

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 297/02, A61K 6/083	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/09332 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. März 1996 (28.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01218 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1995 (06.09.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 33 987.9 23. September 1994 (23.09.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ERNST MÜHLBAUER KG [DE/DE]; Elbgaustrasse 248, D-22547 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THOMSEN, Sven, Arne [DE/DE]; Elbstrasse 31, D-22880 Wedel (DE). (74) Anwälte: MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYMERISABLE OLIGO AND/OR POLYALKENE ACIDS (54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLIGO- UND/ODER POLYALKENSÄUREN (57) Abstract Polymerisable oligo and/or polyalkene acids which are block polymers of various polyalkene acids or their derivatives and/or conjugated dienes, with at least one sequence with acid functions or protected acid functions in the side group of the oligo/polyalkene acid and at least one sequence with an olefinic double bond in the side group of the alcohol component of the ester or the amine component of the amides of the oligo/polyalkene acid and use of the polymerisable oligo and/or polyalkene acids in the dental and medical fields. (57) Zusammenfassung Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren, die Blockpolymere verschiedener Polyalkensäuren bzw. deren Derivaten und/oder konjugierten Dienen sind, mit zumindest einer Sequenz mit Säurefunktionen oder geschützten Säurefunktionen in der Seitengruppe der Oligo-/Polyalkensäure und zumindest einer Sequenz mit olefinischen Doppelbindungen in der Seitengruppe der Alkoholkomponente der Ester oder Aminkomponente der Amide der Oligo-/Polyalkensäure und Anwendung der polymerisierbaren Oligo- und/oder Polyalkensäuren im dentalen und medizinischen Bereich.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren

Die Biomaterialforschung hat in den letzten Jahren auf dem
Gebiet der synthetischen dentalen und medizinischen
Restaurationsmaterialien eine Reihe neuer und optimierter
Werkstoffe hervorgebracht. Der Wunsch nach Materialien,
die bezüglich ästhetisch-kosmetischer Kriterien der
natürlichen Zahnschubstanz möglichst nahe kommen, und
trotzdem eine einwandfreie medizinische Versorgung
gewährleisten, steht hier im Vordergrund. Folglich begann
man schon sehr früh, das häufig verwendete Amalgam
aufgrund seiner Eigenfarbe im Frontzahnbereich gegen
Zahnzemente einzutauschen.

Klassische Dentalzemente bestehen in der Regel aus
feingemahlten Metalloxiden, Metallhydroxiden oder anderen
ionenabgebenden Materialien wie Gläsern und einer wäßrigen
Säure. Die bekanntesten Zemente dieses Typs sind der
Phosphatzement (Zinkoxid + Phosphorsäure) und der
Silikatzement (Glaspulver + Phosphorsäure). Sie sind
demnach rein anorganischer Struktur, haften nur wenig an
der Zahnschubstanz und sind relativ spröde. Aus diesem
Grund, und weil sie stark pulpäreizend wirken, sind sie
fast völlig vom Markt verschwunden.

Nach der Entdeckung der Polyacrylsäure wurden etwa ab
Mitte dieses Jahrhunderts zunehmend modifizierte
organische oder halbororganische Zemente eingeführt. Sie
bestehen wiederum aus einem Metalloxid oder -hydroxid und
einer relativ hochmolekularen organischen Säurekomponente.
In diesem Zusammenhang sind vor allem die
Carboxylatzemente (Zinkoxid + Polyacrylsäure) zu nennen.
Sie werden als Wurzelfüllungsmaterial oder zur Überkappung
der Pulpa verwendet. Durch ihren hohen pH-Wert wirken sie
als schützende Sperre gegen Säuren und andere toxische
Substanzen, die in einigen Füllungsmaterialien enthalten

sein können. Das Hauptproblem dieser Zemente ist jedoch, daß die Abbindereaktion sehr langsam verläuft, die mechanische Belastbarkeit gering ist und die Materialien durch wäßrige Medien ausgewaschen werden können.

