

Nr. 19  
Juli 2013

# REPORT

Aus der Forschung und Entwicklung der Ivoclar Vivadent AG, 9494 Schaan / Liechtenstein



– ein **Meilenstein** der  
**Composite-Technologie.**

ivoclar  
vivadent®  
passion vision innovation



Dr. Thomas Hirt  
Chief Technology Officer

Über viele Jahre war die 2-mm-Inkrement-Technik in der direkten Füllungstherapie Stand der Technik. Im Laufe der Zeit wurden die Eigenschaften von Composites immer weiter verbessert. Daneben wurde auch die Haftkraft von Adhäsiven optimiert. Das Initiatorsystem und die Lichtausbeute der Photopolymerisation blieb jedoch über Jahre unverändert.

In diesem F&E Report haben wir die Grundlagen der Photopolymerisation und Informationen zu unserem neuen Photoinitiator Ivocerin® zusammengestellt. Wir beschreiben die Entwicklung, Funktionsweise und Anwendung einer neuen Klasse von Photoinitiatoren für den sichtbaren Spektralbereich und die Photopolymerisation im Allgemeinen. Ivocerin ermöglichte die Entwicklung von Tetric EvoCeram® Bulk Fill mit 4 mm Durchhärtungstiefe. Deshalb wird anhand dieses Produktes der Einsatz von Ivocerin erläutert.

Für die Entwicklung von Tetric EvoCeram Bulk Fill wurden drei Technologien der Ivoclar Vivadent eingesetzt:

- Ivocerin als Photoinitiator (Licht-Initiator)
- Ein von Ivoclar Vivadent geschützter Lichtstabilisator (Licht-Controller)
- Eine von Ivoclar Vivadent geschützte Füllertechnologie (Schrumpungsstress-Relaxator)

Der neue Photoinitiator Ivocerin zeichnet sich durch eine hohe Quantenausbeute, starkes Absorptionsvermögen und sehr gutes Bleichverhalten aus. Nachdem die theoretischen Werte alle sehr gut ausgesehen haben, wurden die Konzentration optimiert und die Kombination mit anderen Photoinitiatoren in Füllungscomposites getestet. Dadurch konnte der ideale Konzentrationsbereich und eine sehr effiziente Kombination mit anderen Photoinitiatoren gefunden werden. Aus kommerzieller und strategischer Sicht ist es auch sehr wichtig, dass wir für diese neue Photoinitiator-Klasse erteilte Stoffpatente besitzen und dadurch unsere Alleinstellung sichern können.

Nachdem die Grundlagenentwicklung vielversprechende Daten zeigte, ging es darum, die Synthese von Ivocerin zu optimieren, um das Molekül reproduzierbar in grösseren Mengen und hoher Reinheit herstellen zu können. Gleichzeitig wurden erste Erfolge

mit experimentellen Composites mit 4-mm-Durchhärtungstiefe erzielt. In vitro Studien haben zudem sehr gute Daten bezüglich Randqualitäten, Retention und Ästhetik geliefert und eine sehr gute Vergleichbarkeit zu Tetric EvoCeram in 2 mm-Inkrementen gezeigt. Daraufhin wurde Tetric EvoCeram zu Tetric EvoCeram Bulk Fill weiterentwickelt, das Ivocerin in Kombination mit anderen Photoinitiatoren enthält. Ausserdem wurde auch das Monomer-Füllersystem für eine exzellente Ästhetik, tiefe Schrumpfungsspannung und hohe Durchhärtungstiefe optimiert. Es ist uns gelungen, in kurzer Zeit das ästhetische 4 mm-Composite Tetric EvoCeram Bulk Fill auf den Markt zu bringen.

Mit Ivocerin steht uns eine sehr interessante Alternative zu den bisher etablierten Photoinitiatoren Campherchinon / Amin, Phenylpropandion und Acylphosphinoxiden (Lucirin TPO) zur Verfügung. Im Vergleich zu den Acylphosphinoxiden absorbiert Ivocerin bei höherer Wellenlänge, sodass es mit allen auf dem Markt erhältlichen Polymerisationsgeräten (Halogen, LED) aktiviert werden kann. Im Vergleich zu Campherchinon / Amin sind mit Ivocerin aminfreie Composites möglich, die unter künstlichem Sonnenlicht farbstabil sind und mit sauren Monomeren keine Wechselwirkungen zeigen. Für Tetric EvoCeram Bulk Fill hat sich die Kombination von Ivocerin mit Campherchinon / Amin speziell bewährt, um bei hohen Inkrementstärken (4 mm) eine sehr gute Aushärtung in der Tiefe zu gewährleisten.

Prof. Dr. Moszner geht in diesem F&E-Report auf die chemischen Grundlagen der Photopolymerisation und die Synthese und Entwicklung des neuen Initiators Ivocerin ein. Einen Vergleich der Eigenschaften von Ivocerin gegenüber Campherchinon liefert Dr. Burtscher, Director F&E Clinical. Entwicklerin K. Vogel beschreibt die Weiterentwicklung von Tetric EvoCeram zu Tetric EvoCeram Bulk Fill. J. Todd vom Wissenschaftlichen Dienst fasst interne und externe materialwissenschaftliche Studien zu Tetric EvoCeram Bulk Fill und Ivocerin zusammen. Abschliessend gehen die Anwender Dr. Heintze und Dr. Peschke auf die Bedeutung von klinischen Simulationsprüfungen und die klinische Leistungsfähigkeit von Tetric EvoCeram Bulk Fill ein.

- 4** Prof. Dr. Norbert Moszner  
**Stand der Technik:  
Photopolymerisation in der Zahnmedizin**
- 11** Dr. Peter Burtscher  
**Ivocerin® im Vergleich zu Campherchinon**
- 16** Dipl. Ing. Karin Vogel  
**Von Tetric EvoCeram® zu  
Tetric EvoCeram® Bulk Fill**
- 21** Joanna-Claire Todd (BA, MPH)  
**Materialwissenschaftliche Untersuchungen  
zu Tetric EvoCeram® Bulk Fill und Ivocerin®**
- 28** Dr. Siegward Heintze  
**Simulationsprüfungen im Labor mit  
Tetric EvoCeram® Bulk Fill und deren  
klinische Bedeutung**
- 36** Dr. Arnd Peschke  
**Tetric EvoCeram® Bulk Fill  
in der klinischen Anwendung**



Prof. Dr. Norbert Moszner  
Head of Department: Grundlagen Polymerchemie

# Stand der Technik: Photopolymerisation in der Zahnmedizin

## Einleitung

Lichthärtende Füllungsmaterialien sind seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts auf dem Markt. Bei diesen Composites sind Monomer, Füller und die im Monomer gelösten Initiatoren, Stabilisatoren und Zusatzstoffe in einem Material vereint. Der Anwender hat genügend Zeit zur direkten Applikation in die Kavität und kann die Aushärtung sozusagen auf Kommando durchführen.

Einkomponentenmaterialien haben gegenüber Zweikomponentenmaterialien gravierende Vorteile. Da die Anmischung wegfällt, kann die Konsistenz wesentlich fester eingestellt werden. Somit reduziert sich der Monomergehalt, was wiederum Vorteile bezüglich der Polymerisationsschrumpfung und Festigkeit nach sich zieht. Die Pasten werden im Herstellprozess durch Anlegen eines Vakuums evakuiert und damit luftblasenfrei gemacht, sodass das Material porenfrei vorliegt. Die verwendeten Photoinitiatoren sind nicht temperaturempfindlich, so dass eine Lagerung im Kühlschrank nicht mehr erforderlich ist. Da die Lichtdurchlässigkeit durch das Composite limitiert ist, muss die Füllung in mehreren Schichten appliziert werden, wobei jede einzelne Schicht polymerisiert werden muss. Üblicherweise ist die Schichtstärke auf 2 mm limitiert, da bei dickeren Schichten die Aushärtung beeinträchtigt ist. Um die Inkrementschichtstärke erhöhen zu können, sind all jene Parameter zu berücksichtigen, die die Durchhärtungstiefe beeinflussen, wie z.B. Transparenz, Einfärbung, Initiatoren und deren Konzentration, Belichtungszeit und Lichtintensität. Der von Ivoclar Vivadent gemeinsam mit der Technischen Universität Wien entwickelte Photoinitiator Ivocerin® leistet einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Inkrementschichtstärke, ohne auf die optischen Eigenschaften des Composites, wie Transparenz und Farbe, gravierend Einfluss zu nehmen.

## Grundlagen der radikalischen Photopolymerisation

Die radikalische Photopolymerisation ist ein durch elektromagnetische Strahlung (Licht) induzierter Herstellungsprozess von Polymeren, bei der die auslösenden Radikale  $R\cdot$  durch Belichtung einer photolabilen Verbindung, dem sogenannten Photoinitiator (PI) gebildet werden (Photolyse). Radikale sind unbeständige (reaktive) Atomgruppen mit mindestens einem ungepaarten Elektron, z.B.  $\cdot\text{CH}_3$  ein Methyl-Radikal. Dabei lassen sich die Photoinitiatoren nach dem Bereich der Wellenlänge ( $\lambda$  in nm) des verwendeten Lichtes bzw. nach dem Mechanismus der Photolyse klassifizieren. Die am meisten genutzten Lichtarten für Photopolymerisationen sind: mittelwelliges Ultraviolett (UVB, 280–315 nm), langwelliges Ultraviolett (UVA, 315–380 nm), sichtbares Licht (SB, 400–780 nm) und kurzwelliges Infrarot (NIR, 780–1500 nm). Dementsprechend unterscheidet man UV-, SB- oder NIR-Photoinitiatoren, die im jeweiligen Spektralbereich absorbieren. Da die Energie des Lichtes sich umgekehrt proportional zur Wellenlänge verhält, ist UV-Licht energiereicher als sichtbares Licht oder NIR-Strahlung. Nach dem Bildungsmechanismus der die Polymerisation auslösenden Radikale unterscheidet man zwischen der Bindungsspaltung des Photoinitiators (vgl. Abb. 1: **M-PI**) und der Bildung von polymerisationsauslösenden Radikalen (vgl. Abb. 1: **B-PI**) durch Übertragung von Wasserstoffatomen H aus einer zweiten Verbindung, dem sog. Co-Initiator DH. Dabei ist für beide Mechanismen wichtig, dass der Photoinitiator (A oder B) durch die absorbierte Energie des eingestrahlten Lichtes (symbolisiert durch  $h\nu$ ) in einen angeregten Zustand ( $A^*$  oder  $B^*$ ) überführt wird, der dann durch Bindungsspaltung (**M-PI**) oder durch H-Übertragung Radikale bildet (**B-PI**) [1]:

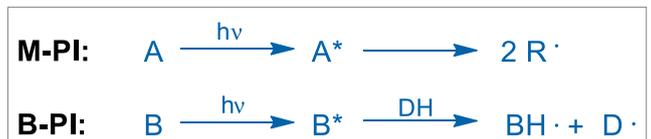


Abb. 1: Mechanismus der Radikalbildung bei Photoinitiatoren

Viele Photoinitiatoren enthalten als lichtabsorbierende Gruppen Carbonylgruppen ( $>C=O$ ). Ein Beispiel ist das kommerziell erhältliche Lucirin TPO (2,4,6-Trimethyl-benzoyldiphenylphosphinoxid), das im Übergangsbereich ( $\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$ ) zwischen sichtbarem und UVA-Licht absorbiert und durch Bindungsspaltung Radikale bildet (Abb. 2). Ein Beispiel für eine Carbonylverbindung, bei der durch H-Übertragung Radikale gebildet werden, ist das im SB-Bereich absorbierende Campherchinon (CC,  $\lambda_{\max} = 468 \text{ nm}$ ) in Kombination mit Aminen als Co-Initiatoren (Abb. 3).

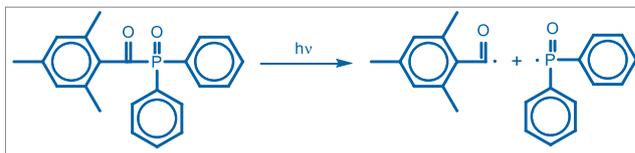


Abb. 2: Radikalbildung von Lucirin TPO (Acylphosphinoxid)

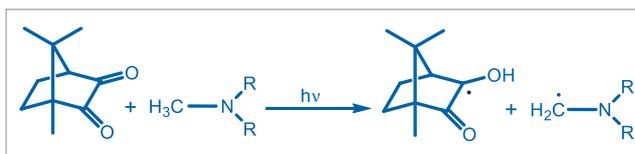


Abb. 3: Radikalbildung von CC mit Aminen

Bei der radikalischen Photopolymerisation von Dentalmaterialien werden als radikalisch polymerisierbare Monomere Ester der Methacrylsäure, sogenannte Methacrylate eingesetzt [2-4]. Nach der Anzahl der polymerisationsfähigen Methacrylat-Gruppen  $n$  unterteilt man diese in Monomethacrylate ( $n = 1$ ), wie z.B. Methylmethacrylat, di- ( $n = 2$ ) oder multifunktionelle Methacrylate ( $n > 2$ ) (Abb. 4).

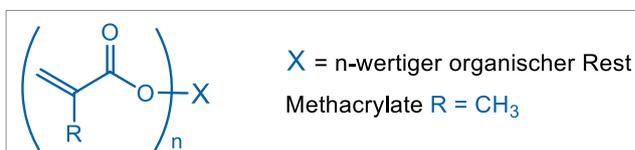


Abb. 4: Allgemeine Strukturformel für Methacrylate

Bei der radikalischen Photopolymerisation von monofunktionalen Monomeren  $M$  werden lineare Polymere gebildet. Dabei ist die Geschwindigkeit der Polymerisation  $R_p$  direkt proportional dem Produkt aus der eingesetzten Monomerkonzentration  $[M]$  und der Wurzel aus der Geschwindigkeit der Radikalbildung  $R_i$  [5]:  $R_p \sim [M] \cdot R_i^{0.5}$ .

Die Geschwindigkeit der Radikalbildung  $R_i$  hängt dabei vor allem von der Intensität des einfallenden Lichtes, der Quantenausbeute, dem Extinktionskoeffizient und der Konzentration des Photoinitiators sowie von der durchstrahlten Schichtdicke ab. Demnach sollten sich wirksame Photoinitiatoren durch eine hohe Quantenausbeute und einen hohen Extinktionskoeffizienten, d.h. durch eine starke Absorption bei der eingestrahlenen Wellenlänge auszeichnen.

Bei der radikalischen Photopolymerisation von Dimethacrylaten bildet sich ein 3-dimensionales (3D) Polymernetzwerk. Deshalb werden Dimethacrylate auch als Vernetzer bezeichnet. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Umsatzes z.B. von Dimethacrylaten während der Photopolymerisation, so lassen sich folgende Etappen unterscheiden [3, 6]: während der Bestrahlungsphase bilden sich solange Radikale aus dem Photoinitiator, bis dieser verbraucht ist. Dabei erfolgt in den ersten Sekundenbruchteilen zunächst die Reaktion der gebildeten Radikale mit Stabilisatormolekülen bis zu deren vollständigem Verbrauch. Photopolymerisierbare Materialien enthalten Stabilisatoren, wie z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) oder Hydrochinonmonomethylether (MEHQ), um ihre Lagerstabilität über mehrere Jahre zu gewährleisten. Dann kommt es zur Bildung von linearen Polymerradikalen mit seitenständigen Doppelbindungen und es entstehen in schneller Folge verzweigte Makroradikale und Mikrogelpartikel (Abb. 5). Am sogenannten Gel-Punkt (nach ca. 1–2 s) bildet sich das 3D-Polymernetzwerk, was zu einer starken Beschleunigung der Polymerisation führt. Mit üblichen Lichtquellen bedarf es einer Zeit von 5–10 s, um einen nahezu vollständigen Monomer-

umsatz und einen hohen Doppelbindungsumsatz zu erreichen. Auch nach der Bestrahlungsphase, d.h. nachdem keine Primärradikale mehr gebildet werden, können noch vorhandene, im Polymernetzwerk eingebundene Makroradikale in einer Dunkelreaktion mit vorhandenen Restdoppelbindungen reagieren [7].

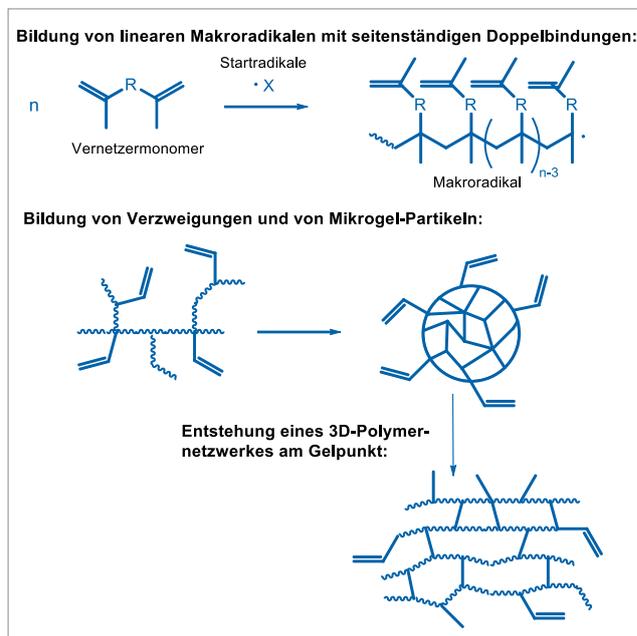


Abb. 5: Ablauf der vernetzenden radikalischen Polymerisation

Im Ergebnis der vernetzenden Polymerisation kommt es unter Wärmefreisetzung zur gewünschten Materialaushärtung. Das gebildete 3D-Polymernetzwerk enthält auch bei nahezu vollständigem Monomerumsatz, d.h. alle Monomermoleküle sind mindestens über eine Doppelbindung in das Netzwerk eingebunden, noch nicht umgesetzte Doppelbindungen und Polymerradikale. Ursache hierfür ist, dass die Flexibilität des gebildeten Polymernetzwerkes bei Raumtemperatur zu gering ist, um alle Doppelbindungen bzw. Radikale für eine Polymerisation zugänglich zu machen. Da die Flexibilität eines Polymernetzwerkes mit zunehmender Netzwerkdichte abnimmt, nimmt der Restdoppelbindungsgehalt des gebildeten Polymernetzwerkes mit der Funktionalität der Ausgangsmonomeren zu. Durch die Photopolymerisation kommt es zur deutlichen Änderung der Eigenschaften der eingesetzten Monomermischung oder Composite-Paste. So wird das anfäng-

lich viskose, unvernetzte Material fest, unlöslich und geruchlos. Dabei macht sich die exotherme Polymerisation in einem Temperaturanstieg bemerkbar und gleichzeitig nimmt das Volumen der auszuhärtenden Monomermischung ab, was man als Polymerisationsschrumpf bezeichnet.

## Photoinitiatoren in der Zahnmedizin

Dentale lichthärtende Füllungsmaterialien wurden erstmals in einem Patent [8] aus dem Jahre 1970 erwähnt und in den folgenden Jahren eingeführt [9, 10]. Diese Materialien, wie z.B. Fissurenversiegler, Kavitätenversiegler oder Zemente basierten auf typischen UV-Initiatoren, wie z.B. Benzoinmethylether ([11], Abb.6) und wurden durch Bestrahlung mit UV-Lampen ausgehärtet.

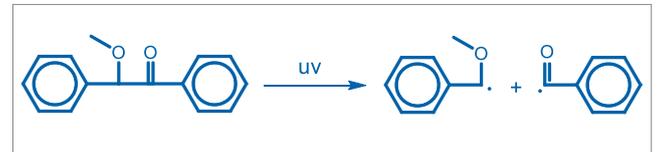


Abb. 6: Radikalbildung bei der UV-Spaltung von Benzoinmethylether

Die UV-Härtung hat jedoch eine Reihe gravierender Nachteile. So kann die UV-Bestrahlung zur Schädigung der Schleimhaut führen und auch die Augen von Zahnarzt und Patient können geschädigt werden. Der Hauptnachteil ist aber die starke Streuung der UV-Strahlung durch Füllstoffpartikel, was zu einer Durchhärtungstiefe von weniger als 1 mm bei eingefärbten Composites führt. Diese Nachteile konnten durch die Einführung der Photopolymerisation mit sichtbarem Licht unter Verwendung von  $\alpha$ -Diketonen als Photoinitiator überwunden werden [12].  $\alpha$ -Diketone sind Verbindungen, die zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten.

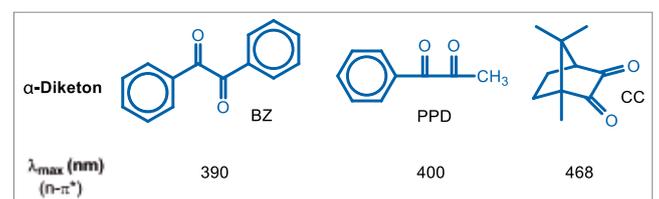


Abb. 7: Beispiele für  $\alpha$ -Diketone und ihr langwelliges Absorptionsmaximum

Einfach zugängliche, im sichtbaren Bereich absorbierende  $\alpha$ -Diketone sind Dibenzoyl (BZ), 1-Phenyl-1,2-propandion (PPD) oder Campherchinon (CC) (Abb. 7). Die Verbindungen sind mehr (CC) oder weniger (BZ) gelb, was durch Absorption von Lichtenergie aus dem blauen Bereich (400–500 nm) des sichtbaren Lichtes zustande kommt. Für die Bildung von polymerisationsauslösenden Radikalen durch diese Verbindungen ist aber, wie vorangehend für CC schon erwähnt, ein Coinitiator notwendig. Aufgrund der relativ starken Absorption von CC und seiner geringen Toxizität bzw. der geringen Toxizität der Photolyseprodukte haben fast nur CC-haltige Photoinitiatoren, hauptsächlich CC-Amin-Systeme, im Dentalbereich verbreitet Anwendung gefunden. Dementsprechend ist die Photochemie von CC sehr gut untersucht; Literatur dazu ist in [13] zusammengefasst. Bei Bestrahlung von CC in Gegenwart einesamins  $R-N(CH_3)_2$  mit blauem Licht bilden sich zunächst ein CC-Radikal-Anion und ein Amin-Radikal-Kation (Abb. 8). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Radikalbildung ist dann die Übertragung eines H-Atoms vom Amin-Radikal-Kation unter Bildung eines CC- und Aminoalkyl-Radikals. Nur das gebildete Aminoalkyl-Radikal ist zur Polymerisationsauslösung befähigt. Durch die Reaktion des CC wird die farbgebende Gruppe des CC zerstört, weshalb CC im Vergleich zu vielen anderen Photoinitiatoren für den sichtbaren Bereich eine ausgezeichnete photobleichende Wirkung besitzt, d.h. dass sich CC-haltige Initiatorsysteme bei Bestrahlung fast vollständig entfärben. Leider ist jedoch die Quantenausbeute dieser Photoinitiatorsysteme gering, Werte um nur 0,07 wurden dafür gefunden [14].

