

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. August 2015 (27.08.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/124559 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 6/00 (2006.01) A61K 6/083 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/053303

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Februar 2015 (17.02.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 203 166.4
21. Februar 2014 (21.02.2014) DE

(71) Anmelder: MÜHLBAUER TECHNOLOGY GMBH
[DE/DE]; Elbgaustraße 248, 22547 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: BÖTTCHER, Henrik; Lohweg 11, 21255
Tostedt (DE). NEFFGEN, Stephan; Eichhörnchenweg 1,
25421 Pinneberg (DE).

(74) Anwalt: GLAWÉ DELFS MOLLPARTNERSCHAFT
MBB VON PATENT- UND RECHTSANWÄLTEN;
Postfach 13 03 91, 20103 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYMERIZABLE DENTAL MATERIAL

(54) Bezeichnung : POLYMERISIERBARES DENTALMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a dental material, which contains: at least one monomer, containing at least one radically polymerizable ethylenically unsaturated group and at least one acid group; at least one monomer, which contains no acid groups and at least one radically polymerizable ethylenically unsaturated group; at least one photoinitiator; and at least one tertiary aromatic amine as a coinitiator, which amine has a benzene ring, to which at least one dialkylamine group and at least one further group are directly bonded. According to the invention, the further group is selected from carboxylic acid ester groups containing at least one polyoxyalkylene group having at least 2 oxyethylene and/or oxypropylene units; and amide groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Dentalmaterial, das wenigstens ein Monomer enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Säuregruppe; wenigstens ein Monomer, das keine Säuregruppen und mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält; wenigstens einen Photoinitiator; sowie wenigstens ein tertiäres aromatisches Amin als Coinitiator, das einen Benzolring aufweist, an den wenigstens eine Dialkylamingruppe und wenigstens eine weitere Gruppe direkt gebunden sind, enthält. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die weitere Gruppe ausgewählt ist aus Carbonsäureestergruppen enthaltend wenigstens eine Polyoxyalkylengruppe mit wenigstens 2 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten; und Amidgruppen.



WO 2015/124559 A1

5

Polymerisierbares Dentalmaterial

10

Die Erfindung betrifft ein polymerisierbares Dentalmaterial gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines tertiären aromatisches Amins gemäß Anspruch 13 als Coinitiator in einem polymerisierbaren Dentalmaterial. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Coinitiator mit verbesserter Wasserlöslichkeit sowie ein radikalisch polymerisierbares dentales Restaurationsmaterial enthaltend den Coinitiator, dessen Haftkraft am Zahn, bei einfachster Anwendung, verbessert wird. Das radikalisch polymerisierbare Dentalmaterial ist bevorzugt ein fließfähiges, selbststützendes, selbsthaftendes Komposit für direkte Füllungen.

An dentale Restaurationsmaterialien werden besondere Anforderungen gestellt. Dies gilt insbesondere für direkte Füllungsmaterialien, Befestigungszemente oder Adhäsive, die eine polymerisierbare Säure als adhäsive und/oder ätzende Komponente enthalten, intraoral appliziert und lichtgehärtet werden.

Die dentalen Restaurationsmaterialien müssen biologisch und toxikologisch unbedenklich sein, eine möglichst hohe Durchhärtetiefe (DHT), einen geringen Polymerisationsschrumpf, eine hohe Lagerstabilität (2 oder mehr Jahre, bevorzugt bei Raumtemperatur) und geringe Empfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht sowie im ausgehärteten Zustand die gewünschte Lichtopazität, Farbstabilität, Röntgenopazität, eine geringe Wasseraufnahme (WA) und Wasserlöslichkeit (WS) sowie

eine möglichst hohe Biegefestigkeit (BF) aufweisen. Die polymerisierte Restauration soll insbesondere eine möglichst hohe Scherhaftkraft (SBS) auf Dentin aufweisen.

Insbesondere um die SBS von Restaurationsmaterialien auf Dentin zu steigern, ist es bekannt, dentalen Restaurationsmaterialien höhere Anteile an polymerisierbaren Säuren zuzufügen.

Bevorzugt ist auch ein Anteil hydrophiler Monomere (Wasserlöslichkeit >50 g/l) enthalten, die keine Säuregruppe enthalten. Bevorzugt sind solche hydrophile Monomere, die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind, zu nennen wäre hier insbesondere 2-Hydroxethylmethacrylat (HEMA).

Der Polymerisationsschrumpf und die Festigkeit dentaler Restaurationsmaterialien kann durch Zugabe von bekannten Vernetzern und anorganischen Füllstoffen verbessert werden. Als Vernetzer werden bevorzugt Mischungen von Di(meth)acrylat auf Basis von Bisphenol-A und einem niedermolekularen Vernetzer wie Triethylenglycoldimethacrylat (TEDMA) eingesetzt. Geeignete anorganische Füllstoffe weisen Teilchengrößen unter 30 µm und eine hydrophobisierte Oberfläche auf. Als anorganische Füllstoffe werden bevorzugt röntgenopake silanisierte Gläser eingesetzt.

Bekannte selbsthaftende und selbstätzende radikalisch polymerisierbare dentale Restaurationsmaterialien, insbesondere fließfähige Komposite für die direkte Füllung, weisen Verbesserungsbedarf bezüglich oben genannter Eigenschaften auf. Insbesondere besteht weiterhin Bedarf die SBS fließfähiger Komposite an Dentin zu verbessern, ohne dass dieses zuvor mit separaten Ätzmitteln und/oder separaten Haftvermittlern vorbereitet wurde.

Bekannte lichthärtende selbsthaftende und selbstätzende radikalisch polymerisierbare Dentalrestaurative enthalten einen Photoinitiator und ein tertiäres aromatisches Amin als Coinitiator. Besonders bevorzugt wird eine Kombination aus
5 Campherchinon und/oder Phosphinoxid-Verbindungen als Photoinitiatoren sowie Alkyl-(4-Dialkylaminobenzoessäure)-ester oder Butoxyethyl-(4-Dialkylaminobenzoessäure)-ester als Coinitiatoren. Solche Materialien sind vielfach beschrieben, beispielhaft seien hier folgende Dokumente genannt
10 WO2011139936, EP2286784, EP2153811, WO2007100569, EP1784155, EP1387657 und EP0136186.

In der WO 00/49064 wird ein kationisch härtbares dentales Restaurativ beschrieben, welches ω -Ethylpoly(oxyethylen)-4-[bis(ω -(2-hydroxy-ethyl) poly(oxyethylen))-amino]benzoat
15 (PEG-25-PBA) als Coinitiator enthalten soll. Dieser Coinitiator wird dort jedoch als den Alkyl-(4-Dialkylaminobenzoessäure)-estern gegenüber nachteilig beschrieben, da er eine nur geringe Reaktivität aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes
20 Dentalmaterial für die direkte Zahnrestauration bereitzustellen, welches eine hohe DHT aufweist sowie eine hohe SBS und BF des gehärteten Restaurativs. Bevorzugt ist die gleichzeitige Einhaltung oder Verbesserung von Eigenschaften wie biologischer und toxikologischer Unbedenklichkeit,
25 Lagerstabilität, Unempfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht und Polymerisationsschrumpf sowie Farbstabilität, geringe Wasseraufnahme (WA) und Wasserlöslichkeit (WS) im ausgehärteten Zustand.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die Merkmale der unabhängigen Patentansprüche. Vorteilhafte Ausführungsformen
30 sind in den abhängigen Patentansprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Dentalmaterial, insbesondere ein lichthärtendes selbsthaftendes und selbstätzendes radikalisch polymerisierbares Dentalrestaurativ, das enthält:

5

a. wenigstens ein Monomer enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Säuregruppe,

10

b. wenigstens ein Monomer, das keine Säuregruppen und mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält,

c. wenigstens einen Photoinitiator,

15

d. mindestens ein tertiäres aromatisches Amin als Co-Initiator, das einen Benzolring aufweist, an den mindestens eine Dialkylamingruppe und mindestens eine weitere Gruppe direkt gebunden sind,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Gruppe ausgewählt ist aus:

25

i. Carbonsäureestergruppen enthaltend mindestens eine Polyoxyalkylengruppe mit mindestens 2 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten, und

ii. Amidgruppen.

30

Die Erfindung stellt ein Dentalmaterial, bevorzugt Dentaladhäsiv, mit den in der Aufgabenstellung genannten Eigenschaften zur Verfügung, welches einfach und sicher mit wenigen Behandlungsschritten anzuwenden ist. Bevorzugt muss die Haftfläche (das Dentin) zuvor nicht mit Ätzmitteln und

Haftvermittlern vorbereitet werden. Der Begriff polymerisierbares Dentalmaterial bezeichnet im Rahmen der Erfindung jegliche Dentalmaterialien, deren Aushärtung mindestens in wesentlichen Teilen durch (bevorzugt radikalische) Polymerisation erfolgt und die für eine oder bei einer dentalen Restauration verwendet werden können. Bevorzugt weist ein erfindungsgemäße Dentalmaterial wenigstens eine, weiter bevorzugt zwei, weiter bevorzugt alle drei der folgenden Eigenschaften auf: lichthärtend, selbsthaftend und selbstätzend. Es kann sich um ein Restaurationsmaterial oder um ein Adhäsiv handeln.

Ein die Anmelderin nicht bindender Erklärungsversuch der Wirkung der Erfindung ist, dass die verbesserte Haftung auf Dentin und die guten mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dentalmaterials (bei hoher Reaktivität) auf erhöhter Amphiphilie des Coinitiators beruhen, die einerseits eine sehr gute Löslichkeit in einer wässrigen Hybrid-schicht des Dentins als auch im Dentalmaterial selbst bewirkt, wobei das Dentalmaterial selbst vergleichsweise hydrophob ist.

Die Erfindung hat erkannt, dass hohe Anteile polymerisierbarer Säuren und HEMA gemäß dem Stand der Technik in einem dentalen Restaurationsmaterial verschiedene Nachteile haben, insbesondere können sie die Durchhärtetiefe (DHT) verringern und die Wasseraufnahme (WA) und Wasserlöslichkeit (WS) soweit erhöhen, sodass die Restaurationen nicht mehr biologisch und toxikologisch unbedenklich sind. Weiterhin ist es mit solchen Zusammensetzungen schwierig, die gewünschte Biegefestigkeit des Restaurationsmaterials zu erreichen.

Die bevorzugten radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen sind die Acrylat-, die Methacrylat-,

die Acrylamid- und die Methacrylamidgruppe. (Meth)acryl steht im Folgenden stets für beides - Acryl und Methacryl.

