



(10) **DE 10 2017 123 012 A1** 2019.04.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 123 012.2**

(22) Anmeldetag: **04.10.2017**

(43) Offenlegungstag: **04.04.2019**

(51) Int Cl.: **A61K 6/08 (2006.01)**

A61K 6/083 (2006.01)

A61K 6/09 (2006.01)

A61K 6/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

Kulzer GmbH, 63450 Hanau, DE

(74) Vertreter:

**Bendele, Tanja, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 45133
Essen, DE**

(72) Erfinder:

**Utterodt, Andreas, Dr., 61267 Neu-Anspach,
DE; Reischl, Kurt, 35799 Merenberg, DE;
Schönhof, Nelli, 35619 Braunfels, DE; Eck,**

**Michael, 61389 Schmitten, DE; Kocoglu, Raif,
61279 Grävenwiesbach, DE; Schneider, Jutta,
65594 Runkel, DE; Kempka, Caroline, 61200
Wölfersheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	690 28 488	T2
DE	699 22 413	T2
EP	2 436 365	A2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Dentales Kompositmaterial mit abgestimmten Verhältnis von Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul sowie Fräsrohlinge dieses Kompositmaterials**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein polymerisierbares, dentales Kompositmaterial umfassend

- (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Gerüstsilikat sowie optional mindestens ein Dentalglas und/oder mindestens ein amorphes Metalloxid,
- (ii) 10 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)-acrylaten,
- (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Monomers, das kein Urethan(meth)acrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt sowie ein polymerisiertes Kompositmaterial mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa und einem Elastizitätsmodul von 16 bis 20 GPa zur Herstellung von indirektem Zahnersatz.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein polymerisierbares, dentales Kompositmaterial umfassend (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Gerüstsilikat, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 μm bis 3,0 μm sowie optional mindestens ein Dentalglas und/oder mindestens ein amorphes Metalloxid, (ii) 10 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Monomers, das kein Urethan(meth)acrylat ist, und (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, ein Initiatorsystem sowie optional Stabilisatoren und optional Pigmente, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt sowie ein polymerisiertes Kompositmaterial mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa und einem Elastizitätsmodul von 16 bis 20 GPa (trocken gelagert).

[0002] Es sind viele Dentalkomposite bekannt, die universell einsetzbar sind für eine direkte adhäsive Restauration als auch für die extraorale Herstellung von indirektem Zahnersatz. Aus der Materialklasse der Dentalkomposite eignen sich dafür grundsätzlich nur die anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit größeren Anteilen anorganischer Füllkörper wie z.B. Dentalglas und/oder mineralischen nano-Agglomeraten. Die in den 80er Jahren eingeführten Microfüllerkomposite mit Prä-Polymerfüllern eignen sich aufgrund der limitierten Verschleissfestigkeit (Abrasionsfestigkeit) nicht für den Einsatz im Seitenzahnbereich (Klassen I und II).

[0003] Vorteilhaft ist ein hoher Füllstoffgehalt, um sehr gute mechanische Eigenschaften des ausgehärteten Komposits zu erreichen und gleichzeitig den auftretenden Polymerisationsschrumpf bei der Aushärtung zu reduzieren. Diese Eigenschaften sind auch maßgeblich für den Langzeiterfolg des Zahnersatzmaterials.

[0004] Die hervorragenden Materialeigenschaften von Dentalkompositen mit polyalicyclischen Strukturelementen für die direkte adhäsive Restauration, insbesondere die niedrige Schrumpfkraft bei hoher Biegefestigkeit, sind bekannt.

[0005] Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines dentalen Kompositmaterials, das sich zur Herstellung von größeren Materialblöcken, insbesondere von geometrischen Formkörpern, wie Fräsblöcken, eignet. Des Weiteren bestand die Aufgabe ein dentales Kompositmaterial bereitzustellen, das eine homogene, monochrome Färbung vor und nach der Polymerisation aufweist. Dabei soll die homogene, monochrome Färbung auch bei größeren Materialblöcken realisierbar sein. Ferner sollen polychrome, d.h. mehrfarbige Materialblöcke mit definierter Farbgebung herstellbar sein. Darüber hinaus sollte ein dentales Kompositmaterial bereitgestellt werden, dass im nicht polymerisierten Zustand leicht fließfähig ist und dennoch im polymerisierten Zustand hervorragende mechanische Eigenschaften aufweist und bei der Polymerisation einen geringen Schrumpf selbst bei Herstellung größerer Materialblöcke aufweist. Des Weiteren soll das Kompositmaterial beim Aushärten, selbst bei großvolumigen Materialblöcken, weder Risse oder Poren entwickeln.

[0006] Ausgehend von Kompositen aus dem Stand der Technik basierend auf Urethan-Derivaten mussten das Füllstoffsystem, die Monomermischung sowie das Pigmentsystem modifiziert werden. Die weite Partikelgrößenverteilung, vorteilhaft für eine hohe Füllkörperpackungsdichte und hervorragende mechanische Eigenschaften konnte nicht beibehalten werden. Erfindungsgemäß wurde ein Füllstoffsystem entwickelt, das einerseits eine hohe Biegefestigkeit und zugleich ein hohes aber im Bereich des Elastizitätsmoduls der Zahnhartsubstanz liegendes Elastizitätsmodul aufweist.

[0007] Des Weiteren konnte mit einer engen Partikelgrößenverteilung das Verhältnis von Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul weiter verbessert werden. Der Mittelwert der Partikelgrößenverteilung wurde auf einen Bereich von 0,7 bis 3,0 μm , insbesondere von 1,5 bis 2,5 μm (Mikrometer) eingestellt, insbesondere auf d_{50} von 2,0 μm mit plus/minus 0,25 μm . Die geringere Packungsdichte und reduzierte Füllstoffoberfläche ermöglicht eine bessere Fließfähigkeit (geringere Strukturviskosität).

[0008] Voluminöse Formteile zur Herstellung größerer Materialblöcke können wegen der begrenzten Eindringtiefe des Lichtes in das Kompositmaterial nicht photopolymerisiert werden. Aus diesem Grund ist auch ein Initiatorsystem anzugeben und zu entwickeln. Bei der Wahl des Initiatorsystems ist darauf zu achten, dass einerseits durch die Reaktionskinetik bspw. eines Peroxids keine Spannungen in den großen Materialblöcken aufgebaut werden, um eine Rissbildung im Innern der Blöcke zu vermeiden, da die Wärmeleitfähigkeit der Materialien gering ist.