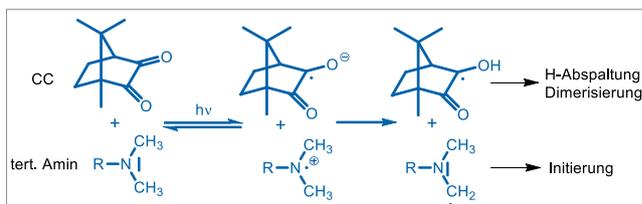


Abb. 8: Radikalbildung von CC-Amin-Systemen

Für CC wurden zahlreiche Amine als Coinitiatoren untersucht. In Abb. 9 ist eine Auswahl der besten Amine zusammengestellt, die sich durch optimale Eigenschaften, wie schnelle Radikalbildung in Kombination mit CC, minimale Verfärbungsneigung bzw. Geruch oder geringe Toxizität auszeichnen [13]. Dabei

finden vor allem Amine, wie z.B. 4-(Dimethyl-amino)benzoesäureethylester (DMAB) und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) als Co-Initiator von CC in Dentalmaterialien Anwendung.

Aus unterschiedlichen Gründen wurden CC-Amin-Photoinitiatoren mit anderen Photoinitiatoren kombiniert [15]. So konnte mit dem zusätzlichen  $\alpha$ -Diketon PPD (Abb.7) eine verbesserte Aushärtung mit CC-Amin-Mischungen erreicht werden [16,17]. Eine verbesserte Polymerisation wurde auch für die Kombination von CC-Amin-Systemen mit kationischen Photoinitiatoren erreicht [18, 19].

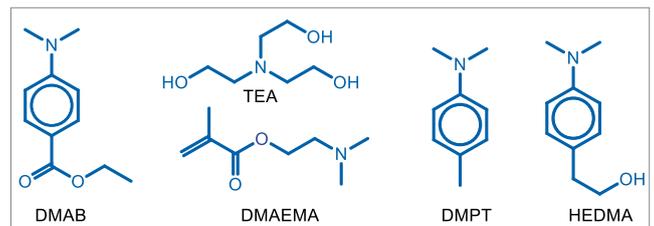


Abb. 9: Strukturen von wirksamen Amin-Co-Initiatoren für CC

Schliesslich wurden CC-Amin-Photoinitiatoren auch mit dem schon genannten Lucirin TPO (Abb. 2,  $\lambda_{max} = 385$  nm) bzw. mit Irgacure 819 (Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl-phosphin-oxid) kombiniert. Dessen Absorptionsmaximum liegt bei 397 nm [20–23] und es zerfällt bei Bestrahlung unter Radikalbildung (Abb. 10).

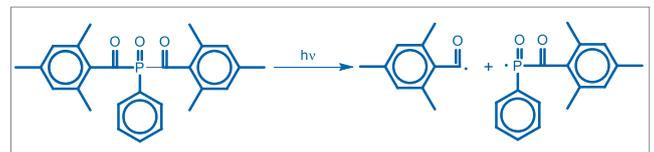


Abb. 10: Radikalbildung von Irgacure 819

CC-Amin-Photoinitiatoren zeigen eine Reihe von Nachteilen. Das betrifft mögliche Verfärbungen der damit gehärteten Materialien aufgrund der Oxidation von noch vorhandenem Amin-Coinitiator. In sauren dentalen Zusammensetzungen, wie z.B. Schmelz-Dentin-Adhäsiven oder säuremonomerhaltigen selbsthaftenden Zementen kommt ein weiteres Problem hinzu. Hier kann die Säure-Basen-Reaktion der verwendeten sauren Monomeren mit dem Amin-Coinitiator zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Radikalbildung führen. Dementsprechend sind einerseits an Stelle von Aminen zahlreiche

andere Stoffe untersucht worden. Literatur dazu ist in [13] zusammengefasst. Andererseits wurden CC-Amin-freie Alternativen evaluiert. Neben dem schon erwähnten Irgacure 819 sind das SB-Photoinitiatoren wie Titanocene oder Farbstoff-Borat-Systeme [24].

## Ivocerin® – ein neuer Photoinitiator in Dentalmaterialien

### Chemie von Ivocerin®

Auf der Suche nach alternativen SB-Photoinitiatoren konnten in Zusammenarbeit mit Prof. R. Liska von der TU Wien massgeschneiderte SB-Photoinitiatoren auf der Basis von Germanium-Verbindungen entwickelt werden. Obwohl aus der Literatur schon bekannt war, dass sich bei der Photospaltung z.B. von organischen Germaniumverbindungen Radikale bilden [25], war das Potential dieser Verbindungen als Photoinitiatoren für den sichtbaren Spektralbereich bis zu unseren Arbeiten nicht erkannt worden. So konnten wir erstmals zeigen, dass Germaniumverbindungen, wie z.B. Benzoyltrimethylgermanium (Ge-1) bzw. Dibenzoyldiethylgermanium (Ge-2) (Abb. 11) sehr effiziente SB-Photoinitiatoren für Methacrylatharze darstellen [26, 27]. Im Vergleich zu Lucirin TPO ( $\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$ ) oder Irgacure 819 ( $\lambda_{\max} = 397 \text{ nm}$ ) zeigen Ge-1 ( $\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$ ) bzw. Ge-2 ( $\lambda_{\max} = 418 \text{ nm}$ ) eine deutliche Rotverschiebung der Absorption, d.h. dass sie weiter im SB-Bereich absorbieren. Darüber hinaus zeigen die Photoinitiatoren Ge-1 bzw. Ge-2 im Vergleich zum CC im SB-Bereich eine viel intensivere Absorption. Für die Photospaltung von Ge-2 konnte eine Quantenausbeute von 0,85 bestimmt werden, im Vergleich dazu wurde für Irgacure 819 eine Quantenausbeute von 0,59 bestimmt. Wie schon erwähnt, liegt die Quantenausbeute für CC-Amin-Photoinitiatoren unter 0,10 und damit deutlich niedriger. Ausserdem konnte für Ge-1 bzw. Ge-2 eine schnelle Entfärbung bei Bestrahlung mit Licht festgestellt werden. Deutliche Vorteile gegenüber CC-Amin-Photoinitiatoren zeigten sich auch bei der Untersuchung von dentalen Composites auf der Basis von Ge-1 bzw. Ge-2 [27, 28]. Neben einer schnelleren Aushärtung, ergab sich ein exzellentes Bleichverhalten und war für vergleichbare mechanische Eigenschaften eine deutlich geringere Photoinitiatorkonzentration notwendig. Analog zu CC-Amin-

basierenden Composites zeigen Composites auf der Basis von Ge-1 bzw. Ge-2 auch eine hohe Lagerstabilität.

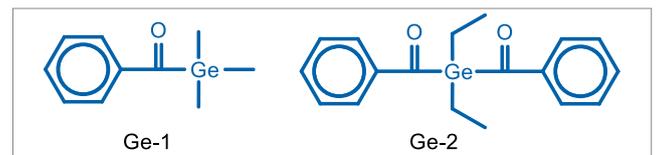


Abb. 11: Struktur der Germanium-Photoinitiatoren Ge-1 und Ge-2

In Zusammenarbeit mit Prof. G. Gescheidt und Prof. R. Saf von der TU Graz sowie mit Prof. R. Liska von der TU Wien wurde der Mechanismus der Photolyse von Acylgermanen am Beispiel von Ge-2 mit modernsten Methoden untersucht [30]. Dabei wurde die Photospaltung von Ge-2 unter unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen belegten die Bildung von Benzoyl (B·) und Germyl-Radikalen (G·) als direkte Spaltungsprodukte von Dibenzoyldiethylgermanium Ge-2 (Abb. 12). Als Photolysefolgeprodukte der gebildeten Radikale B· und G· bei Abwesenheit von Monomer wurde die Bildung von Benzaldehyd BA und eines Germens GM sowie die Bildung der Kombinationsprodukte B-B und G-G der Radikale (B·/G·) nachgewiesen (Abb. 13 und 14).

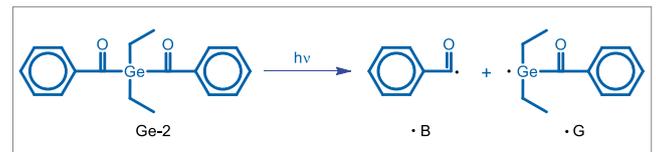


Abb. 12: Spaltung der Germanium-Verbindung Ge-2

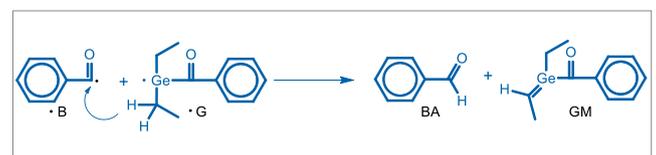


Abb. 13: Wasserstoffübertragung zwischen den Primärradikalen B· und G·

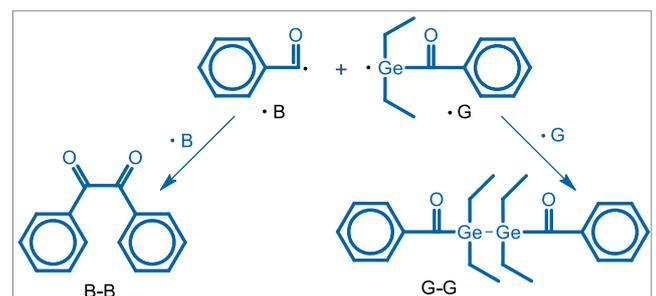


Abb. 14: Kombinationsprodukte der Primärradikale B· und G·

Damit ist auch der Beweis erbracht, dass bei der Photopolymerisation mit dem Dibenzoyldiethylgermanium Ge-2 die durch die photolytische Spaltung erzeugten Benzoyl- (B·) und Germyl-Radikale (G·) die polymerisationsauslösenden Radikale sind.

Ausgehend von diesen mechanistischen Untersuchungen, von der Evaluierung verschiedener Synthesewege und einiger Strukturvariationen der Germanium-Verbindungen wurde als optimaler Photoinitiator Bis-4-(methoxybenzoyl)diethylgermanium Ge-3 (Abb. 15) ausgewählt und unter der Marke Ivocerin geschützt. Dabei konnte Ge-3 ( $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$ ) mit sehr guter Ausbeute in einer 2-stufigen Synthese hergestellt werden und zeigte die stärkste Absorption im SB-Bereich [30]. Ge-3 ist ein intensiv gelb gefärbter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , der in Wasser unlöslich ist. Die Synthese von Ge-3 erfolgt ausgehend von geschütztem 4-Methoxybenzaldehyd zunächst durch Metallierung mit n-Butyllithium und Kopplungsreaktion mit Dichlor-diethylgermanium. In der 2. Stufe wird dann die Schutzgruppe abgespalten (Abb. 15). Ivocerin lässt sich in hoher Reinheit ( $> 96\%$  bestimmt durch HPLC) herstellen.

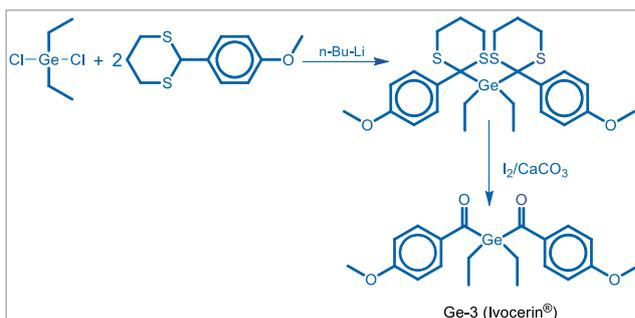


Abb. 15: Synthese des Ge-Photoinitiators Ivocerin

Neben der chemischen Charakterisierung und den Anwendungsuntersuchungen von Ivocerin wurden auch toxikologische Abklärungen durchgeführt und ein umfangreicher Patentschutz eingeleitet.

Während anorganische Germanium-Verbindungen meist toxisch sind, zeichnen sich organische Germanium-Verbindungen häufig durch eine geringe Toxizität aus. Beispielsweise liegt der  $\text{LD}_{50}$ -Wert von Tetraalkylgermanen zwischen  $3000\text{--}5000 \text{ mg/kg}$  [31].

Für Ivocerin wurde die Zytotoxizität ( $\text{XTT}_{50}$ -Wert) mit dem XTT-Test untersucht, und es wurde als nicht-zytotoxisch befunden [32]. Ausserdem wurden zwei Mutagenitätstests durchgeführt. Sowohl mit dem Ames-Test (in vitro) [33] als auch dem Mouse Micronucleus Assay [34] (in vivo) konnte die Unbedenklichkeit hinsichtlich Mutagenität bestätigt werden.

Die Germanium-Verbindungen konnten umfangreich patentrechtlich geschützt werden, die US- und EP-Patente wurden im Jahre 2009 erteilt [35].

## Zusammenfassung

Der neuartige Germanium-Photoinitiator Ivocerin zeichnet sich im Vergleich zu den konventionellen Campherchinon-Amin-Photoinitiatorsystemen durch eine intensive Absorption im sichtbaren Bereich, durch eine höhere Photoreaktivität und sehr gutes Bleaching-Verhalten darauf basierender Composite aus. Dabei erfolgt die Bildung der polymerisationsauslösenden Radikale durch einfache Photospaltung von Ivocerin, so dass keine zusätzlichen Co-Initiatoren oder Beschleuniger notwendig sind. Die Effizienz (Quantenausbeute) der Radikalbildung ist um ein Vielfaches höher im Vergleich zu Campherchinon.

## Literatur

- [1] C. Decker. Photoinduced Polymerization, In: Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone (Ed.), Vol. 7, CRC Press, Boca Raton etc. (1996) 5181-5190
- [2] L.-A. Linden. Photocuring of polymeric dental materials and plastic composite resin, In: Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. IV, Eds.: J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Appl. Sci., London-New York (1993) 387-466
- [3] E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605-665
- [4] N. Moszner, T. Hirt. New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel-dentin adhesives and restorative composites, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 50 (2012) 4369-4402
- [5] J.-P. Fouassier. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring – Fundamentals and application. Hanser Publishers, München etc. (1995) 8ff
- [6] L. G. Lovell, K. A. Berchtold, J.E. Elliott, H. Lu, C. N. Bowman. Understanding the Kinetics and Network Formation of Dimethacrylate Dental Resins. *Polym. Adv. Techn.* 12 (2001) 335-345
- [7] P. Burtscher. Stability of radicals in cured composite materials. *Dent. Mater.* 9 (1993) 218-221
- [8] D. E. Waller. Photopolymerizable dental products. US-Patent 3,709,866 (1970) Dentsply International
- [9] F. A. Rueggeberg. State-of-the-art: Dental Photocuring – a review. *Dent. Mater.* 21 (2011) 39-52
- [10] G. A. Murray, J. L. Yates, S. M. Newman. Ultraviolet light and ultraviolet light-activated composite resins. *J. Prosth. Dent.* 46 (1981) 167-170
- [11] M. Buonocore. Adhesive sealing pit and fissures for caries prevention, with use of ultraviolet light. *J. Amer. Dent. Ass.* 80 (1970) 324-328
- [12] E. C. Dart, J. B. Cantwell, J. R. Traynor, J. F. Jaworzyn, J. Nemeck. Method of repairing teeth using a composition which is curable by irradiation with visible light. US Patent 4,089,763 (1978), Imperial Chemical Industries
- [13] N. Moszner, R. Liska. Photoinitiators for direct adhesive restorative materials, In: Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Vol. 1; Fouassier, J.-P., Allonas, X., Eds., Research Signpost, Kerala, (2010) 93-114
- [14] Y.-C. Chen, J. L. Ferracane, S. A. Prahl. Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone. *Dent. Mater.* 23 (2007) 655-664
- [15] J. W. Stansbury. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J. Esth. Dent.* 12 (2000) 300-308
- [16] Y.-J. Park, K.-H. Chae, H.R. Rawls. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent. Mater.* 15 (1999) 120-127
- [17] S. Asmussen, C. Vallo. Light absorbing products during polymerization of methacrylate monomers photoinitiated with phenyl-1,2-propandione/amine. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 202 (2009) 228-234
- [18] D.-H Shin, H. R. Rawls. Degree of conversion and color stability of light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent. Mater.* 25 (2009) 1030-1038
- [19] W. D. Cook, F. Chen. Enhanced photopolymerization of dimethacrylates with ketones, amines, and iodonium salts: The CQ system. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 49 (2011) 5030-5041
- [20] R. Guggenberger, G. Lechner, W. Weinmann. Bisacylphosphine oxides as photoinitiators in dental materials. *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.* 38 (1997) 105-106
- [21] N. D. Richards, S. H. Dickens, J. M. Antonucci. Dental polymeric composites activated with camphorquinone or diacylphosphine oxide photoinitiators. *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.* 45 (2004) 362-363
- [22] N. D. Richards, J. M. Antonucci. The effect of two monofunctional diluent monomers and two photoinitiators systems on the properties of UDMA-based composites. *Am. J. Dent.* 20 (2007) 147-152
- [23] K. Ikemura, K. Ichizawa, S. Ito, T. Endo. UV-Vis spectra and photoinitiation behaviors of acylphosphine oxide and bisacylphosphine oxide derivatives in unfilled, light-cured dental resins. *Dent. Mater. J.* 27 (2008) 765-774
- [24] J. P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of application. *Prog. Org. Coatings* 47 (2003) 16-36
- [25] M. B. Taraban, V. I. Maryasova, T. V. Leshina, L. I. Rybin, D. V. Gendin, N. S. Vyazankin. About the mechanism of the photolysis of benzoyltriethylgermane, Et<sub>3</sub>GeCOPh. *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) 347-355
- [26] B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, R. Liska. New photocleavable structures, 4. Acylgermane-based photoinitiator for visible light curing. *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 57-62
- [27] B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, R. Liska. New photocleavable structures, Diacylgermane-based photoinitiators for visible light curing. *Macromolecules* 41 (2008) 2394-2400
- [28] N. Moszner, U.K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent. Mater.* 24 (2008) 901-907
- [29] D. Neshchadin, A. Rosspeintner, M. Griesser, V. Gorelik, R. Liska, C. Hametner, B. Ganster, R. Saf, N. Moszner, G. Gescheidt. Photo-triggered reactivity of acylgermanes: Short-lived intermediates and follow-up products. *J. Amer. Chem. Soc.* (2013) eingereicht
- [30] N. Moszner, F. Zeuner, I. Lamparth, U. K. Fischer. Benzoylgermanium Derivatives as novel visible-light photoinitiators for dental composites. *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 877-886
- [31] E. Lukevics, L. Ignatovich. Biological activity of organogermanium compounds. In: The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds, Z. Rappoport (Ed.), Vol. 2, John Wiley&Sons (2002) 1653-1683
- [32] A. Heppenheimer. Cytotoxicity assay in vitro: Evaluation of test items in the XTT-Test with K69, RCC-CCR Study, 1191102, July 2008
- [33] A. Sokolowski. Salmonella typhimurium and Escherichia coli reverse mutation assay with K-69, RCC-CCR Study 1120104, Oktober 2007
- [34] N. Honarvar. Micronucleus assay in bone marrow cells of the mouse with K69, RCC-CCR, 1191101, Sept 2008
- [35] N. Moszner, U. K. Fischer, U. Salz, R. Liska, P. Burtscher, F. Zeuner, B. Ganster, H. Gruber. Polymerisierbare Zusammensetzungen mit Acylgermaniumverbindungen als Initiatoren. US-Patent 7,605,190 B2 (20.10.2009), EP-Patent 1,905,415 B1 (01.07.2009), Ivoclar Vivadent AG



Dr. Peter Burtscher  
Director: Organische Chemie



## Ivocerin® im Vergleich zu Campherchinon

### Einleitung

Alle handelsüblichen Composites werden mit blauem Licht polymerisiert. Somit haben die lichtabsorbierenden Initiatoren eine gelbe Eigenfarbe, die der Komplementärfarbe des Blaulichts entspricht. Bei der Aushärtung des Composites erfolgt eine nahezu komplette Entfärbung des Initiators. Ein leichter Gelbstich bleibt aber immer zurück, sodass mit Blaulicht-härtenden Materialien keine schneeweißen Restaurationen hergestellt werden können. Der leichte Gelbstich wird vom Praktiker akzeptiert, da die natürlichen Zähne immer eine leicht gelbe Tönung aufweisen.

### Photoinitiatoren

Abbildung 1a, 1b und 1c zeigen die Initiatoren in reiner Form. Auffallend ist die starke gelbe Eigenfarbe von Campherchinon (CC) und speziell von Ivocerin®.

Abbildung 2 zeigt das Absorptionsspektrum von gebräuchlichen Initiatoren im Vergleich zu Ivocerin. Beachtenswert ist die starke Absorption von Ivocerin im Vergleich zu Campherchinon, obwohl dessen Konzentration wesentlich geringer ist. Acylphosphinoxid z.B. Lucirin TPO, absorbiert überwiegend im UV-Bereich. Daher zeigt es nur eine schwach gelbe Eigenfarbe, wie in Abbildung 1b auch zu sehen.

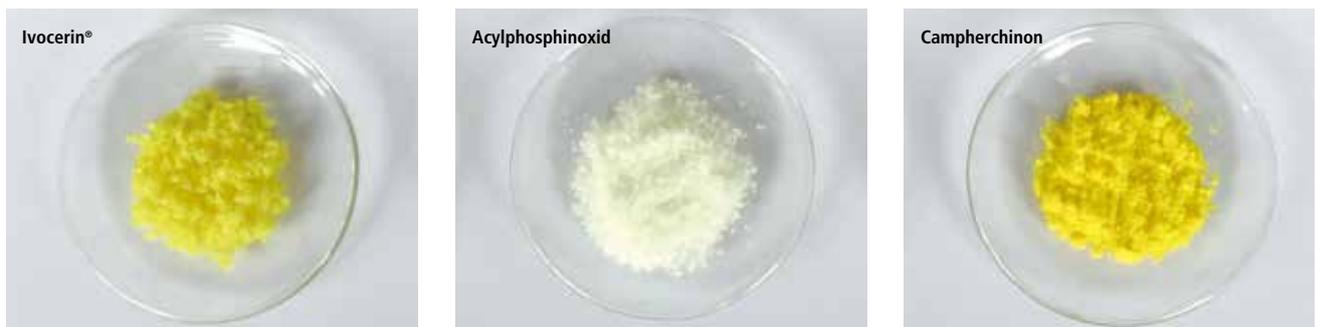


Abb. 1a-c: Photoinitiatoren in reiner Form

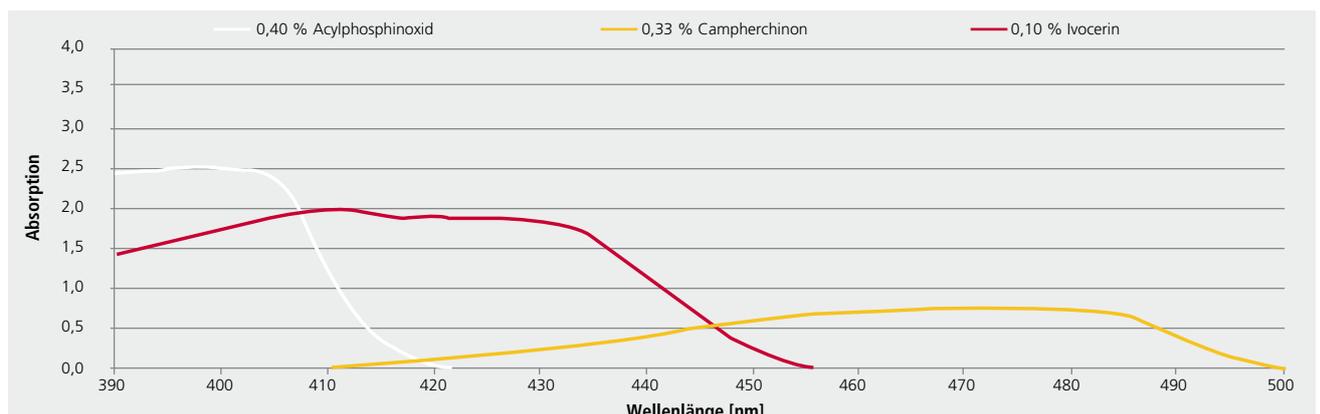


Abb. 2: Absorptionsspektren von Acylphosphinoxid (z.B. Lucirin TPO), Campherchinon und Ivocerin (F&E Ivoclar Vivadent, 2012).