Geeignete polymerisierbare Säuren gemäß Merkmalsgruppe (a), d.h. Monomere enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens
5 eine Säuregruppe sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugte Säuregruppen sind die Carbonsäure-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Bisphosphonsäure- und Sulfonsäuregruppe. Besonders bevorzugt sind die phosphorhaltigen Säuregruppen.
10

Exemplarisch seien genannt: 4-(Meth)acryloyloxyethyl-trimellitsäure; Bis-[2-(meth)acryloyloxyethyl]-phosphat; 10-(Meth)acryloyl-oxydecyl-dihydrogenphosphat (MDP) oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

15 Im Dentalmaterial ist die polymerisierbare Säure (a) bevorzugt zu 1 bis 20 Gew.-%, weiter bevorzugt zu 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der im Dentalmaterial enthaltenen Monomere enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe, enthalten.
20

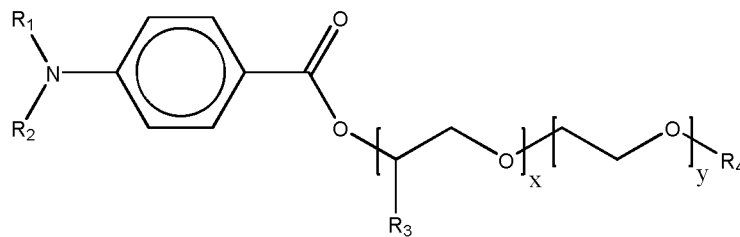
Im Dentalmaterial ist der Photoinitiator (c) bevorzugt zu 0,05 bis 10, bevorzugt zu 0,05 bis 5, am bevorzugtesten zu 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der im Dentalmaterial enthaltenen Monomere enthaltend mindestens eine
25 radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe, enthalten.

Bevorzugte Photoinitiatoren (c) absorbieren verstärkt Licht im Wellenlängenbereich zwischen 390 und 560 nm, besonders bevorzugt zwischen 420 und 480 nm. Der Photoinitiator ist
30 bevorzugt ein im Dentalmaterial lösliches aliphatisches

1,2-Diketon, wie Campherchinon (CQ) oder Propyl-phenyl-diketon (PPD), besonders bevorzugt jedoch Campherchinon und/oder ein Campherchinonderivat bspw. eine Carboxyl-, Carboxylat-, Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe aufweisend. Die
 5 Lichtabsorption im angegebenen Bereich löst einen initiierenden Übergang aus, der zur Radikalbildung im Photoinitiatorsystem führt.

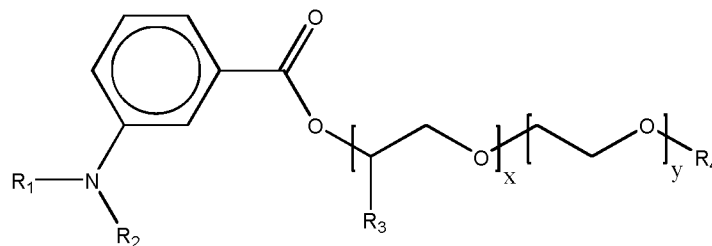
Bevorzugt ist das tertiäre aromatische Amin (Coinitiator gemäß Merkmalsgruppe (d)) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
 10

a) Formel I



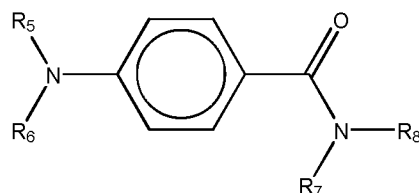
15

b) Formel II

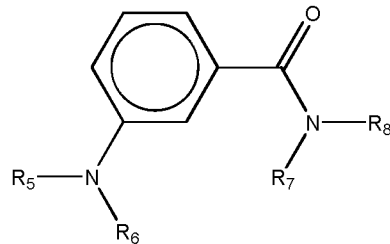


20

c) Formel III



d) Formel IV



5

wobei in den Formeln bedeuten:

- R_1 und R_2 sind unabhängig voneinander) C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

10

- R_3 ist Alkyl, bevorzugt Methyl,

- R_4 ist H oder C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

15

- R_5 und R_6 sind unabhängig voneinander C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

20

- R_7 und R_8 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus H, Alkyl, Alkoxyalkyl und Polyalkylenoxid, bevorzugt Polyalkylenoxid mit mindestens zwei Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten,

$x \geq 0$ und $y > 1$.

25 Die Summe aus x und y beträgt bevorzugt 3 bis 20, weiter vorzugsweise 5 bis 17. Bevorzugt ist $x < y$.

Für die Coinitiatoren (d) der Formeln I und II können die Polyalkylenoxidketten als Blockcopolymerere oder als statistische Copolymerere ausgebildet sein. Eine Polyalkylenoxidkette hat bevorzugt eine molare Masse zwischen 130 und

30

1200 g/mol, weiter bevorzugt zwischen 220 und 1200 g/mol, weiter bevorzugt zwischen 300 und 800 g/mol. Ein Beispiel ist 4-Dimethylamino-benzoesäure-poly(ethylenglykol-350)monomethylether-ester.

5 Geeignete Cointiatoren (d) der Formeln III und IV sind 4-Dimethylaminobenzamid; 4-Dimethylamino-N-propylbenzamid; 3-Dimethylamino-N-propylbenzamid; 4-Dimethylamino-N-(hydroxyethyl)benzamid; 4-Dimethylamino-N-(hydroxypropyl)benzamid; 4-Dimethylamino-N-(hydroxybutyl)benzamid; 4-Dimethylamino-N-(2-methoxyethyl)benzamid; 3-Dimethylamino-N-(2-methoxyethyl)benzamid; 4-Dimethylamino-N-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)benzamid. Besonders geeignete Cointiatoren (d) der Formeln III und IV sind 4-Dimethylamino-N-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)benzamid; 4-Dimethylamino-N-poly(ethylenoxid)methylether-benzamid; 4-Dimethylamino-N-poly(propylenoxid-*block*-ethylenoxid)methylether-benzamid; 4-Dimethylamino-N-poly(ethylenoxid-*stat*-propylenoxid)methylether-benzamid.

10
15

Die Polyalkylenoxidketten können als Blockcopolymerere oder auch als statistische Copolymerere verwendet werden. Eine Polyalkylenoxidkette hat besonders bevorzugt eine molare Masse zwischen 130 und 1200 g/mol.

20

Die erfindungsgemäßen Cointiatoren ohne Amidgruppe weisen eine Wasserlöslichkeit größer > 2 g/l, weiter bevorzugt > 50 g/l, weiter bevorzugt > 100 g/l, weiter bevorzugt > 500 g/l auf.

25

Die erfindungsgemäßen Cointiatoren mit Amidgruppe weisen eine Wasserlöslichkeit größer $0,4$ g/l, bevorzugt > 2 g/l, weiter bevorzugt > 50 g/l, weiter bevorzugt > 100 g/l, weiter bevorzugt > 500 g/l auf.

30

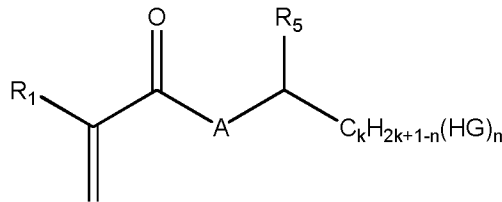
Im Dentalmaterial ist der Cointiator (d) zu $0,05$ bis 10 , bevorzugt zu $0,1$ bis 10 , am bevorzugtesten zu $0,5$ bis 5

Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der im Dentalmaterial enthaltenen Monomere enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe, enthalten.

- 5 Geeignete weitere Monomere (b), d.h. Monomere enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe, die keine Säuregruppe aufweisen sind dem Fachmann bekannt.

10 Bevorzugt ist das wenigstens eine Monomer, das keine Säuregruppen und mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält (Merkmal b) des Anspruchs 1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus b1), b2) und b3), mit:

- 15 b1)



wobei in der Formel bedeutet:

- 20 R^1 ist H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl;

A ist O oder NR^3 , mit $R^3 = H$, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt $R^3 = H$;

- 25 HG ist eine hydrophile Gruppe ausgewählt aus OH und $(O-CH_2-CH_2)_m-OR^4$; bevorzugt ist $HG = OH$;

R^5 ist H, Methyl, Ethyl oder $C_kH_{2k+1-n}(HG)_n$; bevorzugt H;

- 30 R^4 ist H oder Methyl;

k, m, n sind natürliche Zahlen;

k = 1-5; bevorzugt 1-2;

5

m = 3-20; bevorzugt 5-20;

n = 1-5;

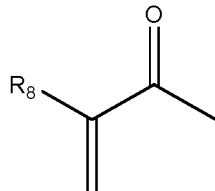
10 n ≤ k;

jedes Kohlenstoffatom trägt höchstens eine hydrophile Gruppe HG;

15

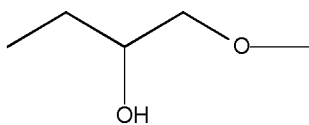
b2) $(Q A E_v)_r C_t H_{(2t+2)-(r+s)} (HG)_s$

mit Q =

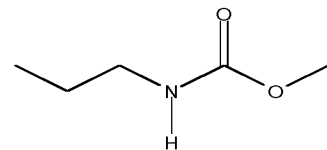


20

E =



oder



25 wobei in den Formeln bedeuten:

R⁸ ist H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl;

A ist O oder NR³, mit R³ = H, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt R³ = H;

HG ist OH, $(O-CH_2-CH_2)_m-OR^7$; bevorzugt OH;

R^7 ist H oder Methyl;

m, r, s, t, v sind natürliche Zahlen;

m= 3-20, bevorzugt 6-20;

5 r= 2-4;

s= 1-4;

t= 2-8; bevorzugt 2-6;

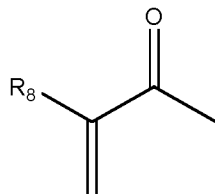
v= 0 oder 1; bevorzugt 0.

10

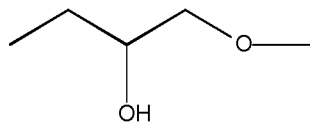
b3) Q-A-E_v-C₂H₂-HG-E_v-A-Q

15

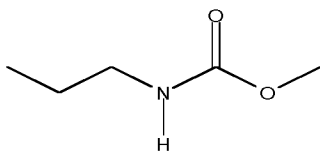
mit Q =



E =



20 oder



wobei in den Formeln bedeuten:

R^8 ist H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl;

A ist O oder NR^3 , mit $R^3 = H$, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt $R^3 = H$;

- 5 HG ist $(O-CH_2-CH_2)_m$;
m= 4-20, bevorzugt 6-20;
v= 0 oder 1; bevorzugt 0.

Bevorzugte Monomere b1) wie oben beschrieben sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylacrylamid, Hydroxypropylacrylamid, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 1,3-Dihydroxy-2-propanylmethacrylate, Methoxy(polyethylenglycol-350)methacrylat oder Methoxy(polyethylenglycol-500)methacrylat.
15 Besonders bevorzugt ist Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Bevorzugte Monomere b2) wie oben beschrieben sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind Glyceroldimethacrylat und $N,N'-(1,2\text{-Dihydroxyethylen})\text{bisacrylamid}$. Weitere bevorzugte Monomere sind in der EP2133368 (Sekiguchi) beschrieben.

