

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
25. Februar 2016 (25.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/026915 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61K 6/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/069096

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2015 (19.08.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14181463.2 19. August 2014 (19.08.2014) EP

(71) Anmelder: **IVOCLAR VIVADENT AG** [LI/LI];
Bendererstrasse 2, FL-9494 Schaan (LI).

(72) Erfinder: **VOGEL, Karin**; Oberbühl 45, FL-9487
Gamprin (LI). **TAUSCHER, Sven**; Schützenweg 7, CH-
9470 Buchs SG (CH). **MOSZNER, Norbert**; Im Bannriet
58, FL-9493 Mauren (LI).

(74) Anwalt: **MUTH, Heinz-Peter**; Beselerstraße 4, 22607
Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LIGHT-CURING DENTAL COMPOSITE WITH INCREASING OPACITY

(54) Bezeichnung : LICHTHÄRTENDE DENTALKOMPOSITE MIT ZUNEHMENDER OPAZITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a radically polymerizable dental material, which contains (a) at least one poly-functional radically polymerizable monomer, (b) at least one additional radically polymerizable monomer which can be mono- or polyfunctional, (c) at least one photoinitiator for the radical polymerization, and (d) at least one filler. The material is characterized in that the mixture of monomers (a) and (b) has a refractive index of 1.50 to 1.70, and the refractive index of the monomer mixture corresponds to the refractive index of the filler being used or is up to 0.013 greater prior to the curing process and is at least up to 0.02 greater than the refractive index of the filler after the curing process.

(57) Zusammenfassung: Radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoff, der (a) mindestens ein polyfunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer, (b) mindestens ein weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer, das mono- oder polyfunktionell sein kann, (c) mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation, und (d) mindestens einen Füllstoff enthält. Der Werkstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Monomere (a) und (b) einen Brechungsindex von 1,50 bis 1,70 aufweist und dass der Brechungsindex der Monomermischung vor der Härtung dem Brechungsindex des verwendeten Füllstoffs entspricht oder um bis zu 0,013 größer ist und nach der Härtung um mindestens 0,02 größer als der Brechungsindex des Füllstoffs ist.



WO 2016/026915 A1

Lichthärtende Dentalkomposite mit zunehmender Opazität

5 Die vorliegende Erfindung betrifft lichthärtende Komposite zur Anwendung als dentale Zemente und Füllungskomposite.

Dentalmaterialien, die z.B. als Zement oder als direktes Füllungs-
10 lungsmaterial, eingesetzt werden, enthalten in der Regel eine polymerisierbare organische Matrix und einen oder mehrere Füllstoffe, die meist mit einem polymerisationsfähigen Haftvermittler oberflächenmodifiziert sind. Der Füllstoffgehalt hängt maßgeblich vom gewünschten Verwendungszweck ab und kann bis zu 90 Gew.-% betragen, wobei Befestigungszemente im Ver-
15 gleich zu Füllungsmaterialien einen geringeren Füllungsgrad aufweisen. Die polymerisierbare organische Matrix enthält gewöhnlich eine Mischung von Harzmonomeren, Initiatorbestandteilen, Stabilisatoren und Pigmenten. Dentalmaterialien, die eine polymerisierbare Matrix und Füllstoff enthalten, werden als
20 Komposite bezeichnet. Die polymerisierbare Matrix wird auch als Harz bezeichnet.

Als Monomere werden meist Mischungen von Dimethacrylaten eingesetzt. Verbreitete Beispiele hierfür sind die hochviskosen
25 Dimethacrylate 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]propan (Bis-GMA) und 1,6-Bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,2,4-trimethylhexan (UDMA) und die als Verdünnermonomere genutzten niedrigerviskosen Dimethacrylate Bis(3-methacryloyloxymethyl)tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan (TCP),
30 Decandiol-1,10-dimethacrylat (D₃MA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA). Dimethacrylate bewirken bei der Polymerisation eine dreidimensionale Vernetzung der sich bildenden Polymerketten und ergeben damit eine verbesserte mechanische Stabilität.

Die Materialien enthalten gewöhnlich auch einen Initiator für die radikalische Polymerisation, wobei lichthärtende Werkstoffe, die einen Photoinitiator enthalten, in der zahnärztlichen Füllungstherapie heutzutage eine dominante Stellung einnehmen.

5

Ein Nachteil von lichthärtenden Materialien ist, dass insbesondere das Legen großer Füllungen mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist, weil das zur Härtung erforderliche Licht nur bis zu einer begrenzten Tiefe in die Materialien eindringen kann. Bei der sogenannten Inkrementtechnik wird die Füllung daher schichtweise aus dem Kompositwerkstoff aufgebaut, wobei die Schichten eine Dicke von jeweils ca. 2 mm haben und einzeln gehärtet werden.

10

15

Neuerdings finden sogenannte „Bulk-Fill“-Komposite, die Schichtdicken von 4 bis 5 mm erlauben, aufgrund der möglichen Zeitersparnis großes Interesse. Voraussetzung für die klinische Eignung dieser Materialien ist eine große Durchhärtungstiefe. Diese korreliert unter anderem mit der Transluzenz der Werkstoffe, wobei die Transluzenz maßgeblich durch die Brechungsindices der Harzmatrix und der Füllstoffe beeinflusst wird. In Kompositen kann eine hohe Transluzenz und damit eine gute Durchhärtungstiefe dann erreicht werden, wenn die organische Matrix und die verwendeten Füllstoffe übereinstimmende Brechungsindices aufweisen.

20

25

Gegenwärtig eingesetzte Bulk-Fill-Füllungskomposite zeichnen sich durch eine hohe Transluzenz vor und nach der Aushärtung aus. Dies ist im Hinblick auf die Durchhärtungstiefe ein Vorteil, nachteilig daran ist aber, dass die Komposite aufgrund der hohen Transluzenz das darunterliegende Dentin schlecht abdecken, was aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist, weil die Farbe des Dentins von der des sichtbaren Zahnschmelzes abweicht.

30

35

Ein weiteres Problem ist die sich bei der Polymerisation aufbauende, mit zunehmender Schichtdicke steigende Polymerisationsschrumpfungsspannung (PKS). Hinzu kommt erschwerend, dass die PKS bei der Lichthärtung besonders hoch ist (Braga et al.,
5 Dent. Mater. 21 (2005) 962-970).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, lichthärtende Dentalwerkstoffe mit großer Durchhärtungstiefe bereitzustellen, die nach der Aushärtung eine hohe Abdeckkraft aufweisen, eine
10 mit der natürlichen Zahnschmelze vergleichbare Transluzenz haben und die sich auch zur Restauration von Zähnen im sichtbaren Bereich des Mundes eignen. Außerdem sollen sich die Werkstoffe in kurzer Zeit härten lassen und einen möglichst geringen Polymerisationsschrumpf und eine geringe PKS aufweisen.

15

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch radikalisch polymerisierbare Dentalwerkstoffe gelöst, die

- (a) mindestens ein polyfunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer,
20
- (b) mindestens ein weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer, das mono- oder polyfunktionell sein kann,
- (c) mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation und
- 25 (d) mindestens einen Füllstoff enthalten.