5

Die großen Nachteile der Dentalzemente haben dazu geführt, daß diese weitgehend durch die dauerhafteren, höher zu belastenden, kantenfesteren und unlöslichen Composite ersetzt worden sind. Composite bestehen im wesentlichen aus einem polymerisierbaren Bindemittel, welches durch einen organischen oder anorganischen Füllstoff verstärkt ist. Als polymerisierbare Bindemittel eignen sich vor allem Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Gruppen, vorzugsweise Ester der (Meth)acrylsäure von ein- und mehrwertigen Alkoholen. Als anorganische Füllstoffe verwendet man feine Quarzmehle, mikrofeine Kieselsäuren, Aluminiumoxid, Bariumgläser oder andere mineralische Teilchen, die zur besseren Haftung mit einem polymerisierbaren Silan umgeben werden. Wesentlich für Composite ist, daß ihre Aushärtung durch eine radikalische Polymerisationsreaktion der olefinischen Doppelbindungen abläuft und nicht der Gegenwart von Wasser bedarf. Obwohl heute neben Amalgamen hauptsächlich Composites als dentales Restaurationsmaterial eingesetzt werden, sind auch ihnen in der Anwendung Grenzen gesetzt. Gewebeirritationen und Toxizitäten bei tiefergehenden Zahnkavitäten, sowie Polymerisationsschrumpf und fehlende Haftung am Zahn schränken ihre Anwendung ein.

10

15

20

25

30

35

Ein großer Durchbruch in der Dentalforschung gelang Ende der sechziger Jahre mit der Entdeckung der Glas-Ionomer-, oder besser Glas-Polyalkenoat-Zemente. Diese Glas-Polyalkenoat-Zemente sind ebenfalls Mischungen aus organischen Komponenten (z.B.: Polyalkensäuren, Hydroxycarbonsäuren) und anorganischen Komponenten (z.B.: Aluminiumsilikatgläsern, Quarzen), wobei als Reaktionsmedium für die Zementreaktion Wasser benötigt

wird. Die Zementreaktion ist, wie bei anderen Zementen auch, eine Säure-Base-Reaktion, bei der die Polycarbonsäure als Protonendonator und das Alumosilikatglas als Protonenakzeptor fungiert. Die
5 Reaktion läßt sich formal in drei Schritte unterteilen, wobei jedoch die Grenzen fließend sind:

1. Hydrolyse, oder besser Dissoziation, der Säuregruppen und Herauslösen von Kationen (zuerst Ca^{2+} , später
10 Al^{3+}) aus dem Glas.

2. Salzbildung zwischen Carboxylatgruppen und Kationen, wobei Gelbildung und/oder Ausfällung des Salzes eintritt.
15

3. Langsames Ausbilden von Kationenbrücken, welche die Polycarbonsäure vernetzen und die mechanischen Eigenschaften verbessern. Der Zement wird unlöslich.

20 Die Glas-Polyalkenoat-Zemente sind seit 1971 in der Literatur beschrieben (A. D. Wilson, J. Appl. Chem. Biotechnol. 21,313(1971)) und werden seither als Füllungs- und Unterfüllungsmaterialien, sowie als Klebezemente in der Zahnheilkunde verwendet. Gegenüber den klassischen
25 Zementen und Compositen haben sie entscheidende Vorteile wie Bioverträglichkeit, Beständigkeit im Mund, gute Haftung am Zahn und gutes Aussehen bzw. Opazität.

30 In den letzten 20 Jahren seit ihrer Erfindung setzten intensive Bemühungen ein, die schon recht guten Eigenschaften weiter zu verbessern und neue Anwendungsgebiete zu erschließen. So wurden beispielsweise Gläser verwendet, die Fluoridionen an das benachbarte Zahnmaterial abgeben, oder radioopake Stoffe zugemischt,
35 um die Röntgensichtbarkeit zu erhöhen. Doch auch diese Glas-Polyalkenoat-Zemente erfüllten nicht alle

Erwartungen. Sie sind insbesondere gegenüber Feuchtigkeit während der frühen Aushärtphase zu empfindlich.