20 Bevorzugte Monomere b3) wie oben beschrieben sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind Polyethylenglykol 200 Di(meth)acrylat; Polyethylenglykol 300 Di(meth)acrylat; Polyethylenglykol 400 Di(meth)acrylat; Polyethylenglykol 600 Di(meth)acrylat; PPGDMA, Polypropylenglykoldimethacrylat.

25 Geeignete Monomere b1) bis b3) weisen bevorzugt mindestens eine Wasserlöslichkeit von 50 g/l Wasser auf.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann bevorzugt zusätzlich wenigstens ein Monomer b4), das keine Säuregruppen und wenigstens zwei radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält, aufweisen, wobei dieses wenigstens ein Monomer b4) nicht aus der Gruppe b1), b2) und b3) ausgewählt ist.
30

Bevorzugte Monomere b4) wie oben beschrieben sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind Allyl(meth)acrylat; 1,3-Propandioldi(meth)acrylat; 1,3-Butandioldi(meth)acrylat; 1,4-Butandioldi(meth)acrylat; 1,5-Pentandioldi(meth)acrylat; 5 Neopentylglykoldi(meth)acrylat; 1,6-Hexandioldimethacrylat; 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat; 1,10-Decandioldi(meth)acrylat; 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat; Ethylenglykoldi(meth)acrylat; Diethylenglykoldi(meth)acrylat; Triethylenglykoldi(meth)acrylat; Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat; Propoxyliertes (2) Neopentylglykoldi(meth)acrylat; Bisphenol-A-di(meth)acrylat; Bisphenol-A-glyceroldi(meth)acrylat (BisGMA); Ethoxyliertes Bisphenol-A-Di(meth)acrylat; Propoxyliertes Bisphenol-A-Di(meth)acrylat; Diurethandi(meth)acrylat (UDMA); 15 Tricyclo[5.2.1.0]decan-dimethanoldi(meth)acrylate; N,N'-Ethylenbisacrylamid; N,N'-Diethyl(1,3-propylen)bisacrylamid; N,N'-(2,2,4-Trimethyl-hexamethylen)-bismethacrylamid; Bis[2-(2-methylacryl-amino)-ethoxycarbonyl]-hexamethylendiamin; Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat; Di-Tri-20 methylolpropan-tetra(meth)acrylat; Di-Pentaerythritol-penta(meth)-acrylat; Di-Pentaerythritolhexa(meth)acrylat.

Die Wasserlöslichkeit des Monomers b4) beträgt bevorzugt weniger als 50 g/l.

Besonders bevorzugt sind Mischungen von mindestens einem 25 Monomeren b1) bis b3) und mindestens einem Monomeren bzw. Vernetzer der Gruppe b4).

Das mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht radikalisch polymerisierbare Dentalmaterial enthält weiterhin bevorzugt 30 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% organische und/oder anorganische Füllstoffe.

Geeignete Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind oberflächenbehandelte anorganische Füllstoffe, die gegenüber den Säuren einer Harzmatrix im Wesentlichen inert sind, z.B. die im Dentalmaterial, d.h. der Harzmatrix unlöslich sind, wobei unter Harzmatrix die radikalisch polymerisierbaren Monomere und darin gelöste Zusätze verstanden werden. Geeignete Füllstoffe werden beispielsweise in EP 1 720 506 (Neffgen et al) offenbart.

Das mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht radikalisch polymerisierbare Dentalmaterial enthält weiterhin bevorzugt 0,01 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% dentalübliche Additive.

Die Auswahl der Additive nimmt der Fachmann in Abhängigkeit von der vorgesehenen Verwendung des Dentalmaterials vor. Übliche dentale Additive sind Polymerisationsinhibitoren, wie BHT, UV-Stabilisatoren, Rheologiemodifizierer, Farbstoffe und Röntgenopaker.

Das mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht radikalisch polymerisierbare Dentalmaterial kann weiterhin nicht polymerisierbare organische Lösungsmittel, beispielweise leicht flüchtige Lösungsmittel wie Ethanol oder Aceton, sowie Wasser enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Verwendung als ein lichthärtendes selbsthaftendes und selbststützendes radikalisch polymerisierbares Dentalrestaurativ bzw. die Verwendung einer solchen Zusammensetzung als oder bei der Herstellung eines lichthärtenden selbsthaftenden und selbststützenden radikalisch polymerisierbaren Dentalrestaurativs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines tertiären aromatisches Amins, das einen Benzolring

aufweist, an den mindestens eine Dialkylamingruppe und mindestens eine weitere Gruppe direkt gebunden sind, wobei die weitere Gruppe ausgewählt ist aus:

5 i. Carbonsäureestergruppen enthaltend mindestens eine Polyoxyalkylengruppe mit mindestens 2 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten, und

ii. Amidgruppen

10

als Cointiator in einem lichthärtenden selbsthaftenden und selbstätzenden radikalisch polymerisierbaren Dentalrestaurativ.

15 Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend erläutert.

Verwendete Materialien:

20

10-Methacryloyl-oxydecyl-dihydrogenphosphat (MDP)	PCM Products
2-(2-Aminoethoxy)ethanol	Alfa Aeser
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	Merck
2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	Melrob (Evonik)
2-Methoxyethylamin	Merck
3-Dimethylaminobenzoesäure	Merck
3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (MEMO)	Evonik
4-Dimethylaminobenzoesäure	Alfa Aeser
4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester (EHA)	Rahn
4-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester	Sigma Aldrich
4-Dimethylaminobenzoesäure-2-n-butoxyethylester	
4-Dimethylaminobenzonitril	Alfa Aeser

4-Dimethylaminobenzoylchlorid	Alfa Aeser
Aktivkohle	Merck
Al ₂ O ₃ DC-Karten (Polygram Alox N/UV ₂₅₄)	Macherey-Nagel
Al ₂ O ₃ für Säulenchromatographie (Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral)	Merck
BaCO ₃	Sigma Aldrich
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (BisGMA)	CCP Composites
CaCl ₂ , wasserfrei	Sigma Aldrich
Campher-10-sulfonsäure	Merck
Celite 545	Merck
CuSO ₄ x 5 H ₂ O	Merck
D,L-Campherquinon (CQ)	Rahn
Dibenzo-18-krone-6	Sigma Aldrich
Dichlormethan	Merck
Diethylether	Carl Roth
Dimethylsulfoxid	Merck
Dowex 50 WX 8	Fluka
Essigsäure	Merck
Ethanol	Walter CMP
Ethylacetat	Merck
Ethyldiisopropylamin	Acros
Glaspulver BAF GM 27884 0,7 µm, mit 3- Trimethoxysilylpropylmethacrylat silani- siert	Schott
H ₂ O ₂ , 35 %	Sigma Aldrich
HCl	Merck
Hydrophobe, hochdisperse Kieselsäure (HDKH 2000)	Wacker
Jeffamin M 1000	Huntsman
K ₂ CO ₃	J.T. Baker
K ₃ PO ₄	Alfa Aeser
Methanol	Sigma Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₅	Sigma Aldrich
Na ₂ SO ₃	Merck
Na ₂ SO ₄	Merck
NaBH ₄	Merck

NaCl	Merck
NaHCO ₃	J.T. Baker
NaN ₃	Merck
NaOH	Merck
Natriumethoxid-Lösung, 21% in Ethanol	Sigma Aldrich
n-Heptan	Merck
n-Propylamin	Sigma Aldrich
O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborat (TBTU)	Iris Biotech
Polyethylenglykolmonomethylether 350	Sigma Aldrich
p-Toluolsulfonsäurechlorid	Fluka
Schwefelsäure	Sigma Aldrich
Selendioxid	Merck
SiO ₂ DC-Karten (Polygram Sil G/UV ₂₅₄)	Macherey-Nagel
SiO ₂ für Mitteldruckchromatographie (Kieselgel 60, 0,04-0,063 mm)	Merck
SiO ₂ für Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 0,063-0,200 mm)	Merck
Tetrahydrofuran (THF)	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran (THF), wasserfrei	Sigma Aldrich
Toluol	Merck
Triethylenglykoldimethacrylat (TEDMA)	Lehmann & Voss
Triethylenglykolmonomethylether	Merck
VE-Wasser	DMG

Synthesen

Campherchinon-10-sulfonsäure

- 5 In einem Einhalskolben mit Magnetrührfisch werden 3,15 g (28,4 mmol) Selendioxid in 20 ml VE-Wasser gelöst. Dazu werden 10,6 g (45,6 mmol) Campher-10-sulfonsäure gegeben und der Kolben mit einem Rückflusskühler ausgestattet. Das Reaktionsgemisch wird auf 110 °C unter Rückflusskühlung er-
- 10 hitzt. Im Abstand von 3 h werden drei weitere Portionen von jeweils 3,15 g Selendioxid zum Ansatz gegeben. Nach der

letzten Zugabe wird für 4,5 h bei 110 °C unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Ansatz über Celite 545 filtriert und der Filterrückstand mit 2x50 ml VE-Wasser gewaschen. Die Lösung wird mit weiteren 50 ml VE-Wasser verdünnt, sowie mit 2 ml einer 20 %-igen Schwefelsäure-Lösung versetzt und in einen Zweihalskolben überführt.