## Untersuchungen zu Ivocerin®

Zur Untersuchung der Eignung von Ivocerin in Composites wurden umfangreiche Untersuchungen gestartet:

### Welche Konzentration an Ivocerin ist erforderlich, um die gleiche Aushärtung wie mit Campherchinon zu erhalten?

Campherchinon wird üblicherweise in einer Konzentration von 0,3 Gew.-% in Monomer eingesetzt. Bei tieferen Konzentrationen nimmt die Reaktivität ab und bei höheren Konzentrationen reduziert sich die Durchhärtungstiefe, da die Eigenfarbe von Campherchinon das Blaulicht verstärkt absorbiert. Campherchinon kann nicht alleine eingesetzt werden, es ist immer ein Co-Initiator in Form eines, meist tertiären aromatischen Amins notwendig. Dieses muss in einer mindestens äquimolaren Konzentration zu Campherchinon eingesetzt werden, wobei sich ein ca. 50–100 %-iger Überschuss zur Erhöhung der Reaktivität bewährt hat. Ein noch grösserer Überschuss an Amin verschlechtert die UV-Stabilität des Composites. Zur Untersuchung der Reaktivität eines Standardmonomers mit 0,3 Gew.-% Campherchinon und 0,6 Gew.-% Amin im Vergleich zu Ivocerin, wurden Monomere mit 0,1–0,4 Gew.-% Ivocerin angemischt und in Tetric-ähnlichen Formulierungen getestet.

Initiator im Monomer	Biegefestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)
0,10 % Ivocerin	124 ± 8	7200 ± 300
0,15 % Ivocerin	124 ± 14	8500 ± 200
0,20 % Ivocerin	135 ± 9	9400 ± 600
0,40 % Ivocerin	140 ± 15	10300 ± 300
0,30 % CC / 0,60 % Amin	138 ± 10	9200 ± 600

Tab. 1: Biegefestigkeit und E-Modul in Abhängigkeit der Ivocerin-Konzentration im Vergleich zum Standard-Initiatorsystem

Tabelle 1 zeigt, dass mit 0,2 % Ivocerin im Monomer eine vergleichbare Festigkeit erhalten wird, wie mit Campherchinon / Amin in einer üblichen Konzentration. Höhere Konzentrationen an Ivocerin resultieren in einer höheren Festigkeit des Composites.

### Einfluss der Ivocerin Konzentration auf die Durchhärtungstiefe

Initiator im Monomer	Durchhärtungstiefe (mm)
0,2 % Ivocerin	4,7
0,4 % Ivocerin	5,1
0,3 % CC / 0,6 % Amin	4,7

Tab. 2: Durchhärtungstiefe in Abhängigkeit der Ivocerin-Konzentration im Vergleich zum Standard-Initiatorsystem

Analog den Ergebnissen zur Biegefestigkeit zeigt auch Tabelle 2, dass bezüglich der Durchhärtungstiefe mit 0,2 % Ivocerin die gleichen Werte erhalten werden wie mit Campherchinon / Amin in der Standardkonzentration und dass mit 0,4 % Ivocerin im Monomer die Durchhärtungstiefe signifikant erhöht werden kann.

### Einfluss von Ivocerin auf die Lichtempfindlichkeit

Aber auch bei Ivocerin sind in der einsetzbaren Konzentration nach oben Grenzen gesetzt. Die hohe Reaktivität von Ivocerin resultiert automatisch in einer Verschlechterung der Lichtempfindlichkeit mit Erhöhung der eingesetzten Konzentration. Da alle lighthärtenden Materialien mit Blaulicht ausgehärtet werden und Blaulicht ein Bestandteil des natürlichen Umgebungslichtes ist, reagieren Composites empfindlich gegenüber Umgebungslicht. Der dafür verwendete Ausdruck „Lichtempfindlichkeit“ ist in der ISO-Norm 4049 festgelegt. Gemäss dieser Norm muss ein Composite einer Bestrahlung mit 8000 Lux über einen Zeitraum von 60 Sekunden standhalten, ohne irgendwelche Anzeichen einer vorzeitigen Polymerisation zu zeigen. Die in Zahnarztpraxen üblichen OP-Leuchten haben Bestrahlungsstärken von bis zu 20'000 Lux, so dass in der Realität die Composites in der Praxis empfindlicher reagieren. In einem Standardcomposite wurde der Einfluss der Ivocerin-Konzentration auf die Lichtempfindlichkeit im Vergleich zu Campherchinon untersucht:

Initiator Konzentration im Monomer	Lichtempfindlichkeit
0,2 % Ivocerin	150 sec
0,4 % Ivocerin	80 sec
0,3 % CC / 0.6 % Amin	140 sec

Tab. 3: Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit der Ivocerin Konzentration im Vergleich zum Standard-Initiatorsystem

Tabelle 3 zeigt deutlich den negativen Einfluss einer hohen Ivocerin-Konzentration auf die Lichtempfindlichkeit. Diese kann durch Zugabe von zusätzlichen Stabilisatoren zwar verbessert werden, wodurch die Reaktivität aber wieder abnimmt, mit negativen Auswirkungen auf Festigkeit und Durchhärtungstiefe. Die gleichzeitige Erhöhung der Initiator- und der Stabilisatorkonzentration in einem Composite ist vergleichbar einer Autofahrt, bei der umso mehr die Handbremse gezogen wird, je mehr auf das Gaspedal gestiegen wird. Durch die Wahl der richtigen Konzentrationen an Ivocerin, Campherchinon, Amin und Stabilisatoren kann ein Composite mit optimaler Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig hoher Reaktivität hergestellt werden.

#### Einfluss von Ivocerin auf die Eigenfarbe des Composites

Wie Abbildung 1a zeigt, weist Ivocerin eine intensive gelbe Farbe auf, wodurch auch das Composite im nicht polymerisierten Zustand eine gelbe Eigenfarbe erhält. Ivocerin zeichnet sich aber dahingehend aus, dass es sehr gute Bleaching-Eigenschaften aufweist. Das heisst, die gelbe Eigenfarbe verblasst während der Polymerisation. Dieses Bleaching-Verhalten ist mit blossen Auge sehr gut zu erkennen.

	Vor Polymerisation	Nach Polymerisation
Composite mit 0,2 % Ivocerin im Monomer		
Composite mit Campherchinon / Amin		

Abb. 3: Vergleich der Farbe eines Composites vor und nach der Polymerisation

Die Abbildung zeigt deutlich, dass mit 0,2 % Ivocerin im Monomer das Composite vor der Polymerisation eine ähnliche gelbe Eigenfarbe hat wie ein Campherchinon/Amin basierendes Composite und nach der Polymerisation ein vergleichbares Bleaching-Verhalten festzustellen ist.

#### Einfluss von Ivocerin auf die Farbstabilität des Composites unter künstlichem Sonnenlicht

In der Norm für Composite Füllungsmaterialien (ISO 4049) ist ein Test beschrieben, der die Farbstabilität eines Composites unter künstlichem Sonnenlicht untersucht. Bei dem Test zeigen die meisten auf Campherchinon / Amin basierenden Systeme eine leichte Verfärbung, da das Amin im Composite nicht farbstabil ist. Da Ivocerin für die Polymerisation kein Amin braucht, wird eine Verbesserung der Farbstabilität erreicht. Abbildung 4 zeigt ein Composite, basierend auf Campherchinon / Amin und ein Composite, das mit Ivocerin formuliert wurde. Nach der Herstellung wurde die rechte Hälfte des Composite-Prüfkörpers mit Aluminiumfolie abgedeckt. Anschliessend wurde das Scheibchen dem künstlichen Sonnenlicht für 24 Stunden ausgesetzt. Nach diesem Test ist die Verfärbung des auf Campherchinon / Amin basierenden Composites deutlich zu sehen (oben links), während das Composite mit Ivocerin auch unter künstlichem Sonnenlicht sehr farbstabil ist (unten links).

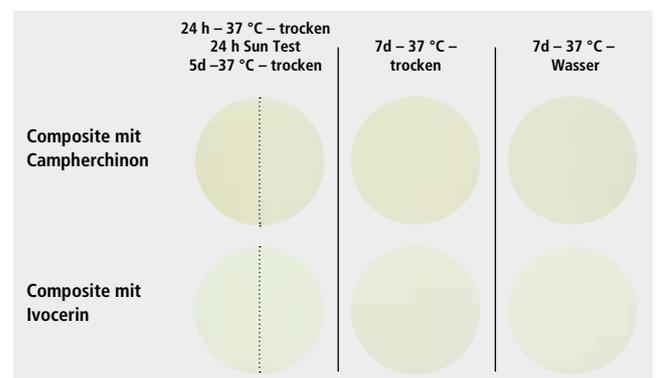


Abb. 4: Composite-Proben nach unterschiedlicher Alterung

#### Einfluss auf den Doppelbindungsumsatz

Wie schon in den theoretischen Grundlagen erklärt, reagieren bei einem Composite nicht alle Doppelbindungen der Monomere während der Polymerisation. Als Doppelbindungsumsatz wird der Anteil an Doppelbindungen bezeichnet, der während der Reaktion reagiert. Dieser Doppelbindungsumsatz ist abhängig von der Reaktivität der Monomere selbst, aber auch vom verwendeten Initiatorsystem. Nachfolgende Untersuchungen zeigen, dass mit Ivocerin ein wesentlich höherer Doppelbindungsumsatz erhalten werden kann, als mit einem Campherchinon / Amin-System.

Bei gleicher Monomer- und Füllerzusammensetzung unterscheiden sich die angeführten Composites nur am Initiatoranteil im Monomer.

Initiator Konzentration im Monomer	Doppelbindungsumsatz
Composite A mit 0,4 % Ivocerin	65,3 ± 0,5 %
Composite B mit 0,3 % Ivocerin	67,8 ± 1,0 %
Composite C mit 0,2 % Ivocerin	62,3 ± 1,0 %
Composite D mit CC / Amin	49,1 ± 1,7 %

Tab. 4: Doppelbindungsumsatz in Abhängigkeit der Ivocerin Konzentration und von CC / Amin

Die Tabelle zeigt deutlich den Einfluss des Initiators auf den Doppelbindungsumsatz. Mit Ivocerin ist dieser Umsatz bedeutend höher als mit Campherchinon / Amin. Der Unterschied zwischen 0,3 % und 0,4 % Ivocerin ist nicht signifikant. Mit 0,2 % Ivocerin ist der Abfall im Doppelbindungsumsatz zu sehen.

### Einfluss auf die Schrumpfungskraft

Die hohe Reaktivität von Ivocerin hat natürlich auch einen Einfluss auf die Schrumpfungskraft, wobei diese abhängig ist von der eingesetzten Menge Ivocerin im Monomer. Die Schrumpfungskraft wurde gemessen mit einem Bioman Shrinkage-Stress Instrument, entwickelt von Prof. D. C. Watts, University of Manchester, UK.

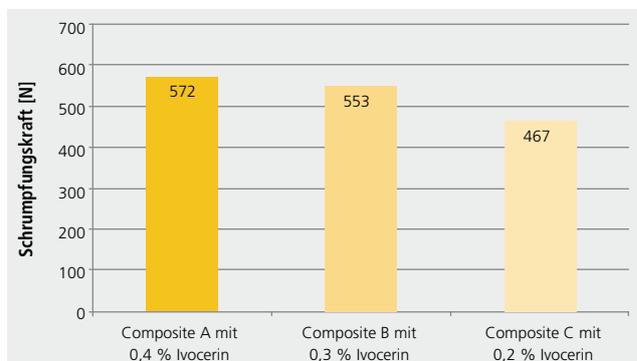


Abb. 5: Schrumpfungskraft in Abhängigkeit der Ivocerin Konzentration im Monomer

### Einfluss auf die Polymerisationsschrumpfung

Die Polymerisationsschrumpfung wurde mit einem Quecksilberdilatometer bestimmt.

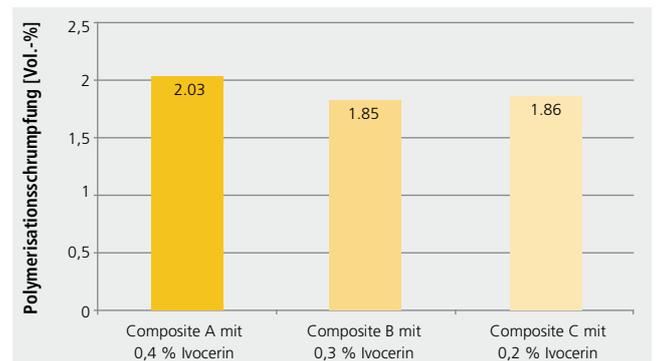


Abb. 6: Polymerisationsschrumpfung in Abhängigkeit der Ivocerin Konzentration im Monomer

Der Einfluss der Ivocerin-Konzentration ist nur bei der höchsten Konzentration zu sehen. Eine direkte Korrelation zwischen Doppelbindungsumsatz, Schrumpfungskraft und Polymerisationsschrumpfung ist in den vorliegenden Tabellen nicht ersichtlich, da diese Parameter methodenbedingt zu unterschiedlichen Messzeitpunkten bestimmt wurden.

### Kombination von Ivocerin mit anderen lichtaktivierten Initiatoren

Interessant war die Fragestellung, ob Ivocerin in Kombination mit anderen Initiatoren zu einer Erhöhung der Durchhärtungstiefe führt. Idealerweise bietet sich die Kombination mit Campherchinon/Amin an, wobei die Amin-Konzentration stets doppelt so hoch ist wie die Campherchinon-Konzentration.

Die Bestimmung der Durchhärtungstiefe ist eine schnelle Methode, um die Reaktivität eines Composites untersuchen zu können. Aussagekräftiger sind jedoch Vickershärteuntersuchungen, bei denen das Composite in der empfohlenen Inkrementenschichtstärke polymerisiert wird und die Vickershärte an der Ober- unter Unterseite des Prüfkörpers bestimmt wird. Gemäss einer Publikation von David Watts (Universität Manchester) ist die Aushärtung ausreichend gut, wenn an der Unterseite des Prüfkörpers eine Härte erreicht wird, die nicht weniger als 80 % der Oberflächenhärte ist [1].

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde der Einfluss des Initiatorsystems auf die Durchhärtungstiefe (DHT, Belichtung mit 10 Sekunden Bluephase G1 HIP) und auf die Vickershärte (gleiche Belichtung) untersucht.

Initiator-Konzentration im Monomer	DHT (mm)	Vickershärte oben (N/mm <sup>2</sup> )	Vickershärte unten 4 mm	
			Wert (N/mm <sup>2</sup> )	% von der Oberflächenhärte
0,2 % Ivocerin	4,7	489	333	68
0,2 % Ivocerin / 0,1 % CC	4,9	511	378	74
0,2 % Ivocerin / 0,2 % CC	5,1	524	414	79
0,4 % Ivocerin	5,1	536	437	82
0,4 % Ivocerin / 0,3 % CC	5,6	538	462	86
0,6 % Ivocerin / 0,3 % CC	5,6	546	465	85

Tab. 5: Durchhärtungstiefe und Vickershärte von Composites mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen

Es zeigt sich, dass sowohl die Durchhärtungstiefe als auch die Aushärtung von 4-mm-Inkrementen signifikant verbessert werden kann, wenn Ivocerin in Kombination mit Campherchinon angewendet wird. Es ist aber auch zu sehen, dass mit erhöhten Konzentrationen an Ivocerin keine weiteren Steigerungen in der Polymerisationsleistung zu erreichen sind.

## Zusammenfassung

Die unterschiedlichsten Untersuchungen mit Ivocerin haben gezeigt, dass dieser Initiator als Alternative zu Campherchinon / Amin eingesetzt werden kann. Sehr gute Produkteigenschaften werden erreicht, wenn Ivocerin in Kombination mit Campherchinon / Amin verwendet wird. Speziell bei Inkrementen mit Schichtstärken von 4 mm wird eine hervorragende Aushärtung in der Tiefe des Inkrements erzielt, so dass diese Initiatormischung bei Tetric EvoCeram Bulk Fill erstmals zur Anwendung gekommen ist.

Die Grundlagenuntersuchungen mit Ivocerin sind in die Entwicklung von Tetric EvoCeram Bulk Fill eingeflossen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflussmöglichkeiten von

Ivocerin auf die physikalischen Eigenschaften eines Composites, wurde die Konzentration von Ivocerin absichtlich tief gewählt, um die Compositefarbe vor der Polymerisation nur mässig zu beeinflussen und den Schrumpfstress tief zu halten. In Kombination mit der Farbeinstellung von Tetric EvoCeram Bulk Fill konnte ein Composite entwickelt werden, das in drei Farben die Grundbedürfnisse einer ästhetischen Versorgung im Seitenzahnbereich abdeckt und 4-mm-Inkrementen bei einer Belichtung von 10 Sekunden mit der Bluephase Style (1'100 mW/cm<sup>2</sup>) erlaubt.

## Literatur

- [1] D. Watts, O. Amer, E. Combe. Characteristics of visible light-activated composite systems. Br Dent J 156 (1984) 209-215



Dipl. Ing. Karin Vogel  
Senior Research Associate: Restaurative und Prothetik

## Von Tetric EvoCeram® zu Tetric EvoCeram® Bulk Fill

Seit annähernd 10 Jahren ist Tetric EvoCeram auf dem Markt und wird erfolgreich klinisch eingesetzt. Das Material erfüllt sehr gut die Anforderungen an ein langlebiges und ästhetisches Füllungsmaterial. Tetric EvoCeram wurde bzgl. Schrumpfung, Schrumpfungstress und gleichzeitig sehr guten Oberflächeneigenschaften (Polierbarkeit und Verschleiss) entwickelt. Da das neue Bulk-Fill-Material ohne Deckschicht auskommen muss, waren die Anforderungen an die Oberflächeneigenschaften vergleichbar zu Tetric EvoCeram. Neben diesen klassischen Eigenschaften eines Composites kam noch die Herausforderung einer 4-mm-Bulk-Inkrement in einer zahnähnlichen Einfärbung hinzu.

### Tetric EvoCeram® Bulk Fill mit Ivocerin®

Durch den Zusatz von Ivocerin® ist es möglich, ein Composite zu entwickeln, welches eine schmelzähnliche Einfärbung besitzt und gleichzeitig eine 4-mm-Bulkaushärtung ermöglicht. Wie Abb. 2 zu entnehmen, entfaltet das Ivocerin (CC + Ivocerin) seine Stärke im Vergleich zum Campherchinon/Amin (CC) in einer Tiefe ab 3 mm. Der Abfall der prozentualen Härte ist mit Ivocerin deutlich geringer als nur mit Campherchinon/Amin. Ivocerin sichert somit die notwendige Festigkeit in der Bulk-Anwendung.

### Optimierung der Monomermischung in Tetric EvoCeram® Bulk Fill

Neben den in den ersten Kapiteln beschriebenen Eigenschaften des neuen Initiators Ivocerin sind in Tetric EvoCeram Bulk Fill die Initiatoren Campherchinon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Acylophosphinoxid – vergleichbar mit Lucirin® TPO) enthalten. Sie werden in einer abgestimmten Mischung bzgl. Reaktivität, Verarbeitungszeit, Durchhärtungstiefe und Festigkeit eingesetzt.

### Lichtunempfindlichkeit (Verarbeitungszeit bei Umgebungslicht)

Durch die Verwendung der Lichtinitiatoren Campherchinon, Acylophosphinoxid und Ivocerin in Tetric EvoCeram Bulk Fill kann das Composite in 4-mm-Schichten appliziert und lichtgehärtet werden. Wesentlich dabei ist jedoch, dass die dadurch erzielte erhöhte Reaktivität nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung führt, d.h. dass die Verarbeitungszeit nicht verkürzt wird, die vor dem Start der Polymerisation für das Einbringen und Modellieren des Composites zur Verfügung steht. Da lichthärtende Composites generell Photoinitiatoren

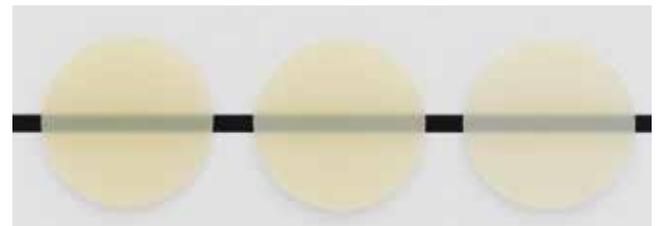


Abb. 1: Tetric EvoCeram Bulk Fill-Farben: IVA, IVB und IVW

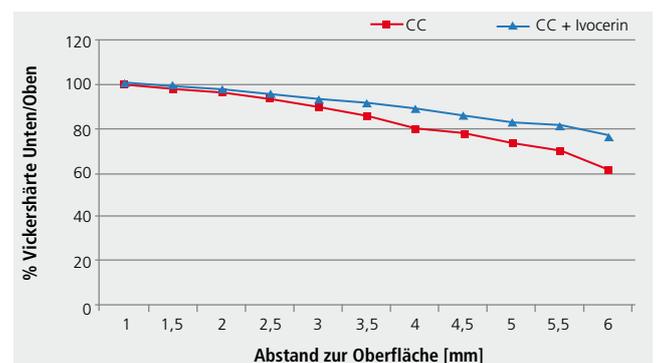


Abb. 2: Tetric EvoCeram Bulk Fill IVA: Prozentuale Härte gegen Abstand zur Oberfläche bei unterschiedlicher Initiator Mischung.