[0009] Die Formgebung zur Herstellung der Materialblöcke erfolgt durch Einbringen des polymerisierbaren, dentalen Kompositmaterials in eine Gießform, nachfolgend nur Form genannt, unter Druck. Der beaufschlagte

Druck liegt vorzugsweise bei 500 bis 300 MPa, bzw. $[N/mm^2]$. Die Polymerisation wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, die vorzugsweise im Bereich von etwa 90 bis 150 °C liegt. Es wird in einer geschlossenen Gießform polymerisiert, um die Bildung von Luftblasen zu minimieren, vorzugsweise zu vermeiden. Bevorzugt wird unter einem Druck von 120 bis 320 MPa, vorzugsweise bis kleiner gleich 300 MPa, bei einer Temperatur von 100 bis 180 °C, vorzugsweise um 140 °C, über mindestens 10 Minuten bis 10 Stunden polymerisiert. Die Materialblöcke weisen vorzugsweise in allen Raumrichtungen mindestens eine Dimension von 1 cm auf und liegen als geometrische Formkörper vor.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass sich für die Herstellung von indirektem Zahnersatz Komposite basierend auf einem Urethanmonomer mit alicyclischem Strukturelement, wie Tetrahydrodicyclopentadien, außerordentlich gut eignen, da durch die thermisch initiierte Polymerisation überraschend hohe Biegefestigkeiten erreicht werden können. Das hohe Niveau der Polymerfestigkeit gegenüber der bereits beschriebenen Photopolymerisation im Fall der lighthärtenden Dentalkomposite war überraschend und mit diesen deutlich erhöhten Werten nicht zu erwarten. Gleichzeitig ist die schrumpfspannungsarme Vernetzung der relativ großen Kompositmenge in einem Prozessschritt von Vorteil, um Spannungsrisse im Block/Blank zu vermeiden. Hohe Vernetzungsdichten, die für die Materialfestigkeit erstrebenswert sind, können oft zur Unbrauchbarkeit der polymerisierten Formteile aufgrund der hohen Schrumpfspannungen führen.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein polymerisierbares, dentales Kompositmaterial, insbesondere ein thermisch polymerisierbares Kompositmaterial, umfassend

- (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Gerüstsilikat, besonders bevorzugt mindestens einen Feldspat oder Gemische davon, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 3,0 μm , vorzugsweise mit d_{50} von 1,5 bis 2,5 μm sowie optional mindestens ein Dentalglas und/oder mindestens ein amorphes Metalloxid,
- (ii) 10 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan-(meth)acrylaten, vorzugsweise eine Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, insbesondere von di- bis deca-funktionellen Urethan(meth)acrylaten,
- (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens ein di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelles Monomer, das kein Urethan (meth)acrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens ein Pigment, wobei insbesondere das mindestens eine Pigment sowohl Fluoreszenz- und Farbpigmente umfasst, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt.

[0012] In einer Ausführungsvariante ist es bevorzugt, wenn das thermisch polymerisierbare Kompositmaterial zusätzlich photochemisch polymerisierbar ist. Unter einem thermisch polymerisierbaren Kompositmaterial wird vorliegend ein Kompositmaterial verstanden, dass bei größer gleich 60 bis 150 °C polymerisiert werden kann, vorzugsweise bei größer gleich 70 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 90 bis 150 °C. Dabei ist es erfindungsgemäß weiter bevorzugt, wenn der Volumenschwund kleiner gleich 1,5 % beträgt.

[0013] Durch Polymerisation des erfindungsgemäßen Kompositmaterials ist ein polymerisiertes Kompositmaterial mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa, insbesondere größer gleich 250 MPa, und einem Elastizitätsmodul von 16 bis 23 GPa, insbesondere 18 GPa bis 21 GPa (trocken gelagert) sowie vorzugsweise mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa und einem Elastizitätsmodul von größer gleich 15 GPa nach einer Lagerung in deionisiertem Wasser für 7 Tage bei 37 °C gefolgt von einem Thermocycling erhältlich. Das polymerisierte Kompositmaterial liegt vorzugsweise als Materialblock, insbesondere in Form eines Fräsrohlings mit einer Dimension von mindestens 1 cm in allen Raumrichtungen vor.

[0014] Aus dem erfindungsgemäß thermisch polymerisierbaren Kompositmaterial ist ein polymerisiertes Kompositmaterial erhältlich mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa bis optional 330 MPa, insbesondere 280 bis 330 MPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 21 GPa, insbesondere 18 bis 21 GPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) gemäß EN ISO 6872:2008.

[0015] Ferner ist ein polymerisiertes Kompositmaterial erhältlich mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 260 MPa bis 330 MPa, insbesondere 270 bis 330 MPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 22 GPa, insbesondere 18 bis 22 GPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) gemäß EN ISO 6872:2008. Besonders bevorzugt ist aus dem erfindungsgemäß thermisch polymerisierbaren Kompositmaterial ein polymerisiertes Kompositmaterial erhältlich mit einer Biegefestigkeit

von größer gleich 240 MPa bis 300 MPa (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden)) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 15 bis 22 GPa, insbesondere 16 bis 20 GPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden)) gemäß EN ISO 6872:2008.

[0016] Als Gerüstsilikate kommen vorzugsweise in Betracht: Feldspat sowie Mischungen von Feldspaten, insbesondere Alkalifeldspat und/oder Kalknatronfeldspat, wobei eine Mischung von Feldspaten mit einer Partikelgröße von 2,0 +/- 0,15 µm besonders bevorzugt ist. Die Mischung von Feldspaten in der Füllstoffkomponente weist vorzugsweise einen Brechungsindex von etwa 1,53 auf. Des Weiteren ist es bevorzugt, wenn der Feldspat silanisiert ist, vorzugsweise mit Methylacrylsilan.

[0017] Gleichfalls bevorzugt kann das Gerüstsilikat, insbesondere ein Feldspat, eine mittlere Partikelgröße d₅₀ von 0,7 bis 3,0 µm aufweisen, insbesondere i) mit d₅₀ von 1,3 bis 2,5 µm, insbesondere d₅₀ von 2,0 µm optional mit plus/minus 0,25 µm, ii) mit d₅₀ von 1,5 µm optional mit plus/minus 0,25 µm, und/oder iii) d₅₀ von 0,85 µm optional mit plus/minus 0,15 µm.

[0018] Als optional zusätzlich eingesetzte Dentalgläser kommen vorzugsweise in Betracht: Aluminosilikatgläser oder Fluoroaluminosilikatgläser, Bariumaluminiumsilikat, Strontiumsilikat, Strontiumborosilikat, Lithiumsilikat und/oder Lithiumaluminiumsilikat sowie Mischungen von mindestens zwei der vorgenannten Dentalgläser. Als amorphes Metalloxid oder als Mischung von amorphen Metalloxiden können amorphe sphärische Füller auf Oxid- oder Mischoxidentbasis, wie amorphes SiO₂, ZrO₂ oder auch Mischoxide von SiO₂ und ZrO₂, eingesetzt werden.

[0019] Nach einer alternativen bevorzugten Ausführungsform umfasst das dentale Kompositmaterial optional zusätzlich mindestens ein Dentalglas, insbesondere ein röntgenopakes Dentalglas, einer mittleren Partikelgröße d₅₀ von 0,7 bis 6,5 µm, insbesondere i) von 0,7 bis 1,0 µm, ii) von 1,2 bis 1,7 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Partikelgröße von 1,35 bis 1,65 µm, insbesondere mit d₅₀ von 1,5 µm optional plus/minus 0,15 µm, vorzugsweise plus/minus 0,10 µm, und/oder mit d₅₀ von 5 µm optional plus/minus 0,5 µm, und vorzugsweise mit d₉₉ kleiner gleich 10 µm. Besonders bevorzugt ist eine mittlere Partikelgröße d₅₀ von etwa 1,5 µm optional plus/minus 0,10 µm, insbesondere plus/minus 0,05 µm, bevorzugt plus/minus 0,03 µm, und vorzugsweise mit d₉₉ kleiner gleich 10 µm. Ein besonders bevorzugtes Dentalglas umfasst Bariumaluminiumborosilikatglas. Des Weiteren ist ein Bariumaluminiumsilikatglas mit einem Brechungsindex von n = 1,52 bis 1,55, vorzugsweise 1,53, besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Partikelgrößenverteilung kann im Bereich liegen von d₁₀ mit größer gleich 0,2 µm bis d₉₉ kleiner gleich 5 µm, vorzugsweise mit d₁₀ größer gleich 0,4 µm bis d₉₉ kleiner 2,5 µm und einem mittleren Durchmesser d₅₀ von 1,2 bis 1,7 µm.