In einer Gasentwicklungsapparatur wird aus 63 g Na_2SO_3 und 100 ml einer 6 M H_2SO_4 innerhalb von einer Stunde Schwefeldioxid entwickelt und durch eine Kapillare in den filtrierten Ansatz geleitet. Der rotbraune Ansatz rührt nach beendeter Gaseinleitung über Nacht. Danach wird die oben beschriebene Gasentwicklung und Einleitung wiederholt. Der rotbraun-schwarze Ansatz wird über Celite 545 filtriert und der Filterrückstand mit VE-Wasser gewaschen. Vom Ansatz werden bei 100 mbar ca. 130 ml Wasser abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird mit festem BaCO_3 neutralisiert. Die dickflüssige rötlich-braune Masse wird über Celite 545 filtriert und der Filterrückstand mit ca. 150 ml VE-Wasser gewaschen. Eine klare, gelbe Lösung wird erhalten. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt, bis ca. 80 ml Flüssigkeit übrig bleiben. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wird. Die klare, gelbe Lösung wird über eine Säule (h = 12 cm, d = 2 cm) mit Ionenaustauscher (Dowex 50WX8, H-Form) gegeben. Nachdem die Lösung vollständig in die Säule eingezogen ist, wird die Säule mit VE-Wasser gespült, bis die austretende Flüssigkeit aus der Säule farblos ist. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Rohprodukt (ca. 10,9 g) wird in 100 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung werden ca. 2 g Aktivkohle gegeben und die Suspension wird zwei Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach Abkühlung auf

Raumtemperatur wird über Celite 545 filtriert und der Fil-
terrückstand mit 3x20 ml Methanol gewaschen. Man erhält
eine klare, hellgelbe Lösung. Methanol wird am Rotations-
verdampfer entfernt. Nach Trocknung im Vakuum verbleibt
5 eine hochviskose, hellgelbe Flüssigkeit, die über Nacht im
Kühlschrank auskristallisiert. Der gelbe Feststoff wird aus
Ethylacetat/n-Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 6,02 g.
¹H-NMR (d₆-DMSO) ppm: 0,82 (s, 3H), 0,11 (s, 3H), 1,50 (m,
1H), 1,65 (m, 1H), 2,13 (m, 1H), 2,59 (d, 1H), 2,65 (d,
10 1H), 2,75 (dt, 1H), 2,95 (d, 1H), Schmelzpunkt: 155 °C. Als
Verunreinigung sind ca. 10 % des Edukts Campher-10-sulfon-
säure vorhanden

Natrium-Campherchinon-10-sulfonat

1,01 g (4,1 mmol) der Campherchinon-10-sulfonsäure werden
15 in 0,5 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Eisbad
gekühlt. Mit einer Eppendorf-Pipette werden 2 ml einer 2N
NaOH-Lösung langsam zugetropft. Das Eisbad wird entfernt
und die Lösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur ge-
rührt. Am Rotationsverdampfer wird das Wasser abdestil-
20 liert. Der Rückstand wird im Vakuum über CaCl₂ getrocknet.
Das Produkt fällt als gelber Feststoff an. Ausbeute: 0,99
g, Schmelzpunkt: 250 °C (Zersetzung).

4-Dimethylaminobenzoessäure-poly(ethylenglykol)-monomethyl- 25 ether-esters

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührfisch werden 35 g Po-
lyethylenglykolmonomethylether (100 mmol) und 29 g (150
mmol) 4-Dimethylaminbenzoessäureethylester gegeben. Dazu
werden 2 ml einer Natriumethoxid-Lösung (21 Gew. % in Etha-
30 nol (5 mmol)) zugefügt. Der Kolben wird mit einem Hahn und
Stopfen verschlossen und der Inhalt unter Vakuum (750 mbar)
gesetzt. Der Kolben wird in ein vortemperiertes Ölbad (100

°C) gehängt und das Vakuum wird schrittweise auf 40 mbar runtergeregelt. Nach zwei Stunden wird das Vakuum gebrochen und der Ansatz auf ca. 50 °C abgekühlt. Dann werden erneut 2 ml der Natriumethoxid-Lösung (5 mmol in Ethanol) zuge-
5 fügt. Es wird wieder ein leichtes Vakuum von 750 mbar angelegt und der Kolben in ein 100 °C warmes Ölbad überführt. Das Vakuum wird dann schrittweise auf 40 mbar reduziert und der Ansatz drei Stunden bei diesen Bedingungen im Ölbad be-
lassen. Danach wird der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht
10 und das Vakuum gebrochen. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz in eine Mischung aus 500 ml VE-Wasser und 5 ml einer 2N HCl-Lösung gegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Der Feststoff wird abfiltriert. Zum Filtrat wird 1 ml einer gesättigten Natriumbisulfit-Lösung gegeben und mit einer 2N
15 NaOH-Lösung der pH-Wert auf ca. 7,5 eingestellt. Die gelblich-grüne Emulsion wird mit 6,3 g Aktivkohle versehen und eine Stunde auf einer Rüttelplatte geschüttelt. Die Suspension wird über Celite 545 filtriert. Die wässrige Lösung wird mit 3x150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische
20 Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet. Das Trocknungsmittel wird abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung im Vakuum fällt das Produkt als schwach gelbliches Öl an. Ausbeute 28,2 g, ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 3,00 (s, 6H), 3,35 (s, 3H), 3,52 (t, 2H),
25 3,56-3,75 (br, ca. 30H), 3,79 (t, 2H), 4,39 (t, 2H), 6,61 (d, 2H), 7,89 (d, 2H)

4-Dimethylaminobenzoesäure-tri(ethylenglykol)monomethyl-
ether-esters

In einem Einhalskolben mit Magnetrührfisch, Tropftrichter
30 und CaCl₂-Trockenrohr werden bei Raumtemperatur 0,92 g (5 mmol) 4-Dimethylaminobenzoylchlorid, 20 ml wasserfreies THF und 1,16 ml (7 mmol) Diisopropylethylamin vorgelegt. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Tropftrichter

wird eine Lösung aus 5 ml wasserfreiem THF und 0,78 ml (4,9 mmol) Triethylenglykolmonomethylether zubereitet. Diese Lösung wird langsam unter Eiskühlung zum Reaktionsansatz getropft. Nach Zugabe lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur kommen. Der Ansatz wird ca. 70 h unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei entsteht etwas Niederschlag. Zur Aufarbeitung wird die Lösung vom Niederschlag dekantiert. Der Niederschlag wird mit etwas THF gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit 2x10 ml 0,5 N HCl-Lösung, 1x10 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 1x10 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es fallen 1,47 g Rohprodukt an. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie weiter aufgereinigt. Stationäre Phase: SiO₂. Laufmittel: Ethylacetat/n-Heptan 1:1. Säule: h = 35 cm, d = 4 cm. Das Produkt hat einen R_f = 0,17. Das Produkt fällt als klares, blassgelbliches Öl an. Ausbeute: 0,75 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 3,00 (s, 6H), 3,34 (s, 3H), 3,50 (m, 2H), 3,60-3,70 (br, ca. 6H), 3,78 (t, 2H), 4,39 (t, 2H), 6,60 (d, 2H), 7,89 (d, 2H)

25

4-Dimethylaminobenzamid

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührfisch, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 2,31 g (15,8 mmol) umkristallisiertes 4-Dimethylbenzonnitril in 10 ml DMSO gelöst. Zu der hellbraunen Lösung werden 0,32 g (2,3 mmol) K₂CO₃ gegeben. Innerhalb von 5 min werden 1,9 ml einer 35 %-igen H₂O₂-Lösung (18,6 mmol in Wasser) bei Raumtemperatur langsam zuge-
tropft. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Nach Zugabe

werden weitere 45 min bei Raumtemperatur unter Rückflusskühlung gerührt. Während dieser Phase steigt kurzzeitig die Temperatur an. Es bildet sich so viel weißer Feststoff, dass der Magnetrührfisch sich nicht mehr bewegt. Zur Aufarbeitung werden 50 ml VE-Wasser zum Ansatz gegeben und mit dem Spatel wird der Brei homogenisiert. Der Feststoff wird über eine Glasfritte abgetrennt und mit 3x20 ml VE-Wasser gewaschen. Im Exsikkator wird der Feststoff im Vakuum bei Raumtemperatur über CaCl₂ getrocknet. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an. Ausbeute: 2,42 g. ¹H-NMR (d₆-DMSO) ppm: 2,95 (s, 6H), 6,67 (d, 2H), 6,89 (br. s, NH), 7,60 (br. s, NH), 7,73 (d, 2H)

4-Dimethylamino-N-poly(propylenoxid-block-ethylenoxid)-methylether-benzamids

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Tropftrichter, Rückflusskühler und Hahn werden 4,25 g (20 mmol) gemörseretes, wasserfreies K₃PO₄ vorgelegt. Der Kolben wird mit Stickstoff gespült und die gesamte Apparatur mit einer Heißluftpistole ausgeheizt. Im N₂-Strom wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann werden 80 ml wasserfreies THF zum K₃PO₄ gegeben. Zur Suspension werden 2,94 g (16 mmol) 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-18-krone-6 zugefügt. Eine Lösung aus 8,04 g Jeffamin M 1000 in 12 ml wasserfreiem THF wird zubereitet und in den Tropftrichter überführt. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird die Jeffamin M 1000-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min zum Ansatz gegeben. Dann wird ein Ballon, befüllt mit N₂, auf die Apparatur gesteckt. Tagsüber wird der Ansatz unter Schutzgas und Rückflusskühlung für 5 bis 8 h im Ölbad auf 50 °C erwärmt. Die sonstige Zeit wird bei Raumtemperatur gerührt. Insgesamt wird der Ansatz für 44 h bei 50°C und für 148 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz filtriert. Der Filtrerrückstand wird

mit etwas THF gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Rohprodukt wird in eine Mischung aus 80 ml VE-Wasser und 0,8 ml 2 N HCl gegeben. Die sich bildende Emulsion wird nochmals mit 100 ml VE-Wasser verdünnt und filtriert. Zur filtrierten Lösung werden 0,5 ml gesättigte Natriumbisulfit-Lösung zugegeben und mit einer 2 N NaOH auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. In einem Scheidetrichter wird die wässrige Phase mit 3x60 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Zur extrahierten wässrigen Phase wird festes NaCl gegeben, woraufhin sich eine organische Phase absetzt. Diese wird abgetrennt und ebenfalls über Na₂SO₄ getrocknet. Alle getrockneten organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt fällt als leicht beiger, wachsartiger Feststoff an. Ausbeute: 5,94 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 1,04 (m, ca. 5H), 1,17 (m, ca. 3H), 1,76 (m, ca. 1H), 2,93 (s, 6H), 3,29 (s, ca. 3H), 3,31 - 3,51 (br, ca. 10H), 3,56 (s, ca. 78H), 6,34 (d, NH), 6,58 (d, ca. 2H), 7,67 (m, ca. 2H)

4-Dimethylamino-N-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-benzamids

In einem Einhalskolben mit Magnetührfisch und Stopfen wurden 6,61 g (40 mmol) 4-Dimethylaminobenzoesäure in 200 ml Dichlormethan suspendiert und durch Zugabe von 13,22 ml (80 mmol) Ethyldiisopropylamin gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 12,85 g (40 mmol) TBTU in Portionen bei Raumtemperatur gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Kolben mit einem Stopfen verschlossen und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine gelbe, leicht trübe Lösung. In einem 500 ml Vierhalskolben mit zwei Stopfen, Innenthermometer, Magnetührfisch und Tropftrichter mit CaCl₂-Trockenrohr wurden 4 ml (40 mmol) 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol in 100

ml Dichlormethan gelöst. Durch ein Eisbad wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt. Das Gemisch aus 4-Dimethylaminobenzoesäure, Ethyldiisopropylamin und TBTU in Dichlormethan wurde in den Tropftrichter überführt und langsam, innerhalb von 5 90 min zur 2-(2-Aminoethoxy)ethanol-Lösung zugegeben, wobei die Innentemperatur nicht über 5 °C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt und mit 10 4x25 ml 0,5 N Essigsäure-, 2x25 ml gesättigter NaHCO₃- und 1x25 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Zum Rückstand wurden 180 ml Diethylether gegeben. Dabei löste sich nicht alles. Vom 15 Feststoff wurde die klare Diethylether-Phase abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Ausbeute Rohprodukt: 12,12 g. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in 70 ml einer Mischung aus Ethylacetat/Ethanol 10:2 gelöst. Dazu wurden 65 g Al₂O₃ gegeben 20 und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Das auf Al₂O₃ aufgezugene Rohprodukt wurde auf eine mit 100 g Al₂O₃ befüllte Säule (d = 3 cm) gegeben und das Rohprodukt durch Säulenfiltration aufgereinigt. Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 10:2. Das Laufmittel wurde am Rotati- 25 onsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute aufgereinigtes Rohprodukt: 9,24 g.

