

(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
20. April 2017 (20.04.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/064042 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/074305

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2016 (11.10.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15189615.6 13. Oktober 2015 (13.10.2015) EP

(71) Anmelder: **IVOCLAR VIVADENT AG** [LI/LI];
Bendererstr. 2, 9494 Schaan (LI). **KARLSRUHER
INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE** [DE/DE];
Kaiserstrasse 12, 76131 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder: **MOSZNER, Norbert**; Im Bannriet 58, 9493
Mauren (LI). **LAMPARTH, Iris**; Fabrikstrasse 8, 9472
Grabs (CH). **RIST, Kai**; Bad-Reute-Weg 5d, 6800
Feldkirch (AT). **BARNER-KOWOLLIK, Christoph**;
Gymnasiumstrasse 3a, 76297 Stutensee (DE).
SCHENZEL, Alexander; Ludwig-Wilhelm-Straße 20,
76131 Karlsruhe (DE). **LANGER, Marcel**;
Friedhofstrasse 2, 69242 Mühlhausen (DE).

(74) Anwalt: **UEXKÜLL & STOLBERG
PARTNERSCHAFT VON PATENT- UND**

RECHTSANWÄLTEN MBB; Beselerstr. 4, D-22607
Hamburg (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

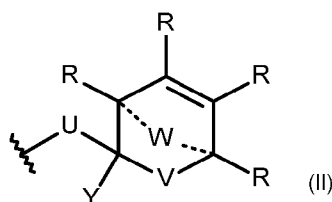
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,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

Veröffentlicht:

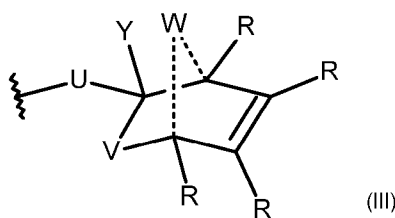
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITIONS BASED ON THERMALLY SPLITTABLE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : POLYMERISIERBARE ZUSAMMENSETZUNGEN AUF BASIS VON THERMISCH SPALTBAREN
VERBINDUNGEN



(II)



(III)

(57) **Abstract:** The invention relates to a polymerizable composition which contains a polymerizable thermolabile compound of the formula (I) : A- [X- (T-X-Sp-X)_p-T-X-Q- (Z)_n]_m formula (I), wherein T represents a thermolabile Diels-Alder or hetero Diels-Alder group of the formula (II) or (III). The invention also relates to the use of the polymerizable composition according to the invention and the compounds of the formula I according to the invention as polymerization resin or for producing polymerization resins and polymerisates such as adhesives, composites, stereolithography materials, molded parts, duromers, and assembly and securing elements and to the use thereof as dental material and for producing dental materials such as adhesives, cements, and filling composites.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung, die eine thermolabile polymerisierbare Verbindung der Formel (I) enthält : A- [X- (T-X-Sp-X)_p-T-X-Q- (Z)_n]_m Formel (I) wobei T für eine thermolabile Diels-Alder oder Hetero-Diels-Alder- Gruppe der Formel (II) oder (III) steht. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemässen polymerisierbaren Zusammensetzung und der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I als Polymerisationsharz oder zur Herstellung von Polymerisationsharzen und Polymerisaten wie Adhäsiven, Kompositen, Stereolithographiewerkstoffen, Formteilen, Duromeren und Montage- und Befestigungselementen, sowie die Verwendung als Dentalwerkstoff und zur Herstellung von Dentalwerkstoffen wie Adhäsiven, Zementen und Füllungskompositen.



WO 2017/064042 A1

**Polymerisierbare Zusammensetzungen auf Basis von
thermisch spaltbaren Verbindungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch spaltbare Verbindungen
5 und deren Verwendung als vernetzende Monomerkomponenten insbesondere in Polymerisationsharzen und Polymerisaten wie Adhäsiven, Kompositen, Stereolithographiewerkstoffen, Formteilen, Duromeren sowie chemisch reversiblen Montage- und Befestigungselementen und insbesondere in Dentalwerkstoffen wie Adhäsiven, Zementen und
10 Füllungskompositen.

Wiederlösbare Klebeverbindungen haben in verschiedenen Bereichen der Technik eine zunehmende Bedeutung. Beispiele sind das Entfügen von Bauteilen im Rahmen von automatisierten Fertigungsprozessen,
15 die Reparatur von komplexen Bauteilen mit geklebten Teilkomponenten oder die Vereinfachung der stofflichen Trennung beim Recycling solcher Bauteile am Produktlebensende. Das Lösen (debonding) von Klebeverbindungen kann gezielt (on demand) dadurch erreicht werden, dass die Festigkeit der adhäsiven Verbundschicht z.B. durch
20 Erwärmung deutlich verringert wird.

So beschreibt DE 198 32 629 A1 ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen auf Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen oder Epoxidharzen, bei der eine Zusatzkomponente durch
25 Energieeintrag so aktiviert werden kann, dass ein Abbau der Klebstoffkomponenten erfolgt. Beispielsweise können durch Eintrag von Wärme- oder Strahlungsenergie aus blockierten Precursoren organische Basen oder Säuren freigesetzt werden, die einen Abbau des Kleberharzes bewirken.

30 WO 2010/128042 A1 beschreibt technische Klebstoffzusammensetzungen für lösbare Klebeverbindungen für den Flugzeug- oder Fahrzeugbau, die aus einer üblichen Klebstoffmatrix und einem partikelförmigen Expansionsstoff wie z.B. Azodicarbonamid bestehen. Dabei erfolgt

- 2 -

das Lösen der Bauteile durch Erwärmen der Klebeverbindung mindestens auf die Expansionstemperatur des Expansionsstoffes.

Im Dentalbereich ist das Lösen von Klebeverbindungen unter anderem
5 in der Kieferorthopädie von Bedeutung, wo Brackets, die zur Korrektur
von Zahnfehlstellungen auf die Zahnoberfläche geklebt werden,
nach erfolgter Korrektur ohne Schädigung des Zahnschmelz wieder
entfernen werden müssen. Ausserdem wären im Falle der Reparatur
10 oder des vollkommenen Ersatzes von hochfesten keramischen Restaurationen oder Kronen, die mechanisch nur aufwändig entfernbar
sind, einfach erweichbare bzw. trennbare Zementverbunde von Vorteil.

Im Zusammenhang mit orthodontischen Anwendungen beschreibt US 2007/
0142498 A1 dentale Zusammensetzungen, die thermisch steuerbare
15 Additive wie z.B. thermoplastische Polymere enthalten.

US 2007/0142497 A1 beschreibt dentale Zusammensetzungen auf Basis
von Dimethacrylaten mit säurelabilen tertiären Carbonatgruppen
und Photosäuren wie z.B. Triarylsulfoniumsalzen. Diese Zusammen-
20 setzungen lassen sich mit geeigneten Initiatoren wie etwa dem
Bisacylphosphinoxid Irgacure 819 mit Licht im sichtbaren Bereich
photochemisch härten (Photobonding) und durch Bestrahlung mit
UV-Licht bei erhöhter Temperatur wieder erweichen (photothermisches
Debonding).

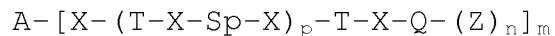
25 WO 2013/034777 A2 beschreibt Dentalmaterialien, die polymerisier-
bare Verbindungen mit einer thermolabilen oder photolabilen Gruppe
wie etwa einer thermolabilen Diels-Alder-Gruppe enthalten. Es hat
sich jedoch gezeigt, dass diese Materialien zur Bewirkung einer
30 ausreichend schnellen Erweichung relativ hohen Temperaturen von
typischerweise mehr als 100 °C ausgesetzt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen bereit-
zustellen, die bei Raumtemperatur lagerstabil und unter Bildung
35 von Netzwerkpolymeren polymerisierbar sind und im polymerisierten

- 3 -

Zustand bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von insbesondere weniger als 100 °C reversibel thermisch erweichbar sind und sich damit vor allem zur Herstellung von Materialien mit selbstheilenden oder Debonding-on-Demand-Eigenschaften wie chemisch reversiblen Montage- und Befestigungselementen sowie von Dentalwerkstoffen wie Adhäsiven, Zementen und Füllungskompositen eignen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch polymerisierbare Zusammensetzungen auf Basis einer thermolabilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I gelöst:

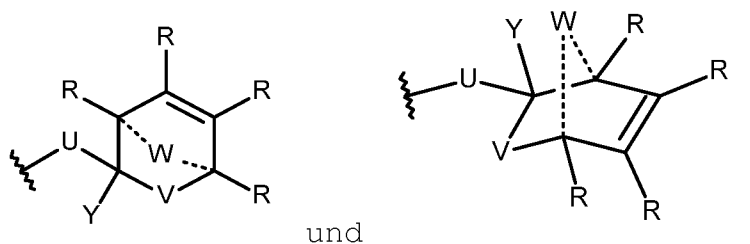


Formel I,

in der

- A für einen m-wertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C₁-C₃₀-Rest, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³- unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 200 bis 2000 g/mol steht,
- Q jeweils unabhängig entfällt oder für einen (n+1)-wertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C₁-C₂₀-Rest steht, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³- unterbrochen sein kann,
- Sp jeweils unabhängig für einen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C₁-C₃₀-Rest, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³ unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 200 bis 2000 g/mol steht,
- T jeweils unabhängig ausgewählt ist aus

- 4 -



U jeweils unabhängig für CH_2 , S, NH, O steht,

V jeweils unabhängig für CH_2 , S, NH, O steht,

5 W jeweils unabhängig entfällt oder für CH_2 , O, S oder NH steht,

X jeweils unabhängig entfällt oder für $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^3-$, $-\text{NR}^3-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$, $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ steht,

10 Y jeweils unabhängig für H, R^4 , Aryl, Heteroaryl, $-\text{CN}$, $-\text{OR}^4$, $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ oder $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ steht,

Z jeweils unabhängig für eine polymerisierbare Gruppe ausgewählt aus Vinylgruppen, $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ und $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-$ steht,

eine der Gruppen R für eine Bindung steht und die übrigen Gruppen
15 R unabhängig für H oder einen linearen oder verzweigten C_1-C_9 -Alkyl-Rest stehen,

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für H oder einen linearen oder verzweigten C_1-C_9 -Alkyl-Rest stehen,

20 R^4 jeweils unabhängig für einen linearen oder verzweigten C_1-C_9 -Alkyl-Rest steht,

m die Werte 2 bis 6 annehmen kann,

n jeweils unabhängig die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann,

p die Werte 0 bis 10 annehmen kann.

25 Der Hinweis, dass ein Rest durch eine Gruppe wie beispielsweise $-\text{O}-$ unterbrochen sein kann, ist so zu verstehen, dass die Gruppe in die Kohlenstoffkette des Restes eingeschoben wird, d.h. beidseitig von Kohlenstoffatomen begrenzt wird. Die Anzahl dieser Gruppen ist daher um mindestens 1 kleiner als die Zahl der
30 Kohlenstoffatome, und die Gruppen können nicht endständig sein.

- 5 -

Erfindungsgemäss sind Reste, die nicht durch die genannten Gruppen unterbrochen sind, bevorzugt.

5 Dabei werden nur solche Verbindungen in Erwägung gezogen, die mit der chemischen Valenzlehre vereinbar sind.

Erfindungsgemäss sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, bei denen unabhängig voneinander

10 U jeweils unabhängig für S, NH oder O steht und
V jeweils unabhängig für S, NH oder O steht.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, bei denen jeweils unabhängig voneinander

15

A für einen m-wertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₂₀-Rest, insbesondere C₄-C₁₈-Rest, bevorzugt C₈-C₁₆-Rest und besonders bevorzugt C₁₀-C₁₄-Rest, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 400 bis 1000 g/mol steht,

20

Q jeweils unabhängig entfällt oder für einen (n+1)-wertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₁₅-Rest, insbesondere C₃-C₁₂-Rest und bevorzugt C₅-C₁₀-Rest steht, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, und besonders bevorzugt für -CH₂-Phenylen-CO-O-CH₂-CH₂- steht,

25

Sp jeweils unabhängig für einen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₂₀-Rest, insbesondere C₄-C₁₈-Rest, bevorzugt C₈-C₁₆-Rest und besonders bevorzugt C₁₀-C₁₄-Rest, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 400 bis 1000 g/mol steht,

30

X jeweils unabhängig entfällt oder für -O-, -CO-O-, -O-CO-,
35 -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- steht,

- 6 -

Z jeweils unabhängig für eine polymerisierbare Gruppe ausgewählt aus $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ und $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-$ steht,

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für H oder einen C_1 - C_7 -Alkyl-Rest, insbesondere H oder einen C_1 - C_5 -Alkyl-Rest und bevorzugt H oder einen C_1 - C_3 -Alkyl-Rest stehen,

R^4 jeweils unabhängig für einen C_1 - C_7 -Alkyl-Rest, insbesondere einen C_1 - C_5 -Alkyl-Rest, bevorzugt einen C_1 - C_3 -Alkyl-Rest und besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder Isopropyl steht,

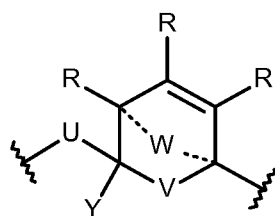
m die Werte 2, 3 oder 4 annehmen kann und bevorzugt 2 ist,

n jeweils unabhängig die Werte 1 oder 2 annehmen kann und bevorzugt 1 ist und

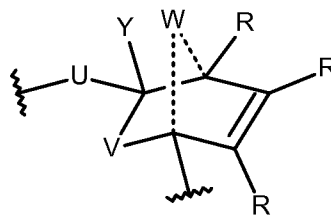
p die Werte 0, 1, 2 oder 3 annehmen kann, insbesondere 0 oder 1 ist und bevorzugt 0 ist.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, bei denen jeweils unabhängig voneinander

T jeweils unabhängig ausgewählt ist aus



und



und

R jeweils unabhängig für H oder einen C_1 - C_7 -Alkyl-Rest, insbesondere H oder einen C_1 - C_5 -Alkyl-Rest, bevorzugt H oder einen C_1 - C_3 -Alkyl-Rest und besonders bevorzugt für H steht.