[0020] Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das dentale Kompositmaterial (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente, wobei mindestens ein Feldspat oder Mischungen davon, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d₅₀ von 1,5 bis 2,5 µm von größer gleich 66 bis 80 Gew.-% in Bezug auf das Kompositmaterial vorliegt, insbesondere von größer gleich 66 bis 75 Gew.-%.

[0021] Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein dentales Kompositmaterial umfassend (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente umfassend mindestens einen Feldspat oder Mischungen davon sowie optional zusätzlich mindestens ein Dentalglas umfassend Bariumaluminiumborosilikatglas, Bariumaluminiumborfluorsilikatglas, insbesondere silanisiert, vorzugsweise funktionalisiert mit Methacryloxypropyl-Gruppen sowie optional mindestens ein nicht-agglomeriertes amorphes Metalloxid einer Primärpartikelgröße von 2 bis 45 nm, wobei das amorphe Metalloxid gefälltes Siliciumdioxid, gefälltes Siliciumdioxid, Zirkonoxid, Mischoxide oder Mischungen dieser umfasst, insbesondere sind die Metalloxide silanisiert.

[0022] Zur Einstellung einer hohen Biegefestigkeit umfasst das dentale Kompositmaterial vorzugsweise als anorganische Füllstoffkomponente (i.1) 66 bis 84 Gew.-% mindestens einen Feldspat oder Mischungen davon, insbesondere 65 bis 80 Gew.-% und optional (i.2) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% amorphes Metalloxid, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%, in der Gesamtzusammensetzung. Das Verhältnis von Feldspat zu amorphem Metalloxid kann vorzugsweise von 20:1 bis 5:1, vorzugsweise von 15:1 bis 10:1 betragen.

[0023] Die anorganische Füllstoffkomponente umfasst vorzugsweise von 85 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-% mindestens einen Feldspat oder Mischungen davon. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst das dentale Kompositmaterial (i) 60 bis 85 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend (i.1) 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 66 bis 78 Gew.-%, bevorzugt 66

bis 70 Gew.-% oder 75 bis 78 Gew.-% mindestens einen Feldspat oder Mischungen davon, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 1,5 bis 2,5 μm sowie optional (i.2) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens ein amorphes, silanisiertes Metalloxid und/oder pyrogene Kieselsäure einer Primärpartikelgröße von 2 bis 45 nm, in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung,

(ii) 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, insbesondere von di- bis deca-funktionellen Urethan(meth)acrylaten, vorzugsweise von 10 bis 22,5 Gew.-% eines difunktionelles Urethan(meth)acrylats mit bivalenter alicyclischer Gruppe und zu 5 bis 17,4 Gew.-% difunktionellen Urethan(meth)acrylats mit bivalenter Alkylen-Gruppe und optional 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens ein hexafunktionelles Urethan(meth)acrylat bzw. dendritisches Urethanmethacrylat einer Mischung von Urethan(meth)acrylaten, und

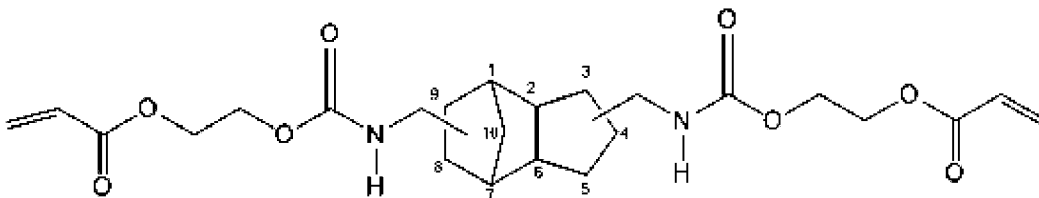
(iii) 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 2,0 Gew.-% mindestens ein di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelles Monomer, das kein Urethan(meth)acrylat ist, insbesondere mindestens einen di-, tri-, tetra oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylat-triethyleneglycol,

(iv) 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines thermischen Initiators, eines thermischen Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, insbesondere eine Pigmentmischung umfassend ein Pigment ausgewählt aus Fluoreszenz- und Farbpigmenten, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt.

[0024] Die di- bis deca-funktionellen Urethan(meth)acrylate werden als Monomere eingesetzt und umfassen keine Peroxy-Gruppen.

[0025] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst das dentale Kompositmaterial (ii) 15 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)-acrylaten, vorzugsweise von drei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, umfassend mindestens ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe und ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe sowie optional mindestens ein mindestens tetrafunktionelles dendritisches Urethan(meth)acrylat, vorzugsweise mindestens ein hexafunktionelles dendritisches Urethan(meth)acrylat.

[0026] Besonders bevorzugte difunktionelle Urethan(meth)acrylate mit bivalenter alicyclischer Gruppe umfassend Bis-(4',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-2'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(4',7'-dioxo- 3',8'-dioxo-2'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien und/oder Mischungen dieser sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen.



[0027] Das difunktionelle Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten mit einer bivalenten Alkylen-Gruppe funktionalisierten Urethandimethacrylaten, Urethandimethacrylat funktionalisierten Polyethern mit Alkylen-Gruppe(n), wie Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino) substituierte Polyalkylenether, vorzugsweise 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan, UDMA bzw. HEMA-TDMI. Bevorzugt ist ein Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, wobei Alkylen lineare oder verzweigte C3 bis C20 umfasst, vorzugsweise C3 bis C6, wie besonders bevorzugt ein mit Methyl-Gruppen substituiertes Alkylen, wie HEMA-TMDI. Das bivalente Alkylen umfasst vorzugsweise 2,2,4-Trimethylhexamethylen und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen.

[0028] Das mindestens tetra-funktionelle dendritische Urethanmethacrylat umfasst tetra- bis decafunktionelle dendritische Urethanmethacrylate.

[0029] Gleichfalls bevorzugt ist es, wenn (ii) 20 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung umfasst, wie mindestens ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe und mindestens ein hexafunktionelles

dendritisches Urethan(meth)acrylat und optional mindestens einem difunktionellen Urethan-(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe.

[0030] Vorzugsweise umfasst das Kompositmaterial zu 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 19 Gew.-% Bis-(4',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-2'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(4',7'-dioxo-3',8'-dioxo-2'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien und/oder Mischungen dieser sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 6 Gew.-% UDMA (1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan), insbesondere HEMA-TDMI und 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% mindestens eines tetra- bis deca-funktionellen dendritischen Urethanmethacrylats bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0031] Vorzugsweise umfasst das Kompositmaterial zu 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, eine Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, ausgewählt aus 10 bis 20 Gew.-% umfassend Bis-(4',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-2'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(4',7'-dioxo-3',8'-dioxo-2'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)-tetrahydrodicyclopentadien und/oder Mischungen dieser sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, 3 bis 19,9 Gew.-%, insbesondere 3 bis 13 Gew.-%, eines difunktionellen Urethan(meth)acrylats mit bivalenter Alkylen-Gruppe, insbesondere UDMA bzw. HEMA-TDMI und 0,1 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% mindestens eines tetra- bis deca-funktionellen dendritischen Urethanmethacrylats bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0032] Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das dentale Kompositmaterial als Komponente (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat ist und ausgewählt ist aus Di-Methacylestern von Polyethern, tri-, tetra oder multifunktionellen-Methacylestern von Polyethern.

[0033] Bevorzugt beträgt der Gehalt an Komponenten (iii) 0,15 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 2 Gew.-%, eines Di-Methacylesters eines Polyethers, wie vorzugsweise einem Dimethacrylat-Polyethylenglycol, Dimethacrylat-Polypropylenglycol. Besonders bevorzugt sind Dimethacrylat-triethylenglycol (TEGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA) und Dimethacrylat-tetraethylenglycol (TEDMA).