2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-tosylat

30 18,73 g (114 mmol) Methoxytriethylenglykol wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt und in 60 ml THF gelöst. Mittels eines Eisbades wurde die Lösung auf ca. 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden 35 ml einer 6 N NaOH-Lösung zugegeben.

Dabei erwärmte sich die Mischung auf 8 °C. Nachdem die Innentemperatur wieder bei ca. 0 °C lag, wurde eine Lösung von 40,4 g (212 mmol) p-Toluolsulfonyl-chlorid in 70 ml THF zur Lösung unter starkem Rühren getropft, wobei die Innentemperatur unter 5 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min bei ca. 0 °C gerührt. Danach wurde das Eisbad entfernt und der Ansatz wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz auf 300 ml Diethylether gegeben. Dazu wurden 50 ml einer 1 NaOH-Lösung gegeben und extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und nochmals mit 50 ml einer 1 N NaOH-Lösung extrahiert. Nach erneuter Abtrennung der organischen Phase wurde diese über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Ausbeute Rohprodukt: 44,91 g.

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie weiter aufgereinigt. Dazu wurden ca. 5 g auf eine Kieselgelsäule aufgebracht (Säule: d = 3 cm, stationäre Phase 75 g SiO₂). Zunächst wurde mit dem Laufmittelgemisch n-Heptan/Ethylacetat 10:1 eluiert (ca. 1,2 l), bis durch Dünnschichtchromatographie kein Edukt (p-Toluol-sulfonylchlorid) mehr nachgewiesen konnte. Dann wurde das Laufmittelgemisch umgestellt auf n-Heptan/Ethylacetat 1:1 und das Produkt eluiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute: 4,21 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 2,42 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 3,51 (m, 2H), 3,57-3,60 (m, 6H), 3,64-3,67 (t, 2H), 4,11-4,15 (t, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,77 (d, 2H)

30

In einem verschraubbaren Reagenzglas mit Magnetrührfisch wurden 0,45 g (6,9 mmol) NaN_3 in 1 ml VE-Wasser suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von 1,50 g (4,7 mmol) 2-(2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy)ethyl-tosylat in 0,5 ml THF gegeben. Der Ansatz wurde verschlossen und 7,5 h unter starkem Rühren im Ölbad auf 70 °C erhitzt. Der Ansatz wurde zur Aufarbeitung auf 15 ml VE-Wasser gegeben und mit 4x25 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute: 0,71 g. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ppm: 3,31-3,34 (m, 5H), 3,47-3,50 (m, 2H), 3,58-3,63 (m, 8H)

15 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-amin

In einem Kolben wurden 1,54 g (6,17 mmol) $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ in 180 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 0,69 g NaBH_4 zur Lösung gegeben. Eine starke Gasentwicklung und eine leichte Erwärmung setzten ein und es entstand eine schwarze Suspension. 11,68 g (61,7 mol) 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)-ethyl-azid gelöst in 90 ml Methanol wurden zur schwarzen Suspension gegeben. Bei 0 °C wurden innerhalb von 3,75 h 6x412 mg (6 x 10,9 mmol) NaBH_4 zum Ansatz gegeben. Nach der letzten Zugabe wurde 30 min bei 0 °C nachgerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit 2 N NaOH-Lösung auf pH = 12 eingestellt. Dabei entstand ein Niederschlag, der über eine Fritte mit einer dünnen Schicht Celite 545 abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde mit etwas Methanol gewaschen. Die Methanol-Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, es bildete sich wieder etwas Niederschlag. Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 800 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde über

Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit weiteren 200 ml Toluol versetzt. Ca. 70 ml Toluol wurden abdestilliert, um das Rohprodukt azeotrop zu trocknen. Restliches Toluol wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Rohprodukt (8,12 g) wurde durch eine Destillation im Kugelrohr weiter aufgereinigt. Das Produkt ging bei 5 mbar zwischen 160 und 200 °C als farbloses Öl über. Ausbeute: 6,58 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 2,82 (t, 2H), 3,33 (s, 3H), 3,47-3,51 (m, 4H), 3,58-3,61 (m, 6H)

15 4-Dimethylamino-N-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-benzamids

5,43 g (25 mmol) fein gemörstes K₃PO₄ wurde in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter, Hahn und Magnetrührfisch in einem schwachen N₂-Strom mit einem Heizgebläse ausgeheizt. Unter N₂ wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 100 ml wasserfreies THF zugegeben. In einem Wägeschälchen wurden 1,84 g (10 mmol) 4-Dimethylaminobenzoylchlorid und 26 mg (0,07 mmol) Dibenzo-18-krone-6 abgewogen und zu dem Ansatz gegeben. Im Tropftrichter wurden 25 ml THF wasserfrei mit 1,63 g (10 mmol) 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-amin vermischt. Unter N₂ wurde diese Lösung bei Raumtemperatur langsam zum Ansatz getropft. Nach beendeter Zugabe wurde ein CaCl₂-Trockenrohr auf den Ansatz gesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 2,5 h bei 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz über Celite 545 filtriert und der Filterrückstand mit 20 ml THF gewaschen. THF wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 100

Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 2x20 ml 0,5 N HCl-, 1x20 ml gesättigte NaHCO₃- und 1x20 ml gesättigte NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die wässrigen Waschphasen wurden vereint und Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit 100 ml Aceton und 50 ml Ethanol extrahiert. Das Aceton- und Ethanol-Extrakt wurde vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Laufmittel Ethylacetat/Ethanol 95:5) der Rohprodukte aus der Dichlormethan-Phase und der wässrigen Phase zeigten beide einen Produktfleck bei R_f = 0,22. Daraufhin wurden beide Rohprodukte in Dichlormethan gelöst, vereint und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Ausbeute Rohprodukt: 2,53 g. Weitere Aufreinigung erfolgte durch Mitteldruckchromatographie. Stationäre Phase: SiO₂. Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 95:5. Flussgeschwindigkeit: 40 ml/min. Säule: h = 46 cm, d = 2,6 cm. Ausbeute: 0,8 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 2,98 (s, 6h), 3,32 (s, 3H), 3,49-3,52 (m, 2H), 3,61-3,63 (m, 10H), 6,63 (d, 2H), 7,68 (d, 2H)

Synthese des 4-Dimethylamino-N-propylbenzamids

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührfisch, Stopfen, Rückflusskühler und CaCl₂-Trockenrohr werden 1,66 g (10 mmol) 4-Dimethylaminobenzoesäure in 100 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension werden 3,37 ml (20 mmol) Diisopropylethylamin gegeben, woraufhin eine klare Lösung entsteht. Der Lösung werden portionsweise 3,22 g (10 mmol) TBTU (2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-tetramethyluronium tetrafluoroborat) zugefügt. Es entsteht eine leicht trübe, gelbe Lösung. Diese Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur

gerührt. Unter Kühlung werden dann 1,64 ml (20 mmol) n-Propylamin zugetropft. Der Ansatz erwärmt sich leicht dabei und die Farbe der Lösung hellt sich auf. Das Kühlwasser wird nach beendeter Zugabe ausgeschaltet und der Ansatz
5 über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht dabei eine leicht beige, klare Lösung.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 20 ml einer 2N HCl-Lösung extrahiert. Anschließend wird mit 20 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird
10 über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rohprodukt fallen 3,04 g einer leicht grünlich-gelben, hochviskosen Flüssigkeit an. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie weiter aufgereinigt. Stationäre Phase: Al₂O₃, neutral. Laufmittel:
15 Ethylacetat/n-Heptan 1:1. Säule: h = 50 cm, d = 4 cm. Das Produkt hat einen R_f = 0,3. Die reinen Fraktionen werden gesammelt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an. Aus-
20 beute: 0,64 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0,98 (t, 3H), 1,63 (sext., 2H), 3,02 (s, 6H), 3,42 (m, 2H), 6,03 (s, 1H), 6,72 (d, 2H), 7,69 (d, 2H)

Synthese des 3-Dimethylamino-N-propyl-benzamids

25 In einem Dreihalskolben mit Magnetührfisch, Stopfen mit Innenthermometer, Tropftrichter, Rückflusskühler und CaCl₂-Trockenrohr werden 1,66 g (10 mmol) 3-Dimethylamino-benzoesäure in 50 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension werden 3,37 ml (20 mmol) Diisopropylethylamin gegeben, wo-
30 raufhin eine hellbraune, klare Lösung entsteht. Der Lösung werden portionsweise 3,21 g (10 mmol) TBTU (2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-tetramethyluronium tetrafluoroborat) zugefügt.

Es entsteht eine leicht trübe, gelbbraune Lösung. Diese Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Tropftrichter wird eine Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1,64 ml (20 mmol) n-Propylamin zubereitet. Der Kolben
5 wird mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Bei ca. 0 °C Innentemperatur wird die Mischung aus dem Tropftrichter langsam innerhalb von 15 min zum Reaktionsgemisch getropft. 10 min nach Zugabe wird das Kältebad entfernt und der Ansatz 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird
10 dem Ansatz ca. 50 g Al₂O₃ neutral zugefügt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Weitere Trocknung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur. Das Al₂O₃ wird in eine Säule mit Fritte überführt und mit 800 ml einer Mischung aus Ethylacetat/n-Heptan 1:1 eluiert. Das Lösungsmittel
15 wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es fallen 3,31 g einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit als Rohprodukt an. Durch Säulenchromatographie wird das Rohprodukt weiter aufgereinigt. Stationäre Phase: SiO₂. Laufmittel:
20 Ethylacetat/n-Heptan 1:1. Säule: h = 50 cm, d = 3 cm. Das Produkt hat einen R_f = 0,19. Die reinen Fraktionen werden gesammelt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt fällt als klare, leicht gelbliche,
25 hochviskose Flüssigkeit an, die über Nacht im Kühlschrank zu einem leicht gelblichen Feststoff auskristallisiert. Ausbeute: 1,84 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 0,98 (t, 3H), 1,63 (sext., 2H), 3,00 (s, 6H), 3,42 (m, 2H), 6,24 (s, 1H), 6,87 (dd, 1H), 7,00 (d, 1H), 7,24-7,30 (br, 2H)

30

Synthese des 4-Dimethylamino-N-(2-methoxyethyl)-benzamids

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Stopfen mit Innenthermometer, Tropftrichter, Rückflusskühler und CaCl₂-