Die Lösung dieses Problems sind die polymerisierbaren Glas-Polyalkenoat-Zemente. Sie stellen eine sehr interessante neue Materialklasse dar, weil sie die Vorteile der Composites (hohe mechanische Belastbarkeit, Unlöslichkeit) mit denen der Glas-Polyalkenoat-Zemente (gute Haftung am Zahn, Fluoridionenfreisetzung) verbinden. Polymerisierbare Glas-Polyalkenoat-Zemente bestehen aus einem ionenfreisetzenden Alumosilikatpulver und einer jetzt polymerisierbaren Säurekomponente. Diese polymerisierbaren Säuren sind meist hydrophile ungesättigte Carboxyl- oder Phosphorsäureverbindungen, wie z.B. oligomere Homo- oder Copolymerisate der (Meth)acrylsäure und/oder ihrer Derivate. Sie fungieren nach dem Anmischen als Bindeglied zwischen der wasserhaltigen Glasionomermatrix und der hydrophoben Kunststoffmatrix.

Die Anwendung polymerisierbarer Säuren beschränkt sich jedoch nicht nur auf polymerisierbare Glasionomerezemente. Ebenso gute Eigenschaften haben sie in dentalen Haftvermittlern, sogenannte Bonds und oberflächenmodifizierenden Präparaten sogenannte Preps oder Conditioner. Einen Überblick über die große Zahl von polymerisierbaren Säuren und ihren Derivaten wird in EP-B1 0 219 058 der Ernst Mühlbauer KG gegeben. Die bisher eingesetzten Verbindungen können im wesentlichen in zwei Gruppen unterteilt werden:

1. Kurzkettige Verbindungen, wie modifizierte Vinylmonomere (siehe auch DE-A1 41 41 174) oder niedermolekulare Acryl-, bzw. Methacrylsäurederivate, z.B. N-Tolyglycin-N-glycerinmethacrylat oder Pyromellitsäuredimethacrylat „PMDM“ (siehe auch EP-A2 0 391 619). In diese Gruppe fallen auch 4-(2-Methacryloyl-

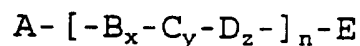
oxyethyl)trimellitsäureanhydrid, „4-META“ (EP-A1 0 425 200), Dipentaerythrit-pentaacrylat-phosphorsäureester „PENTA“ (EP-A1 0 554 890) oder das sogenannte TCB-Harz, welches ein Butantetracarbonsäure-bis-HEMA-ester ist (HEMA=Hydroxyethyl-methacrylat) (EP-A2 0 499 180).

2. Langkettige Verbindungen, wie ungesättigte Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden Copolymerisate aus Acryl- und Maleinsäure oder Glycidyl-Polymethacrylat-Addukte (s. auch EP-A2 0 329 268).

Nachteilig bei der Verwendung von einer der beiden ungesättigten Verbindungsklassen ist jedoch immer noch die vergleichsweise niedrige Endfestigkeit des Zementes im Vergleich zu den Composites. Es wird hiermit deutlich, daß derzeit noch kein idealer, bzw. perfekter Dentalzement verfügbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue polymerisierbare Säuren mit definierter und nach Wunsch auf die jeweiligen Erfordernisse einstellbarer Struktur herzustellen. Hierzu soll ein reproduzierbares und möglichst universell einsetzbares Syntheseverfahren entwickelt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer neuen Klasse von Blockpolymeren aus polymerisierbaren Oligo- und/oder Polyalkensäuren der allgemeinen Formel



gelöst, wobei die Gruppen A und E gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogenatome, Methacrylat-, Acrylat-, Allyl-, Vinyl-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Carboxyl-, Amin,

Hydroxy-, Isocyanat-, Silyl- und/oder Siloxygruppen sind und als Endgruppen fungieren.

Das Oligomer/Polymer besteht aus mindestens 2 Blöcken (hier = Gruppen) von Sequenzen, wobei die eine Gruppe B ein Segment bestehend aus Sequenzen von Mono- Di- und/oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Anhydriden, Salzen und/oder Derivaten dieser Säuren mit einer an sich bekannten Säureschutzgruppe ist, aus denen die Säure leicht freizusetzen ist. Die andere Gruppe C aus Sequenzen von Mono- Di- und /oder Tricarbonsäureestern und/oder deren Amiden sowie Isopren und/oder Butadienbausteinen als Monomerbaustein besteht, wobei die Alkoholkomponente der Ester, sowie die Aminkomponente der Amide jeweils ungesättig ist.