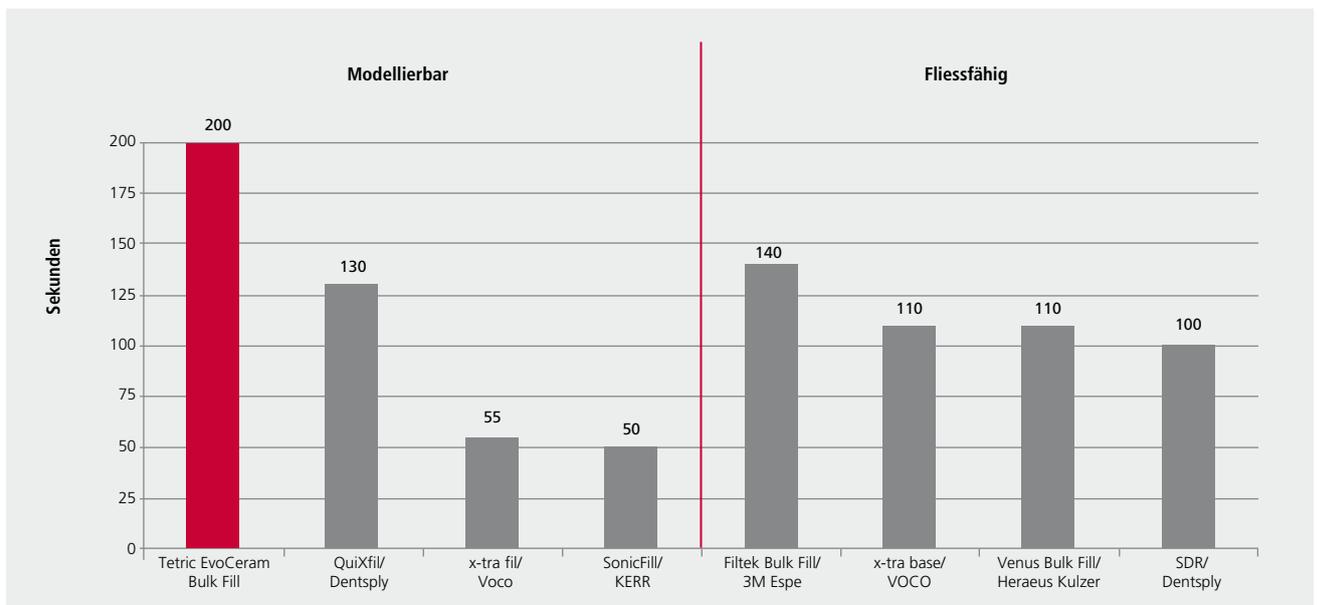


Abb. 3: Empfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht/Verarbeitungszeit von verschiedenen Bulk-Fill-Composites, gemessen gemäss ISO 4049 (F+E Ivoclar Vivadent AG, Juni 2011)

enthalten, die auf Blaulicht reagieren, kann durch den Blaulichtanteil von Umgebungs- und Operationslicht eine vorzeitige Polymerisation ausgelöst werden.

Tetric EvoCeram Bulk Fill enthält einen patentierten Licht-Controller, der eine vorzeitige Polymerisation verhindert und für eine Verarbeitungszeit von über 3 Minuten (200 Sekunden) unter definierten Lichtbedingungen (ISO 4049:2009) von 8000 lux sorgt. Gängige phenolische Stabilisatoren (MeHQ, BHT) müssen in einer Konzentration von mindestens 1000 ppm bzgl. des Monomers eingesetzt werden, um eine verzögernde Wirkung bei der Empfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht zu erzeugen. Der Licht-Controller kommt mit 1/10 der Menge aus. Dies hat einen grossen Vorteil. Die geringe Menge an Stabilisator/Inhibitor verzögert eine Polymerisation bei geringer Blaulichtintensität, ohne die Durchhärtungstiefe zu reduzieren und andere Polymerisationseigenschaften zu beeinträchtigen.

## Optimierung Füllermischung in Tetric EvoCeram Bulk Fill

Die Füllertechnologie von Tetric EvoCeram Bulk Fill basiert auf jener des klinisch bewährten Tetric EvoCeram. Um die gewünschten Composite-Eigenschaften zu erhalten, kommen in Tetric EvoCeram Bulk Fill verschiedene Füller zum Einsatz. Die feinteiligen Primärteilchen der Füller sorgen für einen geringen Verschleiss und günstige Poliereigenschaften, wie geringe Oberflächenrauigkeit und hohen Glanz.

Die maximale Teilchengrösse der anorganischen Füller von Tetric EvoCeram Bulk Fill beträgt 3 µm. Der Compositefüller hat eine maximale Teilchengrösse von 50 µm. Im polymerisierten Zustand verhält er sich wie die kleinen, darin enthaltenen anorganischen Primärpartikel. Keine grossen Füllerpartikel ragen aus der Oberfläche heraus und die Füllung lässt sich auf Hochglanz polieren.

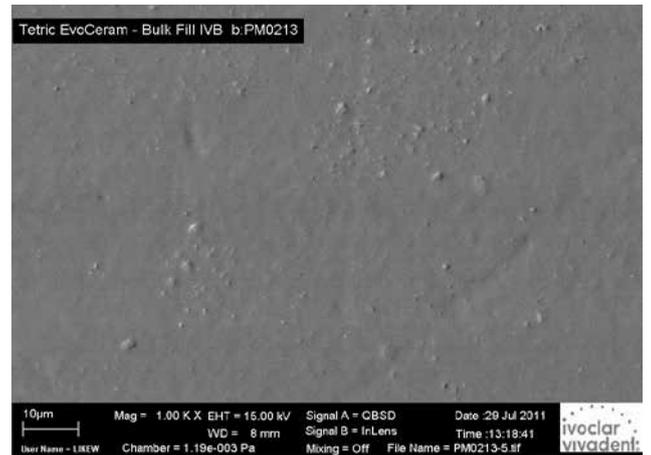
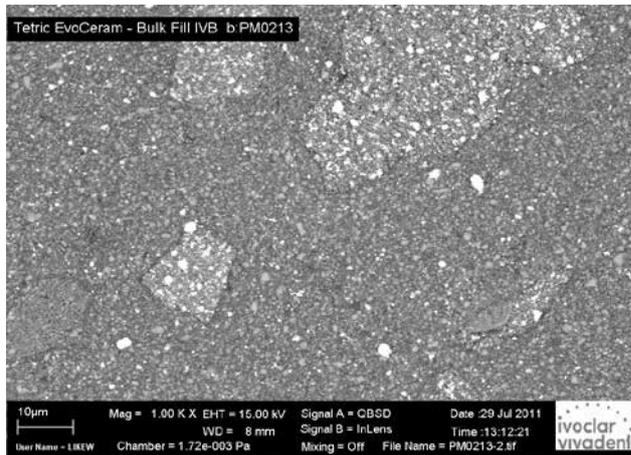


Abb. 4 a und b: Füllerszusammensetzung und Oberflächenstruktur von Tetric EvoCeram Bulk Fill, mittels Rasterelektronenmikroskop (Vergrößerung: 1000x)  
(F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

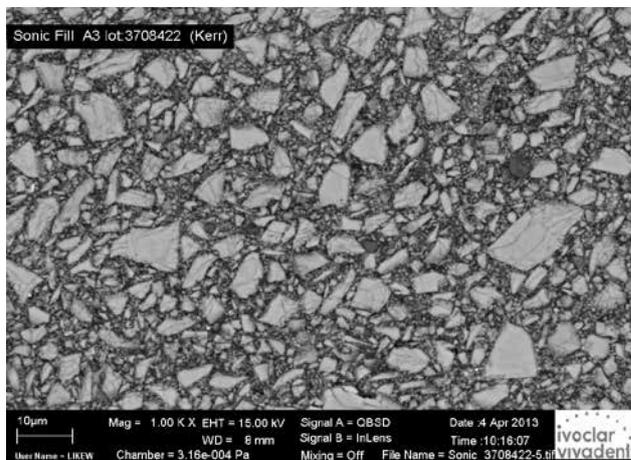


Abb. 5a: SonicFill/Kerr(1000x)  
(F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

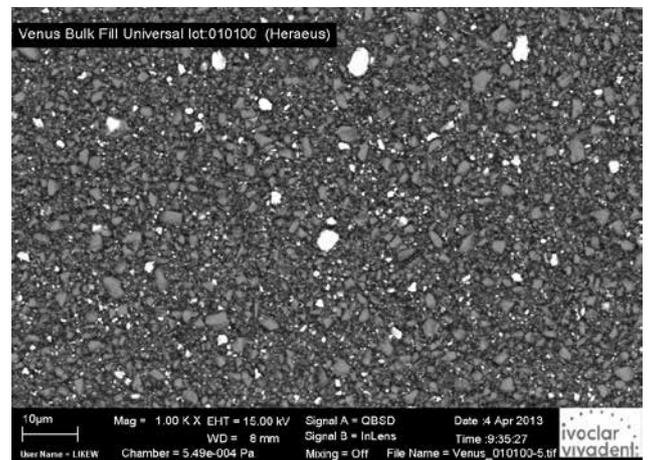


Abb. 5b: Venus Bulk Fill/Heraeus Kulzer (1000x)  
(F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

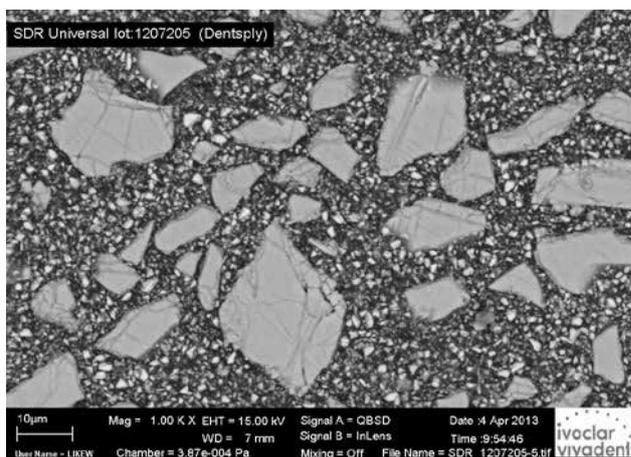


Abb. 5c: SDR/Dentsply (1000x)  
(F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

### Füllerzusammensetzung von anderen Bulk-Fill-Composites und Vergleich zu Tetric EvoCeram Bulk Fill

Andere Anbieter von Bulk-Fill-Materialien setzen vorwiegend grobe Füller ein (siehe Abb. 5 a und c). Damit kann der Füllgrad erhöht und der Polymerisationsschrumpf reduziert werden. Aber wenn dieses Material auch als oberste Schicht eingesetzt wird, hat das sichtbaren Einfluss auf die Rauigkeit, Polierbarkeit, Verschleiss und Plaqueansiedelung.

#### Polierbarkeit

Die Polierbarkeit spiegelt die Auswahl und Grössenzusammensetzung der Füllerteilchen wieder. Tetric EvoCeram Bulk Fill, bei dem die gleichen Füllergrössen wie in Tetric EvoCeram eingesetzt werden, besitzt die gleiche gute Polierbarkeit wie Tetric EvoCeram. Die zwei Composites (SonicFill/Kerr, SDR Flow/Dentsply) mit den groben anorganischem Füllern zeigen auch nach 30 Sekunden Polieren einen sehr geringen Glanz.

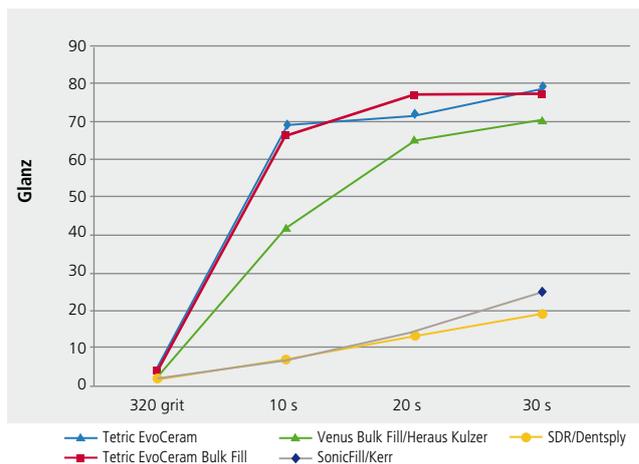


Abb. 6: Mittlerer Oberflächenglanz von 5 verschiedenen Composite-Materialien im Vergleich zu Tetric EvoCeram Bulk Fill nach Politur mit OptraPol Next Generation – in Abhängigkeit von der Polierzeit. (F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

#### Verschleiss

Neben der Polierbarkeit hat die Füllerauswahl einen grossen Einfluss auf den Verschleiss des Composites. Auch beim Verschleiss zeigen die Composites mit einem sichtbar gröberem Füller einen grösseren Materialverschleiss als die Composites mit kleineren Füllerteilchen.

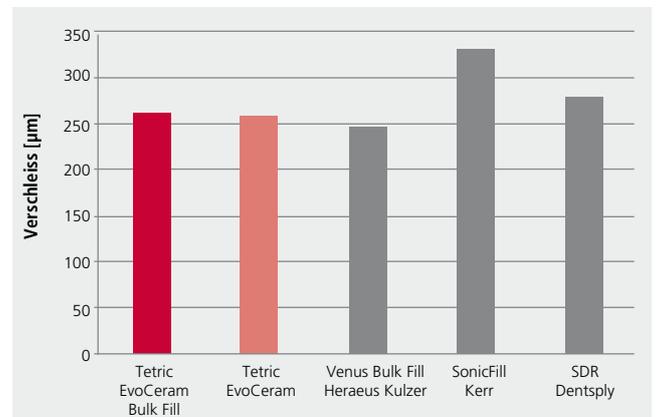


Abb. 7: Mittlerer vertikaler Verschleiss von Tetric EvoCeram Bulk Fill im Vergleich zu Tetric EvoCeram und anderen Bulk Fill-Materialien. (F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

#### Schrumpfung und Schrumpfungskraft und deren Einflussfaktoren

Der Compositefüller ist für eine reduzierte Polymerisationsschrumpfung und den geringeren Schrumpfstress verantwortlich. In Tetric EvoCeram Bulk Fill kommt ein spezieller Compositefüller als Schrumpfstress-Relaxator zum Einsatz.

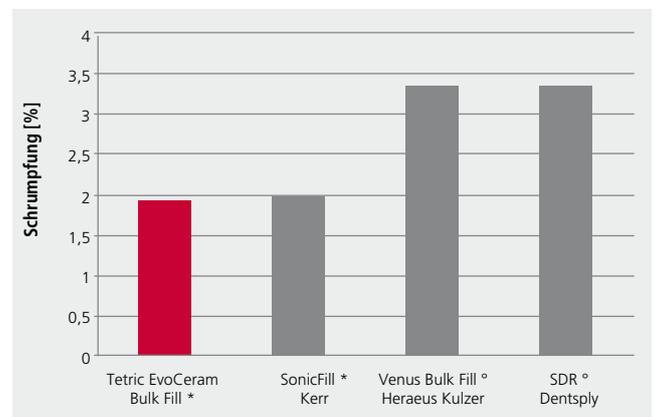


Abb. 8: Volumenschrumpfung von Bulk-Fill-Composites. (\*) gemessen mit dem Hg-Dilatometer nach 60 min. (°) gemessen nach dem Archimedes Prinzip. (K. Vogel, AADR 2012) [1]

Der Volumenschrumpf von Tetric EvoCeram Bulk Fill und SonicFill liegt nach 1 h unter 2 % und ist somit vergleichbar zu schrumpfungsaarmen konventionellen Composites. Der Schrumpf der fließfähigen Bulk Fill-Composites liegt mit 3,3 % deutlich darüber.

Auf der anderen Seite wirkt der Composite-Füller als Schrumpfungstress-Relaxator. Er ist ein sanfter Riese. Durch sein geringes E-Modul von 10'000 MPa im Vergleich zu 70'000 MPa bei konventionellen Glasfüllern ist er in der Lage den Schrumpfungstress abzufedern, was bei einem Bulk Fill-Material besonders wichtig ist.

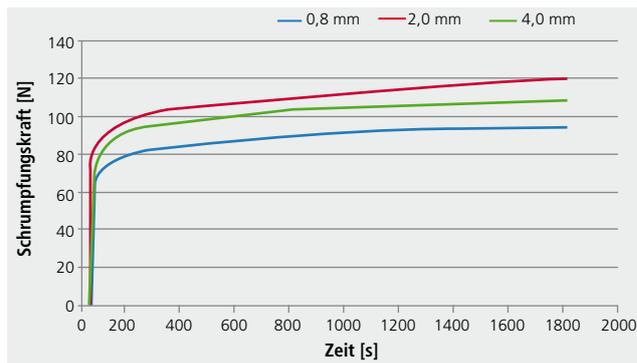


Abb. 9: Schumpfungskraft von Tetric EvoCeram Bulk Fill in verschiedenen Schichtstärken (F&E Ivoclar Vivadent AG, 2011)

Mit einer Zunahme der Schichtstärke von 0,8 auf 2,0 mm steigt die Schumpfungskraft an, wobei der Anstieg in den ersten Sekunden bei der höheren Schichtstärke geringer ist. Durch den langsameren Anstieg ist die Gefahr für Randspalten reduziert. Bei einer 4-mm-Schicht ist die Schumpfungskraft kleiner als bei 2 mm und der Anstieg der Kurve ist nochmals deutlich flacher als bei einer Schichtstärke von 0,8 und 2,0 mm.

### Schumpfungstress im Vergleich zu anderen Bulk Fill- und konventionellen Composites

Mit der Zunahme der Schichtstärke von 0,8 auf 2,0 mm steigt der Schumpfungstress. Bei einer weiteren Zunahme der Schichtstärke auf 4 mm wurde keine weitere Erhöhung des Schumpfungstress gefunden. Auch weisen Bulk-Fill-Composites in einer 4-mm-Schicht keinen höheren Stress auf als konventionelle Composites in einer 2 mm Schicht. Von den modellierbaren Bulk-Fill-Materialien hat Tetric EvoCeram Bulk Fill den geringsten Schumpfungstress bei 2 und 4 mm (Tabelle 1).

### Zusammenfassung

Dank Ivocerin ist es gelungen, ein ästhetisches Bulk-Fill-Material zu entwickeln, welches in einer 4-mm-Schicht innerhalb von 10 Sekunden aushärtet und gleichzeitig einen Vergleich in Bezug auf die Oberflächenqualität, Verarbeitungszeit und Farb-anpassung mit den aktuellen direkten Füllungscomposites nicht scheuen muss.

### Literatur

[1] K. Vogel, V. Rheinberger. Shrinkage and contraction force of bulk filling and microhybrid composites. AADR Abstract, 858, Florida 2012

### Schumpfungstress im Vergleich zu anderen Bulk Fill- und konventionellen Composites

Schichtstärke	Modellierbare Bulk-Fill-Composites			Fließfähige Bulk-Fill-Composites		Konventionelle Composites		
	Tetric EvoCeram Bulk Fill	Sonic Fill / Kerr	x-tra fil / Voco	SDR / Dentsply	Venus Bulk Fill / Heraeus Kulzer	Filtek Supreme XTE / 3M Espe	Filtek Z250 / 3M Espe	Herculite XRV Ultra / Kerr
0,8 mm	1,21 MPa	1,38 MPa	1,16 MPa	1,11 MPa	1,34 MPa	1,51 MPa	1,22 MPa	1,64 MPa
2,0 mm	1,51 MPa	1,77 MPa	1,8 MPa	nicht messbar		1,93 MPa	1,63 MPa	1,60 MPa
4,0 mm	1,40 MPa	1,77 MPa	1,83 MPa			nicht indiziert		

Tab. 1: Schumpfungstress von Bulk Fill- und konventionellen Composites bei verschiedenen Schichtstärken (F&E Ivoclar Vivadent AG, Februar 2013)

Joanna-Claire Todd (BA, MPH)  
 Research Associate: Wissenschaftlicher Dienst



## Materialwissenschaftliche Untersuchungen zu Tetric EvoCeram® Bulk Fill und Ivocerin®

### Einleitung

Bevor Bulk-Fill-Composites auf den Markt kamen, wurde standardmässig die Anwendung der 2-mm-Technik gelehrt [1, 2]. Damit sollten minimaler Schrumpfstress und eine ausreichende Durchhärtungstiefe gewährleistet werden. Setzt man eine korrekte, ausreichend lange Aushärtung mit einem funktionierenden Lichtgerät voraus, so sind es Transluzenz und Farbe, die die Durchhärtungstiefe am nachhaltigsten beeinflussen. Je dunkler und opaker ein Composite ist, desto geringer ist seine Durchhärtungstiefe [3]. Tetric EvoCeram Bulk Fill besitzt eine schmelzähnliche Transluzenz von 15%, die eine ausreichend tiefe Durchhärtung sicherstellt. Durch den Zusatz von Ivocerin® kann Tetric EvoCeram® Bulk Fill in Inkrementen von bis zu 4 mm Dicke appliziert werden, ohne die Durchhärtung oder die Ästhetik zu beeinträchtigen.

### Durchhärtungstiefe

Es gibt eine Reihe von verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Durchhärtungstiefe von Dentalmaterialien. Gemäss der international gültigen Norm ISO 4049 für polymerbasierende Restaurationsmaterialien soll die Messung der Durchhärtungstiefe an 6 mm langen und 4 mm breiten Composite-Zylindern erfolgen, oder, wenn eine Durchhärtungstiefe über 3 mm angegeben wird, soll der Prüfkörper mindestens 2 mm länger als die doppelte angegebene Durchhärtungstiefe sein. Nach der Aushärtung gemäss Herstellerangaben ist die Probe aus der Form zu nehmen, ungehärtetes Material abzukratzen und die Höhe des verbleibenden Zylinders zu messen. Dieser Wert, durch 2 geteilt, ist die Durchhärtungstiefe. Bei dieser Methode wird die Nachhärtung nach der Belichtung nicht berücksichtigt. Alternativ dazu sind die Erstellung von Vickershärte- (gleich-

seitige Diamantpyramide als Eindringkörper) und Knoophärte-Profilen (langgezogene Diamantpyramide als Eindringkörper) geeignete Methoden, die sich einige Zeit nach der Aushärtung durchführen lassen und somit die Nachhärtung nach der Polymerisation miteinbeziehen. Die Prüfkörper werden meist in zylindrischen Formen ausgehärtet. Anschliessend wird die Härte an der Ober- und Unterseite gemessen. Um ein Härteprofil über die gesamte Probe zu erstellen, wird der ausgehärtete Prüfkörper senkrecht in zwei Teile geschnitten. Die Schnittflächen werden poliert und die Härte wird in verschiedenen Abständen von oben nach unten ermittelt. Die Härte wird oft in Prozent der Oberflächenhärte ausgedrückt, die gleich 100 % gesetzt wird [4]. Professor David Watts an der Universität Manchester, Grossbritannien, definierte eine akzeptable Durchhärtungstiefe, wenn die Härte an der Unterseite der Probe mindestens 80 % der Oberflächenhärte beträgt [5]. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die einfache Messmethode (Messung oben und unten) sehr gut mit dem umfassenderen Härteprofil korreliert [6]. Messungen haben gezeigt, dass der Aushärtegrad ab einer Tiefe von ca. 0,5 mm kontinuierlich abnimmt. In einer Tiefe von 0,55 mm wird der höchste Aushärtegrad erreicht, da sich an der Oberfläche eine Inhibitionsschicht bildet. Tiefer als 0,55 mm nimmt die Intensität des Lichtes ständig ab, da die Füllpartikel das Licht streuen und Farbpigmente es absorbieren. Nach der Belichtung setzt sich die Polymerisationsreaktion durch verbleibende Radikale noch 24 Stunden lang fort. Daher werden Proben normalerweise 24 Stunden lang gelagert, bevor Messungen der Durchhärtungstiefe vorgenommen werden.

