


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

ER 0043825

(51) Internationale Patentklassifikation ³: A61K 6/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 81/01959 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1981 (23.07.81)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE81/00014 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Januar 1981 (15.01.81) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 30 01 616.1 (32) Prioritätsdatum: 17. Januar 1980 (17.01.80) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER PRÄPARATE GMBH [DE/DE]; D-8031 Seefeld/Obb. (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOCHUM, Peter [DE/ DE]; Pointweg 5, D-8031 Hechendorf (DE). GAS- SER, Oswald [DE/DE]; Hartstrasse 13, D-8031 See- feld (DE).		(74) Anwälte: WUESTHOFF, Franz et al.; Wuesthoff-v. Pech- mann-Behrens-Goetz, Schweigerstr. 2, D-8000 Mün- chen 90 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), CH (eu- ropäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (eu- ropäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit dem internationalen Recherchenbericht</i>
(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF DENTAL PROTHESES BY PHOTOPOLYMERIZATION OF A PLASTIC MASS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZAHNERSATZTEILEN DURCH PHOTOPOLYMERI- SIEREN EINER VERFORMBAREN MASSE (57) Abstract Dental protheses of stable colour, having good mechanical properties may be obtained by photopolymerization of stable preparations with a component based on ethylenically unsaturated monomers as well as excipients and colorants when, in order to obtain good rates of polymerization, there are added bicyclo -(2.2.1)-heptane-dione 2,3 compounds mixed optionally with amines as photoinitiators, their proper yellow coloration being durably bleached after a short primary exposure to visible light in order to fix it thereafter by intensive exposure to visible light. (57) Zusammenfassung Farbstabile Zahnersatzteile mit guten mechanischen Eigenschaften können durch Photopolymerisation von lagerstabi- len Ein-Komponenten-Zubereitungen auf Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie Füll- und Farbstoffen her- gestellt werden, wenn zur Erzielung ausreichender Polymerisationstiefen Bicyclo-(2.2.1)-heptan-dion-2,3-Verbindungen, gege- benenfalls zusammen mit Aminen, als Photoinitiatoren eingesetzt werden und deren gelbe Eigenfarbe nach kurzer Primärbe- leuchtung mit sichtbarem Licht zur Fixierung durch intensive Nachbestrahlung mit sichtbarem Licht dauerhaft ausgebleicht wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumania
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen durch Photopolymerisieren einer verformbaren Masse

- Zur Herstellung der verschiedenen Zahnersatzteile, wie Ganzkronen, Verblendung von Metallkronen sowie des sichtbaren Teils von dentalen Brückenkonstruktionen, werden neben den keramischen Werkstoffen in großem Umfang polymerisierbare Massen auf Basis äthylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet. Die damit hergestellten Zahnersatzteile aus Kunststoff werden wegen ihres geringeren Preises, ihrer leichteren Verarbeitung und ihrer geringeren Sprödigkeit in vielen Fällen den
- 5
- 10 Keramikmaterialien vorgezogen, zumal die keramischen Zahnersatzteile auch eine wesentlich höhere Härte als die natürliche Zahnschubstanz besitzen und daher bei ihrer Verwendung der jeweilige Gegenbiß verschleißgefährdet ist.
- 15 Als Monomergrundlage für die Herstellung der Kunststoffe und Zahnersatzteile werden als äthylenisch ungesättigte Verbindungen meist Methylnmethacrylat sowie di- oder polyfunktionelle Acrylsäureester oder Methacrylsäureester verwendet, wobei zur Verringerung des Polymerisationsschrumpfes und zur Erhöhung
- 20 der mechanischen Festigkeit sowie zum Farbangleich an die natürlichen Zähne, den Monomeren vor der Polymerisation Füllstoffe, Farbstoffe, Fluoreszenzstoffe und Ähnliches zugesetzt werden. Als Füllstoffe eignen sich u. a. bereits fertigpigmentierte Polymethacrylat-Perlen oder andere pulverisierte
- 25 organische Polymerisate sowie auch anorganische Füllstoffe,



- 2 -

insbesondere mikrofeine Füllstoffe, wie z.B. pyrogene Kieselsäure.

Diese Monomermassen müssen zur Herstellung ästhetisch einwandfreier Zahnersatzteile in einer großen Einfärbepalette bereitgestellt werden. Darunter befinden sich auch sehr helle Farben, z.B. für die Massen, die für den Zahnschneidebereich verwendet werden, weshalb die Ausgangsstoffe die Herstellung völlig farbloser Polymerisate ermöglichen müssen mit einer Gewährleistung der Farbstabilität bis zu mehr als einem Jahrzehnt.