Die Werkstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Monomere (a) und (b) einen Brechungsindex n_D von 1,50 bis 1,70, vorzugsweise 1,50 bis 1,60, aufweist und dass der Brechungsindex der Monomermischung vor der Härtung dem Brechungsindex des Füllstoffs (d) entspricht oder um bis zu 0,013 größer ist und nach der Härtung um mindestens 0,02 größer als der Brechungsindex des Füllstoffs (d) ist. Die Werkstoffe haben im ungehärteten Zustand vorzugsweise die Form einer Paste. Die
30

Mischung der Monomere (a) und (b) wird im Folgenden auch als Matrix bezeichnet.

Der Werkstoff kann als Füllstoff (d) eine Füllstoffmischung
5 enthalten, wobei zu Füllstoff (d) alle Füllstoffe gerechnet
werden, deren Brechungsindex in dem Bereich von $n_D^{\text{Matrix}} - n_D^{\text{Füller(d)}} = 0$ bis 0,013 liegt ($n_D^{\text{Matrix}} =$ Brechungsindex der ungehärteten Monomermischung).

10 Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe weisen vor der Polymerisation eine hohe Transluzenz auf, weil die Brechungsindices von Monomeren und Füllstoff nur wenig voneinander abweichen. Das zur Polymerisation eingesetzte Licht kann daher tief in die Materialien eindringen, was eine große Durchhärtungstiefe
15 gewährleistet. Bei der Polymerisation nimmt der Brechungsindex der Monomeren zu, während der Brechungsindex des oder der Füllstoffe unverändert bleibt. Dadurch vergrößert sich die Differenz zwischen den Brechungsindices von Monomeren und Füllstoff, und die Transluzenz nimmt dementsprechend ab. Die
20 Monomeren werden so gewählt, dass der Brechungsindex der Monomermischung vor der Härtung um 0 bis 0,13 größer als der Brechungsindex des Füllstoffs ist und nach der Härtung um mindestens 0,02, vorzugsweise um 0,020 bis 0,045.

25 Der Brechungsindex des natürlichen Zahnschmelzes liegt bei ca. 1,62-1,66, und der Brechungsindex des unter dem Zahnschmelz liegenden Dentins bei ca. 1,45. Die Transluzenz des Zahnes ergibt sich aus dem Gesamteindruck der hoch transparenten, dünnen Schmelzschicht und des Dentins. Die erfindungsgemäßen
30 Werkstoffe weisen nach der Härtung vorzugsweise eine Transluzenz von 5 bis 15 % auf. Es wurde gefunden, dass solche Materialien dem Erscheinungsbild der natürlichen Zahnschmelz sehr nahe kommen und gleichzeitig eine optisch zufriedenstellende Abdeckung des Dentins ermöglichen. Die Materialien erlauben
35 damit eine ästhetisch zufriedenstellende Behandlung von Zahn-

defekten auch im sichtbaren Bereich des Mundes eines Patienten. Die Transluzenz der Werkstoffe kann wie unten genauer beschrieben mit einem Spektralphotometer bestimmt werden.

5 Bei der Herstellung radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoffe werden zur Gewährleistung einer hohen mechanischen Belastbarkeit primär polyfunktionelle Monomere eingesetzt. Diese haben aber den Nachteil, dass durch die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks die Viskosität rasch ansteigt, so dass
10 der Polymerisationsschrumpf nicht mehr durch viskoses Fließen des Materials ausgeglichen werden kann. Dies hat eine hohe Polymerisationsschrumpfungsspannung (PKS) zur Folge. Andererseits ist eine hohe Viskosität im Hinblick auf die Geschwindigkeit der radikalischen Reaktion vorteilhaft, weil eine hohe
15 Viskosität eine schnelle Aushärtung der Materialien begünstigt. Die Verringerung der PKS und die gleichzeitige Erzielung einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit sind daher schwierig.

Bei der Härtung von Dentalwerkstoffen kommt weiterhin der Volumenkontraktion bei der Polymerisation eine entscheidende Bedeutung zu, weil der Polymerisationsschrumpf zur Randspaltbildung bei Füllungskompositen führen kann. Allerdings zeigen gerade Monomere mit hoher Volumenkontraktion eine große Zunahme des Brechungsindex bei der Polymerisation, was im Hinblick auf
20 die angestrebte Transluzenzabnahme vorteilhaft ist.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass durch die Kombination von Monomeren und die Abstimmung des Brechungsindex der Monomermischung auf den des Füllstoffs ein idealer Kompromiss hinsichtlich der genannten Parameter erzielt werden kann. Die Werkstoffe weisen in ungehärtetem Zustand eine hohe Transluzenz auf und erlauben so auch die Härtung dicker Schichten. Bei der Härtung nimmt die Transluzenz ab, so dass die Eigenfarbe des Dentins abgedeckt und eine optische Anpassung an den Zahnschmelz erzielt wird.
35

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe enthalten als Komponente (b) vorzugsweise mindestens ein monofunktionelles Monomer oder eine Mischung aus monofunktionellen und polyfunktionellen Monomeren. Monofunktionelle Monomere beeinflussen die Netzwerkbildung. Unter monofunktionellen Monomeren werden Verbindungen mit einer, unter polyfunktionellen Monomeren Verbindungen mit zwei oder mehr, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 2 radikalisch polymerisierbaren Gruppen verstanden.

10

Als monofunktionelle Monomere lassen sich z.B. N-monosubstituierte Acrylamide, wie z.B. N-Ethylacrylamid einsetzen. Erfindungsgemäß bevorzugte monofunktionelle Monomere sind Monomethacrylate. Besonders bevorzugte monofunktionelle Methacrylate sind Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- und Isobornylmethacrylat, p-Cumyl-phenoxyethylenglycolmethacrylat (CMP-1E) und Mischungen davon, ganz besonders bevorzugt sind Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornylmethacrylat, CMP-1E und Mischungen davon. Am meisten bevorzugt ist CMP-1E.

20

Als polyfunktionelle Monomere (a) und ggf. (b) lassen sich z.B. N-disubstituierte Acrylamide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, und Bisacrylamide, wie z.B. N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan, 1,3-Bis(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis(acrylamido)-butan oder 1,4-Bis(acryloyl)piperazin einsetzen. Erfindungsgemäß sind polyfunktionelle und insbesondere difunktionelle Methacrylate bevorzugt, wie z.B. 1,6-Bis-[2-methacryloyloxy-ethoxycarbonylamino]-2,2,4-trimethylhexan (UDMA; ein Additionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, sowie Glycerindi- und -trimethacrylat, 1,4-Butandiol dimethacrylat, 1,10-Decandiol dimethacrylat (D₃MA), 1,12-Dodecandiol dimethacrylat und Mischungen davon.

35

Besonders bevorzugte Dimethacrylate sind Bisphenol-A-dimethacrylat, 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]propan (Bis-GMA; ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, wie z.B. das Bisphenol-A-Dimethacrylat 2-[4-(2-Methacryloyloxyethoxyethoxy)phenyl]-2-[4-(2-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan) (SR-348c, Firma Sartomer; 3 Ethoxygruppen), und 2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, Bis-(3-methacryloyloxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (TCP) und Mischungen davon. Ganz besonders bevorzugte polyfunktionelle Monomere sind 2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, Bis-GMA, SR-348c, TCP und Mischungen davon.