Eine dritte optionale Gruppe D besteht aus Sequenzen von Mono- Di- und /oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Estern, Amiden und/oder Nitrilen, die keine Doppelbindungen enthalten.

Die Abfolge der Gruppen B ,C und D innerhalb der Blöcke $[-B_x-C_y-D_z-]$ ist beliebig und kann für jedes n unterschiedlich sein.

Die in den Gruppen B, C und D in sequentieller Abfolge enthaltenen Monomerbausteine sind für ein bestimmtes n jeweils gleich können, aber für unterschiedliche n unterschiedlich sein.

Die Indizes bedeuten $n = 1$ bis 10 und $x, y, z = 0$ oder 4 bis 1000, wobei für mindestens ein n x mindestens 4 und y mindestens 4 sind und x, y, z für jedes n unterschiedlich sein können. Bevorzugt ist $n=1$ bis 4, x und y mindestens 4 und $z=0$ oder mindestens auch 4.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die Gruppen A, B und C als Monomerbaustein, der die Oligomer-/Polymerkette bildend, die Säuren Crotonsäure, iso-Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, 3-Buten-1,2,3-Tricarbonsäure sowie bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure. Einzig für die Gruppe C darf der die Oligomer-/Polymerkette bildenden Monomerbaustein auch aus konjugierten Dienen wie Butadien oder Isopren bestehen.

Die Oligo/Polyalkensäuren der Gruppen B, C und D unterscheiden sich in ihrer Derivatisierung bzw. in der Funktionalität ihrer Reste.

In der Gruppe B liegt die Säure als Säure, als Säureanhydrid, als Salz der Säure oder als eine mit einer Säureschutzgruppe versehene Säure vor, wobei die Säureschutzgruppe bevorzugt ein Trialkylsilylester oder ein Siloxyester und besonders bevorzugt Trimethylsilyl ist

In der Gruppe B ist die Alkoholkomponente des Esters oder Aminkomponente des Amides ein ungesättigter Alkylrest, bevorzugt Vinyl, Allyl und/oder Vinyliden, wenn der Monomerbaustein eine Säure ist.

In der Gruppe C ist die Alkoholkomponente des Esters oder Aminkomponente des Amides ein gesättigter Alkylrest, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, tert.-Butyl, und/oder ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe C ein Segment bestehend aus oligomeren/polymeren Sequenzen des Methacrylsäureallyl- oder vinyl-ester und die Gruppe B ein Segment bestehend aus oligomeren/polymeren Sequenzen des Methacrylsäuretrimethylsilylester.

Verwendung finden diese polymerisierbaren
Oligo/Polyalkensäuren im dentalen und medizinischen
Bereich, insbesondere als Komponente in
Glasionomerzementen. Diese polymerisierbaren Glas-
Polyalkenoat-Zemente bestehen aus einem ionenfreisetzenden
Alumosilikatpulver. Die Säure fungiert nach dem Anmischen
und der möglichen Vernetzung der olefinischen
Seitengruppen als Bindeglied zwischen der wasserhaltigen
Glasionomermatrix und der hydrophoben Kunststoffmatrix.

Die Anwendung dieser polymerisierbaren Säuren beschränkt
sich jedoch nicht nur auf polymerisierbare
Glasionomerzemente. Ebenso gute Eigenschaften haben sie in
dentalen Haftvermittlern (sogenannten Bonds) und
oberflächenmodifizierenden Präparaten (sogenannten Preps
oder Conditioner).

