Zahnersatz und/oder die Reparatur- bzw. Schneidmasse verwendet, kann in besonderen Fällen auch der Füllstoff für eine verbesserte Verbindung der beiden Materialien herangezogen werden. Dies gelingt, wenn auch die für die Füllung verwendeten Partikel freie Gruppen aufweisen, die für die Anbindung des Haftvermittlers genutzt werden können. Beispiele sind Füllstoffe, die SiOH-Gruppen auf ihrer Oberfläche tragen wie Aerosil, oder silanierte Füllstoffpartikel. Wenn silanierte Partikel Estergruppen auf ihrer Oberfläche tragen, können diese wie auch Si-O-Si-Brücken unter Ausbildung von OH- bzw. OH- und COOH-Gruppen gespalten werden, wie oben im Zusammenhang mit dem Effekt des Ätzens der Oberfläche des "alten" Zahnersatzes beschrieben.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, die mit allen vorgenannten Ausführungsformen kombinierbar ist, wird bei der Reparatur des Zahnersatzes oder Kronengrundkörpers eine Farbanpassung vorgenommen.

Es ist üblich, dass Kronen bzw. bestimmte Bereiche davon mit Farbpasten/Malfarben bemalt werden, um eine möglichst hohe Ästhetik zu erzielen und damit realistisch zu wirken. Als finaler Schritt werden diese Farbpasten z.B. auf Kronen aus einem organischen Kunststoff aufgebracht und mittels z.B. Blaulichtstrahler ausgehärtet. Ein großer Nachteil hierbei ist, dass diese Farbpasten nicht sehr abrasionsresistent sind. Durch das Aufeinanderreiben beim Kauen werden die aufgetragenen Farbschichten sehr schnell abradert. Der Farbeffekt geht dadurch verloren, und die Krone verliert an Ästhetik.

Um dem abzuweichen, schlägt die Erfindung vor, dass die Malfarben nicht oder nicht nur auf der Außenschicht aufgetragen werden. Durch den mehrschichtigen Aufbau der erfindungsgemäßen Kompositkronen ist es nämlich möglich, die Malfarben zwischen der äußersten (Schmelzschicht/Schneidmasse) und dem Grundkörper aufzubringen.

In einer ersten Ausgestaltung dieser Ausführungsform wird eine zusätzliche Zwischenschicht aufgebracht. Auf den ggf. aufgerauten Grundkörper wird hierbei zunächst Haftvermittler aufgebracht. Eine Farbpaste, umfassend ein Matrixsystem mit einem Fotoinitiator, das dem der

Schmelzschicht entspricht (d.h. dasselbe organisch modifizierte Kiesel säure(hetero)polykondensat aufweist wie die Schmelzschicht oder ein solches Kiesel säure(hetero)polykondensat aufweist, dass die gleichen reaktiven Gruppen besitzt wie die Schmelzschicht), sowie einem oder mehreren Farbpigmenten (z.B. Titandioxid, Eisenoxid in einem Mengenanteil von bevorzugt 0,001 – 1,0 Promille) wird aufgetragen und mit Blaulicht gehärtet. Die polymerisierte Malfarbe wirkt dabei als Dispersionsschicht, die ein erneutes Auftragen von Haftvermittler überflüssig macht. Im Anschluss kann nun die Schmelzschicht aufgebracht und gehärtet werden.

Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, ein oder mehrere Farbpigmente direkt in den Haftvermittler einzumischen (z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Mengenanteil bevorzugt in einer Menge von 0,001 – 1,0 Promille). Auf den ggf. aufgerauten Grundkörper wird der Haftvermittler aufgetragen. Danach kann die Schmelzschicht aufgebracht und mit Blaulicht ausgehärtet werden.

In einer dritten Ausgestaltung werden die Farbpigmente "klassischen" rein organischen Monomeren oder Prepolymeren zugesetzt, wie sie für die Herstellung organischer Dentalsysteme verwendet werden. Beispiele für solche Monomere wurden bereits oben genannt, darunter Bis-GMA mit OH- und C=C-Gruppen, UDMA und TEGDMA nur mit C=C-Gruppen. Es sind aber auch z.B. Mischungen dieser Monomere möglich. Der Mengenanteil an Farbpigment liegt im gleichen Bereich wie für den Haftvermittler angegeben. Die Monomere werden nach dem Aufrauen und/oder vor dem Aufbringen des Haftvermittlers auf den bestehenden Zahnersatz aufgetragen.

Gegebenenfalls können zwei oder, wenn gewünscht, sogar alle drei der vorgenannten Ausgestaltungen in Kombination angewendet werden.

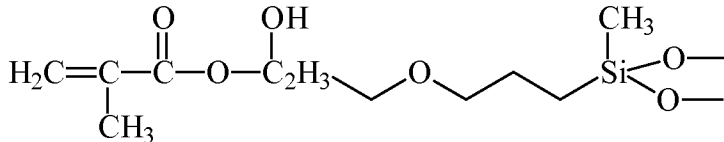
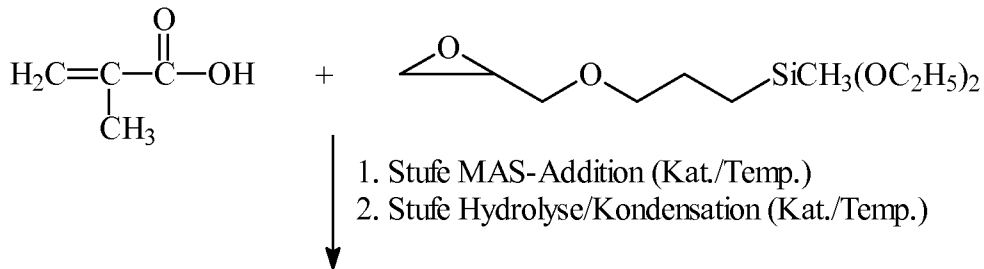
In beiden Fällen werden die Malfarben/Farbpasten durch die äußere Schmelzschicht geschützt. Eine schnelle Abnutzung beim Kauen wird somit vermieden. Die Ästhetik bleibt erhalten.