15

Erfindungsgemäß sind Monomere und Monomermischungen bevorzugt, die im ungehärteten Zustand einen Brechungsindex von 1,50 bis 1,70, vorzugsweise 1,50 bis 1,60 aufweisen, wobei im Fall von Monomermischungen solche Mischungen besonders bevorzugt sind, die ausschließlich Monomere mit einem Brechungsindex von 1,50 bis 1,70 und insbesondere 1,50 bis 1,60 enthalten. Bei der Kombination mit den erfindungsgemäß verwendeten Füllstoffen werden Kompositpasten mit hoher Transluzenz erhalten. Die bevorzugten Monomere zeigen bei ihrer Polymerisation eine große Änderung des Brechungsindex, was zu einer deutlichen Abnahme der Transluzenz führt, wobei Monomere mit einem Polymerisationsschrumpf von weniger als 10 Vol.-%, insbesondere von 5 bis 9 Vol.-% bevorzugt sind. Wenn nicht anders angegeben wird der Polymerisationsschrumpf hierin nach der ISO-Norm 17304:2013 bestimmt.

30

Der Brechungsindex von Monomeren ist umso grösser, je mehr Elektronen ein Molekül enthält und je polarisierbarer diese Elektronen sind. Der Brechungsindex von Polymeren nimmt mit der Dichte und mit steigender Kristallinität zu und liegt bei

35

organischen Polymeren zwischen 1,29-1,73. (vgl. H.-G. Elias, Makromoleküle - Anwendungen von Polymeren, Bd. 4. 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 513-515). Rein aliphatische oder cycloaliphatische Methacrylate haben meist einen Brechungsindex von unter 1,50, sofern keine Elemente mit höherer Ordnungszahl, z.B. Schwefel oder Brom, enthalten sind. UDMA hat beispielsweise einen Brechungsindex (n_D) von 1,485 (Polymer 1,510) und TEGDMA von 1,461 (Polymer 1,508). Dagegen zeigen aromatische Monomere n_D -Werte über 1,50 und sind daher als Komponente (a) und (b) bevorzugt. Beispielsweise ist der Brechungsindex von propoxyliertem Bis-GMA 1,54 und der von CMPE-1E 1,5525 (Polymer 1,5793). Durch den Einbau von schweren Elementen wie z.B. Schwefel, Brom oder Iod kann der Brechungsindex weiter erhöht werden. Durch das Mischen von Monomeren mit unterschiedlichen Brechungsindices kann der Brechungsindex der Monomermischung an den Brechungsindex der verwendeten Füllstoffe angepasst werden.

Weiterhin sind solche Monomermischungen bevorzugt, die mindestens ein schwerflüchtiges Monomethacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 0-30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5-30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10-25 Gew.-%, mindestens ein hochviskoses difunktionelles Methacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 5-50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10-35%, und mindestens ein niedrigviskoses Dimethacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 5-30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8-25%, enthalten. Diese Prozentangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse der Monomermischung. Monomermischungen, die ausschließlich die genannten Monomere enthalten, sind besonders bevorzugt. Auch hier sind in allen Fällen Monomere mit einem Brechungsindex von 1,50 bis 1,70 und/oder einem Polymerisationsschrumpf (ΔV_P) unter 10 Vol.-%, insbesondere 5-9 Vol.-%, bevorzugt.

Erfindungsgemäß werden unter schwerflüchtigen Monomeren Verbindungen mit einem Siedepunkt > 150 °C bei Normaldruck ver-

standen. Der Siedepunkt kann z.B. mit einer Destillationsapparat-
 ratur bestimmt werden. Unter hochviskosen Monomeren werden
 Stoffe mit einer Viskosität $\geq 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise 5 bis
 10.000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ und besonders bevorzugt 5 bis 2.000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, und un-
 5 ter niedrigviskosen Monomeren Stoffe mit einer Viskosität ≤ 3
 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise 100 bis 3.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ und besonders bevorzugt
 500 bis 2.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, verstanden, wobei die Viskosität mit ei-
 nem Kapillar- (niedrigviskos) oder Rotationsviskosimeter
 (hochviskos) bei einer Temperatur von 25°C bestimmt wird.

10

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen aus dem Monomethacry-
 lat CMP-1E ($\Delta V_P = 7,3 \text{ Vol.}\%$, $n_D = 1,5525$) mit dem hochviskosen
 Bis-GMA ($\eta = \text{ca. } 800 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\Delta V_P = 6,1 \text{ Vol.}\%$, $n_D = 1,549$) und
 den niedrigviskosen Monomeren SR-348c ($\eta = 550\text{-}1700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, ΔV_P
 15 $= 5,9 \text{ Vol.}\%$, $n_D = 1,536$) und/oder TCP ($\eta = \text{ca. } 1200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, ΔV_P
 $= 6,4 \text{ Vol.}\%$, $n_D = 1,501$). Diese Mischungen zeichnen sich durch
 eine besonders geringe Zytotoxizität aus.

20

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe können außerdem auch ein oder
 mehrere acide Monomere enthalten. Als acide Monomere eignen
 sich besonders polymerisationsfähige Carbonsäuren, wie 4-
 (Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäure; Phosphonsäuremonomere,
 wie 2-Methacryloyloxyethylphosphonsäure, 2-Methacrylamido-
 ethylphosphonsäure, 4-Meth-acrylamido-4-methyl-pentyl-phos-
 25 phonsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäure,
 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäureethyl- und
 -2,4,6-trimethylphenylester; sowie polymerisationsfähige Phos-
 phorsäureester, wie 2-Methacryloyloxyethyldihydrogenphosphat,
 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, 6-(Methacryl-
 30 amido)hexyldihydrogenphosphat und 1,3-Bis-(N-acryloyl-N-
 propyl-amino)-propan-2-yl-dihydrogenphosphat. Besonders geeig-
 nete acide Monomere sind 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellit-
 säure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäure-
 ethyl- oder -2,4,6-trimethylphenylester und 10-Meth-
 35 acryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat. Die aciden Monomere ver-

bessern die Haftung der Werkstoffe am Zahn und werden daher vor allem zur Herstellung selbsthaftender Kompositzemente eingesetzt. Der Gehalt an aciden Monomeren liegt vorzugsweise im Bereich von 0-15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1-15 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse an Monomeren).

Der Brechungsindex ist eine Stoffkonstante, die von der Wellenlänge des verwendeten Lichts, von der Temperatur, vom Druck und der Reinheit des Stoffes abhängt. Wenn nicht anders angegeben wird hier unter dem Brechungsindex der bei 20°C mit dem Licht der gelben Na-D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$) gemessene Brechungsindex verstanden (n_D^{20} oder kurz n_D). Die Bestimmung des Brechungsindex flüssiger Monomere und Monomermischungen kann mit einem handelsüblichen Abbe-Refraktometer erfolgen.

Die Bestimmung des Brechungsindex von festen Stoffen wie z.B. von anorganischen Füllstoff- oder Polymerpulvern erfolgt nach der Immersionsmethode. Die Stoffe werden bei 20°C in Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechungsindices dispergiert (sogenannte Immersionsflüssigkeiten). Dabei zeigen sich die Konturen der Feststoffpartikel umso deutlicher, je größer der Brechzahlunterschied zwischen Flüssigkeit und Feststoff ist. Ändert man nun die Brechzahl der Flüssigkeit so, dass sie der des Feststoffs näher kommt, werden die Partikelkonturen schwächer und verschwinden bei Angleichung der Brechindices völlig. Als Immersionsflüssigkeiten eignen sich Flüssigkeiten mit bekanntem Brechungsindex, z.B. Mischungen aus Benzylsalicylat ($n_D^{20} = 1,536$) und Triacetin ($n_D^{20} = 1,431$) oder Bromnaphthalin ($n_D^{20} = 1,657$). Durch die Variation der Mengenverhältnisse dieser Stoffe kann der Brechungsindex der Mischung an den des zu messenden Feststoffs angepasst werden. Bei Übereinstimmung der Brechungsindices wird der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit mit einem Refraktometer bestimmt.