[0034] Dem dentalen Kompositmaterial wurde Wasser als Stabilisator zugesetzt, um die Konsistenz und das Fließverhalten für die prozesstechnische Verarbeitbarkeit zu verbessern. Dem Kompositmaterial wurden Stabilisatoren zugesetzt, um eine vorzeitige Polymerisation zu unterbinden und dem Material eine gewisse Lagerfähigkeit zu verleihen. Als bevorzugte Stabilisatoren umfasst das Kompositmaterial in der Komponente (iv) mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus Wasser, mindestens ein Benzophenon-Derivat, vorzugsweise Alkoxy substituiertes Benzophenon und/oder Phenol-Derivat, wie 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2,6-Bis(1,1-dimethyl)-4-methylphenol, oder eine Mischung der drei Stabilisatoren. Bevorzugt liegen die Stabilisatoren zu 0,01 bis 14 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung vor, besonders bevorzugt von 0,7 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%. Des Weiteren ist es bevorzugt, wenn das Kompositmaterial 0,01 bis 2 Gew.-% Wasser als Stabilisator, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% Wasser enthält.

[0035] Zur optimalen Einstellung der Farbe und natürlichen Ästhetik des polymerisierten Kompositmaterials werden dem Kompositmaterial mindestens ein Pigment umfassend mindestens ein Fluoreszenzpigment und optional mindestens ein organisches Farbpigment und/oder mindestens ein anorganisches Farbpigment, insbesondere nicht fluoreszierende Farbpigmente, zugesetzt. Das mindestens eine Fluoreszenzpigment ist vorzugsweise ein organisches Fluoreszenzpigment, insbesondere ein nicht polymerisierbares, organisches Fluoreszenzpigment ggf. umfassend Arylcarbonsäureester, Arylcarbonsäuren, Cumarin, Rhodamin, Naphtanlinimid oder ein Derivat der jeweiligen Substanz. Anorganische Fluoreszenzpigmente können umfassen $\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{Ba}0.98\text{Eu}0.02$) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Y}(1.995)\text{Ce}(0.005)\text{SiO}_5$.

[0036] Als Pigmente, insbesondere Farbpigmente kann das Komposit umfassen organische Pigmente sowie anorganische Pigmente, insbesondere umfassend Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat, N,N'-Bis(3,5-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarbimid), Kupfer-Phthalocyanin, Titanat-Pigment, insbesondere Chromantimontitanat (Rutilstruktur), Spinellschwarz, insbesondere Pigmente basierend auf Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), wobei Eisen (Fe) teilweise durch Chrom und Kupfer oder Nickel und Chrom oder Mangan substituiert ist, Zinkeisenchromspinell braun Spinell, ((Zn,Fe)(Fe,Cr) $_2\text{O}_4$) Cobaltzinkaluminatblauspinell und/oder Titanoxid. Die Pigmente umfassend Fluoreszenz- und Farbpigmente liegen vorzugsweise zu 0,01 bis 10 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung vor, besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%.

[0037] Die Auswahl der Pigmente muss spezifisch auf die dentale Kompositzusammensetzung abgestimmt werden, um sowohl im polymerisierbaren Komposit als auch im polymerisierten Komposit eine homogene Farbe einstellen zu können. Auch die Herstellung der großen Materialblöcke fordert eine Abstimmung bezüglich der Auswahl als auch der Konzentration der Pigmente, um unerwünschte Verfärbungen aufgrund der Dimensionierung der polymerisierten Materialblöcke zu vermeiden.

[0038] Als Initiatoren eignen sich Peroxide, Hydroxyperoxide oder Mischungen umfassend diese. Geeignete thermische Initiatoren können als Radikalstarter im Temperaturbereich von 70 bis 150 °C, bevorzugt von 90 bis 150 °C, eingesetzt werden. Bevorzugte thermische Initiatoren umfassen mindestens einen Initiator ausgewählt aus: tert-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Dicumylhydroperoxid, Azobis-isobutyronitril, Benzylbarbitursäure-Derivat.

[0039] Ebenso Gegenstand der Erfindung ist ein polymerisiertes, dentales Kompositmaterial erhältlich durch Polymerisation des erfindungsgemäßen Kompositmaterials, insbesondere durch Polymerisation des Kompositmaterials bei einem Druck von 500 bis 300 MPa ($= [N/mm^2]$) insbesondere bei 50 bis 300 MPa, vorzugsweise bei 100 bis 300 MPa, besonders bevorzugt bei 120 bis 200 MPa, vorzugsweise bei 120 bis 170 MPa, und erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 150 °C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise in einer Gießform, die vorzugsweise eine geometrische Form aufweist. Die Polymerisation unter erhöhtem Druck minimiert bzw. vermeidet die Ausbildung von Luftblasen im polymerisierten Kompositmaterial.

[0040] Der Schrumpf des polymerisierbaren Kompositmaterials beträgt vorzugsweise kleiner 2,0%, insbesondere kleiner 1,5%, besonders bevorzugt kleiner gleich 1,4 %. (Bonded-DiscMethode-Dental Materials, Watts et al, (2004) 20, 88-95; 23 °C, Translux Energy, 60 s Belichtung). Das polymerisierte Kompositmaterial weist vorzugsweise keine Lunker oder Risse einer Größe von größer gleich 200 nm auf, insbesondere weist ein Materialblock keine Lunker oder Risse auf. Das polymerisierte Kompositmaterial weist eine Dichte von größer gleich 2,0 g/cm³ auf, insbesondere eine Dichte von größer gleich 2,1 g/cm³.

[0041] Überraschender Weise weist das polymerisierte, dentale Kompositmaterial, das insbesondere durch einer thermische Polymerisation des Kompositmaterials erhältlich ist, eine synergistische Kombination einer hohen Biegefestigkeit und eines Elastizitätsmodul im Bereich der Zahnhartsubstanz auf. Gemessen werden kann das Biegemodul und der Elastizitätsmodul, indem thermisch polymerisierte Prüfkörper 7 Tage unter trockenen Bedingungen bei Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) aufbewahrt werden oder Prüfkörper in 37°C deionisiertem Wasser für 7 Tage gelagert werden, gefolgt von 5000 thermischen Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit 30 s) mittels eines thermozyklischen Geräts (HA-K178, Tokyo Giken Inc., Tokyo, Japan) aufbewahrt werden und anschließend die Messung der Biegefestigkeit und des E-Moduls erfolgt. Die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul wurden analog Dent. Materials J 2014; 33(4/5), 705 bis 710 präpariert und gemessen (trocken sowie nach einer 7 tägigen Lagerung in Wasser mit Thermocycling), d.h. gemäß EN ISO 6872:2008 bzw. mit zusätzlicher Wasserlagerung.

[0042] Die Norm ISO 6872 wurde zur Prüfung keramischer Werkstoffe erstellt, die als CAD/CAM Blöcke verfügbar waren. Nachdem die Kompositmaterialien nun ebenso in gleicher Dimensionierung hergestellt und bearbeitet werden, sollte eine vergleichbare analoge Prüfung mit Wasserlagerung durchgeführt werden. Die Herstellung von Prüfkörpern nach der Komposit-Norm (ISO4049) kann aufgrund der Dimension der Prüfkörper nicht aus einem Block erfolgen.