Die folgenden internen und externen Tests, die mit den genannten Methoden durchgeführt wurden, bestätigen die Wirksamkeit der Photoinitiator-Formulierung mit Ivocerin, sodass eine ausreichende Aushärtung von Tetric EvoCeram Bulk Fill-Restorationen in einer Tiefe von 4 mm gewährleistet ist.

**F&E Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein:****Vickershärte von Tetric EvoCeram Bulk Fill**

Proben aus Tetric EvoCeram Bulk Fill in allen drei Farben wurden geschnitten und die Vickershärte an der Oberseite und in 4 mm Tiefe gemessen. Die Oberflächenwerte wurden gleich 100 % gesetzt und die bei 4 mm gemessenen Werte in Relation dazu angegeben. Es wurde bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen, wobei die Belichtungszeiten entsprechend angepasst wurden um einen ähnlichen Licht-Output zu erreichen. Bei allen Farben überstieg der bei 4 mm gemessene Wert 80 % der Oberflächenhärte bei allen gewählten Belichtungsparametern.

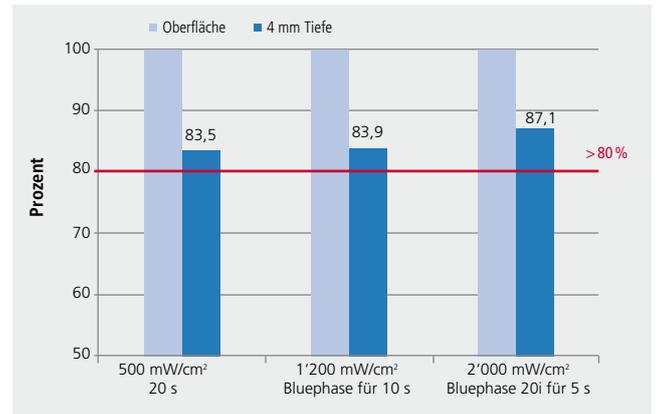


Abb. 1a: Tetric EvoCeram Bulk Fill **Farbe IVA**: Oberflächenhärte und prozentuale Härte in 4 mm Tiefe bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (F&E, Ivoclar Vivadent)

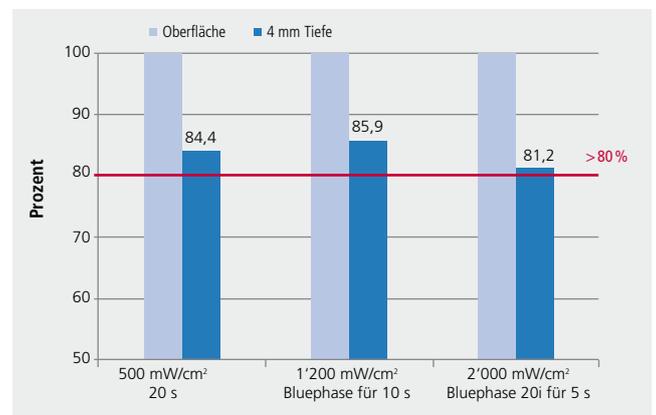


Abb. 1b: Tetric EvoCeram Bulk Fill **Farbe IVB**: Oberflächenhärte und prozentuale Härte in 4 mm Tiefe bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (F&E, Ivoclar Vivadent)

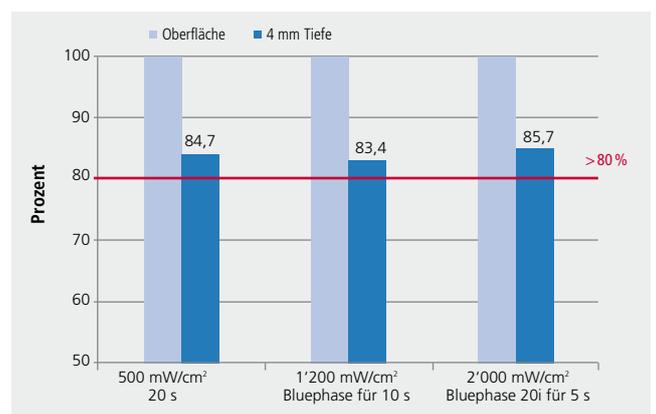


Abb. 1c: Tetric EvoCeram Bulk Fill **Farbe IVW**: Oberflächenhärte und prozentuale Härte in 4 mm Tiefe bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (F&E Ivoclar Vivadent)

**Dr. A. Rzanny, M Facht, Universitätsklinikum Jena,  
Deutschland (Juli 2012):**

### Durchhärtung von Tetric EvoCeram® Bulk Fill mit Bluephase und Bluephase® Style im Vergleich zu anderen Compositen.

Das Ziel der Studie von Rzanny et al. war, die Leistung des Bluephase Style Lichtpolymerisationsgerätes im Vergleich zur Bluephase G2 anhand des Durchhärtegrades verschiedener Composites zu überprüfen. Nach einer Lichthärtung von 10 Sekunden mit Bluephase G2 (1'200 mW/cm<sup>2</sup>) bzw. Bluephase Style (1'100 mW/cm<sup>2</sup>) wurde der Durchhärtegrad der Composites Tetric EvoCeram (A3), Tetric EvoCeram Bulk Fill (IVA) und Venus Bulk Fill (Universal) mit einem Penetrometer gemessen und eine Vickershärteprüfung vorgenommen.

#### Methode

**Durchhärtungstiefe:** Es wurden Proben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 10 mm hergestellt und 10 Sekunden lang mit beiden Polymerisationslampen lichtgehärtet. Die Länge des ausgehärteten Probenkörpers wurde unmittelbar nach der Polymerisation bestimmt. Dazu wurde mit einem Penetrometer (AP4/3 Feinmess Dresden) die Tiefe des unausgehärteten Anteils an der Rückseite vermessen. Die Längendifferenz wurde gemäss der Norm DIN EN ISO 4049 durch zwei geteilt.

**Vickershärte:** Jedes Composite wurde in eine 4 mm hohe und 8 mm breite Teflonform appliziert und oben und unten mit einer Folie bedeckt. Dabei wurde der Lichtleiter der entsprechenden Polymerisationslampe direkt auf die Folie gesetzt und das Composite 10 Sekunden lang belichtet. Die Vickershärte an der Ober- und Unterseite des Prüfkörpers wurde bei 23 °C mit einem Zwick 3212 Prüfgerät (Last 5 kg/20 Sekunden) ermittelt, sowohl unmittelbar nach der Lichthärtung als auch nach 24 Stunden und 7 Tagen.

#### Ergebnisse

**Durchhärtungstiefe (nach ISO 4049):** Für keines der Composites zeigten sich signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Lichtgeräten. Bei den beiden Bulk-Fill-Composites Tetric EvoCeram Bulk Fill und Venus Bulk Fill überstiegen die ermittelten Werte die vom Hersteller angegebene zulässige Schichtdicke (4 mm) im Hinblick auf den Durchhärungsgrad bei weitem (ca. 5 mm). Tetric EvoCeram ist kein „Bulk-Fill“ Composite und ist für die 2-mm-Schichttechnik indiziert.

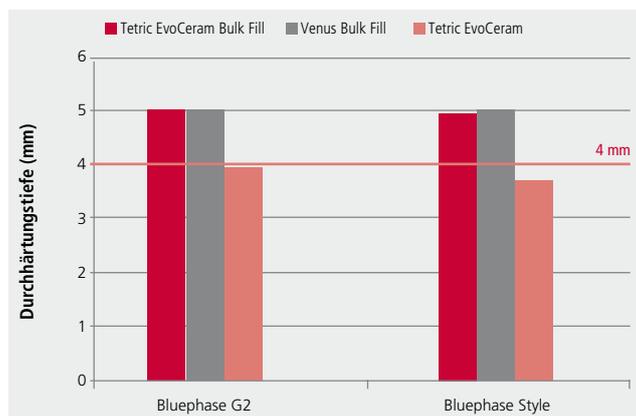


Abb.2: Durchhärtungstiefe von verschiedenen Composites, die mit der Bluephase G2 und Bluephase Style 10 Sekunden lang lichtgehärtet wurden.  
(Dr. A. Rzanny, M. Facht, Universitätsklinikum Jena, Deutschland)

**Vickershärte:** Alle für Tetric EvoCeram Bulk Fill ermittelten Vickershärte-Messwerte überstiegen die notwendigen 80 %. Bei der Aushärtung mit Bluephase G2 betrug der Wert 87,6 % nach 24 Stunden und 83,6 % nach 7 Tagen. Bei Lichthärtung mit Bluephase Style lagen die Werte bei 80,3 % nach 24 Stunden und 87,5 % nach 7 Tagen.

#### Schlussfolgerung

Die Autoren schlussfolgern, dass sowohl Bluephase G2 als auch Bluephase Style sich gleichermaßen für die Lichthärtung der drei untersuchten Composites eignen. Nach 24-stündiger Lagerung erreichten beide Bulk-Fill-Produkte den nötigen Härtewert von 80 %.

**C. Sabatini, Dental Biomaterials Research Laboratory,  
State University of New York, Buffalo, USA,  
Oktober 2012:**

## Untersuchung der Durchhärtungstiefe und Mikro-Oberflächenhärte eines neuen Bulk-Fill-Composite-Systems

Sabatini untersuchte die Durchhärtungstiefe und Mikro-Oberflächenhärte von Tetric EvoCeram Bulk Fill sowie von x-tra fil/Voco und SonicFill/Kerr, beides ebenfalls Bulk-Fill-Materialien. Tetric EvoCeram diente als Kontrolle.

### Methode

Zwei verschiedene Lichtgeräte wurden verwendet:

Bluephase G2 (1'200 mW/cm<sup>2</sup>) und Bluephase 20i Turbo-Modus (2'000 mW/cm<sup>2</sup>), die Belichtungszeiten waren jeweils 10 bzw. 5 Sekunden. Damit ergaben sich insgesamt 8 Untersuchungsreihen. Es wurden jeweils 10 Proben hergestellt (n=80).

	x-tra fil / Voco	SonicFill / Kerr	Tetric EvoCeram Bulk Fill	Tetric EvoCeram
<b>Bluephase G2</b>	XF-G2 n=10	SF-G2 n=10	TB-G2 n=10	TEC-G2 n=10
<b>Bluephase 20i</b>	XF-20i n=10	SF-20i n=10	TB-20i n=10	TEC-20i n=10

Tab. 1: Darstellung der 8 Untersuchungsreihen mit den entsprechenden Abkürzungen und der verwendeten Probenanzahl (n=80). (Sabatini, Oktober 2012)

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte mit einer standardisierten Form (6 x 6 mm). Die Aushärtung wurde gemäss Herstellerangaben vorgenommen. Bei der Entfernung aus der Form wurde Sorge getragen, die Inhibitionsschicht an der Oberfläche nicht zu zerstören. Unpolymerisiertes Material an der Unterseite wurde abgekratzt. Anschliessend wurden die Proben 24 Stunden lang in einem dunklen Raum bei 37° C und 100 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann erfolgte die Prüfung der Mikro-Oberflächenhärte.

Die Härteprüfung nach Knoop an der Ober- und Unterseite der Proben wurde mit einem Leco M-400 Härtetestgerät und einer Prüflast von 300 g vorgenommen. Die Proben wurden horizontal in Acryl-Kunststoff eingebettet, dann auf die Hälfte ihres

Durchmessers zurückgeschliffen und die Innenflächen poliert. Alle Arbeitsschritte erfolgten unter kontrollierten Lichtbedingungen. Die Knoop-Härteprüfung wurde jeweils im Abstand von 0,5 mm von oben nach unten durchgeführt. Mit dem 4-mm-Wert von x-tra fil und Tetric EvoCeram Bulk Fill, dem 5-mm-Wert von SonicFill und dem 2-mm-Wert von Tetric EvoCeram wurde eine Kennzahl (von oben nach unten) errechnet, mit deren Hilfe beurteilt wurde, ob das Composite-System das allgemein akzeptierte Härteniveau von 80 %, also eine angemessene Aushärtetiefe, erreichte.

### Ergebnisse

Die zweifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) ergab keinen Unterschied zwischen den durchschnittlichen Härtewerten im Hinblick auf die verwendeten Lichtpolymerisationsgeräte. Jedoch ergab sich ein signifikanter Unterschied zwischen einzelnen Composite-Füllungswerkstoffen, die mit demselben Lichtgerät ausgehärtet wurden ( $p < 0.001$ ).

	x-tra fil / Voco (4 mm)	SonicFill / Kerr (5 mm)	Tetric EvoCeram Bulk Fill (4 mm)	Tetric EvoCeram (2 mm)
<b>Bluephase G2</b>	70,6 %	47,1 %	85,7 %	85,1 %
<b>Bluephase 20i</b>	69,4 %	55,6 %	86,9 %	81,4 %

Tab. 2: Durchschnittliche Härtewerte der einzelnen Materialien bei empfohlener Schichtdicke. (Sabatini, Oktober 2012)

Bei der Polymerisation mit Bluephase G2 wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen x-tra fil, Tetric EvoCeram Bulk Fill und Tetric EvoCeram festgestellt. Aber alle unterschieden sich signifikant von SonicFill. Bei Polymerisation mit der Bluephase 20i ergaben sich ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen x-tra fil, Tetric EvoCeram Bulk Fill und Tetric EvoCeram, die Werte von SonicFill waren signifikant niedriger als jene von Tetric EvoCeram Bulk Fill und Tetric EvoCeram, aber nicht signifikant niedriger als jene von x-tra fil. Zu bemerken ist, dass Tetric EvoCeram Bulk Fill bei 4 mm und Tetric EvoCeram bei 2 mm das Watts-Kriterium von 80% bei allen Messungen überschritten.

Die folgende Graphik zeigt die in verschiedenen Tiefen gemessenen Knoop-Härtewerte von Tetric EvoCeram Bulk Fill, wenn mit den beiden angegebenen Lichtgeräten ausgehärtet wurde.

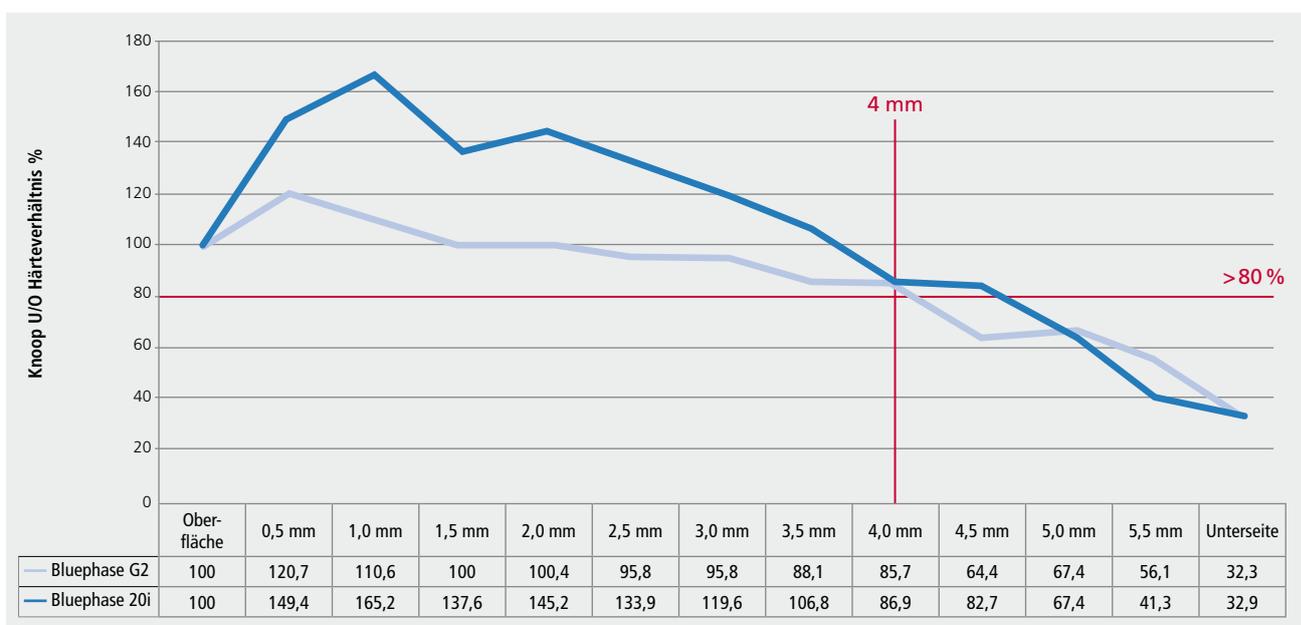


Abb. 3: Knoop-Härtewerte von Tetric EvoCeram Bulk Fill, gemessen in Abständen von 0,5 mm von oben nach unten. (Sabatini, Oktober 2012)

### Schlussfolgerung

In einer Tiefe von 4 mm überstieg der Knoop-Härtewert von Tetric EvoCeram Bulk Fill die notwendigen 80 % bei weitem, unabhängig von der Lichtquelle. Tetric EvoCeram zeigte dieselben Ergebnisse bei 2 mm. Die von Tetric EvoCeram Bulk Fill erreichten Härtewerte waren signifikant höher als jene von SonicFill/Kerr.

**S. Zawawi, N. Brulat und Prof. D. Nathanson,  
Restorative Sciences and Biomaterials, Boston  
University, Boston, MA, USA**

### Auswirkungen von Belichtungsdauer auf Durchhärtungstiefe und Elastizitätsmodul von Bulk-Fill-Composites [7]

Diese In-vitro-Studie wurde durchgeführt, um den Einfluss der Belichtungsdauer auf die Durchhärtungstiefe und den Elastizitätsmodul von Bulk-Fill-Composites zu untersuchen.

#### Methode

Composite-Zylinder (4 x 8 mm) wurden aus den Materialien Tetric EvoCeram Bulk Fill, SDR/Dentsply und Venus Bulk Fill/ Heraeus Kulzer hergestellt. Für die Lichthärtung wurde die Bluephase 16i (1'600 mW/cm<sup>2</sup>) verwendet. Die Belichtungszeit betrug 10 bzw. 40 Sekunden. Die Proben wurden der Länge nach zerschnitten und poliert. Mit Hilfe der Vickershärte-Prüfung (100 g, 20 Sekunden) wurde die Härte an der Oberfläche und in 2, 4 und 6 mm Tiefe ermittelt. Für jeden Testparameter wurden 16 Messungen vorgenommen. Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls wurden Stäbe hergestellt (4 mm x 25 mm x 2 mm) und in einem Instron-Gerät einer Biegeprüfung unterzogen. Mit den ermittelten Ergebnissen wurde eine Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt.

#### Ergebnisse

Die ermittelten Vickershärtewerte an der Oberfläche und in einer Tiefe von 2, 4 und 6 mm bei einer Belichtungszeit von 10

bzw. 40 Sekunden sind in Abb. 4 dargestellt. Tetric EvoCeram Bulk Fill zeigte eine höhere Mikrohärte als SDR und Venus Bulk Fill unabhängig von Messtiefe und Belichtungszeit.

Der mittlere Elastizitätsmodul jedes Bulk-Fill-Composites nach 10 bzw. 40 Sekunden Belichtungszeit wurde ebenfalls ermittelt (Abb. 5). Bei Tetric EvoCeram Bulk Fill ergab sich kein signifikanter Unterschied zwischen 10 und 40 Sekunden lang belichteten Proben. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien waren jedoch sowohl bei 10 als auch bei 40 Sekunden Belichtungszeit signifikant. Während die Belichtungsdauer den Elastizitätsmodul von Tetric EvoCeram Bulk Fill nicht sichtbar beeinflusste, war das bei SDR und Venus Bulk Fill anders – es wurden klare Unterschiede bei einer Belichtung von 10 und 40 Sekunden (Erhöhung) erkennbar.

#### Schlussfolgerung

Sowohl Vickershärte als auch Elastizitätsmodul sind von der Aushärtetiefe abhängig. Die Mikrohärte kann in verschiedenen Tiefen bestimmt werden. Je höher der Elastizitätsmodul, desto höher ist der Grad der Vernetzung, d.h. der Polymerisation. Tetric EvoCeram Bulk Fill erreicht bessere mechanische Werte als vergleichbare Produkte, und sie werden von der Belichtungszeit praktisch nicht beeinflusst (10 bzw. 40 Sekunden).

Zu bemerken ist, dass bei Tetric EvoCeram Bulk Fill die Vickershärte an der Unterseite sowohl bei 4 mm (10 Sekunden = 95,5 %, 40 Sekunden = 98,5 %) als auch bei 6 mm (10 Sekunden = 85,7 %, 40 Sekunden = 96,2 %) weit über den von Watts empfohlenen 80% liegt.