Die Polymerisation und Aushärtung der Monomierzubereitungen kann prinzipiell durch den Zusatz der üblichen Radikalbildner als Polymerisationskatalysatoren erfolgen. Wegen der hohen Anforderungen an die Farbstabilität hat sich nur die Polymerisation in der Hitze unter Verwendung von Peroxiden, z.B. Lauroyl- oder Benzoyl-peroxid bewährt. Wegen der begrenzten Haltbarkeit der fertig zubereiteten Mischung aus Monomer, Füll- und Hilfsstoffen sowie den Peroxiden, werden dem Zahn-techniker diese Massen meist als Zwei-Komponenten-Systeme zur Verfügung gestellt. Hierbei besteht eine der Komponenten aus einer peroxidfreien Monomierzubereitung und die andere aus einer monomerfreien Peroxidzubereitung. Unmittelbar vor der Verarbeitung werden dann die beiden Komponenten vermischt.

Diese Zwei-Komponenten-Systeme sind jedoch wegen des erforderlichen Anmischvorgangs in der Handhabung unbequem, wobei auch falsche Dosierung und vor allem eine inhomogene Mischung sowie Lufteinschlüsse in der Masse zu Fehlern führen können, die den Erfolg der Arbeiten gefährden. Außerdem müssen die nicht verwertbaren Reste der jeweils frisch zubereitenden Mischung verworfen werden, da sie nicht haltbar sind.

Man hat daher bereits Ein-Komponenten-Systeme entwickelt, bei denen als Radikalbildner ein Photoinitiatorsystem vorhanden ist. Die Aushärtung der polymerisierbaren Masse erfolgt dann durch Lichtbestrahlung. Derartige, bei Dunkellagerung stabile
5 Präparate haben sich als Zahnfüllmassen in den vergangenen Jahren bewährt. Die auf UV-Licht, insbesondere mit Wellenlänge von 320 bis 400 nm, ansprechenden Photoinitiatoren, wie Benzoinalkyläther oder Benzilmonoketale weisen jedoch unzu-
10 Brückenmaterialien benötigten, sehr hellen Einfärbungen auf und führen insbesondere bei den teilweise benötigten dunkleren Einfärbungen der Monomierzubereitungen nur zu unzureichenden Härtungen im Innern der daraus hergestellten Formkörper. Überdies erfordert die Bestrahlung mit UV-Licht technisch
15 aufwendige und daher teure Lampen, die nur eine relativ geringe Lebensdauer aufweisen.

In der DE-OS 29 14 537 sind derartige Mischungen für die Herstellung von Zahnkronen beschrieben, wobei als Photoinitiatoren Benzil und Benzoinalkyläther verwendet werden. Zur Er-
20zielung einer besseren Aushärtung, insbesondere in der Tiefe, werden den polymerisierbaren Massen noch zusätzlich Peroxide beigelegt. Diese Maßnahme beeinträchtigt jedoch wieder entscheidend die Lagerfähigkeit dieser Zubereitung. Bessere Aus-
25här்த்தiefen kann man mit den auf den kurzwelligen Anteil des sichtbaren Lichts bei Wellenlängen von ca. 400 - 600 nm ansprechenden 1,2-Diketonverbindungen als Photoinitiatoren erreichen, besonders wenn sie zusammen mit Aminen verwendet werden, wie z.B. in der DE-OS 22 51 048 offenbart worden ist.
30 Die meist deutlich gelbe Eigenfarbe der 1,2-Diketoninitiatoren und die den Ansprüchen eines daraus hergestellten Zahnersatzes meist nicht genügende Farbstabilität begrenzt die Anwendung dieser Photosensibilisatoren zur Formulierung eines Ein-Komponenten-Materials, das zur Herstellung von
35 Zahnersatzteilen, wie Kronen und Brücken geeignet ist.



Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Herstellung von Kronen und Brückenkonstruktionen oder dergleichen Zahnersatzteilen aus Kunststoffen bereitzustellen, das allen Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Farbstabilität und Einfärbemöglichkeit der Zahnersatzteile gerecht wird und die Nachteile und Fehlermöglichkeiten der bekannten Zweikomponenten-Systeme ausschließt.