Neu ist außerdem, daß diese polymerisierbaren Säuren oder
ihre Vorläufer durch anionische Polymerisation als "living
polymers" hergestellt werden, und daß erstmals Block-
polymere hergestellt und verwendet werden. Die einzelnen
Blöcke sollen sich bei ausreichender Länge wie die reine
Substanz verhalten. Durch die Blockstruktur befinden sich
die für die Zementreaktion wichtigen Carboxylgruppen und
die für die radikalische Vernetzung wichtigen Allylgruppen
in räumlicher Nähe, so daß die ansonsten eine Umsetzung
behindernde sterische Hinderung bzw. Diffusions-Hinderung
der schwer beweglichen Kettensegmente vorteilhaft
überwunden wird. Dies ist besonders wichtig, wenn die
Zementreaktion oder die radikalische Vernetzung mit
hochviskosen oder gar als Feststoff vorliegenden
Polymeren durchgeführt wird.

Nur durch dieses Verfahren lassen sich polymerisierbare
Säuren der obigen Struktur synthetisieren und Blöcke
gewünschter Art und Länge herstellen, sowie die
beschriebenen Endgruppen einfügen.

Vorzüge der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Oligo-/Polyalkensäuren sind eine schon durch die Synthese durch Wahl geeigneter Blocklängen und Abfolgen genau vorgegebene und optimal abstimmbare Anzahl möglicher Säurefunktionen für die Zementreaktion und radikalisch-vernetzungsfähiger olefinischer Seitengruppen. Aushärtevorgang, Endhärte und ästhetisch-kosmetischer Kriterien wie Opazität des Produktes lassen sich so innerhalb weiter Grenzen variieren und optimieren.

Die Ausführung der anionischen Polymerisation bei tiefen Temperaturen ist vorteilhaft, weil sich so beispielsweise selektiv (Meth)acrylgruppen in Gegenwart von Allylgruppen polymerisieren lassen. Die allylische Doppelbindung bleibt unberührt und steht damit für eine spätere radikalische Vernetzungsreaktion der Polymerstränge zur Verfügung.

Eine radikalische Polymerisation der Monomere würde zur Vernetzung und damit zur Unlöslichkeit der Produkte führen, weil dann (Meth)acrylgruppen und Allylgruppen Polymerreaktionen eingehen. Ein weiteres Aushärten des Zahnzements durch radikalische Vernetzung ist dann nicht mehr möglich.

Bei der anionischen Polymerisation können als Lösungsmittel verwendet werden

- a) aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Benzol, Alkane oder Cycloalkane,
- b) offenkettige oder cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Diethylether,
- c) Ketone, Heterocyclen (NMP) oder flüssiges Ammoniak.

Als Startersysteme für die anionische Polymerisation können verwendet werden

- a) metallorganische Verbindungen, wie prim-, sek-, tert-Butyllithium, Naphthalin-, Biphenyl-, Phenanthren-, oder Anthracenkomplexe der Alkalimetalle Li, K, Na, Grignardverbindungen, sowie Zieglerkatalysatoren oder Kaliumamid, und
- b) Alkalimetalle allein.

Die für die anionische Polymerisation verwendeten Monomere und Lösungsmittel müssen rigoros getrocknet und frei von kettenabbrechenden Verunreinigungen sein. Zweckmäßiger Weise werden die Monomere hierfür einen Tag über CaH_2 gerührt und dann unter Stickstoff im Vakuum über eine Kolonne destilliert. Reicht das nicht, werden die Verbindungen über Dialkylmagnesium- oder stabilisierten Grignardverbindungen erneut destilliert. Man lagert über Molsieb.

Beispiele

Allgemeine Herstellungsvorschriften

Vor der Polymerisation muß der Reaktor ausgeheizt und mit wasserfreiem Stickstoff gefüllt sein. Nach Abkühlen des Reaktors auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter Stickstoff eingefüllt und auf -70 bis -80°C abgekühlt. Man gibt die berechnete Menge des Initiators zu und läßt ebenfalls abkühlen. In diese Mischung wird nun unter Rühren das zu polymerisierende Monomer oder Monomerengemisch auf einmal zugegeben. Die Lösung entfärbt sich, während die Viskosität langsam ansteigt. Nach 30 bis 60 min. kann weiteres Monomer oder Monomerengemisch zudosiert werden. Die Reaktion wird nach weiteren 30 bis 60 min. mit Ethanol abgebrochen.