Die Übereinstimmung der Brechungsindices von Feststoff und Immersionsflüssigkeit kann durch Betrachtung der Becke'schen Linie ermittelt werden (Becke-Linien-Verfahren). Dabei handelt es sich um einen hellen Lichtsaum, der sich beim Defokussieren einer Grenzfläche zeigt. Der zu prüfende Feststoff wird in eine Flüssigkeit mit bekanntem Brechungsindex gegeben und im Mikroskop mit monochromatischem Licht beobachtet. Besitzen Probekörper und Flüssigkeit unterschiedliche Brechungsindices, zeigt sich um jedes Partikel ein schmaler, leuchtender Ring (Becke-Linie), der sich beim Fokussieren bewegt. Dieser Vorgang wird in verschiedenen Flüssigkeiten mit anderen Brechungsindices so lange wiederholt, bis keine Becke-Linien mehr auftreten und somit der Brechungsindex von Probekörper und Flüssigkeit übereinstimmen.

Gemäß einer ersten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Werkstoffe ausschließlich Füllstoff(e) (d), wobei die Brechungsindices von Füllstoff und Matrix wie oben beschrieben definiert sind, und ggf. solche Füllstoffe, die sichtbares Licht nicht streuen und die daher die Transluzenz nicht beeinflussen. Andere Füllstoffe sind nicht vorhanden.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Werkstoffe neben dem Füllstoff (d) zusätzlich einen oder mehrere Füllstoffe (e) mit einem Brechungsindex, der um 0,02 bis maximal 0,155, vorzugsweise 0,03 bis 0,055 kleiner als der Brechungsindex der Matrix ist. Der Füllstoff (e) weist damit einen kleineren Brechungsindex als der Füllstoff (d) auf. Als Füllstoff (e) kann ebenfalls eine Füllstoffmischung verwendet werden, wobei alle Füllstoffe, deren Brechungsindex im Bereich von $n_D^{\text{Matrix}} - n_D^{\text{Füller(e)}} = 0,02$ bis 0,155, vorzugsweise 0,03 bis 0,055 liegt, zu Füllstoff (e) gerechnet werden.

Es wurde gefunden, dass durch eine Kombination von Füllstoff (d) und Füllstoff (e) bei gleicher Füllstoffmenge die Abnahme

der Transluzenz bei der Polymerisation verstärkt werden kann. Die Abnahme der Transluzenz bei der Polymerisation hängt von der Füllstoffmenge und von der Zunahme der Differenz der Brechungsindices ab. Bei höheren Füllstoffmengen oder einer größeren Zunahme der Differenzen fällt die Transluzenz stärker ab. Die Zugabe des Füllstoffs (e) eröffnet eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Transluzenzabnahme. Der Effekt des Füllstoffs (e) ist umso größer je tiefer sein Brechungsindex im Vergleich zum Hauptfüllers ist.

10

Da der Brechungsindex des Füllers (e) kleiner als der des Füllers (d) ist, ist die Abweichung vom Brechungsindex der ungehärteten Monomermischung größer, so dass der Füllstoff (e) zu einer Verringerung der Transluzenz der ungehärteten Werkstoffe führen kann. Aus diesem Grunde sollte der Anteil des Füllstoffs (e) an der gesamten Füllstoffmenge 15 Gew.-% nicht übersteigen. Vorzugsweise liegt die Menge des Füllstoffs (e) in einem Bereich von 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

20

Gemäß der zweiten Ausführungsform sind erfindungsgemäß solche Werkstoffe bevorzugt, die ausschließlich Füllstoff(e) (d) und (e) und ggf. solche Füllstoffe enthalten, die sichtbares Licht nicht streuen und die daher die Transluzenz nicht beeinflussen. Andere Füllstoffe sind nicht vorhanden.

25

Neben dem Füllstoff (d) und ggf. dem Füllstoff (e) sowie Füllstoffen, die sichtbares Licht nicht streuen und die daher die Transluzenz nicht beeinflussen, können die erfindungsgemäßen Werkstoffe gemäß einer weiteren Ausführungsform auch einen untergeordneten Anteil an Füllstoff enthalten, der in keine dieser Kategorien fällt (Füllstoff f).

30

35

Als Füllstoff (f) werden primär solche Füllstoffe eingesetzt, die zur gezielten Beeinflussung bestimmter Eigenschaften der Werkstoffe dienen, wie z.B. der Röntgenopazität. Sie werden nur in der Menge zugesetzt, der zur Erzielung der gewünschten Wirkung erforderlich ist.

Solche Füllstoffe können sich nachteilig auf die Abnahme der Transluzenz beim Härten auswirken. Wenn der Brechungsindex des Füllers (f) größer als der der Matrix ist, nähert sich der Brechungsindex der Monomermischung, anders als im Fall der Füllstoffe (d) und (e), bei der Polymerisation dem des Füllstoffs an, so dass die Differenz der Brechungsindices kleiner wird. Der Füller (f) neutralisiert in diesem Fall den Effekt der Füllstoffe (d) und (e). Der Anteil des Füllers (f) an der gesamten Füllstoffmenge liegt daher vorzugsweise im Bereich von 0 bis 15,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 9,7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 5,1 Gew.-%. Füllstoff (f) kann eine Mischung unterschiedlicher Füllstoffe sein. Die Gesamtmenge der Füllstoffe (e) und (f) beträgt vorzugsweise maximal 35 Gew.-% bezogen auf die gesamte Füllstoffmenge.

Der Brechungsindex des Füllstoffs (f) ist vorzugsweise um maximal 0,055 größer als der Brechungsindex der Matrix. Besonders bevorzugt liegt der Brechungsindex $n_D^{\text{Füller}(f)}$ des Füllers (f) im Bereich $(n_D^{\text{Matrix}} - 0,02) < n_D^{\text{Füller}(f)} < (n_D^{\text{Matrix}} + 0,055)$, wobei nur solcher Füllstoff zu Füllstoff (f) gerechnet wird, der nicht in eine der anderen Füllstoffkategorien fällt.

Die Menge an Füllstoff, der sichtbares Licht nicht streut und die Transluzenz nicht beeinflusst, liegt bei allen Ausführungsformen vorzugsweis jeweils im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1,8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

Die Füllstoffe (d), (e) und (f) werden jeweils aus den im Folgenden definierten Materialien ausgewählt. Die Zuordnung zu einer Füllstoffgruppe richtet sich nach dem Brechungsindex und dessen Differenz zum Brechungsindex der Matrix.

5

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe können organische oder vorzugsweise anorganische oder organisch-anorganische Füllstoffe enthalten, wobei partikuläre Füllstoffe bevorzugt sind. Bevorzugte anorganische partikuläre Füllstoffe sind Pulver
10 röntgenopaker Gläser mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 15 μm , vorzugsweise 0,10 bis 5,0 μm ; röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid, mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,050 bis 2,0 μm , vorzugsweise 0,10 bis 1,0 μm ; Mischoxide aus SiO_2 , ZrO_2 , ZnO und/oder TiO_2
15 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 200 nm; nanopartikuläre Füllstoffe, wie Tantal(V)-oxid, Bariumsulfat oder Mischoxide von SiO_2 mit Ytterbium(III)-oxid oder Tantal(V)-oxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 200
20 nm.