Die Erfindung ist nicht auf den Dentalbereich beschränkt; sie kann gegebenenfalls für das Aufbringen eines Kiesel säure(hetero)polykondensats oder eines Komposits aus einem mit Füllstoff gefüllten solchen Kondensat auf die Oberfläche eines bereits ausgehärteten, ungefüllten oder mit Füllstoff gefüllten Kiesel säure(hetero)polykondensats (oder auch rein organischen Materials, siehe die einleitende Materialbeschreibung) beliebiger Form und in beliebigen technischen Zusammenhängen verwendet werden. Beispiele sind (mikro)optische und (mikro)elektronische Anwendungen.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

I. Harzsysteme für das "alte" Zahnmaterial:

Synthese von Harzsystem A (aus DE 44 16 857)



Zur Vorlage von 125,0 g (0,503 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre Triphenylphosphin als Kat., BHT als Stabilisator und anschließend 47,35 g (0,550 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 80°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitation sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei 1256 cm<sup>-1</sup>. Der Epoxid- bzw. Carbonsäureumsatz liegt bei ≥ 99 % bzw. ≥ 89 % (→ da 1 : 1,1 Carbonsäureüberschuss). Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H<sub>2</sub>O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird jeweils durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. mehrtägigem Rühren durch mehrmaliges Ausschütteln mit wässriger NaOH und mit Wasser und Filtration über hydrophobierten Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünnern (Monomeren) mit einer sehr geringen Viskosität von ca. 3 - 6 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Hydrolyse- und Aufarbeitungsbedingungen) und 0,00 mmol CO<sub>2</sub>H/g (keine freien Carboxylgruppen).

Es ist hervorzuheben, dass bei diesem Material alle vorgenannten Haftvermittler verwendet werden können, weil es sowohl (aktivierte) C=C-Doppelbindungen als auch (organische gebundene) Hydroxygruppen aufweist.

Erfolgt die Kondensation der Silane unvollständig, bleiben zusätzliche SiOH-Gruppen im Material und damit auch auf dessen Oberfläche erhalten. Dies gilt für alle hydrolysierbaren und kondensierbaren Silanmaterialien.



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

- 5 la Komposite für Kronen mit hoher Bruchfestigkeit (vorzugsweise mit einer Bruchfestigkeit, die über derjenigen von PMMA-basierten Materialien (ca. 93 MPa) liegt)

Beispiel la-1

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

50 Gew.-% Füllstoff Silmikron 810-10/1 (zu 99 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> bestehend),

- 10 Primärpartikelgröße: 0,5 µm, unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)

Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

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

Bruchfestigkeit: 100 ± 5 MPa

E-Modul: 4,5 ± 0,11 GPa

- 15 Beispiel la-2

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

50 Gew.-% Füllstoff Silbond 960-943 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> bestehend),

Primärpartikelgröße: 1,2 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)

Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

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

Bruchfestigkeit: 101 ± 11 MPa

E-Modul: 5,1 ± 0,08 GPa

Beispiel la-3

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

- 25 50 Gew.-% Füllstoff Silbond FW 600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> bestehend),

Primärpartikelgröße: 4 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)

Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

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

Bruchfestigkeit: 113 ± 8 MPa

- 30 E-Modul: 5,40 ± 0,05 GPa

Beispiel la-4

40 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

60 Gew.-% Silbond FW 600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> bestehend),

Primärpartikelgröße: 4 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)

- 35 Füllstofffeinarbeitung: 2 x Dreiwalzwerk

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

Bruchfestigkeit:  $126 \pm 10$  MPa

E-Modul:  $7,3 \pm 0,11$  GPa

#### Beispiel Ia-5

40 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

5 60 Gew.-% Füllstoffmischung (Fa. Quarzwerke)

- Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus  $\text{SiO}_2$  bestehend), Primärpartikelgröße:  $0,5 \mu\text{m}$ , unsilanisiert (2 Durchgänge im Dreiwalzwerk)

- Silbond FW600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus  $\text{SiO}_2$  bestehend), Primärpartikelgröße:  $4 \mu\text{m}$ , silanisiert (2 x 15 min im Planetenmischer)

10 Thermische Härtung für 4 h bei  $100^\circ\text{C}$ , 1 d trockene Lagerung bei  $40^\circ\text{C}$

Bruchfestigkeit:  $131 \pm 14$  MPa

E-Modul:  $7,0 \pm 0,14$  GPa

#### Beispiel Ia-6

40 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

15 60 Gew.-% Füllstoff Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus  $\text{SiO}_2$  bestehend), Primärpartikelgröße:  $0,5 \mu\text{m}$  unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)

Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

Thermische Härtung für 4 h bei  $100^\circ\text{C}$ , 1 d trockene Lagerung bei  $40^\circ\text{C}$

Bruchfestigkeit:  $148 \pm 8$  MPa

20 E-Modul:  $6,4 \pm 0,17$  GPa

Ib Weitere Komposite für permanente Kronen / Grundmaterial (Wichtige Aspekte sind hier: eine hohe Bruchfestigkeit von vorzugsweise über  $113 \pm 10$  MPa und ein hoher E-Modul, eine hohe Bruchzähigkeit, eine hohe Härte und eine geringe Abrasion).