[0043] Während die Biegefestigkeit eines dentalen Komposits zu großen Werten hin nicht limitiert ist, (> 100 MPa), ist eine ausgewogene/optimale Elastizität für die Anwendung vorteilhaft. Das Elastizitäts-Modul sollte idealerweise dem des Dentin der Zahnhartsubstanz entsprechen, damit in der zweckbestimmten Anwendung ein Versagen möglichst vermieden wird. Zu spröde Materialien (mit hohem E-Modul) neigen zum Abplatzen (Chipping) oder Brüchen (Fracture). Zu elastischen Materialien (niedriges E-Modul) deformieren sich unter der Kaubelastung und die Zementierung löst sich (Debonding).

[0044] Aus der Literatur (Dwayne D. Arola et al. Biomaterials 27(2006) 2131-2140) sind die Materialeigenschaften (Biegefestigkeit und E-Modul) von humaner Zahnhartsubstanz in Abhängigkeit von der Orientierung (anisotrope Materialeigenschaften aufgrund der Kristallitorientierung) bekannt. Das E-Modul humaner Zahnhartsubstanz liegt dort je nach Orientierung zwischen 15 bis 19 GPa. Es wurde daher angestrebt eine Komposit mit einem E-Modul (Elastizitätsmodul) bereitzustellen, das im Bereich der humanen Zahnhartsubstanz liegt, also vorzugsweise im Bereich 15 bis 20 GPa, um zahnähnliche Eigenschaften zu imitieren.

[0045] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein polymerisiertes, dentales Kompositmaterial, insbesondere thermisch polymerisiertes Kompositmaterial, vorzugsweise für 10 Minuten bis 10 Stunden bei 80 bis 150 °C, insbesondere bei 90 bis 150 °C, polymerisiertes Kompositmaterial mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa bis optional 330 MPa, insbesondere 280 bis 330 MPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 21 GPa, insbesondere 18 bis 21 GPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) gemäß EN ISO 6872:2008. Wobei das polymerisierte Kompositmaterial optional zusätzlich eine Biegefestigkeit von größer gleich 260 MPa bis 330 MPa, insbesondere von 270 bis 330 MPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) und ein Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 22 GPa, insbesondere von 18 bis 22 GPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) gemäß EN ISO 6872:2008 aufweist. Besonders bevorzugt weist das polymerisierte, dentale Kompositmaterial eine Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa bis 300 MPa (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen, insbesondere ca. 5.000 Zyklen, (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden)) und ein Elastizitätsmodul größer gleich 15 bis 22 GPa, insbesondere von 16 bis 20 GPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen, insbesondere 5000 Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden, ggf. bis 60 Sekunden)) gemäß EN ISO 6872:2008 auf.

[0046] Die Methode der Ausführungsbeispiele ist analog zu der in Dent. Mater. J. 2014; 33(5) 705-710 angegebenen Methode. In der Publikation werden in Tabelle 3 zudem weitere Ergebnisse des Drei-Punkt-Biegeversuchs für CAD/CAM Blöcke verschiedener Dentalmaterialien nach dieser Methode gegenübergestellt. Die in der vorgenannten Literatur vermessenen Dentalmaterialien weisen Biegefestigkeiten nach trockener Lagerung von 170 MPa und einem E-Modul von 9,6 oder 14,5 GPa sowie eine Biegefestigkeit von 117,6 MPa oder 120,1 MPa und ein E-Modul von 7,2 oder 12,2 GPa nach Thermocycling (Thermozyklen) auf. Selbst Dentalmaterialien mit einer Biegefestigkeit von 242 oder 204 MPa und einem E-Modul von 10,0 oder 14,7 GPa nach trockener Lagerung weisen lediglich Biegefestigkeiten von 194,3 oder 165,1 MPa bei einem E-Modul von 8,7 GPa oder 13,2 GPa auf. Daher wird deutlich, dass die Einstellung eines E-Moduls analog dem der Zahnhartsubstanz im Bereich von 15 bis 20 GPa sowohl bei trockener Lagerung als auch bei einer Lagerung bei 37 °C zuzüglich Thermocycling bislang nicht möglich war.

Tabelle 1: Biegefestigkeit in MPa und E-Modul in GPa der Tabelle 3 in Dent. Mater. J. 2014; 33(5) 705-710

	Kondition	Block HC	Cerasmart	Gradia Block	Lava Ultimate	Vita En-amic	Vitablocs Mark II
Biegefestigkeit [MPa]	Trocken	170,5	242,0	204,0	170,5	140,7	126,6
	Wasser	121,5	197,3	188,4	141,9	133,0	121,1
	Wasser/ TC	117,6	194,3	165,1	120,1	134,6	129,0
E-Modul [GPa]	Trocken	9,6	10,0	14,7	14,5	28,5	51,5
	Wasser	7,8	9,0	13,5	12,8	28,3	52,8
	Wasser/ TC	7,2	8,7	13,2	12,2	28,6	54,9

[0047] Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Gegenstand der Erfindung ein polymerisiertes, dentales Kompositmaterial umfassend 60 bis 85 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens einen Feldspat, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 2,0 µm optional plus/minus 0,5 µm sowie optional mindestens ein amorphes, silanisiertes Metalloxid, insbesondere gefälltes Siliciumdioxid und/oder pyrogene Kieselsäure, insbesondere einer Primärpartikelgröße von 2 bis 45 nm,

10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polymers basierend auf mindestens einem Monomer, vorzugsweise basierend auf einer Mischung der nachfolgenden Monomere, umfassend mindestens ein Bis-Urethan Derivat von Tetrahydrodicyclopentadien, insbesondere einem difunktionellen Urethan(meth)acrylat von Tetrahydrodicyclopentadien und mindestens einem di-Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe mindestens einem tetra- bis decafunktionellen dendritischen Urethanmethacrylat, und mindestens einem di-, tri-, tetra oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylattriethylenglycol, und 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einem Pigment, insbesondere mindestens einem Fluoreszenzpigment und mindestens einem organischen Farbpigment und/oder mindestens einem anorganischen Farbpigment, wobei die Farbpigmente vorzugsweise nicht fluoreszieren, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt.

[0048] Das polymerisierte, dentale Kompositmaterial kann vorzugsweise in Form eines Materialblocks, insbesondere als dreidimensionaler Materialblock in Form eines geometrischen Formkörpers vorliegen, insbesondere in Form eines Fräsrohrlings mit Adapter zum Festlegen in einer automatisierten materialabtragenden Vorrichtung, besonders bevorzugt in Form eines Zylinders, eines Quaders, vorzugsweise in Form eines Würfels. Des Weiteren ist es bevorzugt, wenn die Kanten und/oder Ecken der Formkörper abgerundet sind. Die Dimensionen des Zylinders weisen vorzugsweise eine Höhe von größer gleich 10 mm bis kleiner gleich 15 mm und einem Radius von größer gleich 3 bis kleiner gleich 7 mm auf, alternativ eine Höhe von größer gleich 10 mm bis kleiner gleich 20 mm und ein Radius von größer gleich 5 bis kleiner gleich 7 mm. Die Dimensionen des Quaders betragen vorzugsweise für a, b, und c mit größer gleich 4 mm, insbesondere größer gleich 10 mm und a kleiner gleich 20 mm, insbesondere kleiner gleich 18 mm, b kleiner gleich 14 mm und c kleiner gleich 20, insbesondere kleiner gleich 18 mm. Bevorzugt weist ein dreidimensionaler Materialblock mindestens eine Kantenlänge von jeweils mindestens 10 mm, vorzugsweise von 14 mm auf. Materialblöcke, die als Fräsblöcke verwendet werden, weisen vorzugsweise die Form von Quadern auf, wobei die Quader vorzugsweise ein Volumen von 12 mm × 14 mm × 17 oder 18 mm, alternativ von 14 × 14 mm, oder 15 × 15 mm sowie einer Höhe von 17 bis 18 mm aufweisen. Eine bis alle Kanten und Ecken können gerade oder abgerundet sein.