Trockenrohr werden 1,66 g (10 mmol) 4-Dimethylamino-benzoesäure in 90 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension werden 3,37 ml (20 mmol) Diisopropylethylamin gegeben, woraufhin eine helle Lösung entsteht. Der Lösung werden portionsweise 3,22 g (10 mmol) TBTU (2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-tetramethyluronium tetrafluoroborat) zugefügt. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Diese Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Tropf-trichter wird eine Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 1,72 ml (20 mmol) 2-Methoxyethylamin zubereitet. Der Kolben wird mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Bei ca. 0 °C Innentemperatur wird die Mischung aus dem Tropftrichter langsam innerhalb von 15 min zum Reaktionsgemisch getropft. Es wird weitere 20 min gekühlt und dann das Kältebad entfernt. Eine klare Lösung mit einem weißen Feststoff ist entstanden. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur löst sich der Feststoff wieder auf und die Lösung bleibt leicht trübe. Es wird 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird dem Ansatz ca. 40 g Al₂O₃ neutral zugefügt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Weitere Trocknung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur. Das Al₂O₃ wird in eine Säule mit Fritte überführt und mit einer Mischung aus Ethylacetat/n-Heptan 1:1 eluiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 2,90 g Rohprodukt isoliert. Weitere Aufreinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an. Ausbeute: 1,74 g. ¹H-NMR (CDCl₃) ppm: 3,02 (s, 6H), 3,38 (s, 3H), 3,54 (t, 2H), 3,63 (m, 2H), 6,44 (s, 1H), 6,73 (d, 2H), 7,71 (m, 2H)

30

Synthese des 3-Dimethylamino-N-(2-methoxyethyl)-benzamids

In einem Dreihalskolben mit Magnetührfisch, Innenthermometer, Rückflusskühler mit CaCl₂-Trockenrohr, sowie einem

Tropftrichter mit Stopfen wurden 3,31 g (20mmol) 3-Dimethylaminobenzoessäure in 125 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurden 6,62 ml (40 mmol) Ethyldiisopropylamin gegeben. Es entstand eine leicht bräunliche, klare Lösung. In einem

5 Wägeschiffchen wurden 6,43 g (20 mmol) TBTU abgewogen und portionsweise bei Raumtemperatur zum Ansatz zugegeben. Es entstand eine gelbbraune Lösung. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Tropftrichter wurde eine

10 Mischung aus 3,45 ml (40 mmol) 2-Methoxyethylamin in 25 ml Dichlormethan zubereitet. Diese Lösung wurde innerhalb von 35 min zum Ansatz getropft, sodass die Innentemperatur nicht über 3 °C anstieg. Die Farbe des Reaktionsgemisches hellte sich auf und es entstand ein Feststoff. Nach beendeter

15 Zugabe wurde das Eisbad entfernt und der Ansatz wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt und mit 2x50 ml 0,5 N HCl-, 1x50 ml gesättigter NaHCO₃- und 1x50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase

20 wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Ausbeute Rohprodukt: 2,85 g.

Methoden

25 Alle Untersuchungen und Synthesen wurden bei 23±2°C und normalem Luftdruck durchgeführt, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Für die Herstellung von Pasten wurde ein Speedmixer DAC 150 FV der Firma Hauschild verwendet. Zur Homogenisierung der

30 Pasten wurde ein Dreiwalzwerk Exakt 50 der Firma Exakt verwendet. Die Pasten wurden im Vakuum entgast.

Kleine Substanzmengen wurden mit dem Glasofen B 585 Kugelrohr der Firma Büchi destilliert.

Mitteldruckchromatographie

Es wurde ein MPLC-System der Firma Büchi verwendet. Es bestand aus einem Pumpenmodul C-601, einem Pumpen-Manager C-615 und einem Fraktionssammler C-660. Die zu chromatographierenden Proben wurden im Laufmittel gelöst und über ein 4-Wege-Injektionsventil auf eine Probenschlaufe (bis 20ml) aufgebracht. Es wurden Glassäulen vom Typ C-690 verwendet. Die genauen Dimensionen sind bei den Synthesen beschrieben.

¹H-NMR Spektroskopie

Die Messungen erfolgten auf einem Gemini 300 MHz NMR-Spektrometer der Firma Varian. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte anhand des Restprotonen-Signals des verwendeten deuterierten Lösungsmittels.

Durchhärtetiefe (DHT)

Die Durchhärtetiefe wurde entsprechend der Prüfung „Polymerisationstiefe“ nach der ISO 4049:2000 bestimmt. Hierzu wurden die Pasten in zylindrische Teflonformen (5 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) gefüllt und mit einer Halogenlampe (Translux EC, Heraeus Kulzer) oder einer LED-Lampe (Mini LED, Acteon) 5, 10 oder 20 s von oben belichtet. Direkt nach der Belichtung wurden die ausgehärteten Prüfkörper entnommen und mit einem Messer von nicht ausgehärtetem Material befreit. Die Höhe des ausgehärteten Bereiches wurde mit einer Schieblehre ermittelt und als Durchhärtetiefe (DHT) in mm angegeben.

Biegefestigkeit

Mit Hilfe einer Form aus Kunststoff wurden Prüfkörper mit den Abmessungen (40±2) mm x (2±0,1) mm x (2±0,1) mm hergestellt. Hierzu wurden die jeweiligen Pasten im Lichtofen (HiLite Power, Heraeus Kulzer) lichtgehärtet. Die Pasten wurden in der Form zunächst 90 s belichtet, anschließend gewendet und nochmals 90 s belichtet. Nach Entformung wurden die Prüfkörper in VE-Wasser für 23 h bei 37 °C und dann 1 h bei 23 °C gelagert. Anschließend wurde mit Hilfe einer Universalprüfmaschine (Typ Z 010/TN2A, Zwick) die Biegefestigkeit (BF) gemäß ISO 4049:2000 gemessen. Die Messung erfolgte bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 0,8 mm/min. Die Berechnung der BF [MPa] erfolgte nach der Formel:

$$BF = \frac{3 \times F \times l}{2 \times b \times h^2}; \text{ mit}$$

F = maximale auf den Prüfkörper ausgeübte Kraft in Newton;
 l = Abstand zwischen den Auflagern mit einer Genauigkeit von ± 0,01 mm; b = Breite der Prüfkörper unmittelbar vor der Prüfung, gemessen in mm; h = Höhe der Prüfkörper unmittelbar vor der Prüfung gemessen in mm.

20 Scherhaftkraft (SBS) auf Rinderschmelz und Rinderdentin

Rinderzähne ohne Pulpen (Rocholl) wurden in ein kalt polymerisierendes Harz (Viscovoss GTS mit MEKP MEH-Härter, Voss Chemie) eingebettet. Unmittelbar vor der Versuchsdurchführung wurden pro Versuchsserie 10 Rinderzähne auf den gewünschten Untergrund (Schmelz oder Dentin) nass mit Schleifpapier 120 Grit abgeschliffen. Danach fand ein Feinschliff mit Schleifpapier der Körnung 500 Grit statt. Das Zahnmaterial hatte eine plane und glatte Oberfläche. Die geschliffenen Zähne wurden bis zur weiteren Behandlung in VE-Wasser aufbewahrt. In Etiketten wurden Löcher mit einem Durchmesser von 3 mm gestanzt. Der zu präparierende Zahn

wurde unmittelbar vor der Behandlung aus dem Wasser genommen und die Feuchtigkeit mit ölfreier Druckluft entfernt, wobei ein übertrocknen vermieden wurde. Das gelochte Etikett wurde so mittig auf die Zahnoberfläche geklebt, dass das Loch für das Kleben zur Verfügung stand. Die Adhäsive wurden mit Hilfe eines Einmalpinsels 20 s auf der Zahnoberfläche verrieben und anschließend 20 s mit einer LED-Lampe (Mini LED, Acteon, blaues Licht, 182 mW/cm²) belichtet. Anschließend wurde eine zweiteilige Teflonform (Höhe 3 mm) mit Bohrung (Durchmesser 3 mm) auf die präparierte Stelle plan aufgelegt und mit Metallklammern fixiert. Die Bohrung wurde mit dem Adhäsiv luftblasenfrei befüllt. Dann wurde 40 s mit einer LED-Lampe (Mini LED, Acteon) bestrahlt. Nach der Aushärtung wurde die Teflonform entfernt und überstehende Reste des ausgehärteten Adhäsivs mit einem Skalpell entfernt. Die so hergestellten Prüfkörper wurden danach 1 Tag bei 37 °C in einem Wasserbad gelagert. Unmittelbar vor der Messung der Scherhaftkraft ließ man das Wasserbad innerhalb einer Stunde auf 23 °C abkühlen.

Die Prüfkörper wurden in eine Abschervorrichtung gemäß ISO 10477:2004 zur Messung der Scherhaftkraft eingespannt und mit einer Universalprüfmaschine (Typ Z 010/TN2A, Zwick) bei einem Vorschub von 0,5 mm/min die SBS gemessen. Die Ergebnisse wurden in Form eines Mittelwerts mit Standardabweichung angegeben. Prüfkörper, deren Verklebung sich vor der Messung schon aufgelöst hat oder deren Verklebung nicht besser war als die eingestellte Vorkraft von 0,01 N, gehen mit einer Scherhaftkraft von 0 MPa in die Mittelwertbildung ein.

30 Bestimmung der Wasserlöslichkeit

Die Wasserlöslichkeit wurde in VE-Wasser durch UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Spektren wurden mit einem

UV/Vis-Spektrometer (Evolution 600, Thermo Scientific) zwischen 200–900 nm aufgenommen. Die Messung erfolgte in Quarzküvetten (Schichtdicke 10 mm). Für das Hintergrundspektrum wurde das reine Lösungsmittel VE-Wasser verwendet.

5 Von den Spektren der Coinitiatoren wurde das Hintergrundspektrum subtrahiert.

Verdünnte Lösungen der unterschiedlichen Coinitiatoren mit bekannter Konzentration wurden in VE-Wasser hergestellt.

10 Die Absorption der unterschiedlichen Coinitiatoren wurde im Absorptionsmaximum (zwischen 290–310 nm) gemessen und eine lineare Beziehung zwischen der bekannten Konzentration und der gemessenen Absorption ermittelt.

15 Gesättigte, wässrige Lösungen der Coinitiatoren wurden soweit verdünnt, dass die gemessene Absorption in den oben gefundenen linearen Bereich fällt. Über das Lambert-Beer-Gesetz wird die Konzentration der Coinitiatoren in der gesättigten, wässrigen Lösung ermittelt.