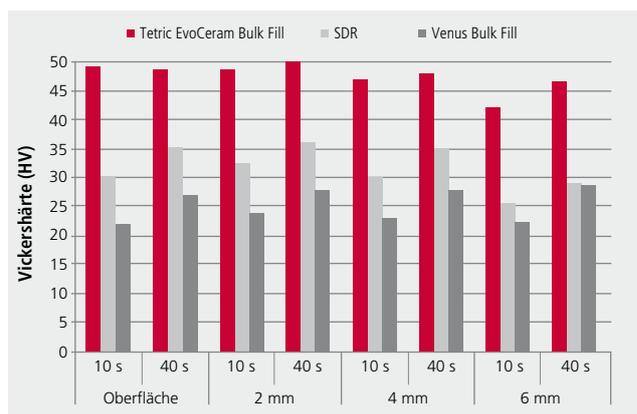


Abb. 4: Mikrohärte (HV) von verschiedenen Composites, gemessen in verschiedenen Tiefen und bei verschiedenen Belichtungszeiten. (S. Zawawi, Boston University, USA)

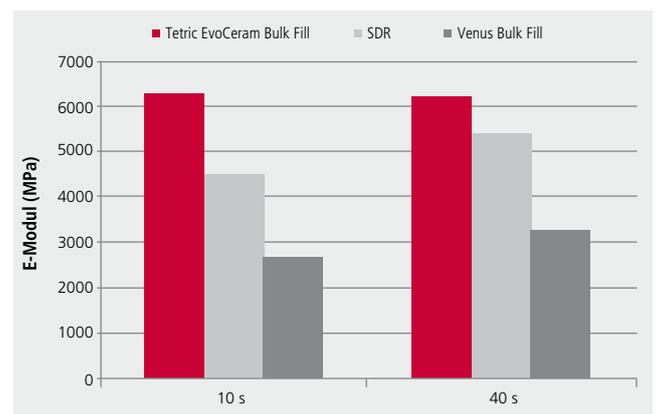


Abb. 5: Durchschnittlicher Elastizitätsmodul verschiedener Composites bei einer Belichtungszeit von 10 bzw. 40 Sekunden. (S. Zawawi, Boston University, USA)

## Literatur

- [1] R. Pilo, D. Oelgiesser, H. Cardash. A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. *J Dent* 27 (1999) 235-259
- [2] R. Sakaguchi, W. Douglas, M. Peters. Curing light performance and polymerization of composite restorative materials. *J Dent* 20 (1992) 183-8
- [3] M. Kawaguchi, T. Fukushima, K. Miyazaki. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. *J Dent Res* 73 (1994) 516-521
- [4] P. Burtcher. Visible light curing of composite resin. In : Ivoclar Vivadent Report No. 18 (2007) August:29-39
- [5] D. Watts, O. Amer, E. Combe. Characteristics of visible light-activated composite systems. *Br Dent J.* (1984) 209-215
- [6] R. Pilo, H. S. Cardash. Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. *Dent Mater* 8 (1992) 299-304
- [7] S. Zawawi, N. Brulat, D. Nathanson. Curing duration vs. depth of cure and modulus of bulk fill composites. Brazil (2012) IADR Abstract 121



Dr. Siegward Heintze  
Head of Department: Präklinik

# Simulationsprüfungen im Labor mit Tetric EvoCeram® Bulk Fill und deren klinische Bedeutung

## Einleitung

Für Jahrzehnte wurde Studentinnen und Studenten der Zahnmedizin beigebracht, bei direkten Füllungen aus Composite dieses in Schichten in die Kavität einzubringen. Der Hauptgrund war die geringe Durchhärtungstiefe gängiger Composites (1–2 mm). Andere genannte Gründe waren die bei der Polymerisation des Composites auftretende Schrumpfung bzw. Schrumpfungsspannung, die man glaubte mittels Schichttechnik teilweise kompensieren zu können. Es wurde proklamiert, dass die Schrumpfung des Composites zu Randspalten führen kann, zur Ablösung vom Kavitätenboden oder/und – bei gutem Verbund zum Zahn – zur Bewegung der verbliebenen Restzahnschubstanz (Höckerbewegung); letztere soll ein Risiko bezüglich der Bildung von Schmelz-/Dentinrissen, Infraktionen und Höckerfrakturen darstellen.

Wie wäre es, wenn man ein Composite-Material hätte, das mit einem normalen Polymerisationsgerät in dicken Schichten bis 4 mm komplett aushärtet und zudem noch sehr unempfindlich gegenüber Behandlungsfehlern ist, z.B. ob man den Lichtleiter schräg oder mit deutlicher Entfernung von der Füllung polymerisiert? Tatsächlich gibt es ein solches Material und welche Fehler es verzeiht bzw. wie es sich in den Kavitäten extrahierter Zähne verhält, soll auf den nächsten Seiten dargestellt werden. Doch zunächst ein Blick in die Vergangenheit.

## In der Vergangenheit – Schichttechnik

In den 80er und Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts dachte man, dass man den Schrumpf des Composites mit Hilfe der Polymerisationslampe steuern könnte. Das Konzept bestand darin, dass man Plastikmatrizen und Lichtkeile verwendete und das Licht der Polymerisationslampe durch den Keil in Richtung zervikalem Anteil des Composites leitete, um so den Schrumpf

zum Lichtkeil hinzubewegen. Verschiedene Studien widerlegten dieses Konzept [1,2]. Composite schrumpft stets in Richtung des Massezentrums und nicht in Richtung der Lichtquelle. Die bessere Randqualität im zervikalen Bereich von Klasse II-Füllungen in vitro bei Verwendung der Lichtkeile war durch eine schlechtere Polymerisation des Composites in diesem Bereich bedingt, da durch den Lichtkeil weniger Licht zum Composite kommt und damit das Composite in diesem Bereich weniger schrumpft. Schliesslich wurden unterschiedliche Schichttechniken empfohlen, wobei die Überlegenheit der einen oder anderen Methode durch Laborprüfmethoden, speziell der Penetration von Farbstoffen entlang der Grenzschichten, mikroskopische Randanalyse, Höckerbewegung und FEA-Berechnungen demonstriert wurde. Die Laborprüfmethode „Farbstoffpenetration“ korreliert z.B. gar nicht mit der klinischen Performance von Composite-Restaurationen [3,4]. Dies ist auch der Grund dafür, dass sich die bei dieser Technik gefundenen Unterschiede verschiedener Schichttechniken klinisch nicht bestätigt hatten [5].

Bei den verschiedenen Studien zur Höckerbewegung wurde festgestellt, dass sich die Höcker nach innen zur Kavität lediglich um 10–20 µm bewegen, wobei der grösste Teil dieser Bewegung innerhalb von 10 Minuten nach Legen der Füllung erreicht und nach ca. 1 Stunde keine weitere Zunahme der Höckerbewegung zu registrieren war. Jüngst wurde an Füllungen gezeigt, die in grossen, dreiflächigen Kavitäten extrahierter Zähne gelegt worden sind, dass der Schrumpf des Composites nach 4 Wochen durch dessen Expansion aufgrund der Wasseraufnahme kompensiert worden ist [6]. Dies wurde anhand der Bewegung der Höcker belegt, welcher mit Laserscans regelmässig aufgezeichnet worden ist. In einer anderen Studie wurde durch dieselbe Forschergruppe nachgewiesen, dass die Höckerbewegung unabhängig davon ist, ob das Composite in 2 Schichten à 2 mm oder in einer Schicht à 4 mm in die Kavität eingebracht wurde [7].

## Tetric EvoCeram® Bulk Fill und Randspalten

Es galt die Vermutung zu erhärten oder zu widerlegen, ob dicke Inkremente von Composite im Vergleich zur üblichen Schichttechnik eine schlechtere Randqualität erzeugen. Um dies zu prüfen, wurde als Prüfmodell ein extrahierter Unterkiefer-Molar verwendet, bei dem mesial und distal je eine approximal-okklusale Kavität präpariert worden ist, und zwar mit 4 mm Tiefe approximal, 3 mm Tiefe okkusal und einer Breite von oral nach bukkal von 5 mm (Abb. 1).

Der Zahn wurde auf einen Aluminium-Träger geklebt und dieser in einem Zahnmodell mit Nachbarzähnen aus Kunststoff befestigt. Vor der Applikation des Composites wurde eine Stahlmatrize mit Holzkeil gelegt (Abb. 1). Auf der einen Seite des Zahnes wurde Tetric EvoCeram Bulk Fill in einer Schicht appli-

ziert, auf der anderen Seite des Zahnes Tetric EvoCeram in drei Schichten – eine horizontale gingival und je eine schräge bukkal bzw. oral (Abb. 1). Jede Schicht wurde mit dem Bluephase G2-Polymerisationsgerät für 10 Sekunden polymerisiert ( $1'200 \text{ mW/cm}^2$ ). Es wurden zwei Adhäsivsysteme untersucht, das Einkomponenten Etch & Rinse-System Excite® F und das selbststänzen Zweikomponenten System AdheSE®. Pro Prüfgruppe wurden 8 Füllungen gelegt; der gesamte Füllungsrand lag im Schmelz. Nach Legen der Füllung, Entfernung der Überschüsse und Politur wurden die so gefüllten Zähne zunächst 24 Stunden in Wasser gelagert und danach 10 Tage einer Temperaturwechselbelastung unterzogen (10'000 Zyklen zwischen  $5^\circ\text{C}$  und  $55^\circ\text{C}$ ). Danach wurden Replikatate hergestellt und die Randqualität mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) evaluiert (Abb. 2).



Abb. 1: *Links*: Extrahierter UK-Molar mit zweiflächigen Kavitäten. *Mitte*: Nach Legen der Füllungen und Entfernung der Überschüsse. Linke Seite: Tetric EvoCeram Bulk Fill in einer Schicht; rechte Seite: Tetric EvoCeram in 3 Schichten. *Rechts*: Approximale Ansicht: oben Tetric EvoCeram Bulk Fill, unten Tetric EvoCeram

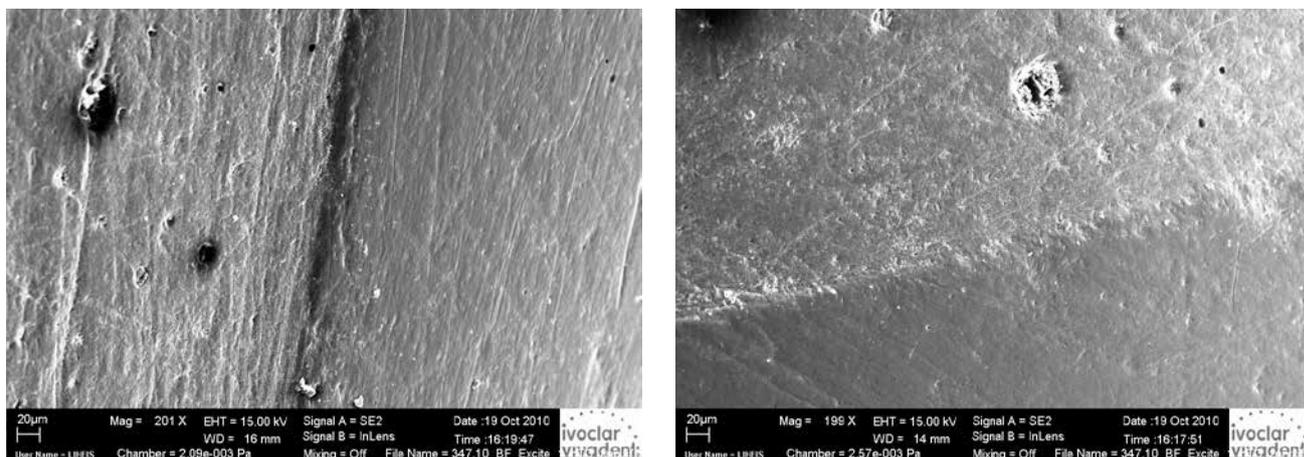


Abb. 2a-b: REM-Aufnahmen (x2000) des Randes einer Füllung mit Tetric EvoCeram Bulk Fill und dem Etch & Rinse-System Excite® F an einem extrahierten Molaren nach 10.000 Zyklen Temperaturwechselbelastung, (links) axio-approximaler Schmelz, (rechts) zervikaler Schmelz

In der Abbildung 3 ist der prozentuale Anteil an regelmässigem Rand im axio-approximalen Teil dargestellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass es zwischen Bulk- und Schichttechnik keinen Unterschied gibt, und dass das Adhäsivsystem der bestimmende Faktor für die Randqualität ist und nicht die Art der Schichttechnik. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei einer anderen Studie mit dem Flowable Bulk Composite-System SDR (Dentsply) und verschiedenen Adhäsivsystemen gefunden [8]: auch hier gab es keinen Unterschied zwischen der Mehrschichttechnik und der Technik mit dicken Inkrementen, und die Randqualität wurde sowohl im Dentin- als auch im Schmelz vom jeweiligen Adhäsivsystem determiniert. Bei dieser wie auch bei der oben dargestellten internen Untersuchung produzierte das Etch & Rinse-System, bei dem der präparierte Schmelz mit 36% Phosphorsäure angeätzt wird, signifikant bessere Füllungs-ränder (weniger Spalten und Unregelmässigkeiten) als die selbst-ätzenden Systeme.

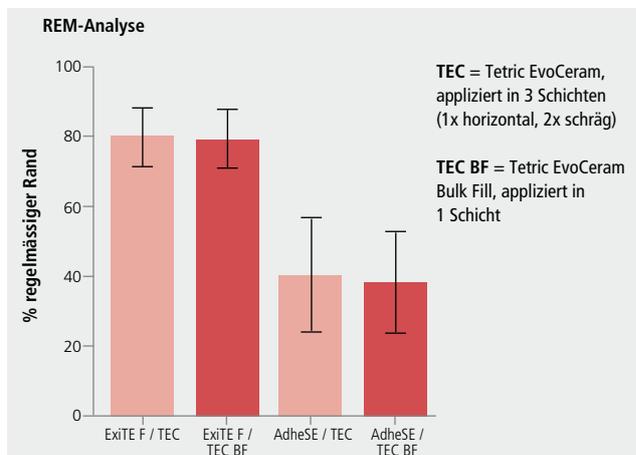


Abb. 3: Prozentualer Anteil an regelmässigem Rand (und Standardabweichung) nach REM-Analyse (x200) von Füllungen an extrahierten Unterkiefer-Molaren nach 10'000 Zyklen Temperaturwechselbelastung in Relation zum Füllmaterial und zur Fülltechnik

Im Übrigen wurden zwei der in der Studie mit Tetric EvoCeram Bulk Fill gefüllten Zähne mit einem hochauflösenden Mikro-CT geröntgt (Auflösung 7 µm) – und zwar unter Wasser. Der Scan-Prozess dauerte 9 Stunden und es wurden 800 Schnitte hergestellt. In Abbildung 4 ist das Schnittbild einer Zahnfüllung dargestellt. Die Füllung adaptiert sich gut am Kavitätenrand und es sind kaum grössere Luftblasen zu erkennen.

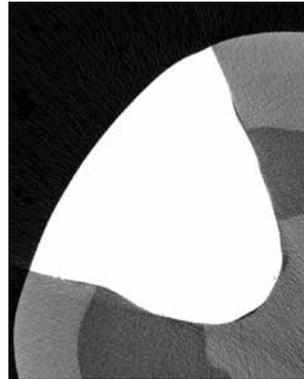


Abb. 4: Zweiflächige Füllung mit Tetric EvoCeram Bulk Fill an einem Molaren; horizontaler Schnitt einer Micro-CT-Aufnahme (Auflösung 7 µm; mit freundlicher Genehmigung von Scanco Medical, Switzerland). Es ist eine gute Adaptation zum Rand und wenige Luftblasen zu sehen

Was sagen nun die Ergebnisse der Randqualität über die langfristige klinische Eignung aus? Doch ehe wir uns dieser Frage zuwenden, gilt es zu prüfen, ob nicht bereits in der Vergangenheit klinische Studien mit grossen Inkrementen von Composite durchgeführt worden sind. Und in der Tat – man wird fündig.

## Klinische Studien mit grossen Inkrementen

Bereits 1997 wurde die erste klinische Studie mit Composite-Inkrementen zwischen 3 und 5 mm begonnen – und zwar mit dem damals als „stopfbar“ bezeichneten Material SureFil/Dentsply [9]. Vier weitere Studien wurden danach publiziert, neben SureFil [10] mit Prodigy Condensable/Kerr [11], QuiXfil / Dentsply [12] und Alert/Pentron Clinical [13]. Die Studien hatten eine Beobachtungsdauer zwischen 1 und 4 Jahren. Bei der Studie mit QuiXfil/Xeno III war als Kontrollmaterial Tetric Ceram/Syntac geprüft worden – und zwar im selben Patientenmund, was man Split-mouth-Design nennt. Zusammenfassend kann man festhalten, dass gemäss den klinischen Kriterien wie Randverfärbung und Randschluss, sowie Sekundärkaries aber auch hinsichtlich der Notwendigkeit von Füllungsersatz die Füllungen, die in grösseren Schichtstärken bzw. in Bulk gelegt worden sind, etwas schlechter zu befunden waren als Füllungen mit kleinen Inkrementen; die Unterschiede waren jedoch nicht dramatisch und nicht statistisch signifikant (Abb. 5).

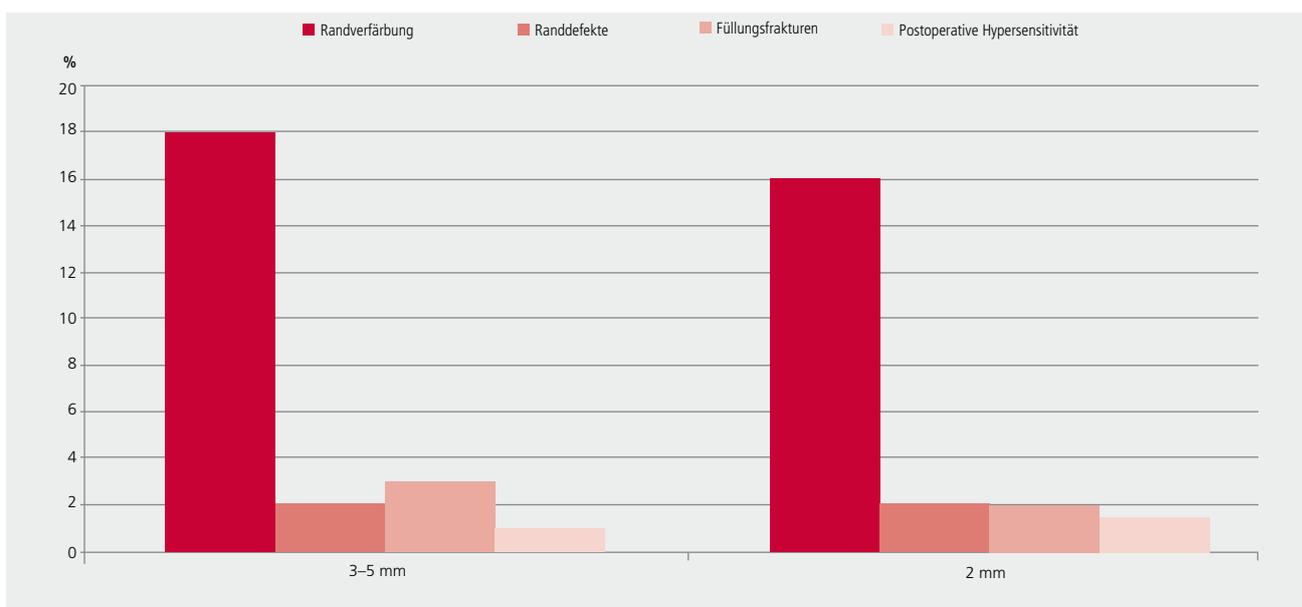


Abb. 5: Mittlere prozentuale Häufigkeit klinischer Phänomene in Relation zur Dicke von Composite-Schichten – Daten aufbereitet gemäss Datenbank aus [14]

## Korrelation in vitro – in vivo

Gibt es eine Korrelation von Befunden in vitro zu Phänomenen, die der Zahnarzt bei den Füllungen seiner Patienten sieht? Es gibt mittlerweile genügend Belege, dass der Randspalt per se nicht zu Randkaries führt und auch Füllungen, deren Ränder überwiegend offen sind, nicht sehr viel mehr Randkaries aufweisen. Ein starker Beleg hierfür sind Studien der 70er Jahre,

bei denen selbsthärtende Composites (bereits damals in Bulk gelegt) ohne Schmelzätzung und ohne Dentin-/Schmelzadhäsiv in die Kavität eingebracht worden sind und bis zu 5 Jahre nachkontrolliert worden sind [14]. Zwar hatten diese Füllungen nach 4 Jahren im Mittel viermal mehr Randverfärbungen als Füllungen, deren Schmelzränder mit Phosphorsäure geätzt worden sind (Abb. 6); Randkaries war jedoch nur geringfügig häufiger aufgetreten.

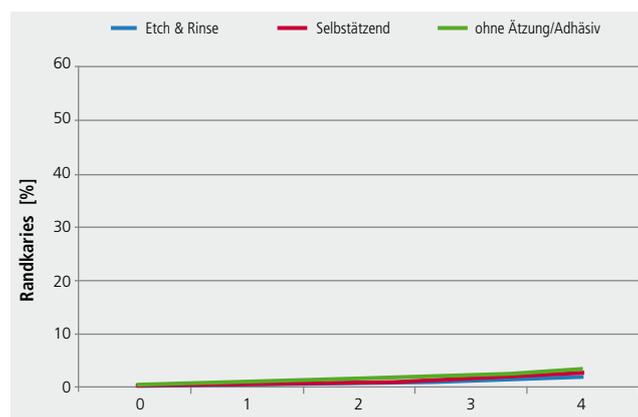
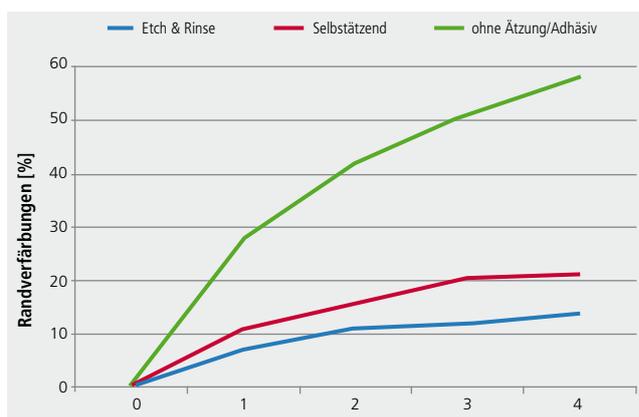


Abb. 6a-b: Mittlere prozentuale Häufigkeit von Randverfärbungen (links) und Randkaries (rechts). Klinische Studien mit Composites in Relation zum Adhäsivsystem (Etch & Rinse, selbstätzend, ohne Ätzung und Bonding) und Untersuchungszeitraum (0-4 Jahre) – gemäss einer Meta-Analyse von 59 klinischen Studien [14]

Somit führen unregelmässige Ränder bzw. Randspalten zu Randverfärbungen und nicht unbedingt zu Randkaries. Randkaries wird vornehmlich durch die Kariesaktivität der Patienten bestimmt [15]. Patienten mit hoher Kariesaktivität (schon viel Karies bzw. Füllungen in der Vergangenheit und/oder viele kariogene Bakterien und/oder hoher Zuckerkonsum) bekommen mehr Randkaries als Patienten mit geringer Kariesaktivität – auch wenn keine Randspalten vorliegen. Die Krux ist allerdings folgende: Immer noch verwechseln viele Praktiker Randverfärbung mit Randkaries und ersetzen die Füllung – unnötigerweise. Eine Randverfärbung – so sie ästhetisch stört – kann man ggf. mit Gummipolierern entfernen oder man schleift den Rand auf und füllt ihn wieder mit Composite.