Diese Aufgabe wird nun dadurch gelöst, daß in den durch Bestrahlung härtbaren Monomierzubereitungen als Photosensibilisator eine Bi-cyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3-Verbindung vorzugsweise zusammen mit einem Amin als Aktivator verwendet wird und dann nach der Polymerisation die Belichtung weitergeführt wird bis zum Ausbleichen des verwendeten Photoinitiators. Es wurde nämlich erkannt, daß die gelbe Eigenfarbe dieser wirksamen Photoinitiatoren durch eine intensive Beleuchtung, die der eigentlichen Polymerisationsbelichtung nachgeschaltet wird, völlig ausgebleicht werden kann, so daß hinsichtlich Farbgebung und Farbstabilität dann einwandfreie Polymerisatformkörper entstehen. Dieser spezielle "Ausbleicheffekt" bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Initiatoren war dem Stand der Technik nicht zu entnehmen. Zwar ist in der DE-OS 22 51 048 unter den dort verwendeten 1,2-Diketon-Verbindungen auch ein Vertreter der Bi-cyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3-Verbindungen, nämlich das Campherchinon, doch wird bei dem dort offenbarten Verfahren keine Ausbleichstufe nachgeschaltet, so daß gelblich verfärbte Produkte entstehen.

U. Meinwalt und H.O. Klingele (J. Amer. Chem. Soc. 1966, S. 2071-3) haben berichtet, daß bei der Belichtung von Lösungen des Campherchinons in unterschiedlichen Lösungsmitteln in der Gegenwart von Sauerstoff eine Vielfalt von Oxidations- und Reduktionsprodukten gebildet werden, wie z.B. Campher-säure-anhydrid, Endo-3-hydroxycampher, Endo-3-hydroxyepi-campher oder Camphonolacton.



- 5 -

Aus diesen Untersuchungen konnte jedoch keineswegs erwartet werden, daß die weitere Belichtung in der Kunststoffmatrix glatt völlig farblose Produkte liefern würde.

- 5 Die Festigkeitseigenschaften des Kunststoffmaterials werden hierbei nicht vermindert, denn nur die Initiatorverbindungen werden bei der Nachbelichtung abgebaut. Da die Ausbleichung dieser bestimmten Bicyclodiketone auch in Gegenwart von lichtstabilen Pigmenten eintritt, kann man durch Anwendung des
- 10 erfindungsgemäßen Verfahrens wunschgemäß eingefärbte Zahnersatzteile herstellen, die ihre Farbtönung auch über Jahre hinaus nicht verändern. Für opake Weißpigmentierung der Ersatzteile im Frontbereich des Gebisses hat sich das Calciumfluorid nicht nur als Füllstoff, sondern auch als besonders
- 15 geeignetes Weißpigment erwiesen, weil es besonders durchlässig ist für das zur Härtung der photopolymerisierbaren Massen geeignete Licht, mittels dessen dann auch nach der Härtung die Ausbleichung der vorhandenen Gelbtönung bei den erfindungsgemäß verwendeten Bicyclodiketonen ohne Schwierig-
- 20 keit durchgeführt werden kann.

- Auch beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für die farbstabilen Zahnersatzteile haben sich als äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomere in den photopolymerisierbaren Massen besonders die Ester der Acryl- und Methacrylsäure bewährt. Vorzugsweise werden die (Meth-)acryl-
- 25 ester von di- oder polyfunktionellen Alkoholen, wie sie z.B. in der DE-OS 28 16 823 oder der DE-PS 19 21 869 beschrieben sind, allein oder im Gemisch mit anderen mehrfunktionellen
- 30 oder monofunktionellen (Meth-)acrylaten verwendet. Hierbei können neben den üblichen Stabilisatoren, Farb- und Fluoreszenzstoffen, die bekannten organischen oder anorganischen Füllstoffe oder deren Gemische eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe eignen sich bevorzugt vorpigmentierte
- 35 Polymethacrylat-Perlen, während als anorganische Füllstoffe



Quarz- oder Silikatgläser in feinvermahlener Form oder mineralische Füllstoffe, wie z.B. Calciumfluorid, brauchbar sind. Besonders gute Ergebnisse werden durch die alleinige oder Mitverwendung von mikrofeinen Füllstoffen, wie z.B.

- 5 pyrogener Kieselsäure, erhalten. Die genannten Bestandteile werden auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils in den üblichen Mengen eingesetzt.

- Die verwendeten Füllstoffe können in bekannter Weise auch
10 silanisiert sein, um die Bindung mit dem Polymer zu verbessern. Als Silan wird z.B. Trimethoxy-(3-methacryloxypropyl)-silan verwendet.

- Zur Vermeidung vorzeitiger Polymerisation können den Massen
15 weiterhin Inhibitoren wie z.B. p-Methoxyphenol in den üblichen Konzentrationen zugesetzt werden.

- Die Farbstabilität der Polymerisate unter Sonnenlichteinwirkung kann durch den Zusatz bekannter UV-Stabilisatoren
20 verbessert werden. Diese Stabilisatoren sollen oberhalb einer Wellenlänge von ca. 350 nm nicht mehr in nennenswertem Maße absorbieren, um den Lichthärtungsvorgang nicht zu beeinträchtigen; geeignet sind z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat.