#### Beispiel Ib-1

25 15 Gew.-% Harzsystem A + 1,5% DBPO

85 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Schottglas GM 27884), bestehend aus:

- 18% Nanofine, Primärpartikelgröße:  $0,18 \mu\text{m}$  (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)

- 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße:  $0,40 \mu\text{m}$  (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)

30 - 68% K6, Primärpartikelgröße:  $3,0 \mu\text{m}$  (2 x 15 min im Planetenmischer, 20 U/min)

Thermische Härtung für 4 h bei  $100^\circ\text{C}$ , 1 d trockene Lagerung bei  $40^\circ\text{C}$

Bruchfestigkeit:  $167 \pm 15$  MPa

E-Modul:  $13,8 \pm 0,66$  GPa

Vickershärte: 100 HV0,5; 30 s

35 Beispiel Ib-2

100 Gew.-% Harzsystem D + 1,2% Campherchinon + 1,8% DABE

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

Bruchfestigkeit: 130 ± 4 MPa

E-Modul: 2,7 ± 0,09 GPa

Beispiel Ib-3

5 100 Gew.-% Harzsystem D + 1% Lucirin-TPO

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

Bruchfestigkeit: 132 ± 4 MPa

E-Modul: 2,7 ± 0,11 GPa

Beispiel Ic Einfarbige Kronen

10 Beispiel Ic-1

15 Gew.-% Harzsystem A + 1,5% DBPO

85 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Schottglas GM 27884), bestehend aus:

18% Nanofine, Primärpartikelgröße: 0,18 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)

15 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,40 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)

68% K6, Primärpartikelgröße: 3,0 µm (2 x 15 min im Planetenmischer, 20 U/min)

Thermische Härtung für 3 h bei 100°C

Beispiel Ic-2

30 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

20 70 Gew.-% Füllstoff, unsilanisiert 0,7 µm (65 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 15 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% K<sub>2</sub>O, 10 Gew.-% Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>) (Schottglas GO 18-307)

Füllstofffeinarbeitung: Kombination aus Dreiwalzwerk und Planetenmischer

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C

Id Komposite für Füllungen:

25 Diese Komposite können aus denselben Materialien hergestellt sein wie die vorgenannten Kronenkomposite.

le Komposite für das Reparatursystem/die Schneide- bzw. Reparaturmasse: (hier sind die wesentlichen Aspekte eine hohe Ästhetik, hohe Transluzenz, hohe Härte, geringe Abrasion und gute Politurfähigkeit):

30 Beispiel le-1

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

28,6 Gew.-% Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> bestehend), Primärpartikelgröße: 0,5 µm, unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)

Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk

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

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

## Beispiel le-2

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

28,6 Gew.-% Füllstoff Trisopor 4000, unsilanisiert, poröses Glas, (267 nm Porengröße),  
amorph, mind. 90 % SiO<sub>2</sub> (Fa. VitraBio)

Füllstoffearbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

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

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

## Beispiel le-3

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

28,6 Gew.-% Füllstoff Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,40 µm, silanisiert (55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>,  
25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Schottglas GM 27884)

Füllstoffearbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk

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

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

## Beispiel le-4

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

28,6 Gew.-% Füllstoff Trisopor 400, unsilanisiert, poröses Glas (40 nm Porengröße), amorph,  
mind. 90% SiO<sub>2</sub>) (Fa. VitraBio)

Füllstoffearbeitung: 2 Durchgänge im Dreiwalzwerk

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

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

## Beispiel le-5

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

50 Gew.-% Füllstoff Nanofine, Primärpartikelgröße: 0,18 µm, silanisiert (55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>,  
25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Schottglas GM 27884)

Füllstoffearbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk, anschließend: Vakuumverfahren

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

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

## Beispiel le-6

75 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

25 Gew.-% Füllstoff sprühgetrocknete Nanopartikel, Primärpartikelgröße: 70 nm, unsilanisiert (hergestellt gemäß DE 10 2005 061965). Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

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

## Beispiel le-7

30 Gew.-% Harzsystem E + 2% DBPO

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 15 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% K<sub>2</sub>O, 10 Gew.-% Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

- 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
- 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 x 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 x 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

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

Bruchfestigkeit: 129 ± 9 MPa

E-Modul: 10,2 ± 0,14 GPa

## Beispiel le-8

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

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 15 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% K<sub>2</sub>O, 10 Gew.-% Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

- 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
- 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 x 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 x 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

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

Bruchfestigkeit: 123 ± 9 MPa

E-Modul: 8,9 ± 0,44 GPa

## II. Zusammensetzungen der Komposite für die Scherfestigkeitsuntersuchungen

Für die folgenden Beispiele wurden Kronen- bzw. Füllungskomposit als Grundmaterial und das Reparaturkomposit als nachträglich aufgebracht Material eingesetzt. Die Zusammensetzungen sind in Beispiel II-1 bis II-3 aufgelistet. Selbstverständlich sind die

aufgeführten Kompositzusammensetzungen rein beispielhaft und sollen die Erfindung nicht beschränken.

#### Beispiel II-1

Das für die Messungen verwendete Kronenkomposit besteht aus Harzsystem A, 2% (Dibenzoylperoxid) DBPO und 70 Gew.-% Füllstoff K6, Primärpartikelgröße 3 µm (GM 27884, Fa. Schott, Zusammensetzung: 55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Der Füllstoff wurde 2 x 15 min im Planetenmischer bei 30 U/min und anschließend 1 x 15 mit 0,8 bar Unterdruck zum Entgasen eingearbeitet. Das Kronenkomposit wurde zur Bestimmung der Scherfestigkeit für 4 h bei 100°C polymerisiert.

#### Beispiel II-2

Das für die Messungen verwendete Füllungskomposit besteht aus Harzsystem A, 0,6% Campherchinon (CC) und 0,9% Dimethylaminobenzoessäureethylester (DABE) und 70 Gew.-% Füllstoff K6, Primärpartikelgröße 3 µm (GM 27884, Fa. Schott, Zusammensetzung: 55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Der Füllstoff wurde 2 x 15 min im Planetenmischer bei 30 U/min und anschließend 1 x 15 mit 0,8 bar Unterdruck zum Entgasen eingearbeitet. Das Füllungskomposit wurde zur Bestimmung der Scherfestigkeit beidseitig für je 120 s mit Blaulicht polymerisiert.