Ganz besonders sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, bei denen jeweils unabhängig voneinander

U für S steht,

V für S steht,

W entfällt oder für CH_2 oder O steht und

Y jeweils unabhängig für Heteroaryl oder $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ steht und insbesondere für Pyridyl oder $-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ steht.

Besonders bevorzugt sind jeweils solche Gruppen, in denen alle Variablen jeweils eine der oben definierten bevorzugten Bedeutungen haben.

5

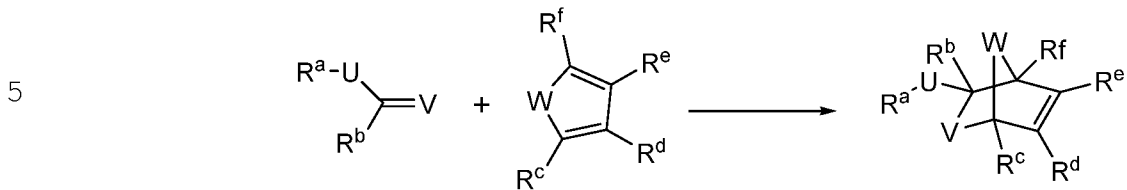
Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, die mindestens eine thermolabile polymerisierbare Verbindung der Formel I enthalten, sich sehr gut radikalisch zu Netzwerkpolymeren polymerisieren lassen, die bei Raumtemperatur
10 lagerstabil sind, aber bereits bei mässig erhöhten Temperaturen von insbesondere weniger als 100 °C eine deutliche reversible thermische Spaltung zeigen. Diese Zusammensetzungen eignen sich daher in besonderer Weise zur Herstellung von Materialien mit selbstheilenden oder Debonding-on-Demand-Eigenschaften, vor allem
15 zur Herstellung von Polymerisationsharzen und Polymerisaten wie Adhäsiven, Kompositen, Stereolithographiewerkstoffen, Formteilen, Duromeren und Montage- und Befestigungselementen sowie zur Herstellung von Dentalwerkstoffen wie Adhäsiven, Zementen und Füllungskompositen.

20

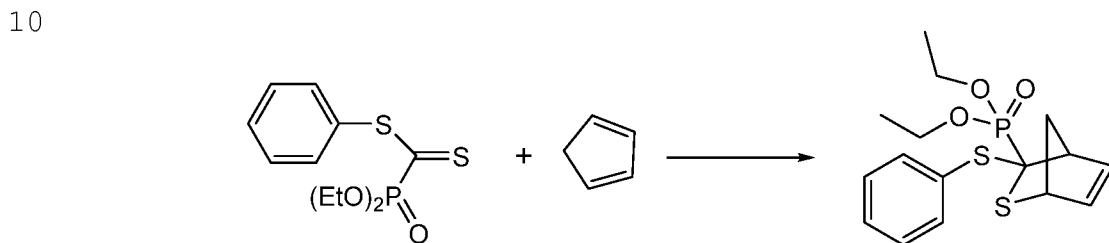
Insbesondere eignen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zur Herstellung von Polymerisaten, die eine Halbwertstemperatur von weniger als 120 °C, insbesondere weniger als 110 °C, bevorzugt weniger als 100 °C und besonders bevorzugt weniger als 90 °C auf-
25 weisen. Dabei bezeichnet der Begriff Halbwertstemperatur diejenige Temperatur, bei der die Hälfte der in einer Probe enthaltenen thermolabilen Gruppen T in gespaltener Form vorliegen. Die Bestimmung der Halbwertstemperatur kann insbesondere anhand der spektroskopische Verfolgung der Retro-Diels-Alder-Reaktion mittels
30 eines Spektrometers mit temperaturregulierbarem Probenhalter bei einer Aufheizrate von 10 K/min erfolgen.

Die erfindungsgemässen thermolabilen polymerisierbaren Verbindungen der Formel I können einfach hergestellt werden. So kann die Synthese

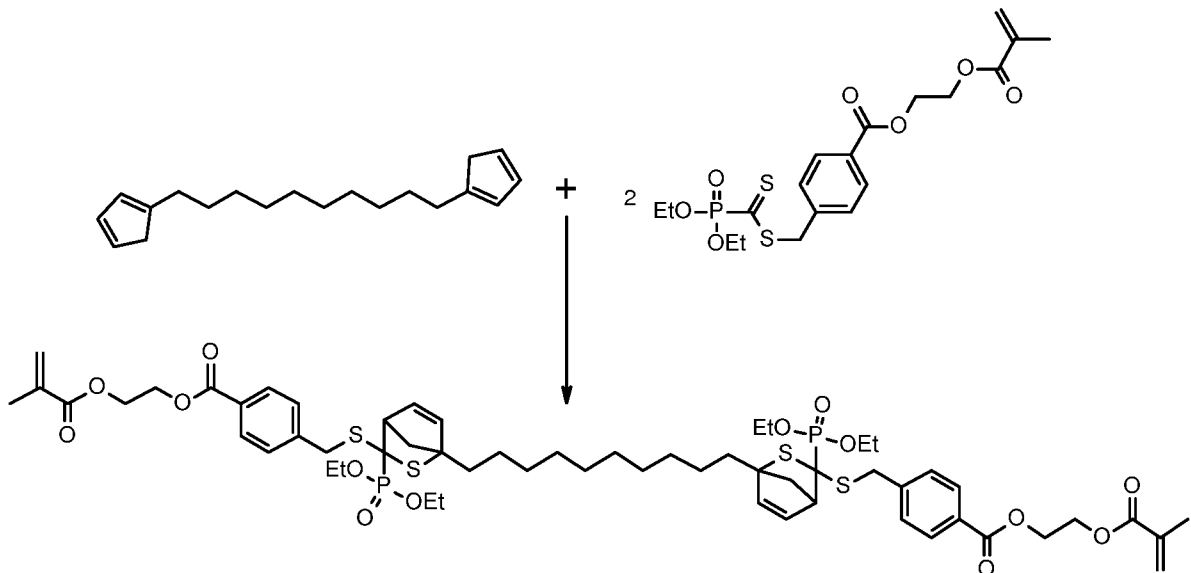
erfindungsgemässer Hetero-Diels-Alder-Addukt-Gruppen (HDA-Addukt-Gruppen) nach folgender allgemeiner Formel erfolgen:



Konkretes Beispiel: Umsetzung eines Dithioesters mit Cyclopentadien:



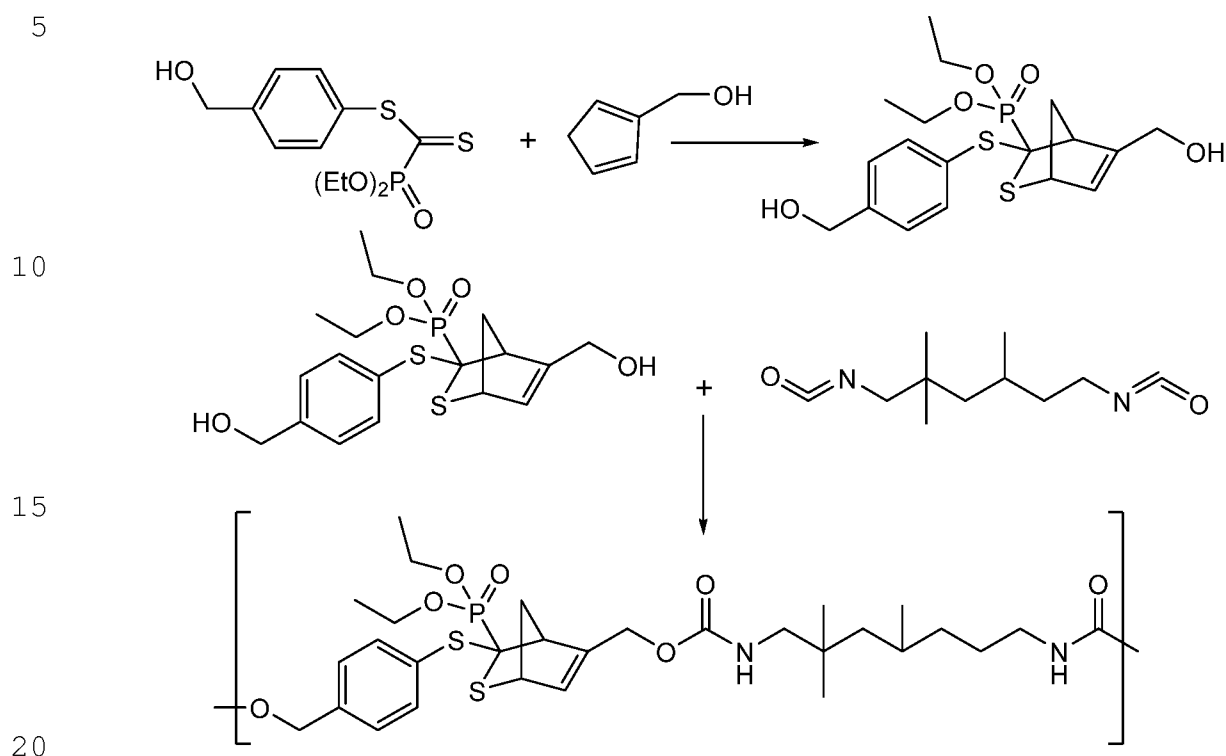
Werden Verbindungen mit Bis(dien)-Bausteinen mit Dienophilen, die polymerisationsfähige Gruppen enthalten, umgesetzt, so kommt man direkt zu Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie z.B.:



Bei der Reaktion von z.B. mit OH-Gruppen funktionalisierten Dien-Bausteinen (z.B. Furan-Derivat) und Dienophilen (z.B. Dithioester), kommt man direkt zu HDA-Addukten, die durch Reaktion mit geeigneten

- 9 -

difunktionellen Verbindungen, z.B. im Falle der OH-funktionalisierten HDA-Addukte mit Diisocyanaten oder Dicarbonsäurederivaten, oligomerisiert werden können, wobei man für OH-terminierte Oligomere einen Überschuss an HDA-Addukt einsetzt:



Durch anschließende Endgruppenfunktionalisierung der multifunktionellen OH-terminierten HDA-Addukt-Oligomeren mit polymerisationsfähigen Gruppen sind dann die Verbindungen der Formel I zugänglich.

Geeignete Ausgangsstoffe für die Synthese der polymerisationsfähigen di- oder multifunktionellen Diels-Alder- oder Hetero-Diels-Alder-Addukte der allgemeinen Formel I sind geeignete Dien-Derivate, die sich vor allem von substituierten Butadien-1,3-, Cyclopentadien- (Cp) oder Furanderivaten ableiten. Eine besondere Klasse stellen die Photoenol-Derivate dar, da hier die Dien-Spezies erst in-situ gebildet wird. Photoenole lassen sich über eine mehrstufige Synthese aus Oxidation (D. M. Bauer, A. Rogge, L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, *Chem. Commun.* **2013**, 49,

- 10 -

8626-8628), Etherspaltung (K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, N. B. Heine, M. Glassner, N. K. Guimard, G. Delaittre, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 762-766), Williamsonsche Ethersynthese (D. M. Bauer, A. Rogge, 5 L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8626-8628) und einer Verseifung (T. Pauloehrl, G. Delaittre, V. Winkler, A. Welle, M. Bruns, H. G. Börner, A. M. Greiner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1071-1074) herstellen. Eine Reihe 1,3-Butadien-Derivate sind 10 kommerziell erhältlich, wie das 2,4-Hexadien-1-ol oder die Sorbinsäure. Weitere Derivate lassen sich durch Additionsreaktionen (W. M. Gramlich, G. Theryo, M. A. Hillmyer, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 1510-1516) wie beim 2-Methylenbut-3-en-1-ol oder durch Substitutionsreaktionen (Y. Jing, V. V. Sheares, *Macromolecules* 15 **2000**, 33, 6255-6261) wie beim 3-Methylen-4-pentennitril synthetisieren. Geeignete Cp-Derivate lassen sich beispielsweise durch Substitutionsreaktionen aus den entsprechenden Brom-substituierten Derivaten mit NaCp (S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* 20 **2013**, 135, 9240-9243) oder NiCp₂ (M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 5330-5338) herstellen. Kommerziell erhältlich sind Cp-Derivate wie (1-Methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)methanol. Kommerziell zugängliche Furanderivate sind z.B. Furfural, Furfuryl- 25 alkohol oder Brenzschleimsäure (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A 12, VCH, Weinheim etc. 1989, 119 ff.). Substituierte Furanderivate lassen sich durch Paal-Knorr-Synthese durch Erhitzen von entsprechenden 1,4-Diketoverbindungen herstellen (vgl. W. Walter, W. Francke, Beyer-Walter 30 Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart und Leipzig 2004, 24. Aufl., S. 769).