Unter organisch-anorganischen Füllstoffen werden Polymerpartikel verstanden, die ihrerseits mit anorganischen Füllstoffen gefüllt sind. Bevorzugt sind organisch-anorganische
25 Füllstoffe mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 100 μm , vorzugsweise von 10 bis 50 μm . Im Fall der organisch-anorganischen Füllstoffe wird der Brechungsindex der gehärteten Polymermatrix vorzugsweise so gewählt, dass er mit dem Brechungsindex des darin enthaltenen anorganischen Füllstoffs übereinstimmt, so dass die Füllstoffpartikel in der
30 Matrix eine hohe Transluzenz aufweisen.

Organisch-anorganische Füllstoffe werden vorzugsweise durch thermische Härtung von Kompositpasten auf der Basis von Dimethacrylatmischungen und Füllstoffen hergestellt. Dabei kom-
35

men als Dimethacrylate bevorzugt Bis-GMA, UDMA und D₃MA zum Einsatz. Als Füllstoffe dienen vorzugsweise röntgenopake Glasfüllstoffe und/oder Ytterbiumtrifluorid. Der Brechungsindex der polymerisierten Monomermischung wird vorzugsweise so ein-
5 gestellt, dass er dem Brechungsindex des verwendeten Hauptfüllstoffs entspricht. Die thermischen Polymerisate werden dann gemahlen und als Pulver eingesetzt.

Bei allen Partikelgrößen handelt es sich um Gewichtsmittel.
10 Die Lichtstreuung nimmt mit abnehmender Partikelgröße ab, jedoch haben Füllstoffe mit geringer Partikelgröße eine größere Verdickungswirkung. Erfindungsgemäß sind daher Füllstoffe mit einer Partikelgröße im Bereich von 100 nm bis 5 µm und insbesondere im Bereich von 200 nm bis 2 µm bevorzugt.

15

Die röntgenopaken Gläser haben vorzugsweise einen Brechungsindex von 1,51-1,55, YbF₃ hat einen Brechungsindex von 1,545 und der Brechungsindex der übrigen Füllstoffe wie z.B. der organisch-anorganischen Füllstoffe liegt vorzugsweise im Bereich
20 von 1,48 bis 1,54.

Neben den genannten Füllstoffen können die Werkstoffe Füllstoffe mit einer Partikelgröße von vorzugsweise < 50 nm, besonders bevorzugt < 40 nm enthalten. Die Partikelgröße liegt
25 vorzugsweise im Bereich von 10-50 nm und besonders bevorzugt von 10-40 nm. Diese Füllstoffe streuen aufgrund ihrer geringen Partikelgröße sichtbares Licht nicht und haben damit keinen Einfluss auf die Transluzenz. Bevorzugte Beispiele für diese Füllstoffe sind pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure.
30 Diese haben einen Brechungsindex von ca. 1,46.

Die Füllstoffe sind vorzugsweise oberflächenmodifiziert, besonders bevorzugt durch Silanisierung, insbesondere mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan. Die Silanisierung hat

keinen messbaren Einfluss auf den Brechungsindex des Füllstoffs.

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe zeigen bei der Polymerisation eine Abnahme der Transluzenz, die auf eine Zunahme der Differenz der Brechungsindices von polymerisierbarer Matrix und Füllstoff zurückzuführen ist. Dies erfordert eine Abstimmung der Brechungsindices von Monomer(en) und Füllstoff. Die Art, Menge und Brechungsindices des Monomers oder der Monomermischung und des Füllstoffs oder der Füllstoffe werden vorzugsweise so gewählt, dass der Werkstoff vor der Polymerisation eine Transluzenz von 15 bis 80%, vorzugsweise 20 bis 75% aufweist. Zur Bestimmung der Transluzenz gehärteter Werkstoffe werden Polymer- oder Kompositprüfkörper (runde Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm) hergestellt und in einem Spektralphotometer farbmessungsmäßig vermessen (Farbmessung in Transmission, Wellenlänge 360–740 nm). Bei ungehärteten Materialien wird die Kompositpaste oder die Monomermischung in einer Glasküvette mit einer Schichtdicke von 1 mm farbmessungsmäßig vermessen. Vorzugsweise wird zur Bestimmung der Transluzenz das Spectrophotometer CM-5 der Firma Minolta verwendet.

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe enthalten vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-% an röntgenopakem Glas oder Gläsern. Ytterbiumfluorid wird vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eingesetzt, Mischoxide vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%. Organisch-anorganische Füllstoffe, sogenannte Komposit- oder Isofüller, werden vorzugsweise in einer Menge 0 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Werkstoffe, die 49 bis 61 Gew.-% röntgenopakem Glas oder Gläser, 2,5 bis 6 Gew.-% YbF_3 , 0 bis 10 Gew.-% Mischoxid(e) und 7 bis 17 Gew.-% Isofüller ent-

halten. Die Gesamtmenge aller Füllstoffe liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%. Alle Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse des Werkstoffs.

Wenn Mischungen der genannten Füllstoffe eingesetzt werden, liegt das Gewichtsverhältnis von röntgenopaken Gläsern zu Ytterbiumfluorid vorzugsweise im Bereich von 10:0 bis 10:2, das Gewichtsverhältnis von röntgenopaken Gläsern zu Mischoxiden im Bereich von 10:0 bis 10:5 und das Gewichtsverhältnis von röntgenopaken Gläsern zu organisch-anorganischen Füllstoffen im Bereich von 10:0 bis 1:1. Besonders bevorzugt sind Füllstoffmischungen, die mindestens 50 Gew.-% mindestens eines röntgenopaken Glases enthalten, bezogen auf die Gesamtmasse an Füllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise durch Bestrahlen mit Blaulicht (Wellenlängenbereich von 400-500 nm) gehärtet, vorzugsweise durch Bestrahlen mit einer LED-Lampe oder Halogenlampe. Hierzu enthalten die Werkstoffe vorzugsweise mindestens einen Photoinitiator, der in dem angegebenen Wellenlängenbereich aktiv ist.

Bevorzugte Photoinitiatoren sind Photosensibilisatoren, vor allem von α -Diketone, wie 9,10-Phenanthrenchinon, 1-Phenylpropan-1,2-dion, Diacetyl oder 4,4'-Dichlorbenzil oder deren Derivate, besonders bevorzugt Campherchinon (CC) und dessen Derivate, und Mischungen davon.

Die Photoinitiatoren werden vorzugsweise in Kombination mit Beschleunigern eingesetzt. Als Beschleuniger eignen sich besonders tertiäre Amine, wie z.B. tertiäre aromatische Amine, insbesondere N,N-Dialkyl-aniline, -p-toluidine oder -3,5-xylylidine, p-(N,N-Dialkylamino-phenylethanol, -benzoesäure-

derivate, -benzaldehyd, -phenyllessigsäureester und -phenylpropionsäureester. Konkrete Beispiele hierfür sind N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N,3,5-Tetramethylanilin, N,N-Dimethylamino-p-benzaldehyd, p-(Dimethylamino)-benzoessäureethylester oder p-(Dimethylamino)-benzonitril. Geeignet sind auch tertiäre aliphatische Amine, wie z.B. Tri-n-butylamin, Dimethylaminoethan-2-ol, Triethanolamin, Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylbenzylamin, oder heterocyclische Amine, wie z.B. 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin, und Aminosäure-Derivate, wie z.B. N-Phenylglycin.