#### Beispiel II-3

Das für die Messungen verwendete Reparaturkomposit besteht aus Harzsystem A, 0,6% CC und 0,9% DABE und 70 Gew.-% Füllstoffmischung bestehend aus: 15% Nanofine 180 (Primärpartikelgröße 0,18 µm), 14% Ultrafine 400 (Primärpartikelgröße 0,40 µm), 71% K6 (Primärpartikelgröße 3,0 µm), (GM 27884, Fa. Schott, Zusammensetzung: 55 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Füllstoffe Nanofine 180 und Ultrafine 400 wurden mit jeweils 2 Durchgängen im Dreiwalzwerk mit 130 U/min eingearbeitet. Der Füllstoff K6 wurde 2 x 15 min im Planetenmischer bei 30 U/min und anschließend 1 x 15 min mit 0,8 bar Unterdruck zum Entgasen eingearbeitet. Das Reparaturkomposit wurde wie in den Ausführungsbeispielen angegeben gehärtet.

### III. Vergleichsmessungen an rein mechanisch vorbehandelten Kompositen (Oberflächenvergrößerung durch Sandstrahlen)

Für die Vergleichsmessungen wurden Scherfestigkeitsproben hergestellt, bestehend aus einem zylindrischen Grundmaterial (Kronenkomposit) und einem auf dessen eine Fläche zentrisch aufgesetzten kleineren Zylinder aus Reparaturkomposit. Durch Abscheren des kleineren Zylinders wurde festgestellt, in welchem Bereich die Scherfestigkeit des Materials liegt. Das Kronenkomposit wird vorzugsweise thermisch gehärtet und entspricht somit dem Material, das in der Regel für Kronenrohlinge eingesetzt wird, siehe oben. Das Reparaturkomposit wurde wegen der Möglichkeit, die Reparatur direkt im Mund des Patienten vorzunehmen, in der Regel

photoinduziert gehärtet. Kronen- und Füllungskomposit bilden das Grundmaterial, auf dem das Reparaturkomposit aufgebracht wird.

#### Beispiel III-1

5 Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (50 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in zwei Schritten für je 60 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit:  $11 \pm 2$  MPa (rein adhäsives Versagen zwischen den Kompositen)

#### Beispiel III-2

10 Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (110 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in zwei Schritten für je 60 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit:  $13 \pm 1$  MPa (rein adhäsives Versagen zwischen den Kompositen)

#### Beispiel III-3

15 Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (150 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in zwei Schritten für je 60 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit:  $12 \pm 1$  MPa (adhäsives Versagen mit einem Drittel an adhäsiv-kohäsivem Versagen, d.h. geringe Anteile der verbundenen Fläche zeigen z.T. kohäsive Ausbrüche aus dem Kronenkomposit)

#### Beispiel III-4

25 Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in zwei Schritten für je 60 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit:  $15 \pm 1$  MPa (adhäsives Versagen mit zwei Drittel an adhäsiv-kohäsivem Versagen, d.h. geringe Anteile der verbundenen Fläche zeigen z.T. kohäsive Ausbrüche aus dem Kronenkomposit)

30 Diese Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass mit steigender Korngröße des Strahlsandes die Haftung zum Kronenkomposit zunimmt. Ohne diese Vorbehandlung war keine ausreichende Haftung zu erzielen, da sich die abzuscherenden Zylinder schon beim Entformen aus dem Silikonring von der Oberfläche lösten. Der Strahlsand mit den Korngrößen 150 und 250 µm bewirkt sogar, dass kleine Bereiche der Scherfläche kohäsiv, d.h., dass das Grundmaterial und nicht der Verbund versagen. Durch den Einsatz von Haftvermittlern soll eine weitere Steigerung  
35 der Haftung bewirkt werden.

In den folgenden Beispielen sind bei rein kohäsivem Versagen im Komposit keine Scherfestigkeiten angegeben, da es sich hierbei nicht um den eigentlichen Haftungswert sondern um die Festigkeit des Komposites handelt. Sobald ein Kohäsivbruch vorliegt, zeigt dies, dass die Verbindung stärker ist, als das Komposit selbst.

5 IV Synthese verschiedener Haftvermittler mit mindestens zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen

Beispiel IV-1

Herstellung eines Kieselsäurepolyteilkondensats mit Methacrylatgruppen

10 1 g 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat wird mit 19 g Aceton gemischt. Unter Rühren wird 0,109 g 1N HCl zugegeben und für 2 h weitergerührt.

Beispiel IV-2

Herstellung eines Kieselsäurepolyteilkondensats mit Methacrylat- und kohlenstoffgebundenen OH-Gruppen

15 Zur Vorlage von 25,3 g (0,102 mol) 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre 0,26 g Triphenylphosphin als Kat., 0,02 g BHT als Stabilisator und anschließend 8,61 g (0,100 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 85°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei 1256  
20  $\text{cm}^{-1}$ . 1 g des Produktes wird mit 19 g Aceton gemischt. Unter Rühren wird 0,108 g 1N HCl zugegeben und 0,5 h weitergerührt.

Beispiel IV-3

Herstellung eines Kieselsäurepolyteilkondensats mit Methacrylat- und kohlenstoffgebundenen OH-Gruppen

25 Zur Vorlage von 28,7 g (0,122 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre 0,31 g Triphenylphosphin als Kat., 0,024 g BHT als Stabilisator und anschließend 10,33 g (0,120 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 85°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei 1256  
30  $\text{cm}^{-1}$ .

1 g des Produktes wird mit 19 g Aceton gemischt. Unter Rühren wird 0,168 g 1N HCl zugegeben und 0,5 h weitergerührt.