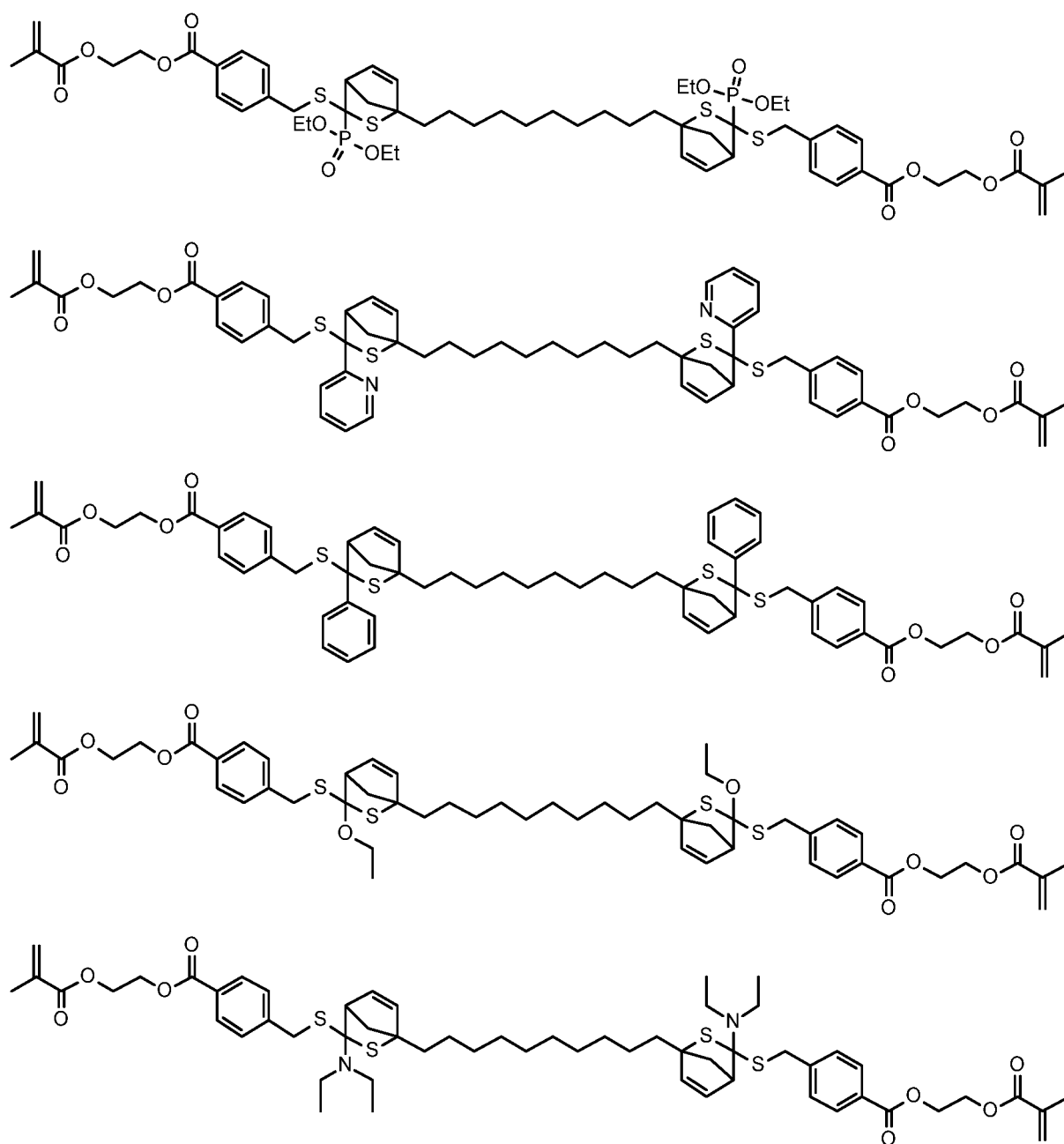
Besonders geeignete Dienophile für die Synthese der polymerisationsfähigen di- oder multifunktionellen Hetero-Diels-Alder- 35 Addukte der Formel I sind Thioester-Derivate, wie z.B. 4-

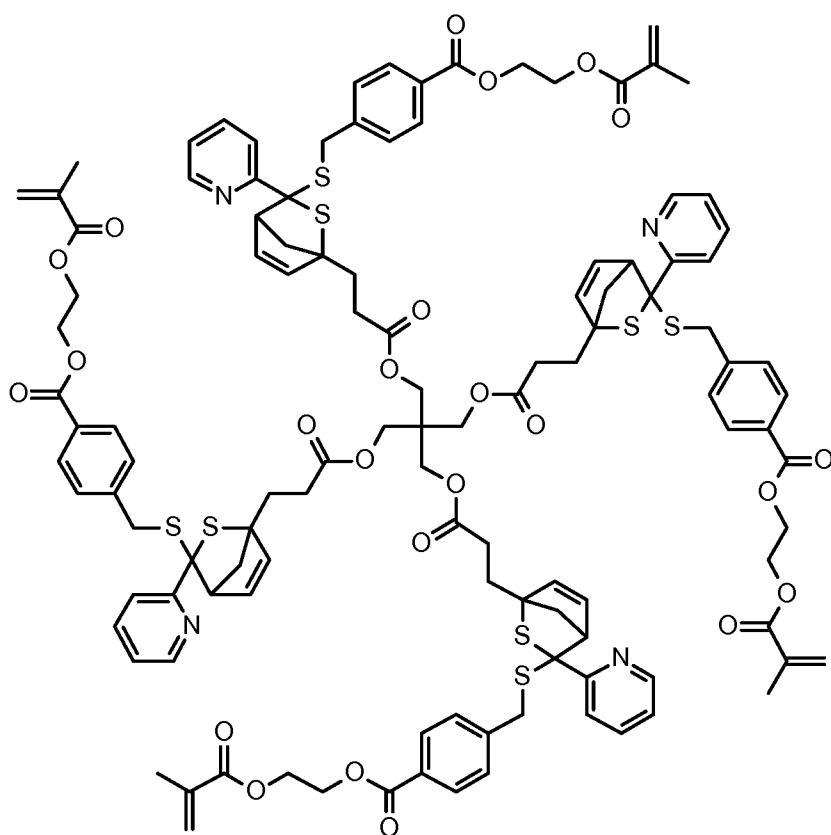
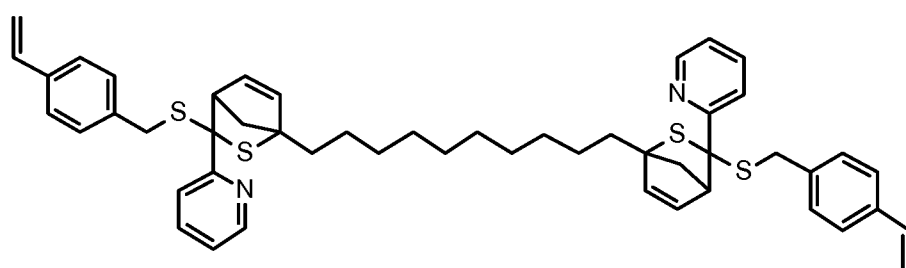
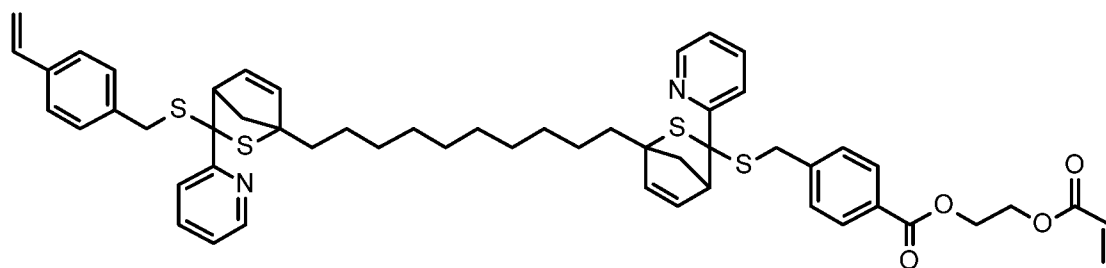
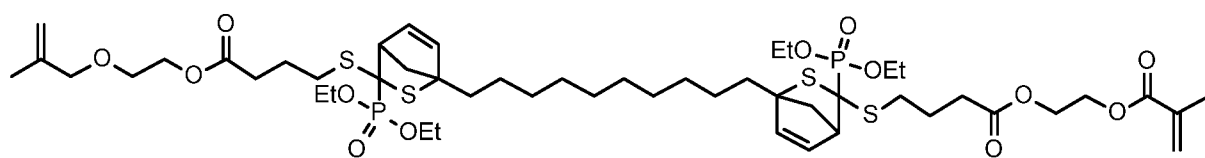
(((Diethoxyphosphoryl)carbonothioyl)thio)methyl)-benzoesäure oder 4-(((Pyridin-2-carbonothioyl)thio)methyl)-benzoesäure, die sich über Substitutionsreaktionen bzw. Salzmetathese herstellen lassen (A. Alberti, M. Benaglia, M. Laus, K. Sparnacci, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7911-7914). Thioaldehyde welche bei der photochemischen Spaltung von Phenacylsulfiden entstehen, können ebenfalls als Dienophile verwendet werden (M. Glassner, K. K. Oehlenschlaeger, A. Welle, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 633-635). Herstellen lassen sie sich durch die Reaktion von Phenacylbromiden mit Thiolen (G. A.-N. Gohar, S. N. Khattab, O. O. Farahat, H. H. Khalil, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 343-350). Allgemein sind Dienophile mit einer elektronenziehenden Gruppe in Konjugation zur Doppelbindung wie z.B. substituierte Maleimide (A. S. Quick, H. Rothfuss, A. Welle, B. Richter, J. Fischer, M. Wegener, C. Barner-Kowollik, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3571-3580) geeignet für (Hetero)-Diels-Alder Reaktionen.

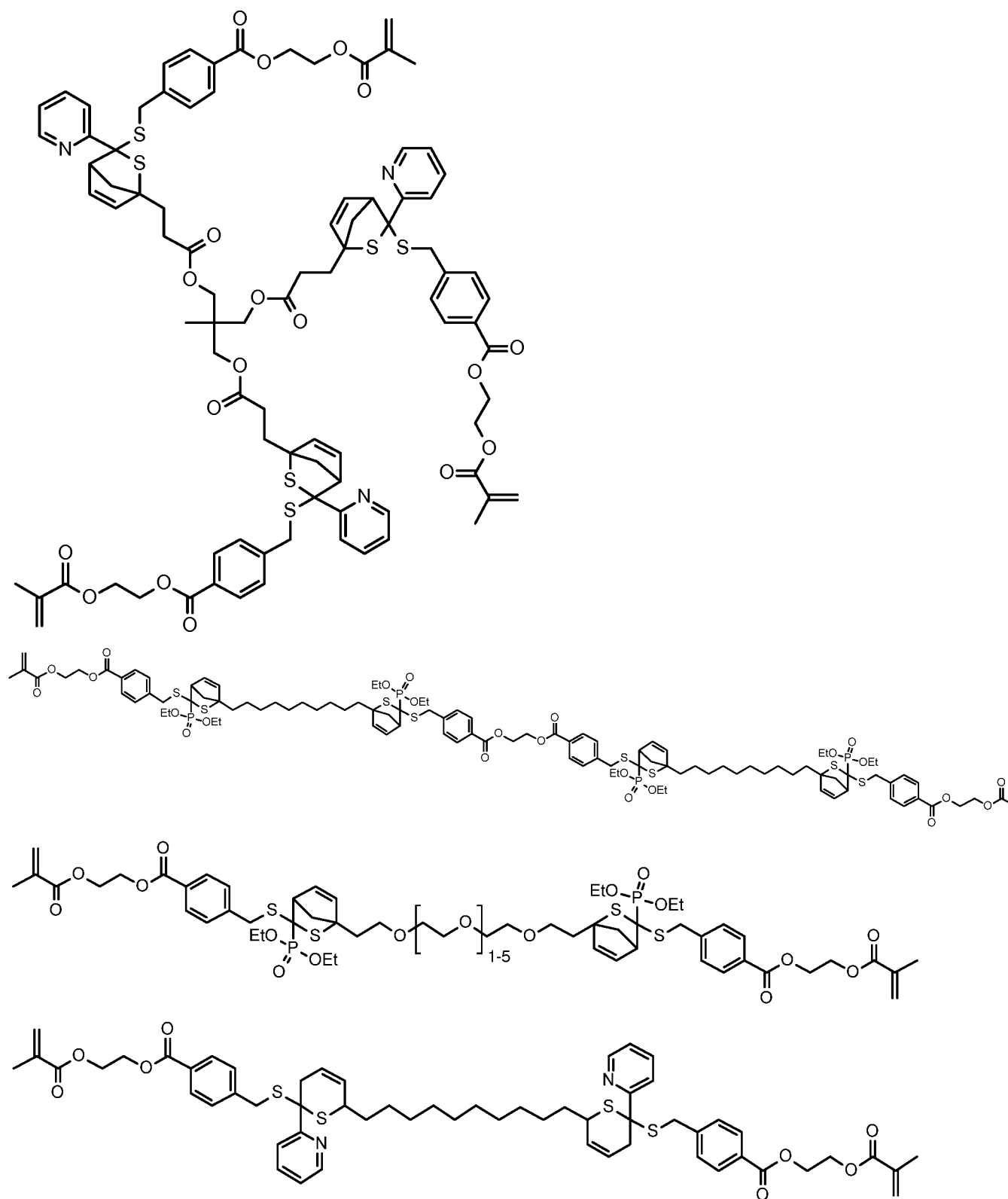
Hetero-Diels-Alder Reaktionen laufen typischerweise unter Verwendung eines Katalysators wie z.B. ZnCl_2 (vgl. M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 5330-5338) oder TFA (A. J. Inglis, L. Nebhani, O. Altintas, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, 43, 5515-5520) oder auch katalysatorfrei ab (M. Glassner, G. Delaittre, M. Kaupp, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7274-7277). Als Reaktionsmedium können sowohl organische Lösungsmittel als auch Wasser verwendet werden.

Beispiele für die erfindungsgemässen thermolabilen polymerisierbaren Verbindungen der Formel I sind:

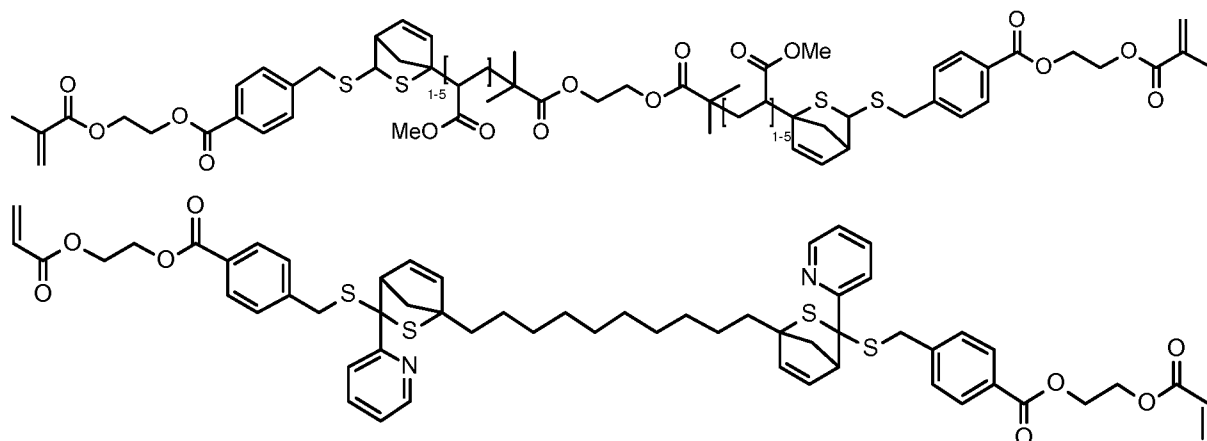
- 12 -







- 15 -



Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten neben der thermo-
 5 labilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I vorzugsweise ein
 oder mehrere zusätzliche radikalisch polymerisierbare Monomere
 (Co-Monomere), insbesondere mono- oder polyfunktionelle (Meth)acryl-
 säurederivate. Unter monofunktionellen (Meth)acrylsäurederivaten
 werden Verbindungen mit einer, unter polyfunktionellen (Meth)acryl-
 10 säurederivaten Verbindungen mit zwei oder mehr, vorzugsweise 2
 bis 4 (Meth)acrylsäuregruppen verstanden. Polyfunktionelle Monomere
 haben eine vernetzende Wirkung.