Wenn es nun im Labor keinen Unterschied zwischen den Füllungen mit Tetric EvoCeram Bulk Fill (1 Schicht) und Tetric EvoCeram (3 Schichten) gab, so könnte man die Ergebnisse klinischer Studien mit konventionell geschichteten Composites heranziehen, bei denen Excite F (oder ein anderes Etch & Rinse-System) und AdheSE verwendet worden sind. Man könnte dann erwarten, dass man mit Tetric EvoCeram Bulk Fill ähnliche Ergebnisse erzielen müsste. Diese Studien gibt es. Zu Tetric EvoCeram und Excite liegen klinische Ergebnisse bis zu 6 Jahren vor. Bei einer Studie waren nach 6 Jahren noch fast 90% der Füllungen intakt [16]; der Hauptgrund für den Ersatz von Füllungen waren Randkaries und Füllungsfrakturen, wobei Randkaries überwiegend bei Patienten mit hohem Kariesrisiko auftrat. Eine andere Studie derselben Forschergruppe, bei der bei 59 Probanden Klasse II-Füllungen mit Excite und Tetric Ceram eingesetzt wurden, kam zu einem ähnlichen Ergebnis [17]: nach 7 Jahren zeigten nur ca. 10 % der Füllungen Randverfärbungen und nur 2 Füllungen wiesen Randkaries auf. Ein ähnliches Ergebnis fanden dieselben Autoren mit zwei anderen Composites (InTen-S, Point 4) und Excite [18]. In einer weiteren klinischen Studie wurde bei Probanden im Split-mouth-Design Füllungen mit Tetric Ceram HB hergestellt, wobei in einem Quadrant das selbstätzende Zweikomponentensystem AdheSE und im anderen Quadrant das Etch & Rinse Einkomponentensystem Excite verwendet worden ist [19]. Nach 4 Jahren gab es

hinsichtlich der Überlebensrate keinen Unterschied zwischen den Füllungen mit AdheSE und jenen mit Excite [20]; jedoch hatten nur 70% der Füllungen mit AdheSE eine gute bis sehr gute Randqualität während dies bei 93% der Füllungen mit Excite der Fall war. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den oben dargestellten Ergebnissen in vitro überein. Andere Studien mit Excite und AdheSE belegen die klinische Überlegenheit hinsichtlich Randqualität von Seitenzahnfüllungen mit Excite im Vergleich zu AdheSE [21–23].

Da für diese Gruppen mit den beiden Adhäsivsystemen (Excite F und AdheSE) klinische Daten für Klasse II-Füllungen der internen Klinik vorliegen sowie Daten aus anderen publizierten klinischen Studien mit anderen Composites, die die gute klinische Performance der Füllungen mit AdheSE und Excite belegen, kann man klinisch, vorbehaltlich der Limitation von Laborprüfungen sowie der Berücksichtigung anderer Kenndaten wie Biegefestigkeit, Expansion, Schrumpf etc. annehmen, dass die klinischen Ergebnisse der mit Bulk Fill gelegten Füllungen jener der Füllungen mit geschichteten Tetric EvoCeram entsprechen werden. Die Ergebnisse der Füllungen mit Tetric EvoCeram Bulk Fill im Labor lassen den Schluss zu, dass eventuell 10–15 % der Füllungen mit Excite F nach 4 Jahren Randverfärbungen aufweisen und eventuell 20–30 % der Füllungen mit AdheSE. Randkaries wird selten auftreten, vornehmlich bei Patienten mit hoher Kariesaktivität.

Wie kommt es nun aber, dass klinisch – bezüglich Randverfärbungen – zwischen den Füllungen mit dem selbstätzenden Zweikomponentensystem und dem Etch & Rinse-System nicht so eine grosse Differenz zu beobachten gewesen war wie es die Labordaten vermuten liessen? Die Antwort liegt einfach darin, dass man die Füllungsänder mit dem Mikroskop viel zu genau evaluiert und schon kleine Unregelmässigkeiten und Spalten sieht und notiert, die klinisch keine Auswirkungen haben. Wenn man die Füllungen in vitro genauso evaluiert wie es der Zahnarzt am Patienten macht – nämlich mit Lupenbrille und spitzer Sonde – ist der Unterschied weniger deutlich (Abb. 7).



Abb. 7a: Evaluation von Füllungen an extrahierten Zähnen mit Lupenbrille und gekrümmter Sonde.

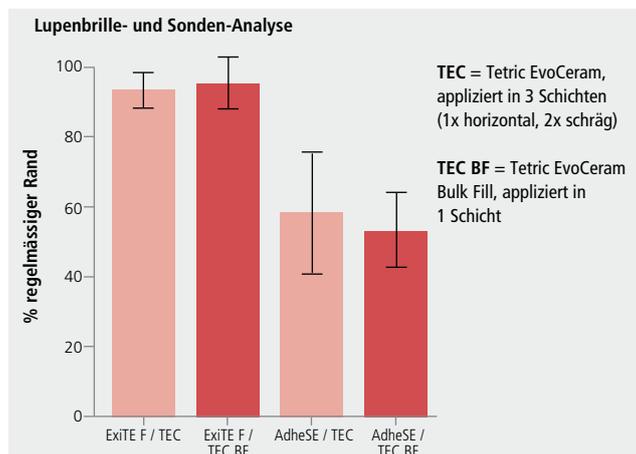


Abb. 7b: Prozentualer Anteil an regelmässigem Rand (und Standardabweichung) nach Analyse mit Lupenbrille und Sonde von Füllungen an extrahierten Unterkiefer-Molaren nach 10'000 Zyklen Temperaturwechselbelastung in Relation zum Füllmaterial und zur Fülltechnik.

## Tetric EvoCeram Bulk Fill – ein verzeihendes Material

In Vorträgen von Professoren und Opinion Leadern wird immer wieder auf Fehler von Praktikern aufmerksam gemacht, die dazu führen sollen, dass das Composite-Material unzureichend polymerisiert. So wird gezeigt, dass bei approximalen Füllungen ein Lichtschatten entsteht, wenn der Lichtleiter in Relation zur Füllung abgewinkelt wird (Abb. 8), dass der Abstand von Lichtleiter zur Füllung zu gross ist, oder dass der Lichtleiter nicht genau auf der Füllung positioniert ist. Interessanterweise werden diese Aussagen nicht mit Studienergebnissen belegt – und es finden sich auch praktisch keine Studien zu den oben genannten vielfältigen Abweichungen von der Normalposition des Lichtleiters. Allein die Erhöhung des Abstandes vom Composite wurde in einigen wenigen Studien untersucht und festgestellt, dass mit steigendem Abstand die Durchhärtung reduziert ist, wobei die Ergebnisse auch von der Art des Polymerisationsgerätes abhängen [24]. Doch wie verhält sich das Material Tetric EvoCeram Bulk Fill hinsichtlich Fehlern bei der Polymerisation? Um dieser Frage nachzugehen, wurde ein Prüfplan aufgestellt, bei dem verschiedene Szenarien untersucht worden sind:

- Prüfgruppe 1:** Lichtleiter senkrecht auf Composite
- Prüfgruppe 2:** Lichtleiter im Winkel von 40° auf Composite
- Prüfgruppe 3:** Lichtleiter senkrecht im Abstand von 5 mm auf Composite
- Prüfgruppe 4:** Lichtleiter im Abstand von 5 mm und 40° Abwinkelung auf Composite
- Prüfgruppe 5:** Lichtleiter wird senkrecht auf die Mitte des Molarenzahnes gehalten, so dass beide approximalen Füllungen nur teilweise Licht bekommen
- Prüfgruppe 6:** Genau wie Gruppe 5, aber mit 5 mm Abstand
- Prüfgruppe 7:** Lichtleiter senkrecht auf Composite. Das gesamte Lichtaustrittsfenster ist mit einer Schicht Composite verklebt (Dicke 0,8 mm).



Abb. 8: Schräge Position des Lichtleiters und 5 mm Abstand vom Zahn

Als Prüfmodell diente dasselbe Modell, welches zur Prüfung der marginalen Adaptation verwendet worden ist (s. Abb. 1). Vor der Applikation des Composites wurde eine Stahlmatrize mit Holzkeil gelegt und die Kavität leicht mit Glyzerin gelöst, so dass man das Composite wieder in einem Stück herausbekam. Tetric EvoCeram Bulk Fill wurde in einer Schicht appliziert und für 10 Sekunden mit Bluephase G2 (1'200 mW/cm<sup>2</sup>) polymerisiert – gemäss der oben beschriebenen Prüfgruppen. Pro Gruppe wurden 4 Füllungen gelegt. Nach 24 Stunden trockener Lagerung bei 37 °C (Wärmeschrank) wurden die Composite-Prüfkörper im Dunkelraum in Epoxyharz eingebettet, bis zur Mitte beschliffen, poliert und auf der gesamten approximalen Länge ein Härteprofil bestimmt, wobei mit einem Vickershärte-Gerät im Abstand von 0,5 mm Eindrücke generiert worden sind (Abb. 9).

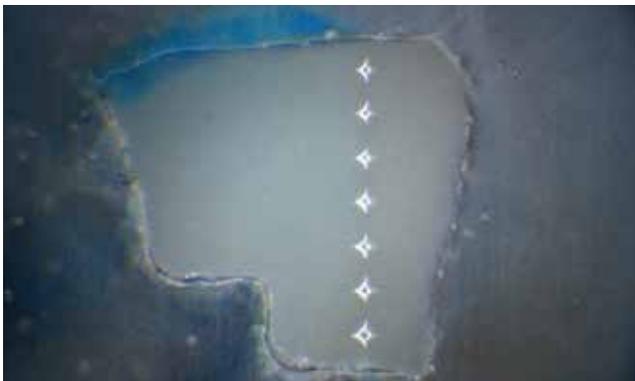


Abb. 9: Eindrücke der Vickershärteprüfung in der 4 mm-Compositefüllung

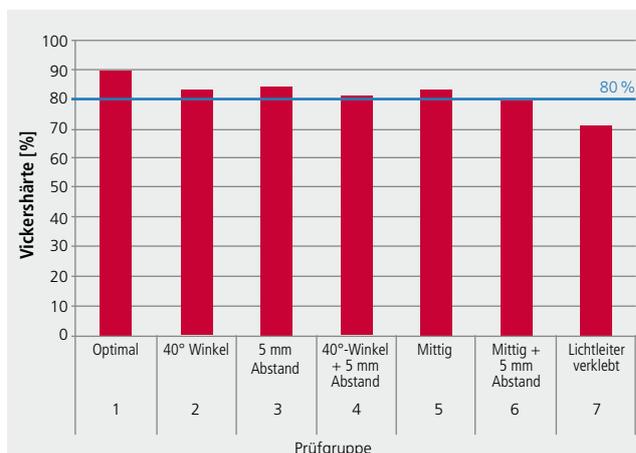


Abb. 10: Relative Vickershärte (%) des zervikalen Anteils der Füllung mit Tetric EvoCeram Bulk Fill in Relation zur Vickershärte des koronalen Anteils der Füllung – in Abhängigkeit zur Position der Polymerisationslampe

Die Daten wurden gemittelt und graphisch aufbereitet. Die Ergebnisse sind verblüffend (Abb. 10). Bei keiner der Prüfgruppen 1–6 fiel der Härtewert im zervikalen Bereich des Composites unterhalb 80% der Härte der Oberfläche der jeweiligen Gruppe ab. Lediglich bei der Gruppe mit dem verklebten Lichtaustrittsfenster des Lichtleiters wurden zervikal nur 71% des koronalen Wertes erreicht.

Somit kann man festhalten, dass Tetric EvoCeram Bulk Fill trotz falscher Positionierung des Lichtleiters komplett durchgehärtet. Natürlich sollte der Zahnarzt eine Polymerisationslampe mit genügend hoher Leistung besitzen. Diese sollte er auch regelmässig mit einem Messgerät überprüfen. Ein Feldtest in deutschen Allgemeinpraxen ergab, dass fast die Hälfte der geprüften Lichtgeräte zu beanstanden waren [25]. Ausserdem sollte er darauf achten, dass der Lichtleiter nicht mit Composite verunreinigt bzw. verklebt ist; bei dem erwähnten Feldtest waren 37% der Lichtleiter mit Composite oder Adhäsiven kontaminiert.

## Zusammenfassung

Tetric EvoCeram Bulk Fill mit dem neuartigen Initiatorsystem Ivocerin ist ein ideales Material für die direkte Füllungstechnik, das es erlaubt, Kavitäten mit grossen Inkrementen bis 4 mm aufzufüllen. Dabei verzeiht es Fehler bei der Polymerisation. Selbst eine unachtsame Positionierung des Lichtleiters führt immer noch zu einer ausreichenden Polymerisation von 4-mm-Inkrementen. Die Applikation von 4-mm-Kavitäten mit einer Schicht Tetric EvoCeram Bulk Fill führt im Vergleich zu einer Fülltechnik mit 3 Inkrementen nicht zu mehr Randspalten oder Rissen im Schmelz. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass der bestimmende Faktor für die Randqualität nicht das Composite ist, sondern das Adhäsivsystem. Tetric EvoCeram Bulk Fill erlaubt eine effiziente Seitenzahnversorgung, ohne qualitative Kompromisse eingehen zu müssen.

## Literatur

- [1] A. Versluis, D. Tantbirojn, W. H Douglas. Do dental composites always shrink toward the light? *J Dent Res* 77 (1998) 1435-1445
- [2] G. M. Lösche. Marginal adaptation of Class II composite fillings: guided polymerization vs reduced light intensity. *J Adhes Dent* 1 (1999) 31-39
- [3] S. D. Heintze. Systematic Reviews: (1) The correlation between laboratory tests on marginal quality and bond strength. (2) The correlation between marginal quality and clinical outcome. *J Adhes Dent* 9 (Suppl 1) (2007) 77-106
- [4] S. D. Heintze, U. Blunck, T. N. Göhring, V. Rousson. Marginal adaptation in vitro and clinical outcome of Class V restorations. *Dent Mater* 25 (2009) 605-620
- [5] P. M. Monteiro, M. C. Manso, S. Gaviña, P. Melo. Two-year clinical evaluation of packable and nanostructured resin-based composites placed with two techniques. *J Am Dent Assoc* 141 (2010) 319-329
- [6] A. Versluis, D. Tantbirojn, M. S. Lee, S. Tu L., R. DeLong. Can hygroscopic expansion compensate polymerization shrinkage? Part I. Deformation of restored teeth. *Dent Mater* 27 (2011) 126-133
- [7] C. E. Campodonico, D. Tantbirojn, P. S. Olin, A. Versluis. Cuspal deflection and depth of cure in resin-based composite restorations filled by using bulk, incremental and transtooth-illumination techniques. *J Am Dent Assoc* 142 (2011) 1176-1182
- [8] M. J. Roggendorf, N. Krämer, A. Appelt, M. Naumann, R. Frankenberger. Marginal quality of flowable 4-mm base vs. conventionally layered resin composite. *J Dent* 39 (2011) 643-647
- [9] R. D. Perry, Kugel G. Two-year clinical evaluation of a high-density posterior restorative material. *Compend Contin Educ Dent* 21 (2000) 1067-1072
- [10] L. S. Türkün, M. Türkün, F. Ozata. Clinical performance of a packable resin composite for a period of 3 years. *Quintessence Int.* 36 (2005) 365-372
- [11] D. C. Sarrett, C. N. Brooks, J. T. Rose. Clinical performance evaluation of a packable posterior composite in bulk-cured restorations. *J Am Dent Assoc* 137 (2006) 71-80
- [12] J. Manhart, H. Y. Chen, R. Hickel. Clinical evaluation of the posterior composite Quixfil in class I and II cavities: 4-year follow-up of a randomized controlled trial. *J Adhes Dent* 12 (2010) 237-243
- [13] W. D. Browning, M. L. Myers, D. C. Chan, M. C. Downey, R. M. Pohjola, K. B. Frazier. Performance of 2 packable composites at 12 months. *Quintessence Int* 37 (2006) 361-368
- [14] S. D. Heintze, V. Rousson. Clinical Effectiveness of Direct Class II Restorations - A Meta-Analysis. *J Adhes Dent* 14 (2012) 407-431
- [15] B. Köhler, C. G. Rasmusson, P. Odman. A five-year clinical evaluation of Class II composite resin restorations. *J Dent* 28 (2000) 111-116
- [16] J. W. van Dijken, U. Pallesen. A six-year prospective randomized study of a nano-hybrid and a conventional hybrid resin composite in Class II restorations. *Dent Mater* (2013) 191-198
- [17] J. W. van Dijken, U. Pallesen. Clinical performance of a hybrid resin composite with and without an intermediate layer of flowable resin composite: a 7-year evaluation. *Dent Mater* 27 (2011) 150-156
- [18] J. W. Van Dijken, A. Lindberg. Clinical effectiveness of a low-shrinkage resin composite: a five-year evaluation. *J Adhes Dent* 11 (2009) 143-148
- [19] K. Bekes, L. Boeckler, C. R. Gernhardt, H. G. Schaller. Clinical performance of a self-etching and a total-etch adhesive system – 2-year results. *J Oral Rehabil* 34 (2007) 855-861
- [20] A. Boeckler, L. Boeckler, K. Eppendorf, H. G. Schaller, C. R. Gernhardt. A Prospective, Randomized Clinical Trial of a Two-step Self-etching vs Two-step Etch-and-Rinse Adhesive and SEM Margin Analysis: Four-year Results. *J Adhes Dent* 6 (2012) 582-592
- [21] S. Palaniappan, L. Elsen, I. Lijnen, M. Peumans, B. Van Meerbeek, P. Lambrechts. Nanohybrid and microfilled hybrid versus conventional hybrid composite restorations: 5-year clinical wear performance. *Clin Oral Investig* 16 (2012) 181-190
- [22] N. Barabanti, M. Gagliani, J.-F. Roulet, T. Testori, M. Özcan, A. Cerutti. Marginal quality of posterior microhybrid resin composite restorations applied using two polymerization protocols: 5-year randomised split mouth trial. *J Dent* 41 (2013) 436-442
- [23] T. Eliasson, S. Richter. Five year clinical evaluation of Filtek™ Silorane versus Tetric Ceram. *J Dent Res* 90 Spec Issue B (2011) Abstract No. 195
- [24] C. P. Ernst, G. R. Meyer, J. Müller, E. Stender, M. O. Ahlers, B. Willershausen. Depth of cure of LED vs QTH light-curing devices at a distance of 7 mm. *J Adhes Dent* 6 (2004) 141-150
- [25] C.-P. Ernst, I. Busemann, T. Kern, B. Willershausen. Feldtest zur Lichtemissionsleistung von Polymerisationsgeräten in zahnärztlichen Praxen. *Dtsch Zahnärztl Z* 61 (2006) 466-471

### Danksagung

Ein herzlicher Dank gebührt den Mitarbeitenden der präklinischen Abteilung, Dominik Monreal, Monika Felder und Gaby Zellweger, die die praktischen Experimente im Labor durchgeführt haben.



Dr. Arnd Peschke  
Director: Klinik

## Tetric EvoCeram® Bulk Fill in der klinischen Anwendung

### Einleitung

Seitenzahnfüllungen in dickeren Schichten und somit weniger Arbeitsschritten legen zu können ist unumstritten wünschenswert. Denn das Applizieren von kleinen Inkrementen zur Kompensation von Schrumpfungsspannungen wie bei der sogenannten Umhärtungstechnik [1–3] gefordert, ist kompliziert, und zudem von fraglichem Vorteil für die klinische Qualität [4, 5]. Bisher beschränkte aber ausserdem die geringe Durchhärtungstiefe des Composites die Möglichkeiten, die Applikationstechnik effizient der individuellen anatomischen Situation anzupassen. Sogenannte Bulk-Fill-Composites sollen diese Einschränkungen beseitigen.

### Kavitätengrösse

Dass durchschnittliche Seitenzahnkavitäten eine Grösse aufweisen, die tatsächlich den Bedarf an einem Bulk-Fill-Composite generiert, wird allgemein anerkannt, wurde aber kaum systematisch untersucht. In zwei eigenen Studien mit Bulk Composites (einem experimentellen Bulk Composite und Tetric EvoCeram® Bulk Fill) in der firmeninternen Praxis der Ivoclar Vivadent AG wurden nun entsprechende Daten für die Kavitätengrössen von Composite-Füllungen erhoben. Dabei wurde jeweils der tiefste Punkt des okklusalen Durchzugs und der approximalen Kästen sowie die Breite des okklusalen

Durchzugs mit einer Parodontalsonde vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Diese Kavitätendimensionen erlaubten in mehr als der Hälfte aller Fälle das Füllen des Defekts mit nur einem max. 4 mm dicken Inkrement. Bei ca. 40% der Restaurationen waren zwei Inkremente erforderlich und nur in Einzelfällen, bei denen zusätzlich orale oder bukkale Ausläufer der Kavität gefüllt werden mussten, kamen drei Inkremente zum Einsatz.

Bulk-Fill-Composites erlauben in derartigen Kavitäten mit ihrer erhöhten Inkrementschichtstärke (von in der Regel 4 mm) eine wesentlich effizientere und ergonomischere Arbeitsweise. Jene mit konventionellen Initiatorsystemen zeichnen sich aber in der Regel dadurch aus grobe Füller zu enthalten, um Schrumpf und Polymerisationsstress entgegenzuwirken sowie eine sehr hohe Transluzenz aufzuweisen, um eine erhöhte Inkrementschichtstärke sicherzustellen. Beide Eigenschaften sind in Bezug auf die klinischen Eigenschaften, insbesondere Oberflächenqualität und Ästhetik (Abb. 1) kritisch einzuschätzen. Hinzu kommt, dass zum Erreichen einer sicheren Durchhärtung dieser Materialien zum Teil verlängerte Polymerisationszeiten gefordert werden (Abb. 2) oder die Materialien sehr lichtempfindlich reagieren, was ihre Verarbeitung unter der Behandlungsleuchte beeinträchtigt (siehe Abb. 3 im Beitrag von Karin Vogel bezüglich Lichtunempfindlichkeit).