[0049] Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines dentalen Kompositmaterials zur Herstellung von dentalen prothetischen Versorgung, insbesondere zur Herstellung von indirektem Zahnersatz, in einem Material abtragenden Verfahren, insbesondere in einem Verfahren in dem das polymerisierte Kompositmaterial mittels Fräsen, Schneiden, Polieren, Brechen, Abplatzen und/oder Bohren abgetragen wird, besonders bevorzugt in einem Verfahren in dem das polymerisierte Kompositmaterial mittels Laserenergie abgetragen wird. Eine besonders bevorzugte Verwendung für das Material ist die Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von dentalen prothetischen Versorgung in einem Material abtragenden Verfahren in dem das Material mittels Laserenergie abgetragen wird. Die Partikelgröße sowie vorzugsweise die Partikelgrößenverteilung wurde speziell an ein Verfahren angepasst, in dem mittels Laserenergie das polymerisierte Kompositmaterial abgetragen wird und die prothetischen Versorgung hergestellt werden können. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Dentalmaterials besteht darin, dass es die Möglichkeit einer deutlichen Prozessvereinfachung bei der Herstellung von indirektem Zahnersatz erlaubt, indem der Zahnarzt oder der Zahn-techniker mindestens einen Intraoralscan im Mundraum des Patienten vornimmt und anschließend unter Verwendung der so gewonnenen digitalen dentalen Informationen direkt eine prothetische dentale Versorgung, wie eine Krone oder ein Inlay, unter Berücksichtigung von weiteren Geräteparametern etc. herstellen kann. Die hergestellte dentale prothetische Versorgung kann sodann beim Patienten eingesetzt, befestigt und sofern notwendig geringfügig nachbearbeitet werden. Beispielsweise wird ein Intraoralscan vor der Beschleifung eines Zahnes zur Herstellung eines Zahnstumpfes für eine Krone aufgenommen sowie ein weitere Intraoralscan des Zahnstumpfes.

[0050] Ferner kann das polymerisierte Kompositmaterial verwendet werden zur Herstellung von dentalen prothetischen Versorgung umfassend Kronen, Inlays, Onlays, Superstrukturen, künstlichen Zähnen, Prothesenzähnen, Zahnbrücken, dentalen Stegen, Spacern, Abutments oder Veneers. Das polymerisierbare Kompositmaterial kann zudem verwendet werden als Kompositmaterial zur Herstellung von direkten adhäsiven dentalen Restaurationen.

Als erfindungsgemäße Urethan(meth)acrylate kommen gleichfalls vorzugsweise die folgenden in Betracht: (ii) mindestens ein Urethan(meth)acrylat, insbesondere ein Urethandimethacrylat, bevorzugt ein Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, Diurethanacrylat Oligomer, Alkyl-funktionelle Urethandimethacrylat Oligomere, Aromatisch-funktionalisierte Urethandimethacrylat Oligomere, aliphatische ungesättigte Urethanacrylate, Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino) substituierter Polyether, aromatische Urethandiacrylat Oligomere, aliphatische Urethandiacrylat Oligomere, aliphatische Urethandiacrylate, hexafunktionelle aliphatische Urethanharze, aliphatisches Urethantriacylat, aliphatisches Urethanacrylat Oligomer, ungesättigte aliphatische Urethanacrylate. Bevorzugt sind difunktionelle und mehrfachfunktionelle Urethan(meth)acrylate, wie insbesondere Urethandi(meth)acrylate, besonders bevorzugt ist das mindestens eine (iii) Urethandimethacrylat ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkyl-funktionalisierten Urethandimethacrylaten, Urethandimethacrylat funktionalisierten Polyethern, insbesondere Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino) substituierter Polyether, vorzugsweise 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan. Geeignete Urethan(meth)-acrylate sind unter den folgenden Markennamen erhältlich: Ebecryl 230 (aliphatisches Urethandiacrylat), Actilane 9290, Craynor 9200 (Di-Urethanacrylat Oligomer), Ebecryl 210 (aromatische Urethandiacrylat Oligomere), Ebecryl 270 (aliphatische Urethandiacrylat Oligomer), Actilane 165, Actilane 250, Genomer 1122 (monofunktionelles Urethan-acrylat), Photomer 6210 (Cas No. 52404-33-8, aliphatisches Urethan-diacrylat), Photomer 6623 (hexafunktional aliphatic Urethan Resin), Photomer 6891 (aliphatisches Urethan-triacrylat), UDMA, Roskydal LS 2258 (Aliphatisches Urethanacrylat Oligomer), Roskydal XP 2513 (ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat). Die Urethan(meth)acrylate könne vor-

zugsweise ausgewählt sein aus den vorgenannten Urethan(meth)acrylaten oder aus Mischung von mindestens zwei verschiedenen, vorzugsweise mindestens drei verschiedenen vorgenannten Urethan(meth)acrylaten.

[0051] Das mindestens eine di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelle Monomer, das kein Urethan(meth)acrylat ist, vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem der folgenden Monomere, insbesondere eine Mischung von Monomeren umfassend 1,4-Butandiol-dimethacrylat (1,4-BDMA) oder Pentaerythritol-tetraacrylat, Bis-GMA-Monomer (Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat), Triethylen-glycoldimethacrylat (TEGDMA) und Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA), Tetraethylen-glykoldi(meth)acrylat, Decandiol-di(meth)acrylat, Dodecandiol-di(meth)acrylat, Hexyldecandiol-di(meth)acrylat, Trimethylol-propantri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat sowie Butandiol-di(meth)acrylat, Ethylenglycol-di(meth)acrylat, Polyethylenglycol-di(meth)acrylate, ethoxylierte/propoxylierte Bisphenol-A-di(meth)acrylate eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser (Meth-)acrylate und/oder Co-Polymere umfassend eines oder mindestens zwei der vorgenannten Monomere.

[0052] Typische difunktionelle Monomere, auch als Vernetzer bzw. Mehrfachvernetzer bezeichnet, sind Tri- oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, BDMA, 1,4-Butandiol-dimethacrylat (1,4-BDMA), Bis-GMA-Monomer (Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat, ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidyl-ether), Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Decandiol-di(meth)acrylat, Dodecandiol-di(meth)acrylat, Hexyldecandiol-di(meth)acrylat, sowie Butandiol-di(meth)acrylat, Ethylenglycol-di(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylate, ethoxylierte/propoxylierte Bisphenol-A-di(meth)acrylate. Die folgenden difunktionellen Monomere können auch als Verdünnungsmittel (dünnflüssige Acrylate) zugesetzt werden. Tri- und tetrafunktionelle Monomere bzw. Mehrfachvernetzer umfassen Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanurat-triacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat.

[0053] Zusätzlich zu dem di-, tri- oder multi-funktionellen Monomer oder Monomeren kann mindestens eines der folgenden Monomere im Kompositmaterial zugegen sein umfassend mindestens ein Monomer, insbesondere eine Mischung von Monomeren von Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Polypropylen-glykol-mono-methacrylat, Tetrahydrofuryl-methacrylat, Polypropylen-glykol-mono-methacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Isodecylacrylat, Polypropylen-glykol-mono-acrylat, Tetrahydrofuryl-acrylat, Polypropylen-glykol-mono-acrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Benzyl-, Furfuryl- oder Phenyl(meth)acrylat eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser (Meth-)acrylate und/oder Co-Polymere umfassend eines oder mindestens zwei der vorgenannten Monomere.