20 Folgende Löslichkeiten in Wasser wurden ermittelt:

	Coinitiator	Löslichkeit [mg/l]
	4-Dimethylaminbenzoesäure-ethylester ¹⁾	36
	4-Dimethylaminbenzoesäure-2-n-butoxyethylester ¹⁾	35
EHA	4-Dimethylaminbenzoesäure-2-ethylhexylester ¹⁾	26
	4-Dimethylaminbenzonnitril ¹⁾	278
PEGA	4-Dimethylaminbenzoesäure-poly(ethylen-glykol)monomethylether-ester	>766300

	4-Dimethylaminobenzamid	427
	4-Dimethylamino-N-propyl-benzamid	680
	4-Dimethylamino-N-(2-methoxyethyl)-benzamid	2670

¹⁾ Coinitiator gemäß Stand der Technik

Beispielzusammensetzungen

5 Beispiel 1

Es wurden einteilige radikalisch polymerisierbare licht-härtbare adhäsive Dentalkomposite hergestellt und Ihre Haftkraft (SBS), Durchhärtungstiefe (DHT) und Biegefestigkeit (BF) gemessen.

Zunächst wurden aus den in den Tabellen jeweils angegebenen Komponenten Harzzusammensetzungen hergestellt. Diese Harzzusammensetzungen dienten als Matrix für die zur Pastenherstellung zugefügten Füllstoffe. Zur Herstellung der Kompositpasten wurden in 37 Teilen Harzmatrix 60 Teile Glaspulver und 3 Teile Kieselsäure suspendiert. Die Herstellung erfolgte ansonsten wie bei den Methoden beschrieben.

	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3	Erfindungs- gemäß	Erfindungs- gemäß
	Composite 3	Composite 11	Composite 4	Composite 9	Composite 6
Harz 55/45*	64,15	64,38	79,1	64,04	78,7
HEMA	24,95	24,76	11,99	24,63	11,93
MPD	9,98	9,91	8,04	9,86	7,95
BHT	0,05	0,05	-	0,05	-
CQ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
EHA	0,67	0,7	0,67	-	-
PEGA	-	-	-	1,22	1,22
BF	131	-	148	-	136
DHT (5s)	7,7	-	9,1	-	8,7
DHT (10 s)	9,1	-	9,9	-	9,8
DHT (20s)	10	-	-	-	-
SBS Schmelz (SD)	-	5,95 (2,15)	-	5,12 (1,5)	-
SBS Den- tin (SD)	-	2,34 (1,4)	-	5 (2,2)	-

* (Bis-GMA 54,92; TEGDMA 44,93; BHT 0,15%)

Für den Photoinitiator CQ erkennt man, dass beim äquimolaren Austausch eines Coinitiators des Standes der Technik

(EHA, Composite 11) durch einen erfindungsgemäßen Coinitiator (PEGA, Composite 9), der eine höherer Wasserlöslichkeit aufweist, nahezu eine Verdopplung der Haftkraft auf Dentin erzielt wird. Gleichzeitig werden gute Werte für die DHT
5 und BF erreicht.

Beispiel 2

	Vergleich 4	Vergleich 5	Vergleich 6	Erfindungs- gemäß
	Composite 1	Composite 2	Composite 12	Composite 10
Harz 55/45*	64,08	64,06	64,28	63,93
HEMA	24,93	24,92	24,73	24,59
MPD	9,97	9,97	9,89	9,84
BHT	0,05	0,05	0,05	0,05
CQ-10- sulfonsäure	0,3	-	-	-
CQ-10- sulfonat	-	0,33	0,36	0,36
EHA	0,67	0,67	0,69	-
PEGA	-	-	-	1,22
BF	93	102	-	-
DHT (5s)	3,8	4,4	-	-
DHT (10 s)	6,3	7,2	-	-
DHT (20s)	8,7	9	-	-
SBS Schmelz (SD)	-	-	3,3 (1,45)	4,13 (1,56)
SBS Dentin (SD)	-	-	1 (1,66)	4,68 (2,23)

* (Bis-GMA 54,92; TEGDMA 44,93; BHT 0,15%)

- 5 Bei äquimolarem Austausch des Photoinitiators CQ durch seine hydrophileren Derivate wurde überraschend gefunden,

dass auch mit diesen durch einen erfindungsgemäßen Coinitiator mit höherer Wasserlöslichkeit (PEGA, Composite 10) eine sprunghafte Verbesserung der Haftkraft auf Dentin erzielt wird, jedoch sind die absoluten Werte nicht weiter verbessert. Die Kombination von CQ-10-sulfonat und EHA führt andererseits zu einer signifikanten Verschlechterung der Haftung.

Die Kombination aus hydrophilem Photoinitiator und hydrophobem Coinitiator (C12) hatte die geringsten Scherhaftkräfte, sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin. Die Kombination aus hydrophobem Photoinitiator und hydrophilem Coinitiator (C9) lieferte auf Schmelz eine vergleichbare Scherhaftkraft wie C11. Die Scherhaftung auf Dentin war dagegen signifikant höher als bei C11. Die Kombination aus hydrophilem Photoinitiator und hydrophilem Coinitiator (C10) lieferte im Vergleich zu C9 und C11 eine etwas geringere Scherhaftkraft auf Schmelz. Die Scherhaftkraft auf Dentin war dagegen ebenfalls signifikant höher als bei C11. Aus dieser Testreihe ist ersichtlich, dass ein hydrophiles bzw. wasserlösliches, aromatisches, tertiäres Amin als Coinitiator eine deutliche Verbesserung der Haftung auf Dentin ermöglicht.

Beispiel 3

	Erfindungs- gemäß	Erfindungs- gemäß	Erfindungs- gemäß	Erfindungs- gemäß
	Composite 5	Composite 6	Composite 7	Composite 8
Harz 55/45*	79,17	78,7	78,21	77,73
HEMA	12,01	11,93	11,86	11,79
MPD	8	7,95	7,9	7,85
CQ	0,2	0,2	0,2	0,2
PEGA	0,62	1,22	1,83	2,43
BF	129	136	140	145
DHT (5 s)	8,2	8,7	9	9
DHT (10 s)	9,7	9,8	9,9	9,9

* (Bis-GMA 54,92; TEGDMA 44,93; BHT 0,15%)

- 5 Durch Erhöhung des Anteils an erfindungsgemäßem Coinitiator in den erfindungsgemäßen Kompositen lässt sich insbesondere die Biegefestigkeit weiter verbessern.

Das molare Verhältnis von Photoinitiator zu Coinitiator ist
10 in folgender Tabelle aufgeführt:

	Composites				
	4	5	6	7	8
molares Verhältnis Photoinitiator zu Coinitiator	1:2,03	1:1,04	1:2,04	1:3,06	1:4,07

Patentansprüche

1. Dentalmaterial, das enthält:

5

a) wenigstens ein Monomer enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Säuregruppe,

10

b) wenigstens ein Monomer, das keine Säuregruppen und mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält,

c) wenigstens einen Photoinitiator,

15

d) mindestens ein tertiäres aromatisches Amin als Coinitiator, das einen Benzolring aufweist, an den mindestens eine Dialkylamingruppe und mindestens eine weitere Gruppe direkt gebunden sind,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Gruppe ausgewählt ist aus:

25

i. Carbonsäureestergruppen enthaltend mindestens eine Polyoxyalkylengruppe mit mindestens 2 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten, und

ii. Amidgruppen.

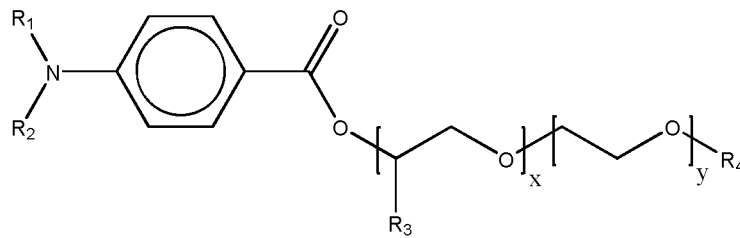
30

2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine weitere Gruppe mindestens eine Polyoxyalkylengruppe mit 3 bis 20, vorzugs-

weise 5 bis 17 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthält.

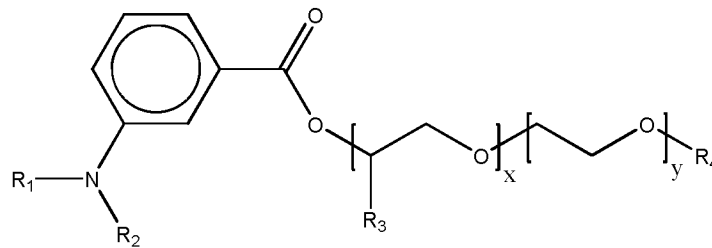
3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre aromatische Amin ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

a) Formel I



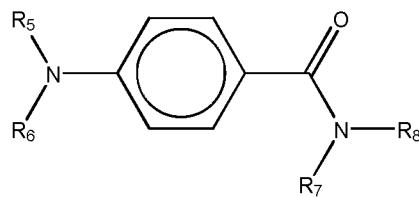
10

b) Formel II



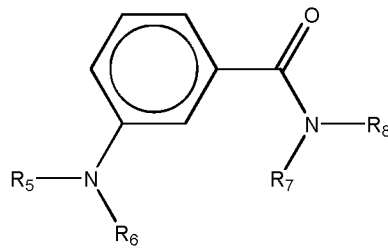
15

c) Formel III



20

d) d) Formel IV



5 wobei in den Formeln bedeuten:

- R_1 und R_2 sind unabhängig voneinander) C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

10 - R_3 ist Alkyl, bevorzugt Methyl,

- R_4 ist H oder C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

15 - R_5 und R_6 sind unabhängig voneinander C1-C5-Alkyl, bevorzugt Methyl,

20 - R_7 und R_8 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus H, Alkyl, Alkoxyalkyl und Polyalkylenoxid, bevorzugt Polyalkylenoxid mit mindestens zwei Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten,

$x \geq 0$ und $y > 1$.

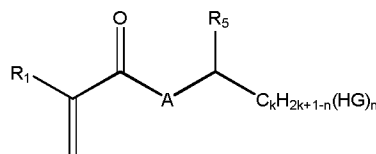
4. Dentalmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus x und y 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 17 beträgt.