In Zusammensetzungen, die acide Monomere enthalten, wie z.B. selbsthaftende Komposite, werden vorzugsweise aminfreie Beschleuniger verwendet, wie z.B. Sulfinsäuren und Sulfinat, Borate, Enolate, Phosphine oder andere Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, z.B. heterocyclische Verbindungen wie Morpholin-Derivate oder 1,3-Dioxolane.

Besonders bevorzugte Photoinitiatoren sind Acyl- oder Bisacylgermanium-Verbindungen, insbesondere die in der EP 1 905 413 A1 offenbarten Monoacyltrialkyl- und Bisacyldialkylgermanium-Verbindungen, wie z.B. Benzoyltrimethylgermanium, Bisbenzoyldiethylgermanium oder Bis(4-methoxybenzoyl)-diethylgermanium. Acyl- und Bisacylgermanium-Verbindungen haben den Vorteil, dass sie sich nach der Bestrahlung entfärben (Bleaching Effekt) und so die Transparenz der ausgehärteten Werkstoffe nicht beeinträchtigen. Außerdem handelt es sich um monomolekulare Photoinitiatoren, d.h. sie benötigen keinen Beschleuniger, um ihre volle Aktivität zu erreichen.

Weitere besonders bevorzugte Photoinitiatoren sind Acyl- oder Bisacylphosphinoxide, insbesondere die in EP 0 007 505, EP 0 073 413, EP 0 184 095 und EP 0 615 980 beschriebenen Verbindungen. Bevorzugte Beispiele sind die kommerziell zugänglichen Verbindungen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

(Lucirin[®] TPO, BASF) und Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure[®] 819, Ciba). Acyl- und Bisacylphosphinoxide gehören ebenfalls zur Gruppe der monomolekularen Photoinitiatoren und zeichnen sich durch eine geringe Eigenabsorption aus.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen weitere Additive enthalten, vor allem Stabilisatoren, wie z.B. Polymerisationsstabilisatoren, Farbstoffe, antibakterielle Wirkstoffe, fluoridionenabgebende Additive, optische Aufheller, Fluoreszenzmittel, UV-Absorber, Stoffe zur Verbesserung der Bruchzähigkeit und/oder Effektivmittel.

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe haben vorzugsweise eine Lichtempfindlichkeit von größer 60 s, besonders bevorzugt 80 s bis 300 s. Unter der Lichtempfindlichkeit wird die Zeit verstanden, während der die Werkstoffe ohne vorzeitige Härtung durch Umgebungslicht, wie z.B. der OP-Lampe des Zahnarztes, verarbeitet werden können. Die Lichtempfindlichkeit wird nach der ISO 4049: 2000: "Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials" bestimmt. Hierzu wird eine Werkstoffprobe mit einer Xenonlampe bei 8000 lx solange bestrahlt, bis die Polymerisation einsetzt. Die Lichtempfindlichkeit ist die Zeit in Sekunden bis zum Einsetzen der Polymerisation. Bei einer Lichtempfindlichkeit von 60 s beginnt der Werkstoff nach 60 s unter der Xenonlampe auszuhärten. Die Lichtempfindlichkeit kann durch die Zugabe von Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise von anaeroben Inhibitoren eingestellt werden.

Weiterhin haben die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe vorzugsweise eine Röntgenopazität von 100% bis 500% Al, besonders bevorzugt 150% bis 300% Al. Die Röntgenopazität wird ebenfalls nach der oben genannten ISO-Norm 4049 bestimmt. Dabei wird ein Prüfkörper aus dem polymerisierten Dentalwerkstoff zusammen mit einer Aluminiumtreppe mit einer Stufenhöhe von 1 mm mit

einer Röntgenkamera aufgenommen. Man vergleicht den Schwärzungsgrad der Bilder und gibt die Röntgenopazität in %Al an, 100% Röntgenopazität entsprechen dem Schwärzungsgrad von 1 mm Aluminium. Die Röntgenopazität kann durch die Menge an röntgenopaken Füllstoffen eingestellt werden, wie röntgenopaken Gläsern oder Ytterbium(III)-fluorid. Die Röntgenopazität ist eine wichtige klinische Eigenschaft von Füllungskompositen, die es dem Zahnarzt ermöglicht, z.B. Füllungen auf Röntgenaufnahmen zu erkennen.

10

Erfindungsgemäß sind solche Dentalwerkstoffe besonders bevorzugt, die

15

(1) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% polyfunktionelle(s) radikalisch polymerisierbare(s) Monomer(e),

(2) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbare(s) Monomer(e),

20

(3) 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% Photoinitiator,

25

(4) 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e), und ggf.

(5) 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% Additiv(e) enthalten.

30

Alle Angaben hierin beziehen sich auf die Gesamtmasse des Dentalwerkstoffs, wenn nicht anders angegeben. Die Füllstoffmenge umfasst die Gesamtmenge aller Füllstoffe, wobei die Mengen der einzelnen Füllstoffkomponenten wie oben definiert sind.

Besonders bevorzugt sind solche Dentalwerkstoffe, welche aus den genannten Stoffen bestehen. Weiterhin sind solche Werkstoffe bevorzugt, bei denen die einzelnen Stoffe jeweils aus den oben genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Stoffen ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe eignen sich besonders als dentale Zemente, Füllungskomposite, Beschichtungs- und Verblendmaterialien sowie als Materialien zur Herstellung von Inlays, Onlays, Kronen und Brücken, ganz besonders als sogenannte Bulk-Fill-Komposite. Unter Bulk-Fill-Kompositen werden dentalen Füllungsmaterialien verstanden, die selbst bei Schichtdicken von mehr als 3 mm, vorzugsweise mehr als 4 mm und insbesondere von 4-5 mm mit Licht gehärtet werden können. Sie erlauben die Herstellung auch großer Zahnfüllungen mit nur 1 bis 2 Schichten.

Die Dentalwerkstoffe eignen sich primär zur intraoralen Anwendung durch den Zahnarzt zur Restauration geschädigter Zähne (klinische Materialien). Sie können aber auch extraoral eingesetzt werden, beispielsweise bei der Herstellung oder Reparatur von Dentalrestorationen (technische Materialien).