25

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bicyclo-[2.2.1]-heptan-
dion-2,3-initiatoren werden in Mengen von 0,01 Gew.% bis
1 Gew.%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 Gew.%
bis 0,5 Gew.%, insbesondere 0,1 - 0,3% den Dentalmassen zu-
30 gesetzt. Beispiele für derartige Bicyclo-[2.2.1]-heptan-
dion-2,3-Verbindungen sind das Norcampherchinon (Bicyclo-
[2.2.1]-heptan-dion-2,3), das Campherchinon (1,7,7-Tri-
methyl-bicyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3) und das Tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]-decan-dion-8,9.

- 7 -

Als besonders geeigneter Initiator aus der Reihe dieser Bicycloheptandion-Verbindungen hat sich beim erfindungsgemäßen Verfahren das Campherchinon bewährt, das in bevorzugter Weise zusammen mit den aktivierenden Aminverbindungen
5 eine schnelle Polymerisation bei der Belichtung der Monomeren in den Dentalmassen bewirkt und dann nach der Polymerisation relativ schnell durch weitere Belichtung ausgebleicht werden kann. Als Aminkomponente sind vor allem tertiäre Amine geeignet, die vorzugsweise substituierte Kohlenwasserstoffreste tragen. Besonders bevorzugt sind tertiäre
10 Amine mit drei hydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffgruppen, wie Triäthanolamin oder seine Derivate. Die Amine werden in Konzentrationen von 0,1 Gew.% bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 Gew.% bis 5 Gew.%, der Masse zugefügt.

15 Beim Zubereiten der Monomermasse werden das Diketon und gegebenenfalls das Amin im Monomeren gelöst und mit den weiteren Komponenten in einfacher Weise vermischt, z.B. durch Rühren oder Kneten, und zu einer streichfähigen Masse verarbeitet. Dabei ist darauf zu achten, daß während der Herstellung und beim Lagern ein Lichtzutritt zu der photosensiblen Dentalmasse verhindert wird. Durch Rühren unter
20 Evakuieren oder Bearbeitung mit einem Walzenstuhl oder ähnliche Maßnahmen wird ein homogenes, blasenfreies Material
25 hergestellt und in lichtundurchlässige Behälter abgefüllt.

Die Herstellung des Zahnersatzteils geschieht vorzugsweise ähnlich wie beim Verfahren gemäß DE-AS 15 16 456, bei dem auf eine Unterlage die halbflüssige oder plastische Monomermasse schichtweise aufgetragen wird, wobei man jede Schicht
30 durch eine Wärmehandlung aushärtet, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird dabei auf das Brückengerüst oder einen Modellzahnstumpf eine Schicht der Monomermasse gewünschter Farbgebung mit



- 8 -

einem geeigneten Instrument, z.B. einem Pinsel oder einem Spatel, aufgetragen.

Anschließend wird mit einer intensiven Lichtquelle belichtet, worauf eine neue Materialschicht aufgetragen und belichtet wird. Durch Auftragen der erforderlichen Schichten kann so ein Zahnersatzteil modelliert werden, das hohen kosmetischen Anforderungen genügt. Mit einer intensiven, sichtbares Licht abgebenden Lichtquelle (z.B. 75-Watt-Halogen-Projektorlampe) beträgt hierbei die Belichtungszeit für jede Schicht zwischen 1 Sekunde und 20 Sekunden, in den meisten Fällen sind ca. 5 Sekunden ausreichend. Das fertig modellierte Zahnersatzteil wird dann gegebenenfalls unter Kühlung der weiteren Bestrahlung ausgesetzt, vorzugsweise dem Licht einer Lampe, die eine hohe Leistung im Wellenbereich zwischen 400 und 500 nm abgibt. Die Belichtung wird so lange fortgesetzt, bis der gelbe Farbton der Bicycloheptadion-Verbindung restlos verschwunden ist. Die erforderliche Belichtungszeit beträgt hierbei je nach Strahlungsintensität zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden. Um eine Oberflächenschädigung der Polymerisate durch die Inhibitorwirkung des Luftsauerstoffs auszuschließen, kann die Nachbelichtung auch unter Vakuum erfolgen; vorzugsweise wird die Nachbelichtung bei einem Druck von ≤ 10 mbar ausgeführt. Die derartig aufgebauten Polymerisatgegenstände zeichnen sich dann durch sehr hohe Farbstabilität aus. Auf diese Weise lassen sich Jacket-Kronen, Brückenverblendungen, Kunststoffbrücken, Kunststoffinlays, orthodontische Präparate und provisorische Kronen und Brücken herstellen.