V. Beispielreihe Messung der Haftung von Reparaturkomposit zu Kronenkomposit:

Das genannte Kronenkomposit (siehe Beispiel II-1) wurde für die Messungen nach der oben beschriebenen thermischen Härtung in Form eines Zylinders zentrisch in einen Zylinder aus Epoxydharz eingebettet, derart, dass die geraden Oberflächen der beiden Zylinder eine Ebene bildeten, siehe Figur 1. Daraufhin wurde die Oberfläche des Komposit-Zylinders mit Schleifpapier (4000er Körnung) geschliffen, um eine plane Oberfläche zu erhalten. Es folgten die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Maßnahmen. Dabei wurde das Reparaturkomposit (siehe Beispiel II-3) in Form eines Zylinders mit kleinerem Durchmesser als demjenigen des Kronenkomposit-Zylinders zentrisch auf dessen plane Oberfläche aufgetragen. Mit einem Schermesser wurde sodann der kleinere Zylinder abgeschert; die angegebene Scherfestigkeit ist der Wert, der vor dem Abbrechen des Zylinders gemessen wurde. Je höher die Scherfestigkeit war, desto häufiger und in desto größerem Umfang wurde dabei ein Ausbrechen von Material des Kronenkomposits beobachtet, was zeigt, dass die Haftung zwischen den Kompositen so hoch ist, dass sie die Eigenbruchfestigkeit des Materials übersteigt.

#### Beispiel V-1

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; anschließend eine gelochte Folie aufgeklebt, um einen definierten Durchmesser der Kontaktfläche zu erhalten; Harzsystem A mit 0,6% CC und 0,9% DABE aufgetragen und für 30 s mit Blaulicht polymerisiert, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 60 s mit Blaulicht polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: 15 ± 1 MPa (2/3 adhäsiv, 1/3 Mischbruch)

#### Beispiel V-2

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, Thiol TMPMP (Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat) + (ggf. basischer Katalysator) mit 0,6% CC und 0,9% DABE für 2 h bei 60°C temperiert, danach Thiol und Probe für 1 h bei 40°C temperiert, Thiol auf Kronenkomposit aufgetragen, 30 min bei 40°C temperiert und für 30 s mit Blaulicht polymerisiert, überschüssiges Thiol wurde danach abgeblasen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: 14 ± 1 MPa (1/6 adhäsiv, 5/6 Mischbruch)

#### Beispiel V-3

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (110 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Hexamethylen-1,6-diisocyanat aufgetragen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt.

**Beispiel V-4**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Hexamethylen-1,6-diisocyanat aufgetragen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt.

**Beispiel V-5**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (110 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Hexamethylen-1,6-diisocyanat aufgetragen, in ein mit Argon gefüllten Topf für 30 min bei 60°C aktiviert, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt

**Beispiel V-6**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Hexamethylen-1,6-diisocyanat aufgetragen, in ein mit Argon gefüllten Topf für 30 min bei 60°C aktiviert, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt

**Beispiel V-7**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Haftvermittler 1 aufgetragen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt

**Beispiel V-8**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Haftvermittler gemäß Beispiel IV-2 aufgetragen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt

**Beispiel V-9**

Oberfläche des Kronenkomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt; danach Haftvermittler gemäß Beispiel

IV-3 aufgetragen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das Kronenkomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: kohäsiv im Kronenkomposit gebrochen, Haftverbund intakt.

5 VI. Beispielreihe Messung der Haftung von Reparaturkomposit zu Füllungskomposit

Das Füllungskomposit wurde für die Messungen von zwei Seiten für 2 min mit Blaulicht gehärtet und im Anschluss daran wie für das Kronenkomposit beschrieben in Epoxidharz eingebettet und mit Schleifpapier (4000er Körnung) geschliffen, um eine plane Oberfläche zu erhalten.

Beispiel VI-1

10 Oberfläche des Füllungskomposites (siehe Beispiel II-2) mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, Harzsystem A mit 0,6% CC und 0,9% DABE auf das Füllungskomposit aufgetragen und für 30 s mit Blaulicht polymerisiert, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit (siehe Beispiel II-3) in einem Schritt für 60 s mit Blaulicht auf das Füllungskomposit polymerisiert;  
 15 Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: 14 ± 1 MPa (1/3 adhäsiv, 2/3 Mischbruch)

Beispiel VI-2

Oberfläche des Füllungskomposites mit Korund (250 µm Korngröße) mit 2,8 bar Druck im senkrechten Abstand von 1 cm zur Oberfläche gestrahlt, Thiol TMPMP (Trimethylolpropan-  
 20 tris(3-mercaptopropionat) (+ ggf. basischer Katalysator) mit 0,6% CC und 0,9% DABE für 2 h bei 60°C temperiert, danach Thiol und Probe für 1 h bei 40°C temperiert, Thiol auf das Füllungskomposit aufgetragen, 30 min bei 40°C temperiert und für 30 s mit Blaulicht polymerisiert, überschüssiges Thiol wurde danach abgeblasen, mit Hilfe eines Silikonrings wurde der Zylinder aus Reparaturkomposit in einem Schritt für 100 s mit Blaulicht auf das  
 25 Füllungskomposit polymerisiert; Lagerung 1 d bei 40°C, trocken und dunkel; Scherfestigkeit: 13 ± 1 MPa (1/6 adhäsiv, 5/6 Mischbruch)

Bezugszeichenliste zu Figur 1:

- 1 Abscherrichtung des aufgebrauchten Kompositzylinders
- 2 Haftverbund zwischen den Kompositen
- 30 3 Zylinder aus Reparaturkomposit
- 4 Kronen- bzw. Füllungskomposit
- 5 Einbettmasse (Epoxidharz)