Erfindungsgemäss bevorzugte mono- oder polyfunktionelle (Meth)acryl-
 15 säurederivate sind Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-,
 Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornyl(meth)acrylat, Bisphenol-A-
 di(meth)acrylat, Bis-GMA (ein Additionsprodukt aus Methacryl-
 säure und Bisphenol-A-diglycidylether), UDMA (ein Additionsprodukt
 aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 2,2,4-Trimethylhexamethylen-
 20 diisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat,
 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat,
 Glycerindi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decan-
 dioldi(meth)acrylat und 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat.

25 Besonders bevorzugte mono- oder polyfunktionelle (Meth)acrylsäure-
 derivate sind N-mono- oder -disubstituierte Acrylamide wie N-
 Ethylacrylamid, N,N-Dimethacrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)acrylamid
 oder N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid, N-monosubstituierte

Methacrylamide wie N-Ethylmethacrylamid oder N-(2-Hydroxyethyl)-methacrylamid sowie N-Vinylpyrrolidon und Allylether. Diese Monomere zeichnen sich durch eine hohe Hydrolysestabilität aus und eignen sich aufgrund ihrer relativ geringen Viskosität besonders als Verdünnermonomere.

Bevorzugte polyfunktionelle (Meth)acrylsäurederivate mit hoher Hydrolysestabilität sind vernetzende Pyrrolidone wie 1,6-Bis-(3-vinyl-2-pyrrolidonyl)-hexan, Bisacrylamide wie Methylen- oder Ethylenbisacrylamid und Bis(meth)acrylamide wie N,N'-Diethyl-1,3-bis-(acrylamido)-propan, 1,3-Bis(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis-(acrylamido)-butan oder 1,4-Bis(acryloyl)-piperazin, die durch Umsetzung aus den entsprechenden Diaminen mit (Meth)acrylsäurechlorid synthetisiert werden können.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als Co-Monomere auch weitere thermolabile Vernetzermomere enthalten. Thermolabile Vernetzermomere weisen mindestens eine thermolabile Gruppe zwischen zwei polymerisierbaren Gruppen auf. Beispiele sind polyfunktionelle (Meth)acrylate oder (Meth)acrylamide mit mindestens einer thermolabilen Gruppe zwischen zwei (Meth)acrylgruppen. Dabei kommen als thermolabile Gruppen insbesondere thermolabile Alkoxyamin-, Oximester-, Oximurethan- oder Azogruppen, Peroxide und Disulfone in Frage. Beispiele sind die Umsetzungsprodukte von N-Hydroxy-(meth)acrylamid mit Di- oder Triisocyanaten wie Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat oder dem HDI-Trimer sowie Produkte, die durch stöchiometrische Umsetzung von Di- oder Triisocyanaten mit 1-Hydroxymethylacrylsäureestern wie 1-Hydroxymethylacrylsäureethylester oder mit β -Ketoester(meth)acrylaten wie 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat erhalten werden. Besonders geeignet sind auch gasfreisetzende thermolabile Vernetzermomere. Beispiele sind die Veresterungsprodukte von Azobis(4-cyanovaleriansäure) mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat oder mit N-(Hydroxyalkyl)(meth)acryl-

amiden wie N-(5-Hydroxypentyl)methacrylamid oder N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können neben der thermo-
labilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I und ggf. den oben
genannten Co-Monomeren vorzugweise auch radikalkettenübertragungs-
aktive Additive enthalten, die die Struktur der Polymerisate, vor
allem Molmasse, Molmassenverteilung, Netzwerkdicke, beeinflussen
und die Einstellung von Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur,
Breite des Glasübergangs, Schlag- und Bruchzähigkeit ermöglichen.
Bevorzugte radikalkettenübertragungsaktive Additive sind Dithio-
ester, Trithiocarbonate, Allylsulfone, Vinylsulfonester oder andere
bekannte RAFT-Reagenzien (RAFT = Reversible Addition-Fragmentation
Chain Transfer).

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können neben der thermo-
labilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I und ggf. den
oben genannten Co-Monomeren vorzugweise auch radikalisch poly-
merisierbare, säuregruppenhaltige Monomere (Haftmonomere) enthal-
ten. Bevorzugte Säuregruppen sind Carbonsäuregruppen, Phosphon-
säuregruppen, Phosphorsäuregruppen und Sulfonsäuregruppen.

Bevorzugte Monomere mit polymerisierbaren Carbonsäuren sind Malein-
säure, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-(Hydroxymethyl)acrylsäure,
4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäureanhydrid, 10-Methacryloyloxy-
decylmalonsäure, N-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)-N-phenyl-
glycin und 4-Vinylbenzoesäure.

Bevorzugte Monomere mit polymerisierbaren Phosphonsäuregruppen
sind Vinylphosphonsäure, 4-Vinylphenylphosphonsäure, 4-Vinylbenzyl-
phosphonsäure, 2-Methacryloyloxyethylphosphonsäure, 2-Methacryl-
amidoethylphosphonsäure, 4-Methacrylamido-4-methyl-pentylphosphon-
säure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäure, 2-[4-
(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäureethyl- und -2,4,6-
trimethylphenylester.

Bevorzugte Monomere mit polymerisierbaren Phosphorsäuregruppen sind 2-Methacryloyloxypropylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphenyl-hydrogenphosphat, Dipentaerythritolpentamethacryloyloxyphosphat, 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, Phosphorsäuremono-(1-acryloyl-piperidin-4-yl)-ester, 6-(Methacrylamido)hexyldihydrogenphosphat und 1,3-Bis-(N-acryloyl-N-propylamino)-propan-2-yl-dihydrogenphosphat.

Bevorzugte Monomere mit polymerisierbaren Sulfonsäuregruppen sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure und 3-(Methacrylamido)-propylsulfonsäure.

Vorzugsweise werden Mischungen der vorstehend genannten Monomere verwendet. Bevorzugte Monomermischungen enthalten bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung:

1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 70 Verbindung der Formel I,
0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% Co-Monomer und insbesondere mono- und/oder polyfunktionelle (Meth)acrylate,

0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% weiteres thermolabiles Vernetzermomomer und 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Haftmonomer.

Besonders bevorzugte Monomermischungen (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung) sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

Komponente (Gew.-%)	A	B	C	D	E	F
Verbindung der Formel I	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
Co-Monomer, insbesondere mono- und/oder polyfunktionalles (Meth)acrylat	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
weiteres thermolabiles Vernetzermomomer	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
Haftmonomer	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

Ausserdem enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen vorzugsweise auch einen Initiator für die radikalische Polymerisation.

- 5 Zur Initiierung der radikalischen Photopolymerisation insbesondere bei thermolabilen Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise Benzophenon, Benzoin sowie deren Derivate oder α -Diketone oder deren Derivate wie 9,10-Phenanthrenchinon, 1-Phenyl-propan-1,2-dion, Diacetyl oder 4,4'-Dichlorbenzil eingesetzt. Besonders
10 bevorzugt werden Campherchinon und 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon und ganz besonders bevorzugt α -Diketone in Kombination mit Aminen wie 4-(Dimethylamino)-benzoesäureester, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethyl-sym.-xylidin oder Triethanolamin als Reduktionsmittel verwendet. Besonders geeignet sind auch Norrish-
15 Typ-I-Photoinitiatoren, insbesondere Acyl- oder Bisacylphosphin-oxide, Monoacyltrialkyl- oder Diacyldialkylgermanium-Verbindungen wie Benzoyltrimethylgermanium, Dibenzoyldiethylgermanium oder Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium. Dabei lassen sich auch Mischungen der verschiedenen Photoinitiatoren wie beispielsweise
20 Dibenzoyldiethylgermanium in Kombination mit Campherchinon und 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester einsetzen.

Als Initiatoren für eine bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisation werden vorzugsweise Redox-Initiatorkombinationen wie
25 beispielsweise Kombinationen von Benzoylperoxid mit N,N-Dimethyl-sym.-xylidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin verwendet. Darüber hinaus sind auch Redoxsysteme bestehend aus Peroxiden und solchen

- 20 -

Reduktionsmitteln wie z.B. Ascorbinsäure, Barbituraten oder Sulfinsäuren besonders geeignet.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können zudem ein thermisch gasfreisetzendes Additiv enthalten. Geeignete gasfreisetzende Additive sind z.B. Azo-Verbindungen wie Azodicarbonamid, 2,2'-Azobisisobutyronitril oder 2,2'-Azobis(4-cyano-pentansäure), N-Nitrosoverbindungen, Hydrazide wie Benzolsulfonylhydrazid, Peroxide wie Dicumolperoxid oder Acetondicarbonsäure. Beispiele für solche Verbindungen sind etwa in St. Quinn, *Plastics, Additives & Compounding* **2001**, 3, 16-21 beschrieben. Dabei kann die Zerfallstemperatur beispielsweise im Falle der Azoverbindungen in an sich bekannter Weise durch das Substituentenmuster eingestellt werden (vgl. D. Braun, R. Jakobi, *Monatshefte Chemie* **1982**, 113, 1403-1414).

Weiterhin können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ein Additiv enthalten, das eingestrahlte elektromagnetische Strahlung in Wärme umwandeln kann. Solche sogenannten Strahlung-Wärme-Umwandler sind organische, anorganische oder metallorganische Stoffe oder Hybridkomponenten, die in der Lage sind, UV-, NIR- oder IR-Strahlung, sichtbares Licht, Mikrowellen- oder Radiowellenstrahlung in Wärme umzuwandeln, um thermolabile Gruppen zu spalten. Beispiele hierfür sind UV-, NIR oder IR-Strahlung absorbierende Farbstoffe und Pigmente. Beispiele für im IR-Bereich absorbierende Farbstoffe sind Azo-, Methin-, Anthrachinon oder Porphyrinfarbstoffe. Beispiele für NIR-Strahlung absorbierende Pigmente sind Antimon- und Indiumzinnoxid, Phthalocyaninpigmente, Russ, Ni- und Pt-Dithiolen-Komplexe. Beispiele für im UV-Bereich absorbierende Verbindungen sind Benzotriazole, Triazine, Benzophenone, Cyanoacrylate, Salicylsäurederivate und Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). Beispiele für Additive, die im Frequenzbereich der Mikrowellen (1 bis 300 GHz) oder Radiowellen (10 kHz bis 1 GHz) absorbieren, sind ferromagnetische keramische Stoffe, sogenannte Ferrite, die aus den Eisenoxiden Hämatit (Fe_2O_3) oder Magnetit (Fe_3O_4) und weiteren

Oxiden beispielsweise der Metalle Zn, Mn, oder Ni aufgebaut und als Pulver kommerziell verfügbar sind.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zur
5 Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder zur Einstellung
der Viskosität vorzugsweise auch organische oder anorganische
Füllstoffpartikel. Bevorzugte anorganische partikuläre Füllstoffe
sind amorphe kugelförmige Materialien auf Basis von Oxiden wie
10 ZrO_2 und TiO_2 oder Mischoxiden aus SiO_2 , ZrO_2 und/oder TiO_2 mit
einer mittleren durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,005 bis
2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 1 μm , nanopartikuläre oder mikrofeine
Füllstoffe wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure
mit einer mittleren durchschnittlichen Partikelgrösse von 5 bis
15 200 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm, Minifüllstoffe wie Quarz-,
Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer durchschnittlichen Teil-
chengrösse von 0,01 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 1 μm , sowie
röntgenopake Füllstoffe wie Ytterbiumtrifluorid oder nanopar-
tikuläres Tantal(V)-oxid bzw. Bariumsulfat mit einer mittleren
durchschnittlichen Partikelgrösse von 10 bis 1000 nm, vorzugs-
20 weise 100 bis 300 nm.

Ausserdem können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weitere
Additive enthalten, vor allem Lösungsmittel wie Wasser oder Ethanol
bzw. entsprechende Lösungsmittelgemische, sowie beispielsweise
25 Stabilisatoren, Aromastoffe, Farbmittel, mikrobiozide Wirkstoffe,
fluoridionenabgebende Additive, optische Aufheller, oder Weich-
macher.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen auf Basis einer ther-
30 molabilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I, welche
die folgenden Bestandteile enthalten:

- a) 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt
2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%
35 Verbindung der Formel I,

- 22 -

- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Initiator,
- c) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 90 Gew.-% Co-Monomer,
- 5 d) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% Additiv.

Gefüllte Polymerisationsharze und Komposite auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I enthalten vorzugsweise
10 die folgenden Bestandteile:

- a) 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% Verbindung der Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%
15 Initiator,
- c) 1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% Co-Monomer,
- d) 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere 20 bis 90 Füllstoff,
- e) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und bevor-
20 zugt 0,2 bis 3 Gew.-% Additiv.

Dentalwerkstoffe auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I enthalten vorzugsweise die folgenden Bestandteile:

- 25 a) 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Verbindung der Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3,0 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Initiator,
- 30 c) 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% Co-Monomer,
- d) 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff,
- e) 0 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel und
- f) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und bevor-
35 zugt 0,2 bis 3 Gew.-% Additiv.

Der bevorzugte Füllstoffgehalt richtet sich dabei nach der gewünschten Anwendung. Adhäsive enthalten vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% und Zemente und Komposite vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% Füllstoff.

Dies gilt ebenso für den Lösungsmittelgehalt. Adhäsive enthalten vorzugsweise bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel. Zusammensetzungen, die Wasser als Lösungsmittel enthalten, sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, die 0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten.