Die Ausbleichfähigkeit durch die Nachbehandlung ist eine Besonderheit der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Bicyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3-Verbindungen aus der



- 9 -

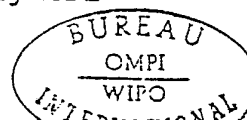
Reihe der 1,2-Diketon-Initiatoren für die Photopolymerisation. Dies geht deutlich aus den Ergebnissen der nachstehend beschriebenen Versuchsreihe hervor.

- 5 Es wurden durch Vermischen von jeweils 35 Gew.% Hexandiol-diacrylat, 35 Gew.% Bis-hydroxymethyl-tri-cyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decan-diacrylat und 30 Gew.% silanisierter, pyrogener Kie-
- selsäure sowie 0,2 Gew.% verschiedener 1,2-Diketon-Photoini-
- 10 tiatoren und 1,5 Gew.% Triäthanolamin verformbare plastische Zubereitungen hergestellt. Durch Einfüllen in eine entspre-
- chende Kunststoffform und 40 sekundenlanges Belichten mit dem sichtbaren Lichtanteil einer 75-Watt-Halogen-Projektorlampe wurden zylindrische Probekörper von 15 mm Durchmesser und 2 mm Dicke hergestellt. Anschließend wurden die Probekörper
- 15 unter Luftkühlung 1 Stunde dem Licht einer Lampe, die hohe Leistung im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm abgibt, ausgesetzt.

Der Farbeindruck wurde visuell beurteilt und ist in der nach-

20 folgenden Tabelle wiedergegeben:

Verwendetes 1,2-Diketon	Endfarbe des Probekörpers	Bemerkung
25 a) Campherchinon	völlig farblos	erfindungsgemäß
b) Phenanthrenchinon	kanariengelb	
c) Benzil	stark gelb	
c) α -Naphtil	stark rot	
e) p,p'-Dichlorbenzil	gelb	
30 f) Acenaphtenchinon	stark rot	
g) p,p'-Dimethoxybenzil	gelb	
h) Diacetyl	leicht gelb	flüchtig, sehr unangenehmer Geruch
i) 3,4-Hexandion	leicht gelb	sehr unangenehmer Geruch
35 j) 1,2-Cyclohexandion	-	keine Polymerisation



- 10 -

k) Furil	stark gelb	-
l) 2-Naphtil	stark gelb	-
m) p-Nitrobenzil	-	keine Polymerisation
n) 4,4-Dimethylbenzil	gelb	-

5

Es ist ersichtlich, daß von der Vielzahl der in der DE-OS 22 51 048 genannten 1,2-Diketone nur das Campherchinon zur Formulierung einer photohärtbaren Masse brauchbar ist, die farblose Zahnersatzteile liefern kann. Die
10 allen gemeinsame mehr oder weniger starke gelbe Eigenfärbung der 1,2-Diketone läßt sich nämlich nur im Falle des Campherchinons durch intensive Belichtung der auspolymerisierten Masse völlig ausbleichen. Bei den anderen 1,2-Di-
15 ketonen tritt dieser "Ausbleicheffekt" nicht ein; sie haben Verfärbungen gezeigt, die von leicht gelblich nach stark rot gehen; einige Vertreter der 1,2-Diketone sind durch ihre hohe Flüchtigkeit und ihren sehr unangenehmen Eigen-
geruch zusätzlich als ungeeignet zu bezeichnen.

20

Die Verwendung des Photoinitiatorsystems aus den bestimmten Bicycloheptandion-Verbindungen und vorzugsweise einem Amin ermöglicht es, den Zahntechnikern dunkellagerbeständige Ein-Komponenten-Systeme zur Verfügung zu stellen, die außer
25 der Farbstabilität noch weitere Vorteile haben. Beim üblichen Heißpolymerisationsverfahren entstehen beim Aufbringen der Kunststoffmasse auf eine Metallunterlage (z.B. aus Gold oder Platinlegierung) durch das Erhitzen während der Polymerisation und das anschließende Abkühlen wegen
30 der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Kunststoff Spannungen und Spalte an der Verbindungsstelle, die die Festigkeit der Zahnersatzteile vermindern. Da die Photopolymerisation mit vergleichsweise geringer Temperaturerhöhung verläuft, treten diese Er-
35 scheinungen kaum auf.



- 11 -

Außerdem werden Fehldosierungen, inhomogene Mischungen, sowie Lufteinschlüsse und ähnliche Mischfehler vermieden. Auch müssen keine Restmengen verworfen werden, so daß das erfindungsgemäße Material in seiner Verwendung sehr ökonomisch 5 ist.