## Ansprüche:

1. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, zur intraoralen Anwendung,  
5 insbesondere zur Anwendung bei der Reparatur eines bestehenden, im Mund eines  
Patienten befindlichen Zahnersatzes oder zum Aufbringen einer Schmelzschicht auf einen  
bereits im Mund eines Patienten befindlichen, anatomisch reduziert gefrästen  
Kronengrundkörpers, wobei der bestehende Zahnersatz bzw. der Kronengrundkörper aus  
einem Material besteht, das freie Hydroxy-, Carboxy-, Thio- oder Aminogruppen aufweist  
10 oder nach einer physikalisch-chemischen Behandlung auf seiner Oberfläche ausbildet  
und/oder das aktivierte oder nicht aktivierte C=C-Doppelbindungen aufweist, umfassend die  
nachfolgenden Schritte im Mund des Patienten:
  - (a) bei Bedarf Bearbeiten des bereits bestehenden Zahnersatzes zum Entfernen  
beschädigter oder nicht mehr benötigter Bestandteile,
  - 15 (b) Aufrauen der Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des  
Kronengrundkörpers und/oder Auftragen eines Haftvermittlers auf die Oberfläche des  
ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers,
  - (c) Überziehen der aufgerauten und/oder mit Haftvermittler beschichteten Oberfläche des  
ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers mit dem organisch  
20 modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder  
pastöser Form, und
  - (d) Aushärten des gemäß (c) erhaltenen Überzugs durch organische Vernetzung mittels  
Lichthärtung oder einer redoxinduzierten Härtung,  
wobei der Haftvermittler eine Verbindung ist oder umfasst, die mindestens zwei identische  
25 oder unterschiedliche Substituenten aufweist.
2. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder  
Komposit, umfassend eine organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach Anspruch 1,  
weiterhin umfassend wenigstens einen der beiden nachfolgenden Schritte:
  - 30 (e) Herausschleifen der gewünschten Form und
  - (f) Polieren der Form.
3. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder  
Komposit, umfassend eine organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach Anspruch 1  
35 oder 2, worin der bestehende Zahnersatz bzw. der Kronengrundkörper ausgewählt ist unter  
Materialien, die aus einem gehärteten organisch modifizierten  
Kieselsäure(hetero)polykondensat oder einem Komposit, umfassend ein organisch

modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, bestehen oder dieses Material enthalten.

4. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
5 Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin bei der Anwendung gemäß Schritt (b) entweder die Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials vorgenommen wird und/oder das ggf. bearbeitete, bereits ausgehärtete Material gequollen wird, worauf Haftvermittler gemäß Schritt (b) auf dessen Oberfläche aufgetragen wird.
- 10 5. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Anwendung zusätzlich das Ausbilden freier OH-Gruppen auf der Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers umfasst,  
15 bevor der Haftvermittler auf dessen Oberfläche aufgetragen wird.
6. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
20 Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin ein erster der identischen oder unterschiedlichen Substituenten der Verbindung, aus der der Haftvermittler besteht oder die dieser umfasst, ausgewählt ist aus der Gruppe, die Hydroxygruppen, Isocyanatgruppen, Epoxygruppen, ggf. aktivierte Carbonsäuregruppen, Thiolgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, cyclische Carbonatgruppen und Gruppen mit einer ggf. aktivierten C=C-Doppelbindung umfasst, und ein zweiter Substituent dieser Verbindung entweder ebenfalls aus dieser Gruppe oder unter  
25 Monoalkoxysilyl-, Dialkoxysilyl-, Trialkoxysilyl und Si-gebundenem OH ausgewählt ist, mit der Maßgabe, dass es sich bei Verbindungen, die Alkoxysilyl- oder Si-OH-Gruppen aufweisen, um Silane oder um Kieselsäurepolyteilkondensate handelt.
7. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
30 Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach Anspruch 7, worin der Haftvermittler ausgewählt ist unter unter Dihydroxyverbindungen, Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, deren Carbonsäuregruppen ggf. aktiviert sind, Dithiolen, Diaminen und Bis-Epoxiden.
8. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein  
35 organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der Anspruch 6 oder 7, worin der in der Anwendung eingesetzte

Haftvermittler ein ggf. durch Kupplungsgruppen, vorzugsweise ausgewählt unter COO, CONH, NHCO, oder Sauerstoff- oder Schwefelatome oder NH-Gruppen, unterbrochener Kohlenwasserstoff ist, der die genannten mindestens zwei identischen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen trägt.

- 5 9. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der  
Anspruch 6 oder 7, worin der in der Anwendung eingesetzte Haftvermittler ein Silan mit  
zwei identischen Substituenten ist oder umfasst, wobei das Silan entweder einen über  
10 Kohlenstoff an das Silicium gebundenen Rest aufweist, der beide der genannten  
Substituenten trägt, oder das Silan zwei über Kohlenstoff an das Silicium gebundene,  
vorzugsweise identische Reste aufweist, von denen jeder einen der beiden genannten  
identischen Substituenten trägt, oder ein Disilan ist oder umfasst, dessen organischer Anteil  
mit den mindestens zwei genannten identischen Substituenten substituiert ist.
- 15 10. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder  
Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der  
voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufrauen und/oder  
Auftragen des Haftvermittlers gemäß Schritt (b) die aufgeraute und/oder mit Haftvermittler  
20 beschichtete Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers  
mit einem organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat in flüssiger oder  
pastöser Form überzogen wird, dem ein Farbpigment zur Anpassung des Zahnersatzes  
oder Kronengrundkörpers an den farblichen Zustand der umgebenden Zähne zugesetzt  
wurde, bevor Schritt (c) erfolgt.
- 25 11. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder  
Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach Anspruch 10,  
worin das mit einem Farbpigment versehene organisch modifizierte  
Kieselsäure(hetero)polykondensat dieselbe Zusammensetzung hat wie das in Schritt (c)  
30 eingesetzte organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat.
12. Organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat oder  
Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares  
Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff zur Anwendung nach einem der  
voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein  
35 Farbpigment zur Anpassung des Zahnersatzes oder Kronengrundkörpers an den farblichen  
Zustand der umgebenden Zähne aufweist.