Die Debonding-Eigenschaften von Zusammensetzungen auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können gezielt durch die Zusammensetzung der Materialien beeinflusst werden. Die Einstellung einer für einen bestimmten Zweck geeigneten Zusammensetzung gehört zum allgemeinen Wissen und Können des Fachmanns. So nimmt mit der Konzentration an thermolabilen Komponenten, d.h. an den Verbindungen der Formel I sowie gegebenenfalls weiteren thermolabilen Vernetzern bzw. gasfreisetzenden Additiven im Adhäsiv oder Zement die Fähigkeit zum gezielten Debonding durch Erwärmen zu. Weiterhin lassen sich auch durch die Auswahl der Comonomeren die Debonding-Eigenschaften variieren. Dabei kann durch die Monomerauswahl der Glasübergangsbereich und damit der Erweichungsbereich der Polymerisate gezielt beeinflusst werden. Ausserdem lässt sich mit dem Anteil an vernetzenden Monomeren oder durch Zugabe von monofunktionellen Monomeren die Vernetzungsdichte und damit auch die Festigkeit und der E-Modul variieren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemässen polymerisierbaren Zusammensetzung als Dentalwerkstoff oder zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs, insbesondere eines Adhäsivs, Zements oder Füllungskomposits, sowie die Verwendung einer thermolabilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I

zur Herstellung von Dentalwerkstoffen, vorzugsweise Adhäsiven, Zementen oder Füllungskompositen und besonders bevorzugt selbst-ätzenden Adhäsiven, Zementen oder Füllungskompositen.

5 Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I lassen sich auch zur Herstellung von Werkstoffen mit selbstheilenden Eigenschaften einsetzen. Dabei können durch gezieltes Tempern solcher Materialien die Polymernetzwerkstruktur verändert und Spannungen abgebaut oder Mikrorisse beseitigt werden. Weiterhin lassen sich die Verbin-
10 dungen der Formel I zur Herstellung von stereolithographischen Formkörpern einsetzen. So können darauf basierende stereolithographisch hergestellte Keramikgrünkörper ein verbessertes Entbin-
15 derungsverhalten zeigen. Im Falle von stereolithographisch gebauten Polymer- oder Kompositformkörpern auf Basis der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I lassen sich innere Spannungen durch
20 eine Wärmebehandlung kontrolliert abbauen. Stereolithographisch hergestellte Wachsmodelle, die ein Polymernetzwerk auf Basis der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I enthalten, lassen sich einfach wieder entfernen, indem das Polymernetzwerk bei erhöhter
25 Temperatur abgebaut wird und das Wachs dann ausfliessen kann. Ferner lassen sich Verbindungen der Formel I zur Herstellung chemisch reversibler Montage- und Befestigungselemente, zur reversiblen Verankerung von Materialien oder Werkzeugen wie insbesondere Dübel, Anker, Schrauben, Beschläge oder sonstige Verbindungselemente in
30 Mauerwerk, Beton, Leichtbau oder sonstigen Bauelementen einsetzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemässen polymerisierbaren Zusammensetzung als Polymerisationsharz, insbesondere als Adhäsiv, Komposit oder Stereo-
30 lithographiewerkstoff, oder zur Herstellung eines Polymerisats, insbesondere eines Formteils, Duromers, Montage- oder Befestigungselements, sowie die Verwendung einer thermolabilen polymerisierbaren Verbindung der Formel I zur Herstellung eines Polymerisationsharzes oder Polymerisats und insbesondere zur Her-

stellung eines Adhäsivs, Komposits, Stereolithographiewerkstoffs, Formteils, Duromers oder Montage- oder Befestigungselements. Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

5

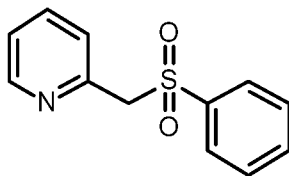
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10 Synthese von Bis-1,10-{10-(3-{4-[2-(methacryloyloxy)-ethoxycarbonyl]-benzylsulfanyl}-3-pyridin-2-yl-2-thia-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-1-ylmethyl})-decan

1. Stufe: 2-Benzolsulfonylmethylpyridin

15



Eine Suspension von 2-(Chloromethyl)pyridinhydrochlorid (32,81 g, 0,20 mol) in Acetonitril (AN, 200 ml) wurde mit Natriumphenylsulfonat (49,24 g, 0,30 mol), Tetrapropylammoniumbromid (10,64 g, 40,0 mmol) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DABCO, 30,44 g, 0,20 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h am Rückfluss erhitzt und anschliessend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (DCM, 200 ml) aufgenommen, mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (3x 100 ml) gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer auf ca. das halbe Volumen eingeeengt. Die braune Lösung wurde über eine Schicht Kieselgel filtriert (SiO₂, Ethylacetat). Man erhielt 41,55 g (89% Ausbeute) 2-Benzolsulfonylmethylpyridin als gelblichen Feststoff.

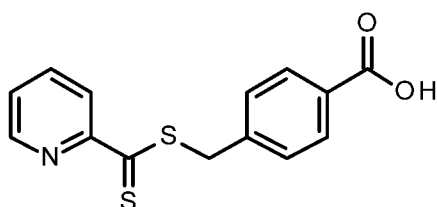
30

- 26 -

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 : δ , ppm): 4,56 (s, 2H), 7,21-7,24 (m, 1H), 7,42-7,48 (m, 3H), 7,58-7,62 (m, 1H), 7,66-7,70 (m, 3H), 8,41-8,42 (m, 1H).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 64,6, 123,4, 125,7, 128,4, 129,0, 133,8, 136,7, 138,2, 148,8, 149,7.

2. Stufe: 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-benzoesäure



10

Zu einer Suspension von 2-Benzolsulfonylmethylpyridin (40,64 g, 0,174 mol) und Schwefel (16,76 g, 0,523 mol) in AN (500 ml) wurde unter Eiskühlung eine Lösung von DABCO (79.56 g, 0.523 mol) in AN (100 ml) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die dunkelrote Lösung 22 h bei Raumtemperatur (RT) gerührt, dann wurde 4-(Brommethyl)-benzoesäure (37,46 g, 0,174 mol) portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Salzsäure (2 N; 200 ml) versetzt (pH = 1). Die Suspension wurde filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit AN (100 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit Methyl-tert.-butyl-ether (MtBE, 200 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 ml) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (2x 100 ml) gewaschen. Die vereinigten Wasserphasen wurden mit MtBE (100 ml) reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde mit dem oben erhaltenen Filtrationsrückstand vereinigt, mit AN (200 ml) versetzt und bei RT gerührt. Nach 4 h wurde die Suspension filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit AN (50 ml) gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet

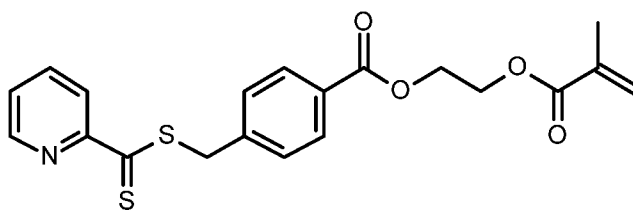
- 27 -

(50 °C, 125 mbar). Man erhielt 44,95 g (89% Ausbeute) 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-benzoesäure als roten Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 4,66 (s, 2H), 7,56-7,58 (m, 2H),
5 7,70-7,73 (m, 1H), 7,9 -7,96 (m, 2H), 7,00-8,03 (m, 1H), 8,26-8,28
(m, 1H), 8,66-8,68 (m, 1H), 13,03 (s, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 39,6, 121,9, 127,8, 129,4, 129,5,
129,9, 137,7, 140,6, 148,3, 155,3, 166,9, 226,0.

10 3. Stufe: 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-benzoesäure-
2-(methacryloyloxy)-ethylester



15 Eine Suspension von 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-benzoe-
säure (10,39 g, 35,9 mmol), Hydroxyethylmethacrylat (4,67 g, 35,9 mmol)
und *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP, 0.60 g, 5,0 mmol) in DCM
(100 ml) wurde auf 0 °C abgekühlt. 3-(Ethyliminomethylidenamino)-
N,N-dimethyl-propan-1-aminhydrochlorid (EDC·HCl, 8,26 g, 43,1 mmol)
20 wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und
16 h bei RT gerührt. Die rote Reaktionslösung wird über eine
Schicht Kieselgel filtriert (SiO₂, DCM) und das Filtrat wurde
am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der ölige rote Feststoff wurde
mit *n*-Hexan (100 ml) versetzt, 20 h bei RT gerührt und filtriert.
25 Der Filtrationsrückstand wurde mit *n*-Hexan (50 ml) gewaschen und
im Vakuumtrockenschrank getrocknet (50 °C, 125 mbar). Man erhielt
11,22 g (78% Ausbeute) 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-
benzoesäure-2-(methacryloyloxy)-ethylester als hellroten Fest-
stoff (Smp: 80-81 °C).

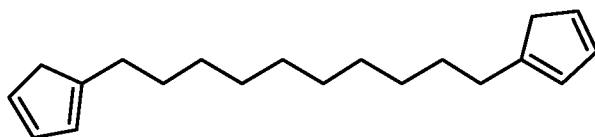
- 28 -

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : δ , ppm): 1,95 (s, 3H), 4,47-4,50 (m, 2H), 4,54-4,58 (m, 4H), 5,58-5,59 (m, 1H), 6,13-6,14 (m, 1H), 7,46-7,49 (m, 3H), 7,77-7,81 (m, 1H), 7,98-8,00 (m, 2H), 8,31-8,33 (m, 1H), 8,59-8,61 (m, 1H).

5 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 18,3, 40,8, 62,4, 62,7, 122,3, 126,2, 127,0, 129,0, 129,5, 130,0, 135,9, 137,0, 141,0, 148,0, 156,1, 166,0, 167,1, 225,4.

4. Stufe: 1,10-Bis(cyclopentadienyl)-decan (DiCp-decan)

10



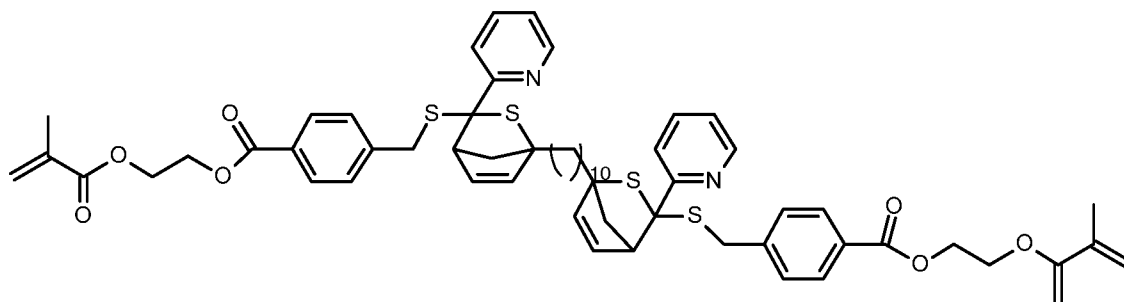
Zu einer Lösung von Dibromdecan (30,01 g, 0,10 mol) in wasserfreiem THF (400 ml) wurde bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ eine Natriumcyclopentadienid-Lösung (2.0 M in THF, 100,0 ml, 0,20 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die trübe braune Lösung 1 h bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ und anschliessend bei RT weitergerührt. Nach 20 h wurde die Suspension über Kieselgel filtriert (SiO_2 , Ethylacetat). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan (50 ml) gelöst, erneut über eine Schicht Kieselgel filtriert (SiO_2 , *n*-Hexan) und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt 22,64 g (84% Ausbeute) des Isomerengemischs von 1,10-Bis(cyclopentadienyl)decan als farbloses Öl.

25 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : δ , ppm): 1,22-1,34 (m, 12H), 1,46-1,58 (m, 4H), 2,29-2,42 (m, 4H), 2,79-2,96 (m, 4H), 5,95-6,46 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 29,0, 29,6, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 30,0, 30,8, 41,2, 43,3, 125,7, 126,2, 130,4, 132,5, 133,6, 134,9, 147,5, 150,2.

30

5. Stufe: Bis-1,10-{10-(3-{4-[2-(methacryloyloxy)-ethoxycarbonyl]-benzylsulfanyl}-3-pyridin-2-yl-2-thia-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-1-ylmethyl)}-decan

- 29 -



Eine Lösung von 4-(Pyridin-2-carbothioylsulfanylmethyl)-benzoe-
 5 säure-2-(methacryloyloxy)-ethylester (16,06 g, 40,0 mmol) in Chloro-
 form (80 ml) wurde mit Chlorwasserstoff (~1.25 M in Methanol,
 32,0 ml, 40,0 mmol) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Eine Lösung
 von 1,10-Bis(cyclopentadienyl)-decan (5,41 g; 20,0 mmol) in Chloro-
 form (20 ml) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde bei
 10 RT gerührt. Nach 20 h wurde die Lösung mit Wasser (3x 50 ml)
 und gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (50 ml) gewaschen, über
 wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsver-
 dampfer eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, DCM/
 Ethylacetat) ergab 16,82 g (78% Ausbeute) des Isomerengemischs
 15 von Bis-1,10-{10-(3-{4-[2-(methacryloyloxy)-ethoxycarbonyl]-benzyl-
 sulfanyl}-3-pyridin-2-yl-2-thia-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-1-ylmethyl)}-
 decan als gelbliches Öl.

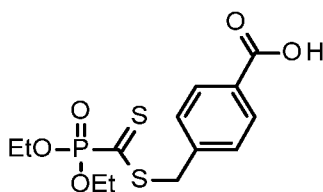
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 0,86-1,72 (m, 20H), 1,94 (s, 6H),
 20 2,81-4,22 (m, 10H), 4,35-4,64 (m, 8H), 5,24-6,42 (m, 4H), 5,58
 (s, 2H), 6,13 (s, 2H), 6,93-8,57 (m, 16H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 18,3, 26,9, 28,7, 29,0, 29,1,
 29,3, 29,5, 29,8, 29,9, 30,1, 33,5, 36,8, 37,2, 37,3, 49,7, 54,8,
 56,5, 62,4, 62,5, 86,4, 121,4, 121,5, 124,9, 126,1, 126,2, 128,1,
 25 128,9, 129,0, 129,0, 129,1, 129,6, 129,6, 135,9, 136,1, 136,3,
 136,5, 143,7, 147,3, 152,9, 162,7, 166,1, 167,1.