B e i s p i e l 1

1o Eine Lösung wird bereitet aus

20 g Hexandiol diacrylat
20 g Bis-hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan-diacrylat
und
15 60 mg 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]-heptandion-2,3 (Campher-
chinon).

2o Eine Pulvermischung wird hergestellt aus

14 g zahnähnlich eingefärbter, silanisierter, pyrogener
Kieselsäure
und
25 4 g Calciumfluorid.

Die Flüssigkeit wird in einem Laborkneteter vorgelegt und das
3o Pulvergemisch langsam zugegeben. Nach einer Knetzeit von
ca. 1 h wird die erhaltene Masse auf einem Walzenstuhl
weiter homogenisiert und anschließend unter Vakuum erneut
geknetet bis ein blasenfreies, verstreichbares Produkt er-
halten wird, das eine gewisse Thixotropie aufweist.



- 12 -

Wenn die Masse hell eingefärbt ist, wie man sie für den Schneidebereich von Zahnersatzteilen benötigt (entsprechend der Farbe S11 des "Biodent"-Farbringes der Firma De Trey), härtet sie nach 20 sekundenlanger Bestrahlung mit dem Licht einer handelsüblichen, sichtbares Licht emittierenden Lampe für den dentalen Gebrauch (Elipar-Gerät, Firma ESPE) in einer Schichtstärke von 8 mm aus.

Die Druckfestigkeit des Polymerisats wird an Prüfkörpern von 2 x 2 x 4 mm gemessen, die in geeigneten Formen durch Primärbelichtung (20 sec.) mit dem oben genannten dentalen Belichtungsgerät hergestellt werden. Die zunächst deutlich gelb gefärbten Körper werden 60 min. dem Licht einer Lichtquelle ausgesetzt, die mit hoher Intensität den Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm abstrahlt. Die nun erhaltenen, den reinen Farbton der gewählten Einfärbung aufweisenden Formkörper haben nach 24-stündiger Lagerung unter Wasser bei 36°C eine Druckfestigkeit von 410 MPa.

20

B e i s p i e l 2

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Kronen- und Brückenmaterial hergestellt, das als Photoinitiator statt Campherchinon Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan-dion-8,9 enthält, hergestellt in bekannter Weise durch Oxidation des Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan-8-ons mit Selendioxid, und in heller Zahnschneide-Farbe (entsprechend der Farbe S11 des "Biodent"-Farbringes der Fa. De Trey) eingefärbt ist. Das resultierende Material härtet bei Belichtung wie in Beispiel 1 beschrieben in einer Schichtdicke von 7 mm aus (Elipar-Lampe, Fa. ESPE). In einer geeigneten Kunststoffform wird ein zylindrischer Prüfkörper von 15 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke durch eine Primärbelichtung von 40 sec. hergestellt.

- 13 -

Nach einer Sekundärbelichtungszeit von 1 Stunde unter dem Licht einer Lampe, die eine hohe Intensität im Bereich zwischen 400 und 500 nm emittiert, weist der zunächst gelb gefärbte Prüfkörper die reine Farbe der gewählten Einfärbung auf.

B e i s p i e l 3

10 Entsprechend Beispiel 1 wird ein Kronen- und Brückenmaterial hergestellt, das als Photoinitiator statt Campherchinon Bicyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3 (Norcampherchinon) enthält und in heller Zahnschneide-Farbe (entsprechend der Farbe S11 des "Biodent"-Farbringes der Firma De Trey)

15 eingefärbt ist.

Ein wie in Beispiel 2 hergestellter Prüfkörper ist zunächst gelb gefärbt und weist nach der entsprechenden Sekundärbelichtung (1 Stunde) den reinen Farbton der gewählten Einfärbung auf.

20

B e i s p i e l 4

25 In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wird ein Kronen- und Brückenmaterial hergestellt, bei dessen Zubereitung der Lösung 360 mg Triethanolamin-tris-phenylurethan als Aktivator zugesetzt werden. Die Masse wird in einem dunklen Braun eingefärbt, das zur Herstellung der Zahnhülse bei Zahnersatzteilen benötigt wird (entsprechend der Farbe H32 des "Biodent"-Farbringes der Firma De Trey).

30

Nach 20-sekündiger Belichtung härtet das Material in einer Schichtstärke von 4 mm aus. Seine Druckfestigkeit beträgt 430 MPa (gemessen wie in Beispiel 1).



B e i s p i e l 5Herstellung einer Jacket-Krone

- 5 Entsprechend Beispiel 4 werden Materialien in den gewünschten Einfärbungen für Zahnhals, Dentin und Zahnschneide hergestellt.

10 Auf ein isoliertes Zahnstumpfmodell werden mit einem Pinsel oder einem Spatel Schichten in der Farbe und Stärke aufgetragen, die zur Angleichung an das Aussehen des natürlichen Zahnes erforderlich sind.