13. Verwendung eines organisch modifizierten, organisch vernetzbaren Kiesel säure(hetero)polykondensats oder eines Komposits, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kiesel säure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, für die Reparatur oder Formveränderung eines bereits ausgehärteten Materials, das freie Hydroxy-, Carboxy-, Thio- oder Aminogruppen aufweist oder nach einer physikalisch-chemischen Behandlung auf seiner Oberfläche ausbildet und/oder das aktivierte oder nicht aktivierte C=C-Doppelbindungen aufweist, oder zum Aufbringen einer Schmelzschicht auf einen anatomisch reduziert gefrästen Kronengrundkörper für das spätere Einsetzen dieses Körpers in den Mund eines Patienten, wobei das Material des Kronengrundkörpers freie Hydroxy-, Carboxy-, Thio- oder Aminogruppen aufweist oder nach einer physikalisch-chemischen Behandlung auf seiner Oberfläche ausbildet und/oder ggf. aktive C=C-Doppelbindungen aufweist, im nicht-medizinischen Bereich, wobei die Reparatur oder Formveränderung oder das Aufbringen der Schmelzschicht mit Hilfe eines Verfahrens erfolgt, das die folgenden Schritte umfasst:
- (a) bei Bedarf Bearbeiten des ausgehärteten Materials zum Entfernen beschädigter oder nicht mehr benötigter Bestandteile,
  - (b) Aufrauen der Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers und/oder Auftragen eines Haftvermittlers auf die Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials,
  - (c) Überziehen der aufgerauten und/oder mit Haftvermittler beschichteten Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials mit dem organisch modifizierten Kiesel säure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder pastöser Form, und
  - (d) Aushärten des gemäß (c) erhaltenen Überzugs durch organische Vernetzung, wobei der Haftvermittler eine Verbindung ist oder umfasst, die mindestens zwei identische oder unterschiedliche Substituenten aufweist.
14. Verwendung eines organisch modifizierten, organisch vernetzbaren Kiesel säure(hetero)polykondensats oder eines Komposits, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kiesel säure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff nach Anspruch 13, weiterhin umfassend wenigstens einen der beiden nachfolgenden Schritte:
- (e) Herausschleifen einer gewünschten Form und
  - (f) Polieren der Form.
15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, worin der bestehende Zahnersatz bzw. der Kronengrundkörper ausgewählt ist unter Materialien, die aus einem gehärteten organisch modifizierten Kiesel säure(hetero)polykondensat oder einem Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kiesel säure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, bestehen oder dieses Material enthalten.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, worin ein erster der identischen oder unterschiedlichen Substituenten der Verbindung, aus der der Haftvermittler besteht oder die dieser umfasst, ausgewählt ist aus der Gruppe, die Hydroxygruppen, Isocyanatgruppen, Epoxygruppen, ggf. aktivierte Carbonsäuregruppen, Thiolgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, cyclische Carbonatgruppen und Gruppen mit einer ggf. aktivierten C=C-Doppelbindung umfasst, und ein zweiter Substituent dieser Verbindung entweder ebenfalls aus dieser Gruppe oder unter Monoalkoxysilyl-, Dialkoxysilyl-, Trialkoxysilyl und Si-gebundenem OH ausgewählt ist, mit der Maßgabe, dass es sich bei Verbindungen, die Alkoxysilyl- oder Si-OH-Gruppe aufweisen, um Silane oder um Kieselsäurepolyteilkondensate handelt.
17. Verwendung nach Anspruch 16, worin der Haftvermittler ausgewählt ist unter Dihydroxyverbindungen, Diisocyanaten, Dicarbonsäuren, deren Carbonsäuregruppen ggf. aktiviert sind, Dithiolen, Diaminen und Bis-Epoxiden.
18. Verwendung nach einem der Anspruch 16 oder 17, worin der in der Anwendung eingesetzte Haftvermittler ein ggf. durch Kupplungsgruppen, vorzugsweise ausgewählt unter COO, CONH, NHCO, oder Sauerstoff- oder Schwefelatome oder NH-Gruppen, unterbrochenen Kohlenwasserstoff ist, der die genannten mindestens zwei identischen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen trägt.
19. Verwendung nach einem der Anspruch 13 bis 18, worin der in der Anwendung eingesetzte Haftvermittler ein Silan mit zwei identischen Substituenten ist oder umfasst, wobei das Silan entweder einen über Kohlenstoff an das Silicium gebundenen Rest aufweist, der beide der genannten Substituenten trägt, oder das Silan zwei über Kohlenstoff an das Silicium gebundene, vorzugsweise identische Reste aufweist, von denen jeder einen der beiden genannten identischen Substituenten trägt, oder ein Disilan ist oder aufweist, dessen organischer Anteil mit den mindestens zwei genannten identischen Substituenten substituiert ist.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, worin die Reparatur oder Formveränderung des bereits ausgehärteten Materials die Reparatur eines Zahnersatzes oder das Aufbringen einer Schmelzschicht auf einen anatomisch reduziert gefrästen Kronengrundkörper für einen Patienten im Rahmen der Dienstleistung eines Dentallabors umfasst.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufrauen und/oder Auftragen des Haftvermittlers gemäß Schritt (b) die aufgeraute und/oder mit Haftvermittler beschichtete Oberfläche des ggf. bearbeiteten Zahnersatzes oder des Kronengrundkörpers mit einem organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat in flüssiger oder pastöser Form überzogen wird, dem ein

Farbpigment zur Anpassung des Zahnersatzes oder Kronengrundkörpers an den farblichen Zustand der umgebenden Zähne zugesetzt wurde, bevor Schritt (c) erfolgt.

