



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 16 951 T2** 2007.06.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 437 999 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 16 951.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/11940**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 781 286.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/035013**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.07.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 6/00** (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
345994 P 26.10.2001 US

(73) Patentinhaber:
Dentsply DeTrey GmbH, 78467 Konstanz, DE

(74) Vertreter:
**Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 80333 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(72) Erfinder:
**KLEE, Joachim, 78315 Radolfzell, DE; WALZ, Uwe,
78465 Konstanz, DE; LEHMANN, Uwe, 78467
Konstanz, DE**

(54) Bezeichnung: **HYDROLYSESTABILE SELBSTÄTZENDE UND SELBSTGRUNDIERENDE DENTAL-EINKOMPO-
NENTEN-KLEBERZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Dentalkleberzusammensetzungen zum Binden von Dental-Restaurierungsmitteln an Dentin und/oder Zahnschmelz. Insbesondere stellt die Erfindung eine selbstätzende und selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung bereit, die hydrolysestabile polymerisierbare saure Klebermonomere umfasst.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Omura et al. beschreiben in US 4 539 382 Zweikomponenten-Kleber. Moszner et al. beschreiben in CA 2250333 (DE 197 46 708 und EP 0 909 761) hydrolysestabile Monomer. Loehden et al. Beschreibe in in DE 199 18 974 polymerisierbare Phosphonsäureester. Haberland beschreibt in DD 273 846 polymerisierbare Phosphonsäureamide. Selbstätzende selbstgrundierende Dental-Zweikomponenten-Kleber systeme werden entweder hinter einander oder in einer Stufe nach Mischen der zwei Komponenten angewendet. Beide Verfahren haben aufgrund der klinischen Komplikationen, die zwischen den auf einander folgenden Stufen (Speichel- oder Blutkontamination) auftreten können, oder aufgrund von Dosierproblemen, wenn vor der Anwendung des selbstätzenden Klebers ein Mischen erforderlich ist, inhärente Nachteile. Um diese klinischen Probleme zu überwinden, wäre es von Vorteil, selbstätzende Kleber als Einkomponenten-System bereitzustellen, um dadurch die Notwendigkeit einer hinter einander erfolgenden Anwendung oder eines Vormischens zu eliminieren.

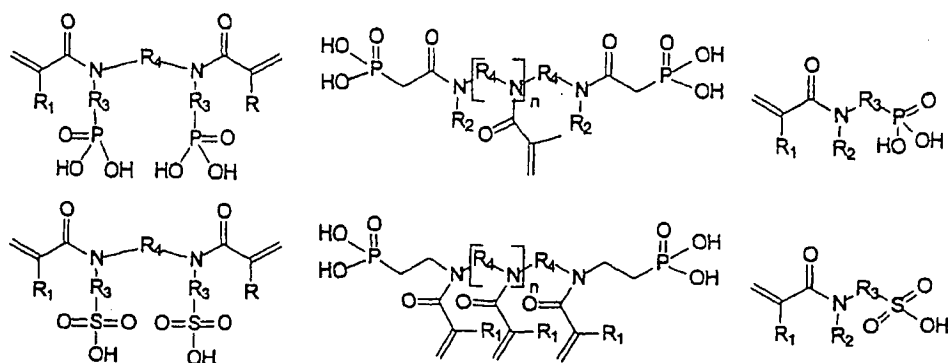
[0003] US 6 174 935 beschreibt einen Dentalkleber-Kit, der ein polymerisierbares N-substituiertes Acrylsäureamidmonomer mit einer Sulfonsäure-Komponente enthält. EP 1 057 468 A1 beschreibt eine Kleberzusammensetzung, die ein eine Säuregruppe enthaltendes polymerisierbares Monomer enthält. WO 02/02057 beschreibt ein Dentalmaterial, das Phosphonsäuren enthält.

Beschreibung der Erfindung

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft einen hydrolysestabilen selbstätzenden und selbstgrundierenden Einkomponenten-Dentalkleber, wie er in Anspruch 1 definiert ist.

[0005] Um den Effekt und die Adhäsion zu erhöhen, kann im hydrolysestabilen selbstätzenden und selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleber eine organische und/oder anorganische Säure zugegeben werden, wie z.B. Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citronensäure und Itaconsäure. Bevorzugte organische wasserlösliche Lösungsmittel können ausgewählt werden aus der Gruppe von Alkoholen und Ketonen, wie z.B. Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton und Methyläthylketon.

[0006] Bevorzugte polymerisierbare (Meth)acrylamide, die mindestens eine Phosphon- oder Sulfonsäure-Komponente aufweisen, zur Verwendung in der hydrolysestabilen selbstätzenden selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung liegen innerhalb des Rahmens der folgenden Formeln.