Die Aufarbeitung richtet sich nach den verwendeten Lösungsmitteln und Monomeren und ist bei jedem Versuch verschieden.

Beispiel 1

40 ml Tetrahydrofuran werden auf -70 bis -80°C abgekühlt und 1 ml einer 1M Lösung von Naphthalinnatrium in THF (1mmol) zugegeben. Zu der tiefgrünen Lösung gibt man schnell 10 ml (9,38g / 74,4 mmol) Allylmethacrylat und rührt für 30 min. Die Lösung behält eine leichte Gelbfärbung. Anschließend werden 5 ml (4,45g / 28,1 mmol) Methacrylsäuretrimethylsilylester zugegeben und für weitere 30 min. gerührt. Die Reaktion wird mit 2 ml Ethanol abgebrochen und die Trimethylsilylgruppen durch Rühren über Nacht mit 5 ml 10%iger wäßriger HCl-Lösung entfernt. Das Polymer wird ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC ergab ein Molekulargewicht von 35-40000 g/mol.

IR-Spektrum (cm^{-1}):

3500-2500:	COOH	3090:	=C-H
3000-2900:	-C-H	1740-1700:	C=O
1650:	C=C	980 + 920:	Allylgruppe

Löslichkeitsversuche in Aceton oder Toluol zeigten, daß das Polymer nicht vernetzt ist. Die pulverförmige Substanz wurde in ein polymerisierbares Harz Bis-GMA/HEMA (2.2-Bis-4(2-hydroxy-3-methacryloxy-propyloxy)-phenyl-propan / 2-Hydroxyethyl-methacrylat) eingearbeitet und das Gemisch ausgehärtet. Die mechanischen Werte der Harzmatrix verschlechterten sich durch das Polymer nicht. Auch nach längerer Wasserlagerung blieben die Werte konstant.

Beispiel 2

20 ml Tetrahydrofuran werden auf -70 bis -80°C abgekühlt und 0,5 ml einer 2M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan (1mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung gibt man
 5 schnell 15 ml (13,35 g / 84,5 mmol) Methacrylsäuretrimethylsilylester, worauf die Viskosität der Lösung stark ansteigt. Nach 30 min. Rühren gibt man 5 ml (4,70 g / 37,2 mmol) Allylmethacrylat hinzu und rührt
 10 weitere 30 min. Die Reaktion wird mit 2 ml Ethanol abgebrochen und die Trimethylsilylgruppen durch Rühren über Nacht mit 5 ml 10%iger wäßriger HCl-Lösung entfernt. Das Polymer wird ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

15 Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC ergab ein Molekulargewicht von 30000 g/mol.

IR-Spektrum (cm^{-1}):

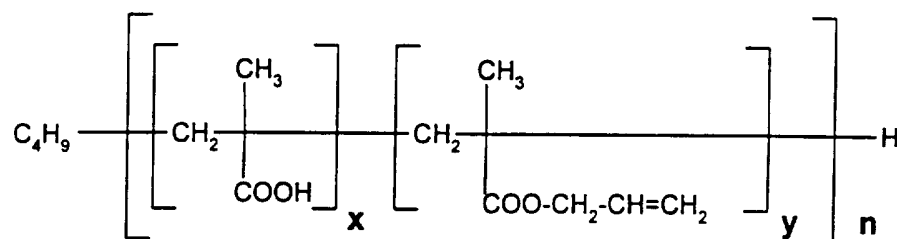
3500-2500:	COOH	3090:	=C-H
3000-2900:	-C-H	1740-1700:	C=O
1650:	C=C	980 + 920:	Allylgruppe

 ^1H -NMR Spektrum in DMSO- D_6 (ppm):

12,4	bs		-COOH
5,9	bs	1H	
5,3	dd	2H	Allylgruppe
4,5	bs	2H	
0,7-1,9	m		$\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ (Polymerkette)
(dd doppeltes Duplett		s Singulett	
bs broad Singulett		m Multiplett)	