[0054] Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Kompositmaterial, das vorzugsweise zusätzlich mindestens einen oder mehrere Stoff(e) aus den Gruppen der Füllstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Regler, antimikrobiellen Additive, UV-Absorber, Thixotropiermittel, Katalysatoren und Vernetzer enthält. Solche Additive werden - wie auch Pigmente, Stabilisatoren und Regler - in eher geringen Mengen eingesetzt, z. B. insgesamt zu 0,01 bis 3,0, besonders 0,01 bis 1,0 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse des Materials. Geeignete Stabilisatoren sind z. B. Hydrochinonmonomethylether oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

[0055] Die folgenden Initiatoren und/oder Initiatorsysteme für die Auto- oder Kaltpolymerisation umfassen a) mindestens einen Initiator insbesondere mindestens ein Peroxid und/oder eine Azoverbindung, insbesondere LPO: Dilauroylperoxid, BPO: Dibenzoylperoxid, t-BPEH: tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, AIBN: 2,2'-Azobis(isobutyronitril), DTBP: Di-tert.-butylperoxid, und optional b) mindestens einen Aktivator, insbesondere mindestens ein aromatisches Amin, wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und/oder p-Dibenzylaminobenzoessäurediethylester oder c) mindestens ein Initiatorsystem ausgewählt aus Redoxsystemen, insbesondere eine Kombinationen ausgewählt aus Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Campherchinon mit Aminen ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und p-Dimethylaminobenzoessäurediethylester. Alternativ kann das Initiatorsystem ein Redoxsystem sein, das ein Peroxid, und ein Reduktionsmittel umfasst, das ausgewählt ist aus Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivat, Barbitursäure oder ein Barbitursäurederivat, Sulfinsäure, Sulfinsäurederivat, besonders bevorzugt ist ein Redoxsystem umfassend (i) Barbitursäure oder Thiobarbitursäure oder ein Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat und (ii) mindestens ein Kupfersalz oder ein Kupferkomplex und (iii) mindestens eine Verbindung mit einem ionischen Halogenatom, besonders bevorzugt ist ein Redoxsystem umfassend 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure, Kupferacetylacetonat und Benzyltributylammoniumchlorid. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation im 2-Komponenten Prothesenbasismaterial über ein Barbitursäurederivat gestartet.

[0056] Als Initiatoren für die Polymerisationsreaktion von kalt- bzw. autopolymerisierenden Ausgangsmischungen kommen grundsätzlich solche in Betracht, mit denen sich radikalische Polymerisationsreaktionen starten

lassen. Bevorzugte Initiatoren sind Peroxide sowie Azoverbindungen, wie zum Beispiel die folgenden: LPO: Dilauroylperoxid, BPO: Dibenzoylperoxid, t-BPEH: tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, AIBN: 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), DTBP: Di-tert.-butylperoxid.

[0057] Um die Initiierung der radikalischen Polymerisation durch Peroxide zu beschleunigen, können geeignete Aktivatoren, z. B. aromatische Amine, hinzugefügt werden. Exemplarisch seien als geeignete Amine N, N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und p-Dibenzylamino-benzoesäurediethylester genannt. Hierbei fungieren die Amine regelmäßig als Co-Initiatoren und liegen üblicherweise in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% vor.

[0058] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung verdeutlichen ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Ausführungsbeispiel:

Drei-Punkt-Biegeversuch

[0059] Biegeeigenschaften wurden unter Verwendung eines Drei-Punkt-Biegeversuchs nach ISO 6872: 2008 (ISO 6872:2008. Dentistry - Ceramic materials, 3rd ed, International Organization for Standardization, Geneva, 2008) bestimmt. Die stabförmigen Proben, 4,0 mm breit, 14,0 mm lang und 1,2 mm dick, wurden mit einer Low-Speed-Diamantsäge (Isomet, Buehler, Lake Bluff, IL, USA) hergestellt. Alle Proben wurden nass geschliffen und poliert mit auf einer metallographischen Läppmaschine (Dia-Lap ML-150P, Maruto) montierten #600 und #1000 Diamantscheiben (Maruto, Tokyo, Japan) und #1000 Diamantblättern (Maruto), um die erforderlichen Abmessungen von $4,0 \pm 0,2 \times 14,0 \pm 0,2 \times 1,2 \pm 0,2$ mm zu erreichen. Um Kantenbrüche in den stabförmigen Proben während des Biegeversuchs zu minimieren, wurde eine Kantenfase, 0,15 mm breit, mit der Läppmaschine mit einem #1000 Diamantblatt eingearbeitet. Nach dem Polieren wurden alle Proben vor dem Biegeversuch für 7 Tage in einem Exsikkator mit Kieselgel gelagert. Aus jedem CAD/CAM-Block wurden nach dem Zufallsprinzip drei Gruppen von jeweils zehn Proben hergestellt. Proben aus der ersten Gruppe wurden 7 Tage unter trockenen Bedingungen bei Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) aufbewahrt. Die zweite Gruppe wurde in 37°C deionisiertem Wasser für 7 Tage gelagert, während die dritte Gruppe in 37°C deionisiertem Wasser für 7 Tage gefolgt von hier 5000 thermischen Zyklen (thermische Zyklen = TZ; 5°C bis 55°C , Verweilzeit 30 s) mittels eines thermozyklischen Geräts (HA-K178, Tokyo Giken Inc., Tokyo, Japan) aufbewahrt wurde. Die Breite und Dicke jeder Probe wurde mit einem digitalen Mikrometer (MDC-25M, Mitsutoyo Co., Tokyo, Japan; Minimalwert: 0,001 mm) gemessen. Ein Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer Stützweite von 12,0 mm und einer Traversengeschwindigkeit von 1,0 mm/min wurde bei Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) mittels einer universellen Versuchsmaschine (AG-X, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) durchgeführt. Die Biegefestigkeit und der Biegemodul wurden unter Verwendung der Software (TRAPEZIUM X, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) berechnet. Der Biegemodul (E) wurde aus der folgenden Formel berechnet:

$$E = FL^3 / 4bh^3d$$

wobei F die Last an einer geeigneten Stelle in dem geradlinigen Teil der Federkennlinie, L die Stützweite (12,0 mm), b die Breite der Probe, h die Dicke der Probe und d die Biegung bei der Last F ist. Die Biegefestigkeit (σ) wurde mit der folgenden Formel berechnet:

$$\sigma = 3F_1L / 2bh^2$$

wobei F_1 die maximale Last während des Biegeversuchs ist.

[0060] Die Härteprüfung erfolgte mit dem Zwick-Universalgerät: Die Messwerte von erfindungsgemäßen Proben liegen im Bereich von 800 bis 850.

[0061] Nachfolgend sind Vergleichsbeispiele der lichthärtenden Produkte Venus Diamond (VD) und Venus Pearl (VP) nach ISO 4049 und ISO 6872 (Die Belichtung erfolgte punktuell entsprechend der beschriebenen Methode in der EN ISO 4049:2009 7.11 mit einer Translux 2Wave (1200 mW/cm^2) durch eine Belichtungszeit von jeweils 20 Sekunden pro Belichtungspunkt.) vermessen worden und dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 gegenübergestellt worden.