Beispiel 2

Synthese von Bis(2-(methacryloyloxy)ethyl)4,4'-(((1,1'-(decan-1,10-diyl)bis(3-(diethoxyphosphoryl)-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3,1-diyl))bis(sulfandiyl))bis(methylen))dibenzoat (DiHDA-Linker)

1. Stufe: 4-(((Diethoxyphosphoryl)carbonothioyl)thio)methyl)-benzoesäure (PDTMBA)



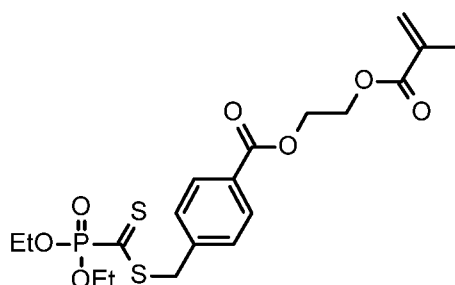
Zu einer Suspension von 1.5 g NaH (1.5 eq., 62 mmol) in 20 ml THF (trocken) wurde eine Lösung von 5.3 ml Diethylphosphit (1,0 eq., 41 mmol, 5,7 g) in wasserfreiem 40 ml THF bei RT zugetropft. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wurde 15 min zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung auf -90 °C abgekühlt und es wurden 12.3 ml Kohlenstoffdisulfid (CS₂, 5,0 eq., 205 mmol, 15,6 g) zugetropft. Es wurde 2 h bei RT gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch braun verfärbte. Es wurden 750 ml THF zugegeben. Anschliessend wurde eine Lösung von 10,0 g 4-Bromomethylbenzoesäure (1,1 eq., 46 mmol) in 75 ml THF langsam zugetropft und 16 h bei RT gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch violett verfärbte. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer Mischung aus DCM und H₂O (1:1) aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Das Produkt wurde anschliessend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Cyclohexan:Ethylacetat:Essigsäure (1:1:0,01) gereinigt. Man erhielt 4.3 g (30% Ausbeute) PDTMBA als einen violetten Feststoff (Smp.: 113 °C).

- 31 -

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 : δ , ppm): 1,37 (t, 6H, OCH_2CH_3), 4,22-4,34 (m, 4H, OCH_2CH_3), 4,54 (s, 2H, SCH_2), 7,41 (d, 2H, ArH), 8,05 (d, 2H, ArH), 10,50 (bs, 1H, COOH).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 16,40 (OCH_2CH_3), 40,00 (SCH_2), 65,14 (OCH_2CH_3), 129,34 (C_{ar}), 129,53 (C_{ar}), 130,79 (C_{ar}), 140,04 (C_{ar}), 170,73 (COOH), 226,92 (PC=S), 228,66 (PC=S).

2. Stufe: 2-(Methacryloyloxy)ethyl-4-(((diethoxyphosphoryl)-carbonothioyl)thio)methyl)benzoat (MA-PDTMBA))



Zu einer Lösung von 2,0 g PDTMBA (1,0 eq., 5,74 mmol) und 1,05 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, 1,5 eq., 8.61 mmol, 1,12 g) in DCM (trocken) wurde eine Lösung von 2,2 g EDC·HCl (2,0 eq., 11,5 mmol) und 0.14 g DMAP (0,2 eq., 1,15 mmol) in DCM (trocken) bei RT zugetropft. Nach 20 h Rühren wurde mit NaHCO_3 -Lösung und Kochsalzlösung gewaschen. Anschliessend wurde über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Cyclohexan:EE (1:1)) gereinigt. Man erhielt 1.85 g (70% Ausbeute) an MA-PDTMBA als violette Flüssigkeit.

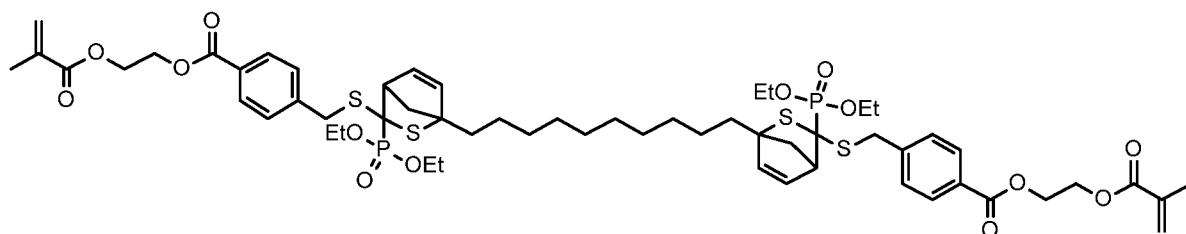
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 1,37 (t, 6H, OCH_2CH_3), 1,90 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_{\text{MA}}$), 4,22 - 4,34 (m, 4H, OCH_2CH_3), 4,42 - 4,58 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,52 (s, 2H, SCH_2), 5,55 (d, 1H, CCH_2 ,_{trans}), 6,10 (d, 1H, CCH_2 ,_{cis}), 7,37 (d, 2H, ArH), 7,98 (d, 2H, ArH).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 16,40 (OCH_2CH_3), 18,40 ($\text{C}_{\text{MA}}\text{CH}_3$), 40,00 (SCH_2), 62,60 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 65,14 (OCH_2CH_3), 126,27 ($\text{CH}_2\text{C}_{\text{MA}}$),

- 32 -

129,48 (C_{ar}), 129,65 (C_{ar}), 130,28 (C_{ar}), 136,03 (C_{MA}), 139,50 (C_{ar}),
165,90 ($C_{ar}C=O$), 167,26 ($C_{MA}C=O$), 227,18 (PC=S), 228,93 (PC=S).

4. Stufe: Bis(2-(methacryloyloxy)ethyl)4,4'-(((1,1'-(decan-1,10-
diyl)-bis(3-(diethoxyphosphoryl)-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-
3,1-diyl))bis(sulfandiyl))bis(methylen))dibenzoat (DiHDA-Linker)



0,59 g 1,10-DiCp-decan (aus Beispiel 1, 4. Stufe, 1,0 eq., 2,17 mmol),
2,0 g MA-PDTMBA (2,0 eq., 4,34 mmol) und 30 mg $ZnCl_2$ (0,1 eq.,
0,22 mmol) wurden in Ethylacetat gelöst und 30 min bei RT gerührt.
Anschliessend wurde mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel
entfernt. Man erhielt 2.56 g (99% Ausbeute) des DiHDA-Linkers
als farblose hochviskose Flüssigkeit.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 1,25-1,65 (m, 28H, OCH_2CH_3 ,
 $C_{HDA}CH_2(CH_2)_4$), 1,94 (s, 6H, CH_3C_{MA}), 1,95-2,18 (m, 4H, $CH_{2,HDA}$ -Brücke),
2,18-2,50 (m, 4H, $C_{HDA}CH_2(CH_2)_4$), 3,35-3,68 (m, 2H, CH_{HDA}), 4,00-4,25
(m, 8H, OCH_2CH_3), 4,26-4,44 (m, 4H, SCH_2C_{ar}), 4,45-4,58 (m, 8H,
 OCH_2CH_2O), 5,52-5,60 (m, 1H, CH_{HDA-Db}), 5,58 (d, 2H, $CCH_{2,trans}$),
5,95-6,03 (2H, CH_{HDA-Db}), 6,13 (d, 2H, $CCH_{2,cis}$), 6,28 - 6,33 (m, 1H,
 CH_{HDA-Db}), 7,42 (d, 4H, ArH), 7,95 (d, 4H, ArH).

MS: 1190,37 Da.

Beispiel 3

Herstellung eines Photopolymerisates des DiHDA-Linkers und spektros-
kopische Verfolgung der reversiblen thermischen Spaltung der HDA-
Gruppen

Der in Beispiel 2 hergestellte DiHDA-Linker wurde mit 0,2 Gew.-% Ivocerin (Bis-(4-methoxybenzoyl)-diethylgermanium) als Photoinitiator versetzt, in eine UV-Vis-Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm gefüllt und durch Bestrahlen (30 min) mit 3 Osram Dulux Blue
5 Lampen (3x 18 W, > 200 mW/cm²) polymerisiert. Anschliessend wurden Absorptionsspektren im Bereich von 400-800 nm bei Temperaturen von 25 bis 140 °C des gebildeten Polymernetzwerkes mit einem Cary 300 Bio-Spektrometer mit einem temperaturregulierbaren Probenhalter aufgenommen. Der aus der Absorption im Maximum bei 530 nm
10 im Temperaturbereich von 25 bis 140 °C berechnete Umsatz der Retro-Hetero-Diels-Alder-Reaktion (Retro-HDA-Reaktion) ist in Fig. 1 dargestellt.

Fig. 1 zeigt quantitativ an Hand der VIS-spektroskopisch detektierten Rückbildung der farbigen Dithioestereinheit durch die
15 Retro-HDA-Reaktion das Aufbrechen des polymeren Netzwerkes in Abhängigkeit von der Temperatur. Hierbei steigt mit zunehmender Temperatur die Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums (Abs._{max}: 530 nm) bis es bei 130 °C ein Maximum erreicht, welches
20 den vollständigen Ablauf der Retro-HDA-Reaktion aufzeigt. Bei 25 °C kann keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums detektiert werden, was anzeigt, dass das Gleichgewicht der HDA-Reaktion bei dieser Temperatur vollständig auf der Seite der geschlossenen HDA-Form liegt. Dass bei Raumtemperatur nur die
25 geschlossene Form vorliegt, konnte auch mittels ¹H-NMR-Spektroskopie des DiHDA-Linkers belegt werden. Auf Grund der Beobachtung, dass das Gleichgewicht der HDA-Reaktion bei 25 °C zu 0% und bei 130 °C zu 100% auf der Seite der Retro-HDA-Produkte liegt, kann für jede beliebige Temperatur in diesem Bereich der Grad an Retro-
30 Reaktion angegeben werden und liegt die Halbwertstemperatur bei ca. 80 °C (vgl. Fig. 1).

Beispiel 4Herstellung eines Photopolymerisates des DiHDA-Linkers und dessen dynamisch-mechanische Charakterisierung

5 Aus dem in Beispiel 2 hergestellte DiHDA-Linker wurden nach Zugabe von 0,2 Gew.-% Ivocerin als Photoinitiator Prüfkörper mit den Abmessungen L: 25 mm, B: 5 mm, D: 1 mm durch Bestrahlen (30 min) mit 3 Osram Dulux Blue Lampen (3x 18 W, > 200 mW/cm²) hergestellt.

10 Als Referenzprobe wurden analoge Prüfkörper aus dem Urethandimethacrylat UDMA unter Zugabe von 0,2 Gew.-% Ivocerin als Photoinitiator und nachfolgender Bestrahlung hergestellt. Die Messung des Speichermoduls G' der hergestellten Proben erfolgte mittels

15 ARES-G2 Rheometer (TA Instruments), das ein dehnungskontrolliertes Rotationsrheometer ist. Das Rheometer besitzt einen Kraftausgleichswandler, der Drehmomente zwischen 50 nN·m und 200 mN·m mit einer Genauigkeit von 1 nN·m ermöglicht. Die angelegte Oszillationsfrequenz kann zwischen 10⁻⁷ rad/s und 628 rad/s variiert werden. Für die Temperierung wurde ein Umluftofen mit Stickstoffzufuhr

20 verwendet. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit einer Axialkraft von 0,3 N, einer Anregungsfrequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0.1% in einem Temperaturbereich von 25 bis 130 °C (Heizrate: 1.5 K/min) durchgeführt und die G'-Ergebnisse für die Polymernetzwerke des DiHDA-Linkers und UDMA sind in Fig. 2 dargestellt.

25 G' stellt den Fließwiderstand einer Substanz dar und ist somit ein Mass für die Festigkeit eines Materials. Wie Fig. 2 dargestellt, zeigen das DiHDA-Linker-Polymernetzwerk und das UDMA-Netzwerk ein sehr unterschiedliches Verhalten mit steigender Temperatur. Der Speichermodul G' des UDMA-Netzwerkes zeigt im

30 Bereich von 25 bis 130 °C nur einen leichten Abfall, wie es für nicht-thermoreponsive Netzwerke zu erwarten ist (1.1*10³ MPa bei 25 °C bis 3.8*10² MPa bei 120 °C). Dahingegen nimmt G' für das DiHDA-Linker-Netzwerk im gleichen Temperaturbereich drastisch von 8.5*10² MPa bei 25 °C auf 5.5 MPa bei 120 °C ab, was einer deut-

35 lichen Spaltung des Netzwerkes entspricht. Damit konnte gezeigt

werden, dass auf der Basis der polymerisationsfähigen multifunktionellen Hetero-Diels-Alder-Addukte der allgemeinen Formel I Polymernetzwerke zugänglich sind, die sich bei Temperaturen deutlich unter 100 °C thermisch reversibel abbauen lassen.

5

Beispiel 5

Herstellung eines Photocopolymerisates des DiHDA-Linkers und dessen dynamisch-mechanische Charakterisierung

10

Der in Beispiel 2 hergestellte DiHDA-Linker (20 mol-%) wurde mit iso-Propylmethacrylat (iPMA) gemischt. Nach Zugabe von 0,2 Gew.-% Ivocerin als Photoinitiator wurden Prüfkörper mit den Abmessungen L: 25 mm, B: 5 mm, D: 1 mm durch Bestrahlen (30 min) mit 3 Osram Dulux Blue Lampen (3x 18 W, > 200 mW/cm²) hergestellt. Als Referenzprobe wurden analoge Prüfkörper aus einer Mischung des kommerziellen Vernetzers Decandioldimethacrylat (D₃MA) und iPMA (80 mol-%) unter Zugabe von 0,2 Gew.-% Ivocerin als Photoinitiator und nachfolgender Bestrahlung hergestellt. Die Messung des Speichermoduls G' erfolgte wie in Beispiel 4. Fig. 3 zeigt Vergleich des Speichermoduls G' eines Netzwerkes aus iPMA und dem Dimethacrylat D₃MA mit einem Netzwerk aus iPMA und dem DiHDA-Linker. Der Speichermodul G' des D₃MA-iPMA-Netzwerkes zeigt im Bereich von 25 bis 130 °C einen deutlich Abfall aufgrund des hohen Anteils des flexiblen Monomethacrylates iPMA. Dennoch nimmt G' für das DiHDA-Linker-iPMA-Netzwerk, das nur 20 mol-% an thermisch reversibel abbaubarem DiHDA-Linker enthält, im gleichen Temperaturbereich signifikant deutlicher ab.