Durch Auswertung der Integralverhältnisse ergibt sich ein Monomerverhältnis von ca. 1,9 (Methacrylsäure-trimethylsilylester) zu 1 (Allylmethacrylat) d.h. der Methacrylsäuretrimethylsilylester wird etwas schlechter eingebaut, vergleicht man das Einbauverhältnis mit dem Molverhältnis der Ausgangskomponenten (2,3:1). Löslichkeitsversuche in N-Methylpyrrolidon oder Ethanol zeigten, daß das Polymer nicht vernetzt ist.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen auf folgende Strukturformel schließen:

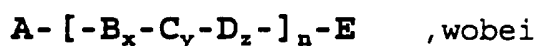


mit $x = 180-200$, $y = 80-100$; $n = 1$

Durch Vermischen der obigen pulverförmigen Substanz mit Ionomerglaspulver und etwas Wasser erhält man einen pastenförmigen Glasionomerzement, der innerhalb weniger Minuten zu einer gummiähnlichen Konsistenz und innerhalb einer halben Stunde zu einem harten Feststoff aushärtet.

Patentansprüche

- 5 1. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren mit Blockstruktur, der allgemeinen Formel



- 10 a) die Gruppen A und E gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogenatome, Methacrylat-, Acrylat-, Allyl-, Vinyl-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Carboxyl-, Amin-, Hydroxy-, Isocyanat-, Silyl- und/oder Siloxygruppen sind,
- 15 b) die Gruppe B ein Segment bestehend aus Sequenzen von Mono- Di- und/oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Anhydriden, Salzen und/oder Derivaten dieser Säuren mit einer an sich bekannten Säureschutzgruppe ist, aus denen die Säure leicht
- 20 freizusetzen ist, und der Monomerbaustein für jedes n unterschiedlich sein kann,
- c) die Gruppe C ein Segment bestehend aus Sequenzen von Mono- Di- und /oder Tricarbonsäureestern, deren Amiden und/oder, sowie Isopren und/oder Butadienbausteinen als
- 25 Monomerbausteine ist, wobei die Alkoholkomponente der Ester, sowie die Aminkomponente der Amide jeweils ungesättigt ist und der Monomerbaustein für jedes n unterschiedlich sein kann,
- 30 d) die Gruppe D ein Segment ist bestehend aus Sequenzen von Mono- Di- und /oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Estern, Amiden und/oder Nitrilen, die keine Doppelbindungen enthalten, und der Monomerbaustein für jedes n unterschiedlich sein kann,
- 35 e) die Abfolge der Gruppen B ,C und D innerhalb der Blöcke $[-\text{B}_x - \text{C}_y - \text{D}_z -]$ beliebig ist und für jedes n unterschiedlich sein kann,

f) die Indizes $n = 1$ bis 10 und x, y und $z = 0$ oder 4 bis 1000 bedeuten, wobei für mindestens ein n x mindestens 4 und y mindestens 4 sind und x, y und z für jedes n unterschiedlich sein können und

g) die polymerisierbaren Oligo- und/oder Polyalkensäuren mit Blockstruktur bzw. deren Vorläufer durch anionische Polymerisation hergestellt sind.

2. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Gruppen B, C und D Segmente bestehend aus Sequenzen der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, sowie ggf. deren Ester, Anhydride, Amide, Nitrile und/oder Derivate sind, aus denen die Säuren freizusetzen sind.

3. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Säureschutzgruppen aus Anspruch 1b Trialkylsilylester und/oder -siloxyster sind.

4. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Alkoholkomponenten der Ester oder die Aminkomponenten der Amide aus Anspruch 1c Vinyl, Allyl und/oder Vinyliden sind.

5. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Alkoholkomponenten der Ester oder die Aminkomponenten der Amide aus Anspruch 1d Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, tert.-Butyl und/oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl sind.

6. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Gruppe C ein Segment bestehend aus oligomeren/polymeren Sequenzen des Methacrylsäureallyl- oder vinylester ist und die Gruppe B ein Segment ist bestehend aus oligomeren/polymeren Sequenzen des Methacrylsäuretrimethylsilylester oder eines anderen Derivates dieser Säure, das leicht zur Säure hydrolysiert werden kann.