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 3:

Herstellung lichthärtender Kompositmaterialien

Es wurden Komposite mit den in Tabelle 1 beschriebenen Monomermischungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Komposite sind in Tabelle 2 angegeben. Die Komponenten wurden mit

einem Knetter (Firma Linden) bzw. einem Mischer (Speedmixer, FlackTek Inc.) miteinander gemischt. Zur Bestimmung der Transluzenz der Komposite wurden jeweils gehärtete Prüfkörper (rund, Ø 20 mm, h = 1 mm) hergestellt und farbmétrisch mit Hilfe eines Spektralphotometers (Spectrophotometer CM-5, Minolta) vermessen. Die Polymerisation erfolgte mit einer LED-Lampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent AG, 10 s bei 1000 mW/cm²). Die Messung von Biegefestigkeit und Durchhärtungstiefe erfolgte nach ISO 4049:2009: Zahnheilkunde - Polymerbasierende Restaurationmaterialien. Der Polymerisationsschrumpf (Vol.-%) wurde nach ISO 17304:2013 bestimmt. Der Biegemodul wurde aus der Steigung der Messkurve für die Biegefestigkeit auf bekannte Weise berechnet. Die ermittelten Eigenschaften der Kompositpasten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Das Beispiel 1 zeigt, dass gehärtete Komposite mit einer geringer Transluzenz (hohe Opazität) aus Kompositpasten mit hoher Transluzenz bei großer Durchhärtungstiefe hergestellt werden können. Das Beispiel 2 zeigt, dass der Effekt der Transluzenzabnahme bei der Polymerisation durch die Zugabe eines tiefbrechenden Glasfüllers (G018-090) deutlich verstärkt werden kann. Der Komposit in Beispiel 3 weist eine vorteilhafte Kombination von Eigenschaften auf.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Monomermischungen (Angaben in Gew.-%)

Bestandteil	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Ethoxyliertes p-Cumylphenol-methacrylat (CMP-1E)	20 %	20 %	20 %
Bisphenol-A-Dimethacrylat mit 3 Ethoxygruppen (SR-348C) ¹⁾	48,95 %	11,8 %	48,563 %
Bis-GMA	20 %	23,8 %	20 %
Urethandimethacrylat (UDMA)	-	23,5 %	-
Bis(3-methacryloyloxymethyl)-	10 %	-	10 %

Bestandteil	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan (TCP)			
2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)-phenyl]propan ²⁾	-	20 %	-
Campherchinon	0,2 %	0,2 %	0,2 %
(4-Dimethylamino)benzoesäure-ethylester (EMBO)	0,8 %	0,8 %	0,8 %
Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium ³⁾	0,05 %	0,1 %	0,05 %
Stabilisator, Additive	-	-	0,387 %
Brechungsindex der Mischung (ungehärtet)	1,5416	1,5308	1,5416
Brechungsindex der Mischung (gehärtet)	1,5683	1,550	1,5683

¹⁾ CAS 41637-38-1

²⁾ CAS 24447-72-1

³⁾ CAS 1469766-31-1 (Ivocerin®, Ivoclar Vivadent AG)

5

**Tabelle 2: Zusammensetzung der Komposite
(Angaben in Gew.-%)**

Bestandteil	Bsp 1	Bsp 2	Bsp 3
Monomermischung 1	25 %	-	-
Monomermischung 2	-	30 %	-
Monomermischung 3	-	-	30 %
Bariumaluminiumsilicatglasfüller ($\varnothing = 1,5 \mu\text{m}$) ¹⁾	75 %	60 %	18 %
Strontiumaluminiumsilicatglasfüller ($\varnothing = 1,0 \mu\text{m}$) ²⁾	-	10 %	-
Bariumaluminiumsilicatglasfüller ($\varnothing = 8 \mu\text{m}$) ¹⁾	-	-	36 %
Ytterbiumfluorid (YbF_3)	-	-	4 %
Partikuläres Kompositmaterial ($\varnothing = 30 \mu\text{m}$) ³⁾	-	-	12 %

¹⁾ Dentalglas GM 27884 (Schott), Brechungsindex = 1,53 (\varnothing = mittlere Partikelgröße, Gewichtsmittel)

²⁾ Dentalglas G018-090 (Schott), Brechungsindex = 1,50

³⁾ polymerisiertes, gemahlene Kompositmaterial bestehend aus Monomermatrix, Glasfüller GM27884, und YbF_3 ; Brechungsindex = 1,53

10

Tabelle 3: Eigenschaften der Komposite

Bsp.	Durchhär- tungstiefe ¹⁾	Transparenz			Biegefes- tigkeit ¹⁾	Biege- modul	ΔV_P ¹⁾
		vor Polymerisa- tion	10 min nach Polymerisation	24 h nach Poly- merisation			
1	6,8 mm ²)	46,3 %	9,5 %	9,2 %	-	-	-
2	8,2 mm ²)	41,3 %	10,7 %	-	-	-	-
3	8,07 mm ²)	31 %	10,07 %	9,89 %	117,2 MPa	8,6 GPa	3,48 %

¹⁾ ΔV_P = Polymerisationsschrumpf gemäß ISO17304:2013

²⁾ gemessener Wert

Patentansprüche

1. Radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoff, der
 - (a) mindestens ein polyfunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer,
 - (b) mindestens ein weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer, das mono- oder polyfunktionell sein kann,
 - (c) mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation und
 - (d) mindestens einen Füllstoff enthalten,

dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Monomere (a) und (b) einen Brechungsindex von 1,50 bis 1,70 aufweist und dass der Brechungsindex der Monomermischung vor der Härtung dem Brechungsindex des verwendeten Füllstoffs entspricht oder um bis zu 0,013 größer ist und nach der Härtung um mindestens 0,02 größer als der Brechungsindex des Füllstoffs (d) ist.
2. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, der als Komponente (b) mindestens ein monofunktionelles Monomer, vorzugsweise ein Methacrylat, Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornylmethacrylat, p-Cumyl-phenoxyethylenglycolmethacrylat (CMP-1E) oder eine Mischung davon enthält.
3. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, der als Komponente (a) und/oder (b) mindestens ein polyfunktionelles Methacrylat, 1,6-Bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,2,4-trimethylhexan (ein Additionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Glycerindi- oder -trimethacrylat, 1,4-Butandiol-

dimethacrylat, 1,10-Decandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]propan (ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, 2-[4-(2-Methacryloyloxyethoxyethoxy)phenyl]-2-[4-(2-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan), 2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, oder Bis(3-methacryloyloxymethyl)tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan oder eine Mischung davon enthält.

4. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der als Komponente (a) und/oder Komponente (b) ausschließlich Monomere mit einem Brechungsindex von 1,50 bis 1,70 enthält.
5. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der mindestens ein schwerflüchtiges Monomethacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 5-30 Gew.-%, mindestens ein hochviskoses difunktionelles Methacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 5-50 Gew.-%, und mindestens ein niedrigviskoses Dimethacrylat, vorzugsweise in einer Menge von 5-30 Gew.-%, enthält, wobei sich die Prozentangaben jeweils auf die Gesamtmasse der Monomermischung beziehen.
6. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der neben dem Füllstoff (d) einen weiteren Füllstoff (e) enthält, dessen Brechungsindex um 0,02 bis maximal 0,155, vorzugsweise 0,03 bis 0,055 kleiner als der Brechungsindex der Mischung der Monomere (a) und (b) ist.
7. Dentalwerkstoff nach Anspruch 6, bei dem der Anteil des Füllstoffs (e) an der gesamten Füllstoffmenge 0 bis 15 Gew.-% beträgt.

8. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der neben dem Füllstoff (d) und ggf. Füllstoff (e) sowie Füllstoff, der sichtbares Licht nicht streut und die Transluzenz nicht beeinflusst, maximal 15,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge an Füllstoff enthält, der in keine dieser Kategorien fällt.
9. Dentalwerkstoff nach Anspruch 8, bei dem der Brechungsindex des weiteren Füllstoffs um maximal 0,055 größer als der Brechungsindex der Mischung der Monomere (a) und (b) ist.
10. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der als Füllstoff ein pulverförmiges röntgenopakes Glas mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 15 μm , einen röntgenopaken Füllstoff, Ytterbiumtrifluorid, ein Mischoxid aus SiO_2 , ZrO_2 , ZnO und/oder TiO_2 , nanopartikuläres Tantal(V)-oxid, Bariumsulfat, ein Mischoxid von SiO_2 mit Ytterbium(III)-oxid oder Tantal(V)-oxid, pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure, ein organisches Polymerpulver, organisch-anorganischen Füllstoff oder eine Mischung davon enthält.
11. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der als Komponente (c)
 - ein α -Diketon, 9,10-Phenanthrenchinon, 1-Phenylpropan-1,2-dion, Diacetyl oder 4,4'-Dichlorbenzil oder ein Derivat davon, Campherchinon (CC) oder ein Derivat davon, ggf. in Kombination mit einem Beschleuniger, oder eine Mischung davon und/oder
 - eine Acyl- oder Bisacylgermanium-Verbindung und/oder
 - ein Acyl- oder Bisacylphosphinoxid enthält.
12. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der als weitere Komponente mindestens ein Additiv enthält,

das aus Stabilisatoren, Polymerisationsstabilisatoren, Farbstoffen, antibakteriellen Wirkstoffen, fluoridionenabgebenden Additiven, optischen Aufhellern, Fluoreszenzmitteln, UV-Absorbern, Stoffen zur Verbesserung der Bruchzähigkeit und/oder Effektmittel ausgewählt ist.

13. Dentalwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, der
- (1) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% polyfunktionelle(s) radikalisch polymerisierbare(s) Monomer(e),
 - (2) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbare(s) Monomer(e),
 - (3) 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% Photoinitiator
 - (4) 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e) und ggf.
 - (5) 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% Additiv(e) enthält.
14. Dentalwerkstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Verwendung als dentaler Zement, Füllungskomposit, Beschichtungsmaterial, Verblendmaterial oder Bulk-Fill-Komposit.
15. Verwendung eines Dentalwerkstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Inlays, Onlays, Kronen oder Brücken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/069096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K6/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 2008 018436 U1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 12 November 2013 (2013-11-12) claims 1, 8; examples 1-6 -----	1,3, 10-14
X	US 2006/178469 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 10 August 2006 (2006-08-10) example 7; table 3 -----	1,3, 10-14
X	US 2008/076847 A1 (MOSZNER NORBERT [DE] ET AL) 27 March 2008 (2008-03-27) claims 1, 27, 28; example 5; table 3 -----	1,3, 10-15
X	US 2013/203884 A1 (BLOMKER TOBIAS [DE] ET AL) 8 August 2013 (2013-08-08) paragraph [0271]; claims 1, 15, 18; table 1 ----- -/--	1,3, 10-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 December 2015	Date of mailing of the international search report 21/12/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Angiolini, Delia
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/069096

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 649 981 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 16 October 2013 (2013-10-16) claims 1, 17; example 2 -----	1-5, 10-15
A	US 2009/298966 A1 (VANINI LORENZO [IT] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03) paragraph [0024]; claims 1, 8, 9, 22; examples 1, 6, 22 -----	1,3, 11-14
A	DE 10 2004 017124 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 3 November 2005 (2005-11-03) paragraphs [0014], [0036], [0037]; claims 1-3, 18 -----	1-3, 10-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/069096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 202008018436 U1	12-11-2013	NONE	
US 2006178469 A1	10-08-2006	AT 493107 T DE 102005005541 A1 EP 1688125 A1 JP 4669399 B2 JP 2006219671 A US 2006178469 A1	15-01-2011 10-08-2006 09-08-2006 13-04-2011 24-08-2006 10-08-2006
US 2008076847 A1	27-03-2008	AT 435002 T EP 1905413 A1 US 2008076847 A1	15-07-2009 02-04-2008 27-03-2008
US 2013203884 A1	08-08-2013	DE 102012001978 A1 EP 2623087 A2 US 2013203884 A1	08-08-2013 07-08-2013 08-08-2013
EP 2649981 A1	16-10-2013	EP 2649981 A1 US 2015080490 A1 WO 2013153166 A1	16-10-2013 19-03-2015 17-10-2013
US 2009298966 A1	03-12-2009	BR PI0520560 A2 EP 1928395 A1 JP 5395435 B2 JP 2009508930 A US 2009298966 A1 WO 2007034258 A1	19-05-2009 11-06-2008 22-01-2014 05-03-2009 03-12-2009 29-03-2007
DE 102004017124 A1	03-11-2005	DE 102004017124 A1 EP 1732499 A1 JP 5026954 B2 JP 2007532518 A US 2008319104 A1 WO 2005097043 A1	03-11-2005 20-12-2006 19-09-2012 15-11-2007 25-12-2008 20-10-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K6/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 2008 018436 U1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 12. November 2013 (2013-11-12) Ansprüche 1, 8; Beispiele 1-6 -----	1,3, 10-14
X	US 2006/178469 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 10. August 2006 (2006-08-10) Beispiel 7; Tabelle 3 -----	1,3, 10-14
X	US 2008/076847 A1 (MOSZNER NORBERT [DE] ET AL) 27. März 2008 (2008-03-27) Ansprüche 1, 27, 28; Beispiel 5; Tabelle 3 -----	1,3, 10-15
X	US 2013/203884 A1 (BLOMKER TOBIAS [DE] ET AL) 8. August 2013 (2013-08-08) Absatz [0271]; Ansprüche 1, 15, 18; Tabelle 1 -----	1,3, 10-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. Dezember 2015		21/12/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Angiolini, Delia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 649 981 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 16. Oktober 2013 (2013-10-16) Ansprüche 1, 17; Beispiel 2 -----	1-5, 10-15
A	US 2009/298966 A1 (VANINI LORENZO [IT] ET AL) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) Absatz [0024]; Ansprüche 1, 8, 9, 22; Beispiele 1, 6, 22 -----	1,3, 11-14
A	DE 10 2004 017124 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 3. November 2005 (2005-11-03) Absätze [0014], [0036], [0037]; Ansprüche 1-3, 18 -----	1-3, 10-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 202008018436 U1	12-11-2013	KEINE	
US 2006178469 A1	10-08-2006	AT 493107 T	15-01-2011
		DE 102005005541 A1	10-08-2006
		EP 1688125 A1	09-08-2006
		JP 4669399 B2	13-04-2011
		JP 2006219671 A	24-08-2006
		US 2006178469 A1	10-08-2006
US 2008076847 A1	27-03-2008	AT 435002 T	15-07-2009
		EP 1905413 A1	02-04-2008
		US 2008076847 A1	27-03-2008
US 2013203884 A1	08-08-2013	DE 102012001978 A1	08-08-2013
		EP 2623087 A2	07-08-2013
		US 2013203884 A1	08-08-2013
EP 2649981 A1	16-10-2013	EP 2649981 A1	16-10-2013
		US 2015080490 A1	19-03-2015
		WO 2013153166 A1	17-10-2013
US 2009298966 A1	03-12-2009	BR PI0520560 A2	19-05-2009
		EP 1928395 A1	11-06-2008
		JP 5395435 B2	22-01-2014
		JP 2009508930 A	05-03-2009
		US 2009298966 A1	03-12-2009
		WO 2007034258 A1	29-03-2007
DE 102004017124 A1	03-11-2005	DE 102004017124 A1	03-11-2005
		EP 1732499 A1	20-12-2006
		JP 5026954 B2	19-09-2012
		JP 2007532518 A	15-11-2007
		US 2008319104 A1	25-12-2008
		WO 2005097043 A1	20-10-2005