15 Nach dem Auftragen jeder Schicht wird 10 sec. mit einer handelsüblichen Dentallampe hoher Leistung im Wellenlängenbereich 400 - 500 nm (Elipar-Gerät, Firma ESPE) belichtet und die Masse so zur Polymerisation gebracht. Durch 1-stündige Sekundärbelichtung in einem Vakuum von 5 mbar unter Luftkühlung mittels einer Lampe, die hohe Leistung
20 im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm aufweist, wird der gelbe Farbton des Campherchinons ausgebleicht. Um Schattenstellen zu vermeiden, muß die Position der Krone gegebenenfalls so verändert werden, daß die gesamte Oberfläche der Krone dem Bestrahlungslicht genügend ausgesetzt ist. Man erhält auf diese Weise eine abrasionsfeste
25 Krone, die dem natürlichen Zahn gleicht und von hoher Farbbeständigkeit ist.

30 B e i s p i e l 6

Verblendung einer Edelmetallbrücke

Die nach Beispiel 4 gefertigten Materialien werden in den
35 gewünschten Farbgebungen bereitgestellt.



- 15 -

Auf das Brückengerüst, das mit den üblichen Retentionen versehen und mit Opaker beschichtet ist, werden schichtweise die erforderlichen Farben aufgetragen. Jede Schicht wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, durch Belichtung
5 polymerisiert. Auch das hinter den Metallretentionen befindliche Material härtet dabei aus.

Anschließend wird wieder analog Beispiel 5 durch Nachbelichtung ausgebleicht, gegebenenfalls unter Positions-
10 änderung der Brücke, um alle Partien dem Licht aussetzen.

Die so erhaltenen Verblendungen zeichnen sich durch ihre Farb- und Abrasionsbeständigkeit aus. Außerdem ist ihr
15 Erscheinungsbild kosmetisch völlig einwandfrei.



P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen durch Photopolymerisieren einer verformbaren Masse, die äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomerverbindungen und als Photoinitiator 1,2-Diketone sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Farbstoffe und Inhibitoren enthält, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Masse, die als 1,2-Diketon eine Bicyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3-Verbindung enthält, durch Bestrahlung polymerisiert und im erhaltenen Zahnersatzteil dann durch weitere Bestrahlung den Photoinitiator ausbleicht.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Masse 0,01 - 1 Gew.%, vorzugsweise 0,05 - 0,5 Gew.% Bicyclo-[2.2.1]-heptan-dion-2,3-Verbindung enthält.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Masse ein Amin als Aktivator enthält.
- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Amin ein tertiäres Amin ist, das vorzugsweise 3 substituierte Kohlenwasserstoffreste am Stickstoff trägt.



5) Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß man auf eine Unterlage die ver-
formbare Masse schichtweise aufträgt, wobei jede
Schicht durch Bestrahlung polymerisiert und ausge-
härtet wird, bevor die nächste Schicht aufgetragen
wird, worauf man nach dem Aushärten der letzten
Schicht im erhaltenen Zahnersatzteil den Photoinitia-
tor durch weitere Bestrahlung ausbleicht.

10

6) Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß man als Bicyclo-[2.2.1]-heptan-
dion-2,3-Verbindung das Campherchinon verwendet.

15

7) Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß man das Ausbleichen mit Strah-
lung im Wellenlängenbereich zwischen 400 - 500 nm
durchführt.

20

8) Verfahren nach Anspruch 1 - 7, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß man als Füllstoff pyrogene
Kieselsäure verwendet.

25

9) Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß man als Füllstoff und/oder
Weißpigment Calciumfluorid verwendet.



Internationales Aktenzeichen PCT/DE 81/00014

Formblatt PCT / ISA / 210 (Blatt 2) (Oktober 1977)

FORTSETZUNG DER ANGABEN VOM ZWEITEN BLATT

A	Zeilen 9-20; Patentansprüche 1-12, Catherine Teh-Lin Chang übereinstimmend mit DE, A, 2302820 -- EP, 0002831, veröffentlicht am 11. Juli 1979, siehe Patentanspruch 1; Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 24, Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate -- DE, B, 1516456, veröffentlicht am 30. April 1970, siehe Patentansprüche 1-5, Williams Gold Refining Co. in der Anmeldung angeführt -----	5,8,9 5
---	--	-----------------------

V. ☐ BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN HABEN ¹⁰

Dieser internationale Recherchenbericht geht gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a aus folgenden Gründen auf einige Ansprüche nicht ein:

1. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gebiete beziehen, in bezug auf die diese Behörde nicht zur Durchführung einer Recherche verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann ¹³⁾, insbesondere