7. Polymerisierbare Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Indize $n = 1$ bis 4 bedeutet.

8. Anwendung einer oder mehrerer polymerisierbarer Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche im dentalen und medizinischen Bereich.

9. Anwendung einer oder mehrerer polymerisierbarer Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche als Bestandteil von aushärtenden Formkörpern, Fissurenversiegelungs-Materialien, Haftvermittlern (Bonds) und oberflächenmodifizierenden Präparaten (Preps und Conditioner).

10. Anwendung einer oder mehrerer polymerisierbarer Oligo- und/oder Polyalkensäuren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche als Komponenten in polymerisierbaren Glasionomerkementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC, DE 95/01218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F297/02 A61K6/083

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)

IPC 6 C08F 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,42 29 947 (VOCO GMBH) 10 March 1994 see page 2, line 40 - page 3, line 20; claims ---	1,2,8-10
A	EP,A,0 430 705 (NAT RES DEV) 5 June 1991 see page 2, line 41 - line 43 ---	8-10
A	EP,A,0 219 058 (MUEHLBAUER ERNST KG) 22 April 1987 ---	
A	EP,A,0 298 667 (DOW CHEMICAL CO) 11 January 1989 ---	
A	EP,A,0 024 056 (ESPE PHARM PRAEP) 18 February 1981 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1995

Date of mailing of the international search report

29. 12. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 95/01218

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4229947	10-03-94	NONE	
EP-A-0430705	05-06-91	DE-D- 69004219 DE-T- 69004219 GB-A, B 2239022 JP-A- 3220111 US-A- 5141560	02-12-93 31-03-94 19-06-91 27-09-91 25-08-92
EP-A-0219058	22-04-87	DE-A- 3536076 JP-B- 6070088 JP-A- 62149715 US-A- 4872936	09-04-87 07-09-94 03-07-87 10-10-89
EP-A-0298667	11-01-89	AU-B- 608016 CA-A- 1316280 JP-A- 1131221 US-A- 5098959	21-03-91 13-04-93 24-05-89 24-03-92
EP-A-0024056	18-02-81	DE-A- 2932823 AU-B- 531850 AU-B- 6140780 CA-A- 1154891 JP-B- 2062525 JP-A- 56092804 US-A- 4360605	12-03-81 08-09-83 19-02-81 04-10-83 26-12-90 27-07-81 23-11-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC, DE 95/01218

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F297/02 A61K6/083

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F A61K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,42 29 947 (VOCO GMBH) 10.März 1994 siehe Seite 2, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 20; Ansprüche ---	1,2,8-10
A	EP,A,0 430 705 (NAT RES DEV) 5.Juni 1991 siehe Seite 2, Zeile 41 - Zeile 43 ---	8-10
A	EP,A,0 219 058 (MUEHLBAUER ERNST KG) 22.April 1987 ---	
A	EP,A,0 298 667 (DOW CHEMICAL CO) 11.Januar 1989 ---	
A	EP,A,0 024 056 (ESPE PHARM PRAEP) 18.Februar 1981 -----	



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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.Dezember 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 12. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1, DE 95/01218

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4229947	10-03-94	KEINE	
EP-A-0430705	05-06-91	DE-D- 69004219	02-12-93
		DE-T- 69004219	31-03-94
		GB-A, B 2239022	19-06-91
		JP-A- 3220111	27-09-91
		US-A- 5141560	25-08-92
EP-A-0219058	22-04-87	DE-A- 3536076	09-04-87
		JP-B- 6070088	07-09-94
		JP-A- 62149715	03-07-87
		US-A- 4872936	10-10-89
EP-A-0298667	11-01-89	AU-B- 608016	21-03-91
		CA-A- 1316280	13-04-93
		JP-A- 1131221	24-05-89
		US-A- 5098959	24-03-92
EP-A-0024056	18-02-81	DE-A- 2932823	12-03-81
		AU-B- 531850	08-09-83
		AU-B- 6140780	19-02-81
		CA-A- 1154891	04-10-83
		JP-B- 2062525	26-12-90
		JP-A- 56092804	27-07-81
		US-A- 4360605	23-11-82