Tabelle 2: Gegenüberstellung Bsp. 1 mit Venus Produkten

		Vergleichsbeispiele	
	Beispiel 1	Venus Diamond (VD)	Venus Pearl (VP)
Biegefestigkeit [MPa] nach EN ISO 6872	291 MPa	182 MPa	195 MPa
Elastizitätsmodul [GPa] nach EN ISO 6872	19,3 GPa	15,6 GPa	15,8 GPa
Biegefestigkeit [MPa] nach EN ISO 4049 (24 h / Wasser)		174 MPa	149 MPa
Modul [GPa] nach EN ISO 4049 (24 h / Wasser)		12,0 GPa	11,4 GPa

Tabelle 3: Erfindungsgemäße Zusammensetzungen Beispiele 1 bis 3:

		Beispiel 1	
Feldspat	d ₅₀	2,0 µm	
		Gew.-%	g
Füllstoff	Feldspat	69,21 %	69,21
Metalloxid	amorphes SiO ₂	5,96%	5,96
Urethan(meth)-acrylate	Bis-(4',7'-dioxo-3',8'-dioxo-2'-aza-decyl-9'-en)-tetrahydrodicyclopentadien,	15,68%	15,686
	Urethanmethacrylat Dendrimer, hexafunktionell	0,75%	0,75
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diyl-bismethacrylat	5,59%	5,59
di- bis multi-funktionelle Monomere	1,2-Bis(2-(methacryloyloxy)-ethoxy)ethan	1,35%	1,35
Initiatorsystem	tert-Butyl-Peroxy-2-ethylhexanoat	0,37%	0,37
Stabilisator	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	0,04%	0,04
	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon	0,30%	0,3
	Wasser	0,60%	0,6
u.a. Pigmente	Diethyl-2,5-dihydroxy-terephthalat, Farbpigmente	0,15%	0,15

[0062] Die Polymerisation der erfindungsgemäßen Dentalkomposite erfolge für ca. 3h bei 95 °C. Nach der Polymerisation beträgt die Biegefestigkeit 291 MPa und das Elastizitätsmodul 19,33 GPa.

Tabelle 4: Biegefestigkeiten (entsprechend EN ISO 6872)

	7 Tage (RT) trocken	nach 24 h / Wasser	7 Tage /Wasser	nach thermischen Zyklen* / Wasser
Beispiel 1	290 MPa		284 MPA	251 MPa
*5000 7 Tage 37 °C H ₂ O 5000 thermische Zyklen,				

Tabelle 5: E-Modul (Elastizitätsmodul)

	7 Tage (RT) trocken	nach 24 h / Wasser	7 Tage / Wasser	nach thermischen Zyklen* / Wasser
Beispiel 1	19,5 GPa		20,1 GPa	17,3 GPa
*5000 7 Tage 37 °C H ₂ O 5000 thermische Zyklen,				

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EN ISO 6872:2008 [0015, 0045]
- Dwayne D. Arola et al. Biomaterials 27(2006) 2131-2140 [0044]
- ISO 6872: 2008 [0059]
- ISO 4049 [0061]
- ISO 6872 [0061]
- EN ISO 4049:2009 7.11 [0061]

Patentansprüche

1. Polymerisierbares, dentales Kompositmaterial, umfassend
 - (i) 60 bis 85 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Gerüstsilikat,
 - (ii) 10 bis 40 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten,
 - (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethan(meth)acrylat ist,
 - (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt.
2. Dentales Kompositmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gerüstsilikat eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 3,0 μm aufweist, insbesondere i) d_{50} von 1,3 bis 2,5 μm , insbesondere d_{50} von 2,0 μm mit plus/minus 0,25 μm , ii) d_{50} von 1,5 μm mit plus/minus 0,25 μm , und/oder iii) d_{50} von 0,85 μm mit plus/minus 0,15 μm .
3. Dentales Kompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die anorganische Füllstoffkomponente umfasst mindestens ein Gerüstsilikat sowie optional mindestens ein Dentalglas und/oder mindestens ein amorphes Metalloxid.
4. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gerüstsilikat ein Feldspatgemisch umfasst.,
5. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass (ii) eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten umfasst, wobei die Mischung mindestens ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe und ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylengruppe und optional mindestens ein mindestens tetrafunktionelles dentristisches Urethan(meth)acrylat umfasst, vorzugsweise mindestens ein hexafunktionelles dentristisches Urethan(meth)acrylat.
6. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass (iii) ausgewählt ist aus Di-Methacrylestern von Polyethern, tri-, tetra oder multifunktionellen Methacrylestern von Polyethern.
7. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine Stabilisator umfasst Wasser, mindestens ein Benzophenon- und/oder mindestens ein Phenol-Derivat.
8. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial erhältlich durch Polymerisation des Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7, insbesondere durch Polymerisation bei einem Druck von 50 bis 300 MPa und/oder erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 150 °C, insbesondere für 10 Minuten bis 10 Stunden.
9. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial nach Anspruch 8 mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa bis optional 330 MPa, insbesondere 280 bis 330 MPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 21 GPa, insbesondere 18 bis 21 GPa, (7 Tage, 23±2°C, trocken gelagert) gemäß EN ISO 6872:2008.
10. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial nach Anspruch 8 mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 260 MPa bis 330 MPa, insbesondere von 270 bis 330 MPa (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 16 bis 22 GPa, insbesondere von 18 bis 22 GPa (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C) gemäß EN ISO 6872:2008.
11. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial nach Anspruch 8 mit einer Biegefestigkeit von größer gleich 240 MPa bis 300 MPa (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden)) und einem Elastizitätsmodul größer gleich 15 bis 22 GPa, insbesondere von 16 bis 20 GPa, (7 Tage gelagert in H₂O deionisiert bei 37 °C, gefolgt von größer gleich 1000 Zyklen (5°C bis 55°C, Verweilzeit größer gleich 30 Sekunden)) gemäß EN ISO 6872:2008.
12. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial umfassend

- 60 bis 85 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens Feldspat, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 3,0 μm sowie optional mindestens ein Dentalglas, insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 6,5 μm , und/oder mindestens ein amorphes, silaniertes Metalloxid einer Primärpartikelgröße von 2 bis 45 nm,
- 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polymers basierend auf mindestens einem Monomer umfassend mindestens ein Bis-Urethan Derivat von Tetrahydrodicyclopentadien, mindestens einem di-Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe, mindestens einem tetra- bis deca-funktionellen dendritischen Urethanmethacrylat, und mindestens einem di-, tri-, tetra oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylat-triethylenglycol, und
- 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Pigments, insbesondere mindestens eines Fluoreszenzpigments und mindestens eines organischen Farbpigments und/oder mindestens eines anorganischen Farbpigments, wobei die Gesamtzusammensetzung des Kompositmaterials 100 Gew.-% beträgt.

13. Polymerisiertes, dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das polymerisierte, dentale Kompositmaterial in Form eines Materialblocks vorliegt, insbesondere liegt der Materialblock als dreidimensionaler geometrischer Formkörper vor, insbesondere als Fräsrohling ohne Adapter oder als Fräsrohling mit Adapter zum Festlegen in einer automatisierten Material abtragenden Vorrichtung.

14. Verwendung eines dentalen Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von dentalen prothetischen Versorgungungen in einem Material abtragenden Verfahren, insbesondere in einem Verfahren in dem das polymerisierte Kompositmaterial mittels Fräsen, Schneiden, Polieren, Brechen, Abplatzen und/oder Bohren abgetragen wird, insbesondere in einem Verfahren in dem das Kompositmaterial mittels Laserenergie abgetragen wird oder zur Herstellung von direkten adhäsiven dentalen Restaurationen.

15. Verwendung nach Anspruch 14 zur Herstellung von dentalen prothetischen Versorgungungen umfassend Kronen, Inlays, Onlays, Superstrukturen, künstliche Zähne, Zahnbrücken, dentalen Stegen, Spacern, Abutments oder Veneers.

Es folgen keine Zeichnungen