5. Dentalmaterial nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass x kleiner als y ist.

6. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserlöslichkeit eines Cointiators enthaltend wenigstens eine Amidgruppe wenigstens 0,4 g/l, vorzugsweise wenigstens 2 g/l, weiter vorzugsweise wenigstens 50 g/l beträgt; und dass die Wasserlöslichkeit eines Co-Initiators enthaltend keine Amidgruppe wenigstens 2 g/l, weiter vorzugsweise wenigstens 50 g/l beträgt.
7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Co-Initiators 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Monomer, das keine Säuregruppen und mindestens eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

20

b1)



wobei in der Formel bedeutet:

25

R¹ ist H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl;A ist O oder NR³, mit R³ = H, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt R³ = H;

30

HG ist eine hydrophile Gruppe ausgewählt aus OH und (O-CH₂-CH₂)_m-OR⁴; bevorzugt ist HG = OH;

R^5 ist H, Methyl, Ethyl oder $C_kH_{2k+1-n}(HG)_n$; bevorzugt H;

R^4 ist H oder Methyl;

5 k, m, n sind natürliche Zahlen;

$k = 1-5$; bevorzugt 1-2;

$m = 3-20$; bevorzugt 5-20;

10

$n = 1-5$;

$n \leq k$;

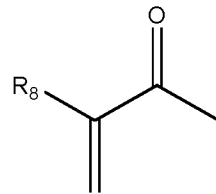
15

jedes Kohlenstoffatom trägt höchstens eine hydrophile Gruppe HG;

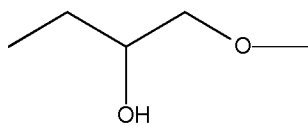
b2) $(Q A E_v)_r C_tH_{2t+2-(r+s)}(HG)_s$

20

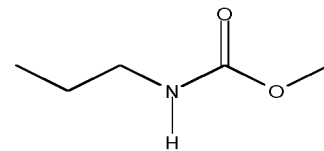
mit $Q =$



$E =$



oder



25

wobei in den Formeln bedeuten:

R^8 ist H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl;

A ist O oder NR^3 , mit $\text{R}^3 = \text{H}$, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt $\text{R}^3 = \text{H}$;

5 HG ist OH , $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OR}^7$; bevorzugt OH ;

R^7 ist H oder Methyl;

m, r, s, t, v sind natürliche Zahlen;

$m = 3-20$, bevorzugt $6-20$;

$r = 2-4$;

10 $s = 1-4$;

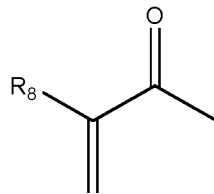
$t = 2-8$; bevorzugt $2-6$;

$v = 0$ oder 1 ; bevorzugt 0 ; und

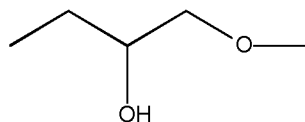
b3) $\text{Q}-\text{A}-\text{E}_v-\text{C}_2\text{H}_2-\text{HG}-\text{E}_v-\text{A}-\text{Q}$

15

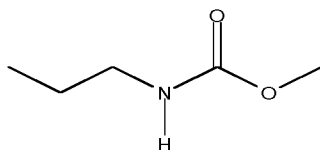
mit $\text{Q} =$



E =



20 oder



wobei in den Formeln bedeuten:

25 A ist O oder NR^3 , mit $\text{R}^3 = \text{H}$, Methyl, Ethyl oder Propyl, bevorzugt $\text{R}^3 = \text{H}$;

HG ist $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$;

$m = 4-20$, bevorzugt $6-20$;
 $v = 0$ oder 1 ; bevorzugt 0 .

- 5 9. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich wenigstens
ein Monomer b4), das keine Säuregruppen und mindestens
zwei radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesät-
tigte Gruppen enthält, aufweist, wobei dieses wenigst-
10 tens eine Monomer b4) nicht aus der Gruppe b1), b2)
und b3) ausgewählt ist.
10. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Mono-
15 mer b1) bis b3) eine Wasserlöslichkeit von wenigstens
50 g/l aufweist.
11. Dentalmaterial nach Anspruch 9 oder 10, dadurch ge-
kennzeichnet, dass das wenigstens eine Monomer b4))
20 eine Wasserlöslichkeit von weniger als 50 g/l auf-
weist.
12. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur
Verwendung als lichthärtendes selbsthaftendes und
25 selbststützendes radikalisch polymerisierbares Dental-
restaurativ.
13. Verwendung eines tertiären aromatisches Amins, das ei-
nen Benzolring aufweist, an den mindestens eine Dial-
30 kylamingruppe und mindestens eine weitere Gruppe di-
rekt gebunden sind, wobei die weitere Gruppe ausge-
wählt ist aus:

i. Carbonsäureestergruppen enthaltend mindestens eine Polyoxyalkylengruppe mit mindestens 2 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten, und

5

ii. Amidgruppen

als Cointiator in einem polymerisierbaren Dentalmaterial.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K6/00 A61K6/083
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 620 864 B2 (SCHMID ADALBERT [CH]) 16 September 2003 (2003-09-16) column 3, line 1 - line 22; examples 2, 3 & WO 00/49064 A1 (LSP DENTAL CHEMISTRY AG [CH]; SCHMID ADALBERT [CH]) 24 August 2000 (2000-08-24)	13
Y	US 2011/275035 A1 (LU HUI [US]) 10 November 2011 (2011-11-10) paragraphs [0025], [0046]; claim 1; examples & WO 2011/139936 A2 (LEVIN LEANA [US]; LU HUI [US]) 10 November 2011 (2011-11-10) cited in the application ----- -/--	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2015	Date of mailing of the international search report 07/05/2015
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053303

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 153 811 A2 (KERR CORP [US]) 17 February 2010 (2010-02-17) cited in the application paragraphs [0014], [0047]; claim 1; examples -----	1-12
A	DE 198 48 886 A1 (HERAEUS KULZER GMBH & CO KG [DE]) 4 May 2000 (2000-05-04) claims 1, 14 -----	1-5
A	US 2006/052470 A1 (GRECH ERIC [FR] ET AL) 9 March 2006 (2006-03-09) claims 29, 40 -----	1-5
Y	N.S. Allen et al.: "Photochemistry and photo-induced co-synergistic polymerisation activities of novel N,N,-dimethylaminobenzoates and benzamides", 4 December 2000 (2000-12-04), XP055186056, Retrieved from the Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000003646 [retrieved on 2015-04-27] abstract; table 2 -----	1-12
A	US 6 084 004 A (WEINMANN WOLFGANG [DE] ET AL) 4 July 2000 (2000-07-04) claims 1, 8, 20-27; table 1 -----	1-3,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/053303

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6620864	B2	16-09-2003	AU 2427200 A	04-09-2000
			EP 1029880 A1	23-08-2000
			EP 1155063 A1	21-11-2001
			US 2002040103 A1	04-04-2002
			WO 0049064 A1	24-08-2000

US 2011275035	A1	10-11-2011	CA 2808332 A1	10-11-2011
			EP 2571479 A2	27-03-2013
			US 2011275035 A1	10-11-2011
			WO 2011139936 A2	10-11-2011

EP 2153811	A2	17-02-2010	EP 2153811 A2	17-02-2010
			US 2010041786 A1	18-02-2010
			US 2011217677 A1	08-09-2011

DE 19848886	A1	04-05-2000	CA 2280632 A1	23-04-2000
			DE 19848886 A1	04-05-2000
			EP 0995421 A2	26-04-2000
			JP 2000139960 A	23-05-2000
			US 6426373 B1	30-07-2002

US 2006052470	A1	09-03-2006	AU 2004256956 A1	27-01-2005
			CN 1723244 A	18-01-2006
			EP 1644441 A2	12-04-2006
			FR 2857668 A1	21-01-2005
			US 2006052470 A1	09-03-2006
			WO 2005007743 A2	27-01-2005

US 6084004	A	04-07-2000	AT 283021 T	15-12-2004
			AU 753636 B2	24-10-2002
			AU 8083898 A	04-03-1999
			CA 2245548 A1	21-02-1999
			CN 1209313 A	03-03-1999
			DE 19736471 A1	25-02-1999
			EP 0897710 A2	24-02-1999
			JP 4344026 B2	14-10-2009
			JP H11130945 A	18-05-1999
			US 6084004 A	04-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/053303

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61K6/00 A61K6/083
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 620 864 B2 (SCHMID ADALBERT [CH]) 16. September 2003 (2003-09-16) Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 22; Beispiele 2, 3 & WO 00/49064 A1 (LSP DENTAL CHEMISTRY AG [CH]; SCHMID ADALBERT [CH]) 24. August 2000 (2000-08-24) -----	13
Y	US 2011/275035 A1 (LU HUI [US]) 10. November 2011 (2011-11-10) Absätze [0025], [0046]; Anspruch 1; Beispiele & WO 2011/139936 A2 (LEVIN LEANA [US]; LU HUI [US]) 10. November 2011 (2011-11-10) in der Anmeldung erwähnt ----- -/--	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 2015	07/05/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Angiolini, Delia
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 153 811 A2 (KERR CORP [US]) 17. Februar 2010 (2010-02-17) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0014], [0047]; Anspruch 1; Beispiele	1-12
A	----- DE 198 48 886 A1 (HERAEUS KULZER GMBH & CO KG [DE]) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Ansprüche 1, 14	1-5
A	----- US 2006/052470 A1 (GRECH ERIC [FR] ET AL) 9. März 2006 (2006-03-09) Ansprüche 29, 40	1-5
Y	----- N.S. Allen et al.: "Photochemistry and photo-induced co-synergistic polymerisation activities of novel N,N,-dimethylaminobenzoates and benzamides", 4. Dezember 2000 (2000-12-04), XP055186056, Gefunden im Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000003646 [gefunden am 2015-04-27] Zusammenfassung; Tabelle 2	1-12
A	----- US 6 084 004 A (WEINMANN WOLFGANG [DE] ET AL) 4. Juli 2000 (2000-07-04) Ansprüche 1, 8, 20-27; Tabelle 1	1-3,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/053303

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6620864	B2	16-09-2003	AU 2427200 A 04-09-2000
			EP 1029880 A1 23-08-2000
			EP 1155063 A1 21-11-2001
			US 2002040103 A1 04-04-2002
			WO 0049064 A1 24-08-2000

US 2011275035	A1	10-11-2011	CA 2808332 A1 10-11-2011
			EP 2571479 A2 27-03-2013
			US 2011275035 A1 10-11-2011
			WO 2011139936 A2 10-11-2011

EP 2153811	A2	17-02-2010	EP 2153811 A2 17-02-2010
			US 2010041786 A1 18-02-2010
			US 2011217677 A1 08-09-2011

DE 19848886	A1	04-05-2000	CA 2280632 A1 23-04-2000
			DE 19848886 A1 04-05-2000
			EP 0995421 A2 26-04-2000
			JP 2000139960 A 23-05-2000
			US 6426373 B1 30-07-2002

US 2006052470	A1	09-03-2006	AU 2004256956 A1 27-01-2005
			CN 1723244 A 18-01-2006
			EP 1644441 A2 12-04-2006
			FR 2857668 A1 21-01-2005
			US 2006052470 A1 09-03-2006
			WO 2005007743 A2 27-01-2005

US 6084004	A	04-07-2000	AT 283021 T 15-12-2004
			AU 753636 B2 24-10-2002
			AU 8083898 A 04-03-1999
			CA 2245548 A1 21-02-1999
			CN 1209313 A 03-03-1999
			DE 19736471 A1 25-02-1999
			EP 0897710 A2 24-02-1999
			JP 4344026 B2 14-10-2009
			JP H11130945 A 18-05-1999
			US 6084004 A 04-07-2000