22. Verwendung nach Anspruch 21, worin das mit einem Farbpigment versehene organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat dieselbe Zusammensetzung hat wie das in Schritt (c) eingesetzte organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat.
23. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, das der Haftvermittler ein Farbpigment zur Anpassung des Zahnersatzes oder Kronengrundkörpers an den farblichen Zustand der umgebenden Zähne aufweist.
24. Verfahren zum Verbinden eines bereits ausgehärteten Materials, das freie Hydroxy-, Carboxy-, Thio- oder Aminogruppen aufweist oder nach einer physikalisch-chemischen Behandlung auf seiner Oberfläche ausbildet und/oder das aktivierte oder nicht aktivierte C=C-Doppelbindungen aufweist, mit einem Material aus einem organisch modifizierten, organisch vernetzbaren Kieselsäure(hetero)polykondensat oder einem Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes, organisch vernetzbares Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, umfassend die folgenden Schritte:
- (a) bei Bedarf Bearbeiten des ausgehärteten Materials zum Entfernen beschädigter oder nicht mehr benötigter Bestandteile,
  - (b) Aufrauen der Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials und/oder Auftragen eines Haftvermittlers auf die Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials,
  - (c) Überziehen der aufgerauten und/oder mit Haftvermittler beschichteten Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials mit dem organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder pastöser Form, und
  - (d) Aushärten des gemäß (c) erhaltenen Überzugs durch organische Vernetzung, wobei der Haftvermittler eine Verbindung ist oder umfasst, die mindestens zwei identische oder unterschiedliche Substituenten aufweist.
25. Verfahren zum Verbinden eines bereits ausgehärteten Materials nach Anspruch 24, weiterhin umfassend mindestens einen der beiden nachfolgenden Schritte:
- (e) Herausschleifen einer gewünschten Form und
  - (f) Polieren der Form.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 oder 25, worin ein erster der identischen oder unterschiedlichen Substituenten der Verbindung, aus der der Haftvermittler besteht oder die dieser umfasst, ausgewählt ist aus der Gruppe, die Hydroxygruppen, Isocyanatgruppen, Epoxygruppen, ggf. aktivierte Carbonsäuregruppen, Thiolgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, cyclische Carbonatgruppen und Gruppen mit einer ggf. aktivierten C=C-

Doppelbindung umfasst, und ein zweiter Substituent dieser Verbindung entweder ebenfalls aus dieser Gruppe oder unter Monoalkoxysilyl-, Dialkoxysilyl-, Trialkoxysilyl und Si-gebundenem OH ausgewählt ist, mit der Maßgabe, dass es sich bei Verbindungen, die Alkoxysilyl- oder Si-OH-Gruppe aufweisen, um Silane oder um

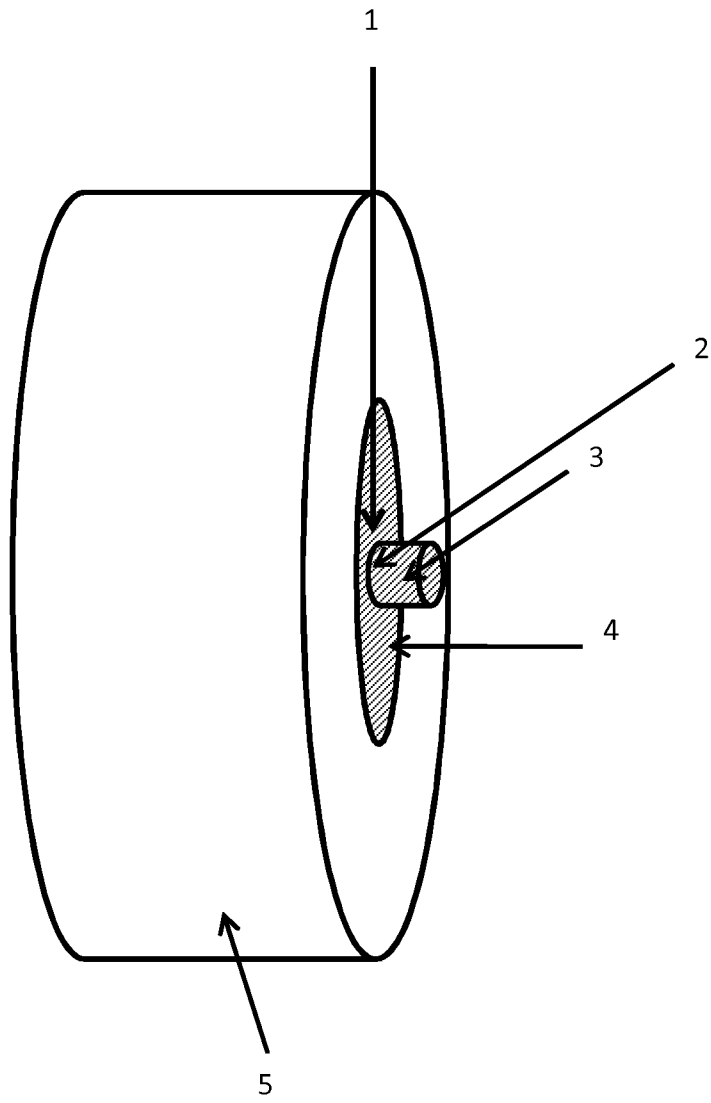
5 Kieselsäurepolyteilkondensate handelt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, worin in Schritt (b) entweder die Oberfläche des ggf. bearbeiteten ausgehärteten Materials vorgenommen wird und/oder das ggf. bearbeitete, bereits ausgehärtete Material gequollen wird, worauf Haftvermittler gemäß Schritt (b) auf dessen Oberfläche aufgetragen wird.

10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, umfassend weiterhin das Ausbilden freier OH-Gruppen auf der ggf. aufgerauten und/oder gequollenen Oberfläche des ggf. bearbeiteten, bereits ausgehärteten Materials, bevor der Haftvermittler auf dessen Oberfläche aufgetragen wird.

15

\* \* \*



Figur 1