30 Beispiel 6

Zementieren von Zahnkronen mit einem Peroxid-Amin-initiierten 2-Komponentenzement auf Basis des DiHDA-Linkers aus Beispiel 2

Aus Zirkoniumdioxid wurden Testabutments (Geometrie eines Kegelstumpfes, Durchmesser der Deckfläche: 4 mm, Durchmesser Grundfläche: 6 mm, Höhe: 3 mm) gefräst. Passend hierzu wurden Kronen derart aus Zirkoniumdioxid gefräst, dass durch das Aufliegen
5 der Krone auf der Schulter des Testabutments ein Zementspalt von 0,2 mm resultiert. Kronen und Abutments wurden jeweils sandgestrahlt ($110\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, 1 bar), in entionisiertem Wasser per Ultraschall für ca. 2 min gereinigt, getrocknet und anschliessend mit Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, Verarbeitung gemäss
10 Gebrauchsinformation: auftragen, für 60 s einwirken lassen, mit ölfreier Luft trockenblasen) für die Zementierung vorbereitet.

Für die Zementierung wurde ein selbsthärtendes Zweikomponentenzement (Mischungsverhältnis 1:1 w/w) enthaltend 20 mol% (bezogen
15 auf die Monomermischung) des thermisch spaltbaren difunktionellen Vernetzers DiHDA aus Beispiel 2 (Zement A) angerührt. Dabei enthielt die erste Komponente 25,06 Gew.-% n-Butylmethacrylat (BuMA), 0,01 Gew.-% 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT), 60,35 Gew.-% DiHDA-Linker und 14,58 Gew.-% BP-50-FT (50%-iges Dibenzoylperoxid, United
20 Initiators) als Peroxid. Die zweite Komponente enthielt 33,33 Gew.-% BuMA, 63,67 Gew.-% DiHDA-Linker und 3 Gew.-% 3,5-Di-tert-butyl-N,N-diethylanilin (DABA). Die Mengen an BP-50-FT und DABA wurden dabei so gewählt, dass eine Verarbeitungszeit von ca. 1 bis 5 min resultierte.

25 Als Vergleich wurde in analoger Weise ein selbsthärtendes Zweikomponentenzement (Mischungsverhältnis 1:1 w/w) enthaltend 20 mol% (bezogen auf die Monomermischung) des nicht thermisch spaltbaren difunktionellen Vernetzers Bisphenol-A-glycidylmethacrylat (BisGMA)
30 (Zement B) angerührt. Dabei enthielt die erste Komponente 47,90 Gew.-% BuMA, 47,10 Gew.-% BisGMA und 5 Gew.-% BP-50-FT. Die zweite Komponente enthielt 54,30 Gew.-% BuMA, 42,70 Gew.-% BisGMA und 3 Gew.-% DABA.

- 37 -

Jeweils zwei Tropfen des angemischten Zements wurden in eine vorbereitete Testkrone gegeben und das ebenfalls vorbereitete Testabutment aufgesetzt. Nach Belastung mit einem Gewicht von ca. 2 kg wurde der Zementüberschuss mit einem Wattepellet entfernt. Nach 10 min wurden Testkrone und Testabutment ausgespannt und für 3 Tage bei 23 ± 2 °C gelagert. Insgesamt wurden so 10 Kronen mit Zement A und 10 Kronen mit Zement B zementiert.

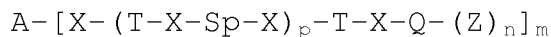
Zur Untersuchung der Ablösbarkeit wurden die jeweils 10 mit Zement A bzw. Zement B zementierten Prüfkörper zufällig in zwei gleichgrosse Gruppen à 5 Prüfkörper aufgeteilt und für 1 min in auf 23 °C (erste Gruppe) bzw. 80 °C (zweite Gruppe) temperiertes Wasser getaucht. Anschliessend wurden die Prüfkörper jeweils in einer Universalzugprüfmaschine (Zwick-Roell Z010) eingespannt, die Kronen mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit von 1,0 mm/min vom Abutment abgezogen und die jeweils auftretende Maximalkraft als Abzugskraft registriert. Der Mittelwert der so ermittelten Abzugskraft ist jeweils in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Zement	Zement A (20 mol% DiHDA aus Beispiel 2; erfindungsgemäss)	Zement B (20 mol% Bis-GMA; Vergleich)
Abzugskraft [N] nach 1 min bei 23 °C	663 ± 184	962 ± 229
Abzugskraft [N] nach 1 min bei 80 °C	42 ± 15	553 ± 171
Prozentuale Verringerung der Abzugskraft durch Temperaturerhöhung von 23 °C auf 80 °C	94 %	42 %

Diese Ergebnisse zeigen, dass nur mit dem erfindungsgemässen Zement A auf Basis des thermolabilen DiHDA-Linkers aus Beispiel 2 bereits nach einer Minute bei 80 °C ein praktisch vollständiges Debonding der zementierten Kronen erreicht wird.

Patentansprüche

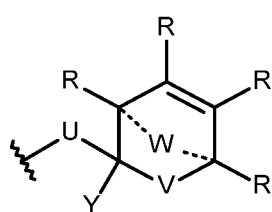
1. Polymerisierbare Zusammensetzung, die eine thermolabile polymerisierbare Verbindung der Formel I enthält:



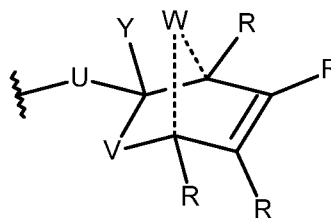
Formel I,

in der

- A für einen m-wertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C_1-C_{30} -Rest, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³- unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 200 bis 2000 g/mol steht,
- Q jeweils unabhängig entfällt oder für einen (n+1)-wertigen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C_1-C_{20} -Rest steht, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³- unterbrochen sein kann,
- Sp jeweils unabhängig für einen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C_1-C_{30} -Rest, der durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³ unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 200 bis 2000 g/mol steht,
- T jeweils unabhängig ausgewählt ist aus



und



- U jeweils unabhängig für CH₂, S, NH oder O steht,
- V jeweils unabhängig für CH₂, S, NH oder O steht,

- 39 -

- W jeweils unabhängig entfällt oder für CH_2 , O, S oder NH steht,
- X jeweils unabhängig entfällt oder für -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- oder -NR³-CO-NR³- steht,
- Y jeweils unabhängig für H, R⁴, Aryl, Heteroaryl, -CN, -OR⁴, -N(R⁴)₂ oder -P(O)(OR⁴)₂ steht,
- Z jeweils unabhängig für eine polymerisierbare Gruppe ausgewählt aus Vinylgruppen, $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-CO-O-}$ und $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-CO-NR}^2\text{-}$ steht,
- eine der Gruppen R für eine Bindung steht und die übrigen Gruppen R unabhängig für H oder einen linearen oder verzweigten C₁-C₉-Alkyl-Rest stehen,
- R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für H oder einen linearen oder verzweigten C₁-C₉-Alkyl-Rest stehen,
- R⁴ jeweils unabhängig für einen linearen oder verzweigten C₁-C₉-Alkyl-Rest steht,
- m die Werte 2 bis 6 annehmen kann,
- n jeweils unabhängig die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann und
- p die Werte 0 bis 10 annehmen kann.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der

- U jeweils unabhängig für S, NH oder O steht und
- V jeweils unabhängig für S, NH oder O steht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der

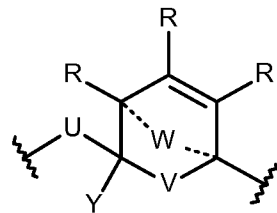
- A für einen m-wertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₂₀-Rest, insbesondere C₄-C₁₈-Rest, bevorzugt C₈-C₁₆-Rest und besonders bevorzugt C₁₀-C₁₄-Rest, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, oder

- 40 -

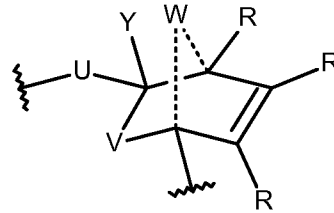
- eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 400 bis 1000 g/mol steht,
- Q jeweils unabhängig entfällt oder für einen (n+1)-wertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₁₅-Rest, insbesondere C₃-C₁₂-Rest und bevorzugt C₅-C₁₀-Rest steht, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, und besonders bevorzugt für -CH₂-Phenylen-CO-O-CH₂-CH₂- steht,
- Sp jeweils unabhängig für einen linearen oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen C₂-C₂₀-Rest, insbesondere C₄-C₁₈-Rest, bevorzugt C₈-C₁₆-Rest und besonders bevorzugt C₁₀-C₁₄-Rest, der durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- unterbrochen sein kann, oder eine oligomere Gruppe mit einer Molmasse von 400 bis 1000 g/mol steht,
- X jeweils unabhängig entfällt oder für -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- oder -NR³-CO-O- steht,
- Z jeweils unabhängig für eine polymerisierbare Gruppe ausgewählt aus CH₂=CR¹-CO-O- und CH₂=CR¹-CO-NR²- steht,
- R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für H oder einen C₁-C₇-Alkyl-Rest, insbesondere H oder einen C₁-C₅-Alkyl-Rest und bevorzugt H oder einen C₁-C₃-Alkyl-Rest stehen,
- R⁴ jeweils unabhängig für einen C₁-C₇-Alkyl-Rest, insbesondere einen C₁-C₅-Alkyl-Rest, bevorzugt einen C₁-C₃-Alkyl-Rest und besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder Isopropyl steht,
- m die Werte 2, 3 oder 4 annehmen kann und bevorzugt 2 ist,
- n jeweils unabhängig die Werte 1 oder 2 annehmen kann und bevorzugt 1 ist und
- p die Werte 0, 1, 2 oder 3 annehmen kann, insbesondere 0 oder 1 ist und bevorzugt 0 ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der

T jeweils unabhängig ausgewählt ist aus



und



und

R jeweils unabhängig für H oder einen C₁-C₇-Alkyl-Rest, insbesondere H oder einen C₁-C₅-Alkyl-Rest, bevorzugt H oder einen C₁-C₃-Alkyl-Rest und besonders bevorzugt für H steht.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der

U für S steht,

V für S steht,

W entfällt oder für CH₂ steht und

Y jeweils unabhängig für Heteroaryl oder -P(O)(OR⁴)₂ steht und insbesondere für Pyridyl oder -P(O)(OEt)₂ steht.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ein oder mehrere zusätzliche radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, vorzugsweise

Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornyl(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA, UDMA, Di-, Tri- oder Tetraethylenglycol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,10-Decandiol-di(meth)acrylat, 1,12-Dodecandiol-di(meth)acrylat,

und/oder

ein oder mehrere N-mono- oder -disubstituierte Acrylamide, N-Ethylacrylamid, N,N-Dimethacrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)acrylamid, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid, ein oder mehrere N-monosubstituierte Methacrylamide, N-Ethylmethacryl-

amid, N-(2-Hydroxyethyl)methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, ein oder mehrere vernetzende Allylether, und/oder ein oder mehrere vernetzende Pyrrolidone, 1,6-Bis(3-vinyl-2-pyrrolidonyl)-hexan, ein oder mehrere vernetzende Bisacrylamide, Methylen- oder Ethylenbisacrylamid, ein oder mehrere vernetzende Bis(meth)acrylamide, N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan, 1,3-Bis-(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis-(acrylamido)-butan, 1,4-Bis(acryloyl)-piperazin, oder eine Mischung davon.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare, säuregruppenhaltige Monomere enthält, vorzugsweise

Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-(Hydroxymethyl)-acrylsäure, 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäureanhydrid, 10-Methacryloyloxydecylmalonsäure, N-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)-N-phenylglycin, 4-Vinylbenzoesäure, und/oder

Vinylphosphonsäure, 4-Vinylphenylphosphonsäure, 4-Vinylbenzylphosphonsäure, 2-Methacryloyloxyethylphosphonsäure, 2-Methacrylamidoethylphosphonsäure, 4-Methacrylamido-4-methyl-pentylphosphonsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäureethyl- oder -2,4,6-trimethylphenylester, und/oder

2-Methacryloyloxypropylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphenyl-hydrogenphosphat, Dipentaerythritolpentamethacryloyloxyphosphat, 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, Phosphorsäuremono-(1-acryloyl-piperidin-4-yl)-ester, 6-(Methacrylamido)hexyldihydrogenphosphat, 1,3-Bis-(N-acryloyl-N-propyl-amino)-propan-2-yldihydrogenphosphat, und/oder

Vinylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure, 3-(Methacrylamido)-propylsulfonsäure,
oder eine Mischung.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die einen Initiator für die radikalische Polymerisation enthält.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ein thermisch gasfreisetzendes Additiv enthält.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die ein Additiv enthält, das eingestrahlte elektromagnetische Strahlung in Wärme umwandeln kann.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die organischen und/oder anorganischen Füllstoff enthält.
12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die
 - a) 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Verbindung der Formel I,
 - b) 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3,0 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Initiator,
 - c) 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% Co-Monomer,
 - d) 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff,
 - e) 0 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel und
 - f) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% Additiv enthält.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, die 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff enthält.

- 44 -

14. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, die 20 bis 80 Gew.-% Füllstoff enthält.
15. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Dentalwerkstoff und insbesondere als Adhäsiv, Zement oder Füllungskomposit.
16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Polymerisationsharz, insbesondere als Adhäsiv, Komposit oder Stereolithographiewerkstoff, oder zur Herstellung eines Polymerisats, insbesondere eines Formteils, Duromers, Montage- oder Befestigungselements.
17. Verwendung einer Verbindung der Formel I wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs, insbesondere zur Herstellung eines Adhäsivs, Zements oder Füllungskomposits und vorzugsweise zur Herstellung eines selbststützenden Adhäsivs, Zements oder Füllungskomposits.
18. Verwendung einer Verbindung der Formel I wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert zur Herstellung eines Polymerisationsharzes oder Polymerisats und insbesondere zur Herstellung eines Adhäsivs, Komposits, Stereolithographiewerkstoffs, Formteils, Duromers oder Montage- oder Befestigungselements.