VI. ☐ BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG ¹¹⁾

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, also auf die folgenden Ansprüche:
3. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die zuerst in den Ansprüchen erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 81/00014

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ³ : A 61 K 6/08																				
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%;">Classification System</th> <th style="width: 80%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Int.Cl.³</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A61 K 6/08</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ³	A61 K 6/08														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl. ³	A61 K 6/08																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2419887, published on 21 November 1974, see page 15, line 14 to page 16, line 2; page 19, line 3— page 27, line 9; example 4—12, claims 1—23, Imperial Chemical Industries</td> <td style="text-align: center;">1—9</td> </tr> <tr> <td></td> <td>FR, A, 2156760, published on 1 June 1973, see page 1, line 1— page 3, line 8; page 4, lines 26—32; page 5, lines 29—33; page 6, line 29— page 7, line 29, claims 1—19, Imperial Chemical Ind. corresponding to DE, A 2251048 DE, 2419887 cited in the application</td> <td style="text-align: center;">1—9</td> </tr> <tr> <td></td> <td>US, A, 3756827, published on 4 September 1973, see column 1 line 50, —column 2, line 23; column 2, line 52, column 3, line 16; column 3, lines 31—51; column 3 lines 61—74; column 4, line 48 column 5, line 13; column 6, lines 9—20; claims 9—20; claims 1—12, Catherine Teh— Lin Chang corresponding to DE, A 2302820</td> <td style="text-align: center;">1—9</td> </tr> <tr> <td></td> <td>EP 0002831 published on 11 July 1979, see claim 1; page 2, line 21— page 3, line 24, Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate</td> <td style="text-align: center;">5,8,9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>DE, B, 1516456, published on 30 April 1970, see claims 1—5, Williams Gold Refining Co. cited in the application</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸		DE, A, 2419887, published on 21 November 1974, see page 15, line 14 to page 16, line 2; page 19, line 3— page 27, line 9; example 4—12, claims 1—23, Imperial Chemical Industries	1—9		FR, A, 2156760, published on 1 June 1973, see page 1, line 1— page 3, line 8; page 4, lines 26—32; page 5, lines 29—33; page 6, line 29— page 7, line 29, claims 1—19, Imperial Chemical Ind. corresponding to DE, A 2251048 DE, 2419887 cited in the application	1—9		US, A, 3756827, published on 4 September 1973, see column 1 line 50, —column 2, line 23; column 2, line 52, column 3, line 16; column 3, lines 31—51; column 3 lines 61—74; column 4, line 48 column 5, line 13; column 6, lines 9—20; claims 9—20; claims 1—12, Catherine Teh— Lin Chang corresponding to DE, A 2302820	1—9		EP 0002831 published on 11 July 1979, see claim 1; page 2, line 21— page 3, line 24, Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate	5,8,9	A	DE, B, 1516456, published on 30 April 1970, see claims 1—5, Williams Gold Refining Co. cited in the application	5
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																		
	DE, A, 2419887, published on 21 November 1974, see page 15, line 14 to page 16, line 2; page 19, line 3— page 27, line 9; example 4—12, claims 1—23, Imperial Chemical Industries	1—9																		
	FR, A, 2156760, published on 1 June 1973, see page 1, line 1— page 3, line 8; page 4, lines 26—32; page 5, lines 29—33; page 6, line 29— page 7, line 29, claims 1—19, Imperial Chemical Ind. corresponding to DE, A 2251048 DE, 2419887 cited in the application	1—9																		
	US, A, 3756827, published on 4 September 1973, see column 1 line 50, —column 2, line 23; column 2, line 52, column 3, line 16; column 3, lines 31—51; column 3 lines 61—74; column 4, line 48 column 5, line 13; column 6, lines 9—20; claims 9—20; claims 1—12, Catherine Teh— Lin Chang corresponding to DE, A 2302820	1—9																		
	EP 0002831 published on 11 July 1979, see claim 1; page 2, line 21— page 3, line 24, Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate	5,8,9																		
A	DE, B, 1516456, published on 30 April 1970, see claims 1—5, Williams Gold Refining Co. cited in the application	5																		
* Special categories of cited documents: ¹⁵ <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance																
"A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance																			
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² 6 April 1981 (06.04.81) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² 23 April 1981 (23.04.81) </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ European Patent Office </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² 6 April 1981 (06.04.81)	Date of Mailing of this International Search Report ² 23 April 1981 (23.04.81)	International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰														
Date of the Actual Completion of the International Search ² 6 April 1981 (06.04.81)	Date of Mailing of this International Search Report ² 23 April 1981 (23.04.81)																			
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰																			