	Kavitätenbreite absolut	Kavitätenbreite in Relation zur Interkuspaldistanz	Tiefe des okklusalen Durchzugs	Tiefe des mesialen Kastens	Tiefe des distalen Kastens
	(mm)	(%)	(mm)	(mm)	(mm)
<b>Max.</b>	10	100	6	7	8
<b>Mean</b>	4,4	72,1	2,9	4,9	4,5
<b>SD (±)</b>	2	20	1.7	1,2	1,4

Tab. 1: Kavitätendimensionen bestimmt in 2 Studien der Ivoclar Vivadent F&E Praxis (N=85)

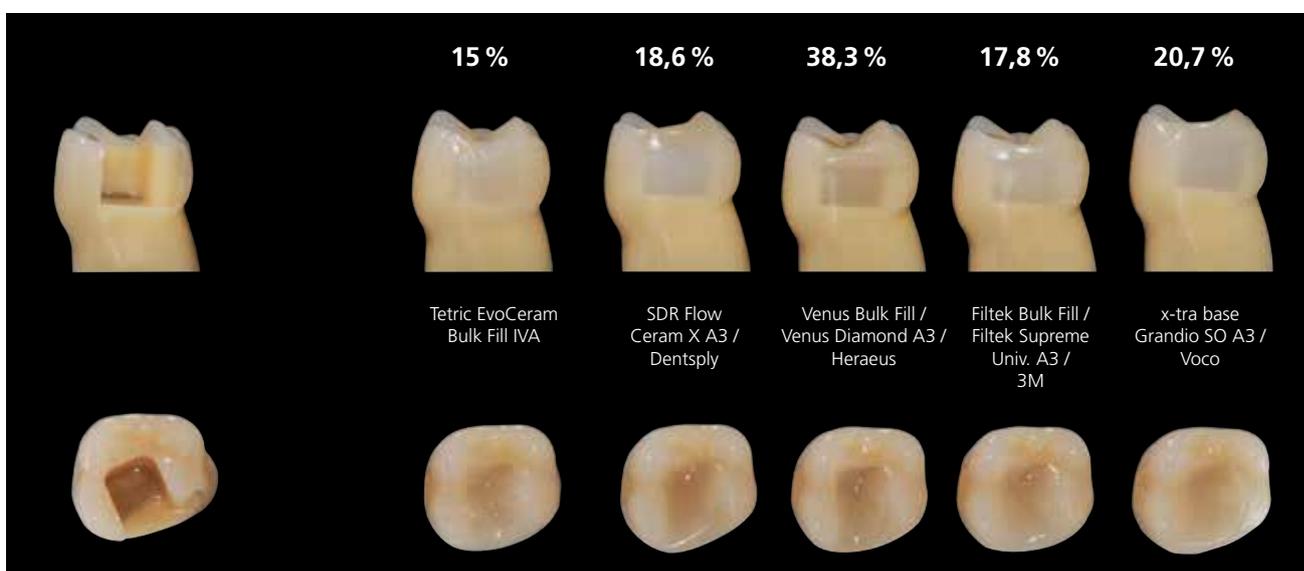


Abb. 1: Standardisierte Klasse II-Kavitäten in Kunststoffzähnen mit einem mittels IPS Express Direct Color Grey gefärbten Kavitätenboden und mit verschiedenen Bulk Fill-Composites gefüllt. (ICDE Schaan, Dezember 2012)

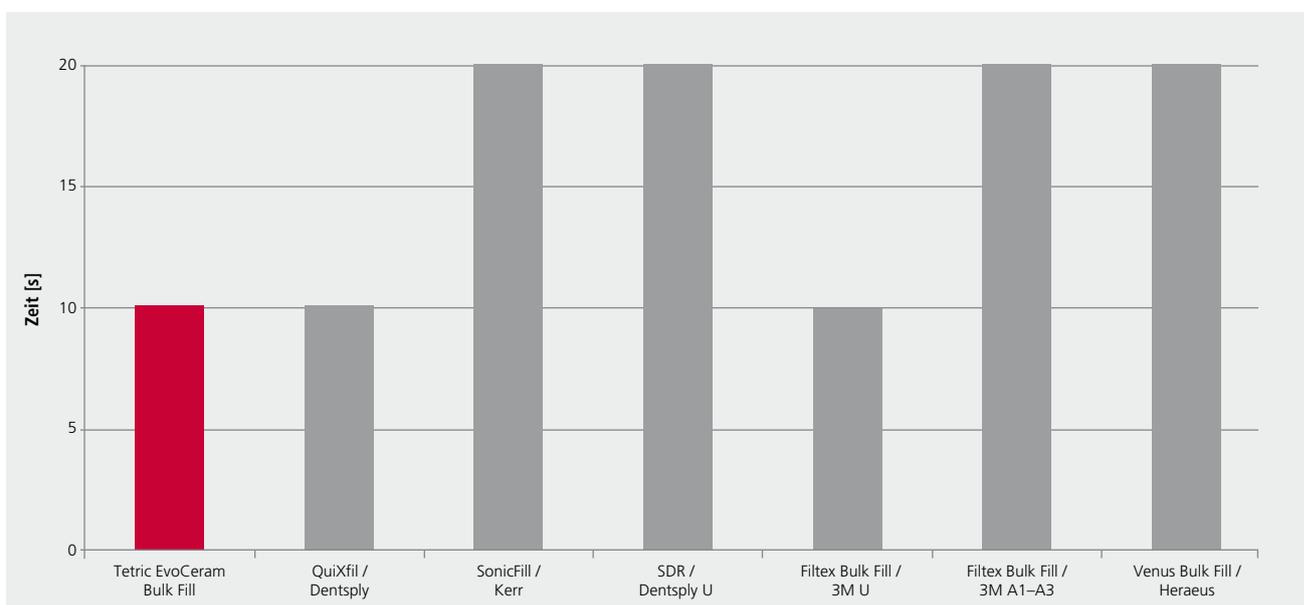


Abb. 2: Polymerisationszeiten verschiedener Bulk-Fill-Materialien gemäss Herstellerangaben (Stand März 2013)

Tetric EvoCeram Bulk Fill zeigt im Vergleich zu anderen Bulk-Fill-Materialien eine vorteilhafte ästhetische Integration (Abb. 1). Die transluzenteren Materialien zeigen keine so gute Farbpassung, was sich insbesondere in Situationen mit verfärbtem Dentin negativ auswirkt.

Tetric EvoCeram Bulk Fill kann in 10 Sekunden polymerisiert werden (Abb. 2), bei einer Lichtintensität von  $\geq 1'000 \text{ mW/cm}^2$ . Tetric EvoCeram Bulk Fill nimmt vor diesem Hintergrund, dank des zusätzlichen, innovativen Photoinitiators Ivocerin® eine Sonderstellung ein und zeigt sehr ausgewogene, für den Einsatz im Seitenzahnbereich optimierte Eigenschaften. Dass diese im Labor bzw. präklinischen Tests zu sehr guten Resultaten führen, wurde bereits ausführlich dargestellt, doch über die endgültige klinische Leistung gibt stets erst eine klinische Studie verlässliche Auskunft.

### Interne Studie: Tetric EvoCeram Bulk Fill

Aus diesem Grunde wurde mit Tetric EvoCeram Bulk Fill in der internen Praxis der Ivoclar Vivadent eine Studie gestartet. Da die Fragestellungen, welche für den Anwender von besonderem Interesse sind, sich bereits nach kurzer Beobachtungszeit klären lassen, sind trotz der kurzen mittleren Liegedauer von nur 8 Monaten, schon jetzt erste Schlüsse zulässig. So können postoperative Beschwerden, ästhetische Integration, Polierbarkeit, Auftreten von Schmelzrisen und initiale Randqualität bereits bei den Baselinebefunden bewertet werden.

Im Rahmen dieser prospektiven klinischen Untersuchung von Tetric EvoCeram Bulk Fill wurden 35 Füllungen (11 Klasse I und 24 Klasse II) in Kombination mit einem Einfaschen-Etch & Rinse Adhäsiv gelegt. Die Restaurationen wurden gemäss FDI-Kriterien [6, 7] beurteilt, wobei eine semiquantitative klinische Evaluation zur Anwendung kam (SQUACE Methode), die es erlaubt, Randdefizite im Verhältnis zum Gesamtfüllungsrand zu dokumentieren [8]. Im Folgenden werden die Resultate zu den oben genannten klinischen Aspekten kurz dargestellt.

#### Postoperative Sensibilitäten

Als Ausgangssituation lag beim überwiegenden Teil der Fälle eine insuffiziente Füllung vor (33), nur in zwei Fällen wurde eine Primärkaries behandelt.

In 51% der Fälle (18) lag eine oberflächliche bis mittlere Kariesausdehnung im Hinblick auf Pulpanähe vor, in immerhin 46% (16 Fällen) eine eher profunde Läsion. Nur bei einem Fall (3%) wurde wegen der Nähe zur Pulpa auch eine „CP-Behandlung“ (Auftrag eines Kalziumhydroxidpräparates) durchgeführt.

Trotz der zum Teil sehr pulpanahen Läsionen lagen zum Baselinebefund keine postoperativen Beschwerden vor, die mit dem verwendeten Adhäsiv oder dem Füllungsmaterial in Zusammenhang gebracht werden konnten, und es wurde auch in der Zwischenzeit nichts Entsprechendes berichtet. Bei 2 Restaurationen wurde eine minimal erhöhte Kälteempfindlichkeit festgestellt, wobei einer der 2 betroffenen Patienten diese im Alltag nicht bemerkte, ein weiterer Patient berichtete von leicht erhöhter Empfindlichkeit ohne dass diese in der Praxis provoziert werden konnte. Es ergab sich keine Notwendigkeit der Nachbehandlung oder Nachverfolgung, da die Sensibilitäten als „klinisch gut“ eingestuft wurden und auf freiliegendes Zahnhalsdentin zurückzuführen waren. Aufgrund dieser Genese sind sie auch in nachfolgender Tabelle 2 nicht aufgeführt.

#### Ästhetische Integration

Tetric EvoCeram Bulk Fill erlaubt nicht nur ein vereinfachtes Schichtkonzept im Hinblick auf die Inkrementschichtstärke, sondern auch bezüglich der Ästhetik. Die optischen Eigenschaften sind auf die Bedingungen im Seitenzahnbereich optimiert und ermöglichen eine Reduktion des Farbsystems auf nur 3 Farben (IVA, IVB und IVW). Der Photoinitiator Ivocerin gestattet durch seine hohe Quantenausbeute eine im Vergleich zu anderen Bulk-Fill-Materialien leicht höhere Opazität des Composites. Daher konnte die Transluzenz des Materials gerade so eingestellt werden, dass sie in Kombination mit dem günstigen Brechungsindex des Composites eine optimierte Passung der optischen Eigenschaften zur umgebenden Zahnhartsubstanz (insbesondere Schmelz) gewährleistet. Bei durchschnittlich grossen Füllungen und unverfärbtem Dentin lassen sich dadurch nahezu unsichtbare Restaurationen realisieren. In der internen Studie mit Tetric EvoCeram Bulk Fill wurde das ästhetische Resultat der 35 gelegten Füllungen beim Baselinebefund gemäss FDI Kriterien [7, 9] bewertet. 71% der Füllungen wurden dabei vom Untersucher als „perfekt“ eingestuft und 29% als „gut“ (geringfügige farbliche Abweichung).

Keine der Restaurationen wurde als „befriedigend“ oder schlechter benotet. Von Seiten der Patienten war die Beurteilung noch deutlich besser. So gaben 97% der Patienten an, dass sich die Füllung „perfekt“ integrierte (Abb. 3 bis Abb. 6) und nur 3% waren der Ansicht, dass die Füllung „gut“ (geringfügige farbliche Abweichung) sei. Diese Bewertung dokumentiert den ausgeprägten „Chamäleoneffekt“ des Materials, insbesondere vor dem Hintergrund, dass in über 80% der Fälle die Farbe IVA zur Anwendung kam.

Die Fälle, bei denen der Untersucher geringfügige farbliche Abweichungen feststellte, waren in der Regel sehr tiefe Kavitäten oder Situationen mit verfärbtem Dentin. In solchen Indikationen empfiehlt es sich, das Dentin mit einer Schicht

eines opakeren Materials – z.B. Tetric EvoFlow Dentin – abzudecken, um eine perfekte ästhetische Integration zu erreichen, sofern diese gefordert ist (Abb. 7 bis Abb. 11).

### Polierbarkeit

Klinisch bestätigte sich auch die ausgezeichnete Polierbarkeit des Materials. So wurde die Oberfläche bei 77% der im Rahmen der internen klinischen Studie gelegten Restaurationen (N=35) nach Politur mit dem Compositepolierer OptraPol Next Generation gemäss FDI Kriterien als „klinisch perfekt“ bewertet. Leichte Abwertungen bei der Oberflächengüte wurden lediglich getroffen, weil in einigen Fällen im okklusalen Kontaktbereich seidenmatte Areale zu beobachten waren und teilweise kleine Poren gefunden wurden, so dass zwei Füllungen



Abb. 3: Kavitätenpräparation am Zahn 16



Abb. 4: Zahn 16 nach der Versorgung mit Tetric EvoCeram Bulk Fill in einem Inkrement. Die ästhetische Integration ist nahezu makellos.



Abb. 5: Benachbarte Kavitäten an den Zähnen 15 und 14.



Abb. 6: Zähne 14 und 15 in Ein-schichttechnik mit Tetric EvoCeram Bulk Fill IVA gefüllt.



Abb. 7: Präoperative Situation mit grosser Amalgamfüllung und Approximalkaries mesial.



Abb. 8: Grosser, unterminierender Defekt nach Entfernung der Füllung und Kariesexkavation.



Abb. 9: Einbringen einer 1,5 mm starken Schicht Tetric EvoFlow Dentin A2, um opake Zahnanteile zu rekonstruieren und Verfärbungen abzudecken.



Abb. 10: Auffüllen des Defektes mit Tetric EvoCeram Bulk Fill IVA als zweites und letztes Inkrement.



Abb. 11: Die fertige Füllung zeigt trotz des tiefen und unterminierenden Defektes eine sehr gute Integration in die umgebende Zahnhartsubstanz.

bezüglich Oberfläche als „gut“ und sechs als „befriedigend“ bewertet wurden.

### Auftreten von Schmelzrissen

Dicke Inkremente könnten aufgrund ihres grösseren Volumenschrumpfs gerade bei guter Adhäsion zum Schmelz Risse generieren [10, 11]. Daher wurde diesem Aspekt bei der klinischen Evaluation besondere Betrachtung geschenkt.

Der überwiegende Teil der versorgten Zähne (71%) wies bereits vor dem Füllen Schmelzrisse auf, deren Lokalisation notiert wurde, um nachträglich auftretende Risse entsprechend abgrenzen zu können. Zur Detektion diente eine Kaltlichtfaseroptik (Lichtsonde der Fa. Lercher). Beim Baselinebefund wurden jedoch keine zusätzlich aufgetretenen Risse detektiert. Dies spricht dafür, dass Tetric EvoCeram Bulk Fill keine grösseren Spannungen generiert als andere Composites für den Seitenzahnbereich die in 2 mm Inkrementen appliziert werden. Auch diese klinische Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit

den bereits dargestellten präklinischen Ergebnissen. Da davon auszugehen ist, dass die Wasseraufnahme des Composites in recht kurzer Zeit die Polymerisationsspannungen bereits wieder ausgleicht [12], ist dieser Baselinebefund nach einer Woche bereits durchaus aussagekräftig.

### Initiale Randqualität

Beim Baselinebefund zeigten die Tetric EvoCeram Bulk Fill Füllungen eine ausgezeichnete Randqualität. Bezüglich Randverfärbung, Unterschuss und Randunregelmässigkeiten wurden jeweils über 99% der Randabschnitte als „klinisch perfekt“ beurteilt und kein Randabschnitt war schlechter als „gut“ eingestuft worden. Nur in einem Fall wurde ein leichter Unterschuss beobachtet.

Eine Zusammenfassung der klinischen Ergebnisse ist in folgender Tabelle dargestellt:

FDI-Kriterien/ Bewertung	Exzellent	Gut (Exzellent nach Korrektur)	Akzeptabel	Mangelhaft (Reparabel)	Inakzeptabel (Füllungsaustausch erforderlich)
	<b>Anzahl (% aller Füllungen)</b>				
Postoperative Sensibilitäten	35 (100 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Anatomische Form	34 (97 %)	1 (3 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Oberfläche/Glanz/Poren	27 (77 %)	2 (6 %)	6 (17 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Ästhetik	25 (71 %)	10 (29 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Oberflächenverfärbung	35 (100 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Patientenzufriedenheit	34 (97 %)	1 (3 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Materialfraktur	35 (100 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Zahnintegrität	34 (97 %)	1 (3 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
Approximalkontakte	33 (94 %)	1 (3 %)	1 (3 %)	0 (0 %)	0 (0 %)
	<b>% des gesamten Füllungsrandes</b>				
Randverfärbung	99,9 %	0,1 %	0 %	0 %	0 %
Randdefizite	99,1 %	0,9 %	0 %	0 %	0 %
Unterschuss	99,9 %	0 %	0,1 %	0 %	0 %

Tab. 2: Ergebnisse der Baseline-Untersuchung anhand der FDI-Kriterien (n=35)

## Schlussfolgerungen

Die vorläufigen klinischen Daten zu Tetric EvoCeram Bulk Fill bestätigen die guten Resultate der präklinischen Tests. Der eingesetzte Photoinitiator Ivocerin ermöglicht ein Material, das nicht nur in 4 mm dicken Inkrementen effizient appliziert werden kann, sondern auch bezüglich Ästhetik auf die Anforderungen im Seitenzahnbereich optimiert werden konnte. Der Anwender erhält mit der erhöhten Durchhärtungstiefe von Tetric EvoCeram Bulk Fill mehr Freiheitsgrade bei der direkten Füllungstherapie. Er kann ohne Qualitätseinbußen eine Kavität zügig mit horizontalen 4 mm-Inkrementen füllen, aber er kann auch – und dies ist vielleicht sogar bedeutender – seine Schichttechnik viel eher an individuelle anatomische Gegebenheiten, ergonomische Vorlieben (z.B. Aufbau von Füllungen in der Centripetaltechnik) [13] oder ästhetische Aspekte anpassen.

## Literatur

- [1] I. Krejci, D. Sparr, F. Lutz. Three-layer light hardening procedure with traditional composites for Black Class II restorations. *Quintessenz* 38 (1987) 1217-1229
- [2] F. Lutz, I. Krejci, B. Luescher, T.R.Oldenburger. Improved proximal margin adaptation of class II composite resin restorations by use of light- reflecting wedges. *Quintessence Int* (1986) 659-664
- [3] F. Lutz, I. Krejci, T. R. Oldenburg. Elimination of polymerisation stresses at the margins of posterior composite resin restorations: a new restorative technique. *Quintessence Int* 17 (1986) 777-784
- [4] A. Versluis, W. H. Douglas, M. Cross, R. L. Sakaguchi. Does an incremental filling technique reduce polymerization shrinkage stresses? *J Dent Res* 75 (1996) 871-878
- [5] G. M. Lösche. Marginal adaptation of Class II composite fillings: guided polymerization vs reduced light intensity. *J Adhes Dent* 1 (1999) 31-39
- [6] R. Hickel, A. Peschke, M. Tyas, et al. FDI World Dental Federation: clinical criteria for the evaluation of direct and indirect restorations-update and clinical examples. *J Adhes Dent* 12 (2010) 259-272
- [7] R. Hickel, J. F. Roulet, S. Bayne, et al. Recommendations for conducting controlled clinical studies of dental restorative materials. Science Committee Project 2/98–FDI World Dental Federation study design (Part I) and criteria for evaluation (Part II) of direct and indirect restorations including onlays and partial crowns. *J Adhes Dent* 9 Suppl 1 (2007) 121-147
- [8] A. Peschke. The semi-quantitative evaluation of restorations (SQUACE) – a tool to increase sensitivity als Teil des Symposiums: New Criteria for the Clinical Evaluation of Dental Restorations (Hickel, R., Sarrett, D., Peschke, A.). In: Hickel R, ed. IADR/AADR/CADR 87th General Session and Exhibition. Miami Beach, Florida, USA: 3. April 2009
- [9] R. Hickel, A. Peschke, M. Tyas, et al. FDI World Dental Federation: clinical criteria for the evaluation of direct and indirect restorations-update and clinical examples. *Clin Oral Investig* 14 (2010) 349-366
- [10] S. Batalha-Silva, M. A. de Andrada, H. P. Maia, P. Magne. Fatigue resistance and crack propensity of large MOD composite resin restorations: direct versus CAD/CAM inlays. *Dent Mater* 29 (2013) 324-331
- [11] D. J. Clark, C. G. Sheets, J. M. Paquette. Definitive diagnosis of early enamel and dentin cracks based on microscopic evaluation. *J Esthet Restor Dent* 15 (2003) 391-401; discussion 401
- [12] A. Versluis, D. Tantbirojn, M. S. Lee, L. S. Tu, R. DeLong. Can hygroscopic expansion compensate polymerization shrinkage? Part I. Deformation of restored teeth. *Dent Mater* 27 (2011) 126-133
- [13] N. Bichacho. The centripetal build-up for composite resin posterior restorations. *Pract Periodontics Aesthet Dent* 6 (1994) 17-23; quiz 24



# Bisher erschienene Ausgaben des Ivoclar Vivadent „Reports“

*Report Nr. 1 (März 1984) \**

**Dentinhftung von Kunststoff-Füllungsmaterial**  
G. Beham

*Report Nr. 2 (Mai 1985) \**

**Klebebrücken – neue Möglichkeiten der prothetischen Versorgung**  
Dr. V. Rheinberger und G. Beham

*Report Nr. 3 (Mai 1986) \**

**Verblendwerkstoffe für Kronen und Brücken**  
P. Wollwage

*Report Nr. 4 (Dezember 1987) \**

**Norm-Vorlagen für metallkeramische Restaurationen**  
Dr. P. Dorsch

*Report Nr. 5 (Januar 1990) \**

**Aufbau und Entwicklung der Composite-Füllungsmaterialien**  
G. Ott

*Report Nr. 6 (September 1990) \**

**IPS Empress: Eine neue Keramik-Technologie**  
G. Beham

*Report Nr. 7 (November 1992) \**

**Der gefüllte Zahn – Ein komplexes Verbundsystem**  
Dr. U. Salz

*Report Nr. 8 (Januar 1993) \**

**Eigenschaften von Verblendkunststoffen**  
G. Zanghellini, D. Voser

*Report Nr. 9 (März 1993)*

**Neue Möglichkeiten im Bereich der biogenen Prothetik**  
R. Grünenfelder

*Report Nr. 10 (Juli 1994)*

**IPS Empress: Werkstoffwissenschaft und Klinik**  
Prof. Dr. W. Höland,  
Dipl. Ing. M. Frank,  
Dr. rer. nat. U. Salz,  
Dr. med. dent. G. Unterbrink

*Report Nr. 11 (Januar 1997) \**

**Künstliche Zähne – Eine Symbiose aus Material, Anatomie und Wissenschaft**  
K. Hagenbuch  
H. P. Foser

*Report Nr. 12 (Dezember 1998)*

**IPS Empress 2: Die Vollkeramik-Brücke und mehr ...**  
Prof. Dr. W. Höland  
Dr. med. dent. S. D. Heintze

*Report Nr. 13 (Juni 2000)*

**Abnehmbare Prothetik: Werkstoffkunde, Ästhetik und Zahnaufstellung**

A. Kammann  
K. Hagenbuch  
M. Reis  
H. P. Foser

*Report Nr. 14 (Januar 2001)*

**Dentinadhäsive: Excite im Kontext**  
Dr. Dr. med. dent. A. Rathke  
Dr. sc. nat. U. Lendenmann

*Report Nr. 15 (August 2004)*

**SR Adoro im Fokus Indirekte Komposite – Werkstoffkunde und Entwicklung**

Dr. G. Zappini  
Ing. HTL S. Hopfauf  
U. Spirig

*Report Nr. 16 (Februar 2006)*

**Vollkeramikreport Vollkermikrestaurationen – Werkstoffkunde und Entwicklung**

Dr. V. Rheinberger  
Prof. Dr. H. Kappert  
P. Oehri  
T. Specht  
Dr. Dr. A. Rathke  
Dr. T. Völkel  
Dr. S. Heintze  
Prof. Dr. J.-F. Roulet  
H.-P. Foser  
Dr. A. Stiefenhofer

*Report Nr. 17 (Juni 2006)*

**IPS e.max – all-ceramic ... all you need**

Dr. T. Völkel  
Dr. H. Bürke  
F. Rothbrust  
M. Schweiger  
H. Kerschbaumer  
Dr. A. Stiefenhofer

*Report Nr. 18 (August 2007)*

**Die Geheimnisse von Kompositen**

Prof. Dr. J.-F. Roulet  
Prof. Dr. N. Moszner  
Dipl. Ing. K. Vogel  
Dr. P. Burtscher  
Dr. S. Heintze  
Dr. A. Peschke

\* vergriffen