Fig. 1

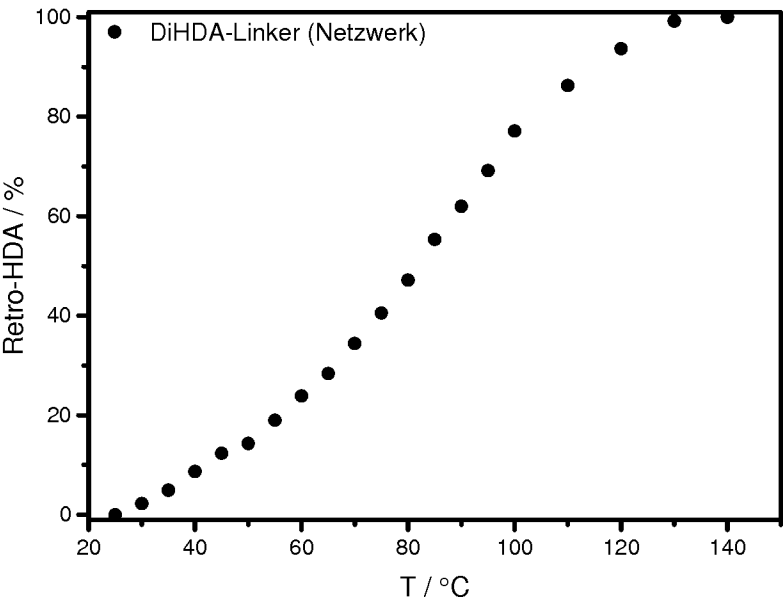
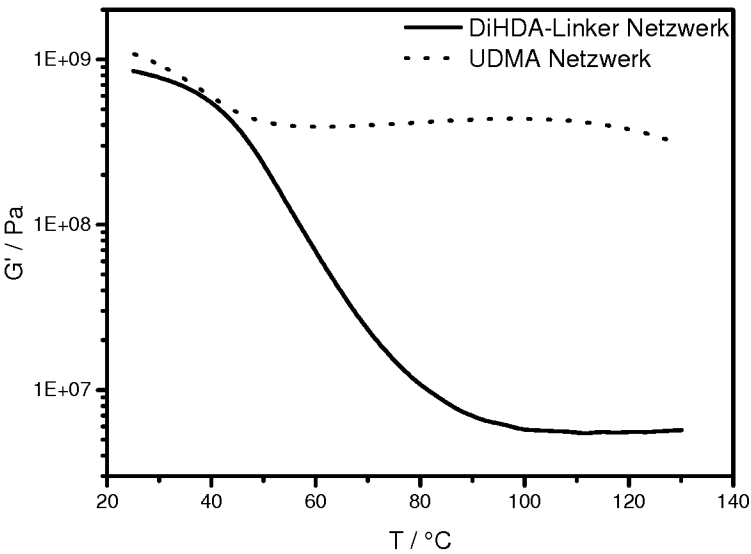
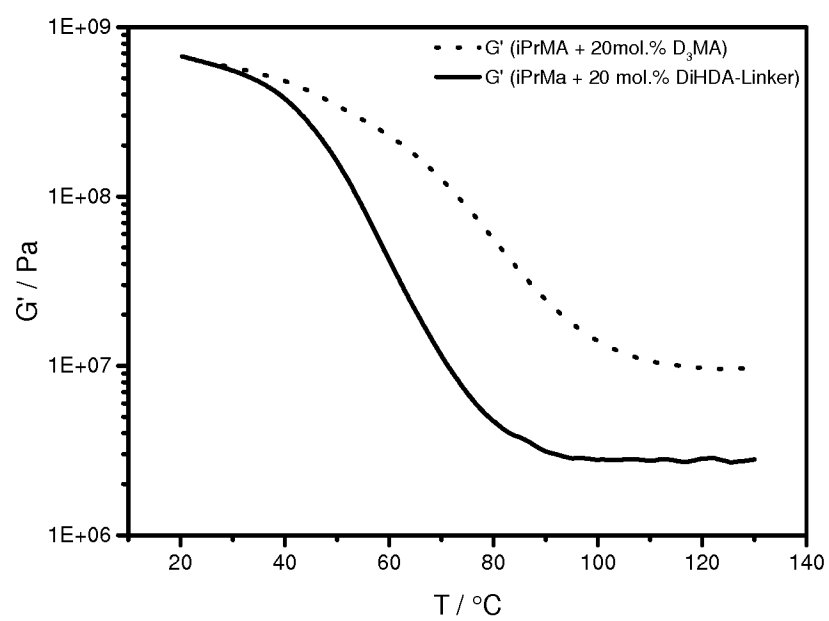


Fig. 2



2/2

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/074305

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.
Y	US 2014/329929 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 6 November 2014 (2014-11-06) claims 1-2, 4, 26 & WO 2013/034777 A2 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]; MOSZNER NORBERT [LI]; LAMPARTH IRIS [CH]; BO) 14 March 2013 (2013-03-14) cited in the application -----	1-8, 11-18
Y	US 2007/142494 A1 (KALGUTKAR RAJDEEP S [US] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) paragraphs [0204] - [0205]; claims 1-2, 7-12 -----	1-8, 11-18
A	US 2014/371341 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 18 December 2014 (2014-12-18) claims 1, 3, 21 -----	1,6-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2016

Date of mailing of the international search report

11/01/2017

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/EP2016/074305

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-4(in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see ADDITIONAL SHEET PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 1-4 (in part)

As a result of the large number of variables, open definitions (e.g. an m-valent or (n+1)-valent “linear, branched or cyclic aliphatic or aromatic C1-C30 group that can be interrupted by [...]”) and permutations (see, for example, the definitions of U, V, W, X, Y, each of which can independently have at least four different meanings), claims 1-18 relate to an extremely large number of possible compounds (as well as to the use thereof).

1. However, only a very small number of the claimed compounds would actually be supported and disclosed as stipulated in PCT Article 5; see examples 1-2 and the structures on pages 12 to 15. However, it is questionable whether the compounds of examples 1-2 and most of the compounds on pages 12-15 fall within the definition of claim 1: in the compounds of examples 1 and 2, Q consists of an aliphatic moiety (ethylene) and an aromatic moiety (benzylene/arylene) that are linked by a -CO-O- group (see pages 29 and 32), so this is not one (1!) group that would be “interrupted” by a CO-O- group.

The two examples therefore do not fall within the definition of claim 1, where Q is supposed to be either aliphatic or aromatic.

This also applies to all of the compounds on pages 12, 14-15 as well as to the second and fourth compounds on page 13.

This means that the broad scope of claim 1 is supposed to be supported merely by two compounds (the first and third compounds on page 13).

2. Furthermore, in all of the compounds listed in the application, U=V=S; for compounds of this type, the associated synthesis process is shown on pages 8-11 and in examples 1-2; for all other possibilities, there is merely a schematic representation (page 8, first paragraph) of how a general structure of this type is to be obtained, without indicating the conditions required to do so.

3.

The failure to meet the relevant requirements is so serious that no meaningful search can be carried out across the full scope of the subject matter claimed.

The scope of the search is restricted as follows:

The search in respect of claims 1-5 is restricted to the compounds of formula (I) with T according to claim 4, because all of the mentioned compounds have the second link in the position shown in claim 4, and with U, V according to claim 5, because of the arguments presented in point 2 above.

The scope of this search is still broader than what is supported by the description.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority, the EPO therefore generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-IV, 7.2) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/074305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014329929	A1	06-11-2014	CA 2845885 A1 14-03-2013
			CA 2845887 A1 14-03-2013
			CN 103781456 A 07-05-2014
			CN 103930085 A 16-07-2014
			EP 2753290 A2 16-07-2014
			EP 2753291 A2 16-07-2014
			JP 2014526454 A 06-10-2014
			JP 2014530174 A 17-11-2014
			KR 20140067015 A 03-06-2014
			KR 20140067016 A 03-06-2014
			RU 2014113541 A 20-10-2015
			RU 2014113543 A 20-10-2015
			US 2014329929 A1 06-11-2014
			US 2014371341 A1 18-12-2014
			WO 2013034777 A2 14-03-2013
			WO 2013034778 A2 14-03-2013
US 2007142494	A1	21-06-2007	EP 1962769 A1 03-09-2008
			JP 5363115 B2 11-12-2013
			JP 2009520025 A 21-05-2009
			US 2007142494 A1 21-06-2007
			WO 2007075257 A1 05-07-2007
US 2014371341	A1	18-12-2014	CA 2845885 A1 14-03-2013
			CA 2845887 A1 14-03-2013
			CN 103781456 A 07-05-2014
			CN 103930085 A 16-07-2014
			EP 2753290 A2 16-07-2014
			EP 2753291 A2 16-07-2014
			JP 2014526454 A 06-10-2014
			JP 2014530174 A 17-11-2014
			KR 20140067015 A 03-06-2014
			KR 20140067016 A 03-06-2014
			RU 2014113541 A 20-10-2015
			RU 2014113543 A 20-10-2015
			US 2014329929 A1 06-11-2014
			US 2014371341 A1 18-12-2014
			WO 2013034777 A2 14-03-2013
			WO 2013034778 A2 14-03-2013

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.
Y	US 2014/329929 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 6. November 2014 (2014-11-06) Ansprüche 1-2, 4, 26 & WO 2013/034777 A2 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]; MOSZNER NORBERT [LI]; LAMPARTH IRIS [CH]; BO) 14. März 2013 (2013-03-14) in der Anmeldung erwähnt -----	1-8, 11-18
Y	US 2007/142494 A1 (KALGUTKAR RAJDEEP S [US] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21) Absätze [0204] - [0205]; Ansprüche 1-2, 7-12 -----	1-8, 11-18
A	US 2014/371341 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 18. Dezember 2014 (2014-12-18) Ansprüche 1, 3, 21 -----	1,6-18



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

19. Dezember 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/01/2017

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

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-4 (teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-4(teilweise)

Durch die große Anzahl von Variablen, offenen Definitionen (wie z.B. einen m- bzw. (n+1)-wertigen "linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen oder aromatischen C1-C30-Rest, der durch [...] unterbrochen sein kann") und Permutationen (s. z.B. die Definitionen von U, V, W, X, Y, die unabhängig voneinander jeweils mindestens vier unterschiedliche Bedeutungen haben können) beziehen sich die Ansprüche 1-18 auf eine extrem große Anzahl von möglichen Verbindungen (und deren Verwendung).
1. Gestützt und offenbart im Sinne von Artikel 5 PCT wäre jedoch nur ein sehr kleiner Teil der beanspruchten Verbindungen, siehe Beispiele 1-2 und die Strukturen auf den S. 12 bis 15.

Allerdings ist es fraglich, ob die Verbindungen der Beispiele 1-2 und die meisten Verbindungen auf S. 12-15 unter die Definition von Anspruch 1 fallen: bei den Verbindungen der Beispiele 1 und 2 besteht Q aus einem aliphatischen Teil (Ethylen) und einem aromatischen Teil (Benzylen/Arylen), die durch eine -CO-O- Gruppe verbunden sind (s. S. 29 bzw. 32), es handelt also sich nicht um einen (!) Rest, der durch eine -CO-O- Gruppe "unterbrochen" wäre.

Daher

fallen beide Beispiele nicht unter die Definition von Anspruch 1, in der Q entweder aliphatisch oder aromatisch sein soll.

Das gilt auch für

alle Verbindungen auf S. 12, 14-15, und für die zweite und vierte Verbindung auf S. 13.

Das bedeutet, dass der breite Schutzzumfang von Anspruch 1 lediglich durch zwei Verbindungen (die erste und die dritte auf S. 13) gestützt sein sollte.

2. Darüber hinaus ist bei allen in der Anmeldung aufgelisteten Verbindungen $U=V=S$; für solche Verbindungen wird auf S. 8-11 und in den Beispielen 1-2 das entsprechende Syntheseverfahren gezeigt; für alle andere Möglichkeiten wird lediglich schematisch dargestellt (S. 8, 1. Absatz), wie eine solch allgemeine Struktur entstehen soll, ohne die dafür erforderlichen Bedingungen anzugeben.

3.

Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass eine sinnvolle Recherche des ganzen beanspruchten Gegenstandes nicht durchgeführt werden kann.

Der Umfang der Recherche wird wie folgt eingeschränkt:

Die Recherche der Ansprüche 1-5 beschränkt sich auf die Verbindungen der Formel (I) mit T gemäß Anspruch 4, weil alle aufgeführten Verbindungen die zweite Verknüpfung an der in Anspruch 4 gezeigten Stelle aufweisen, und mit U, V gemäß Anspruch 5 wegen der Argumente unter Punkt 2.

Der Umfang einer solchen Recherche ist immer noch breiter als durch die Beschreibung gestützt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/074305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 2014329929	A1	06-11-2014	CA	2845885	A1	14-03-2013
			CA	2845887	A1	14-03-2013
			CN	103781456	A	07-05-2014
			CN	103930085	A	16-07-2014
			EP	2753290	A2	16-07-2014
			EP	2753291	A2	16-07-2014
			JP	2014526454	A	06-10-2014
			JP	2014530174	A	17-11-2014
			KR	20140067015	A	03-06-2014
			KR	20140067016	A	03-06-2014
			RU	2014113541	A	20-10-2015
			RU	2014113543	A	20-10-2015
			US	2014329929	A1	06-11-2014
			US	2014371341	A1	18-12-2014
			WO	2013034777	A2	14-03-2013
			WO	2013034778	A2	14-03-2013

US 2007142494	A1	21-06-2007	EP	1962769	A1	03-09-2008
			JP	5363115	B2	11-12-2013
			JP	2009520025	A	21-05-2009
			US	2007142494	A1	21-06-2007
			WO	2007075257	A1	05-07-2007

US 2014371341	A1	18-12-2014	CA	2845885	A1	14-03-2013
			CA	2845887	A1	14-03-2013
			CN	103781456	A	07-05-2014
			CN	103930085	A	16-07-2014
			EP	2753290	A2	16-07-2014
			EP	2753291	A2	16-07-2014
			JP	2014526454	A	06-10-2014
			JP	2014530174	A	17-11-2014
			KR	20140067015	A	03-06-2014
			KR	20140067016	A	03-06-2014
			RU	2014113541	A	20-10-2015
			RU	2014113543	A	20-10-2015
			US	2014329929	A1	06-11-2014
			US	2014371341	A1	18-12-2014
			WO	2013034777	A2	14-03-2013
			WO	2013034778	A2	14-03-2013