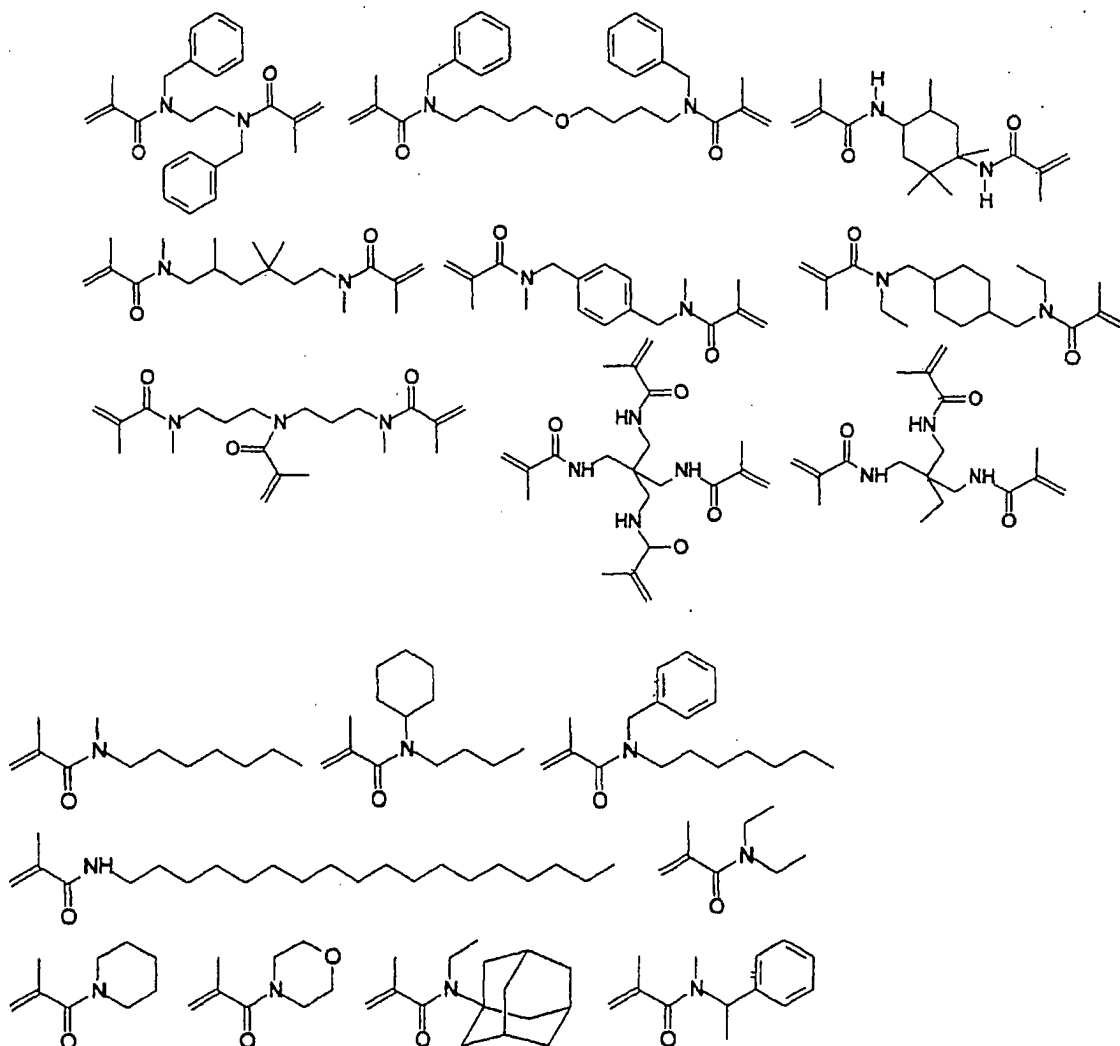


worin bedeuten:

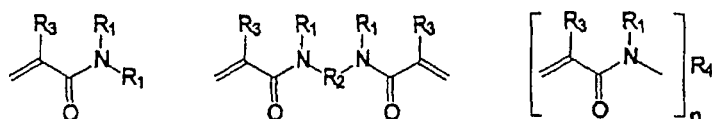
R₁ und R₂ unabhängig von einander Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylen, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Arylen oder -Heteroarylen, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Alkylarylen oder -Alkylheteroarylen, substituiertes oder unsubstituiertes C₇-C₃₀-Alkylenarylen,
 R₃ und R₄ unabhängig von einander difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylen, difunk-

tionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Arylen oder -Heteroarylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Alkylarylen oder -Alkylheteroarylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₇-C₃₀-Alkylenarylen;
n eine ganze Zahl.

[0007] Bevorzugte (Meth)acrylamide zur Verwendung in der hydrolysestabilen selbstätzenden selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung der Erfindung umfassen Bis- und Mono(meth)acrylamide innerhalb des Rahmens der folgenden Formeln:



[0008] Die erfindungsgemäße hydrolysestabile selbstätzende selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung umfasst vorzugsweise polymerisierbare hydrolysestabile Monomere innerhalb des Rahmens der folgenden Formeln:



worin bedeuten:

R₁ und R₃ unabhängig von einander H oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Aryl oder -Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Alkylaryl oder -Alkylheteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes C₇-C₃₀-Alkylenaryl,

R₂ ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Arylen oder -Heteroarylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Alkylarylen oder -Alkylheteroarylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₇-C₃₀-Alkylenarylen;

R₄ ein mono- oder polyfunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylen, mono- oder polyfunk-

tionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, mono- oder polyfunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Arylen oder -Heteroarylen, mono- oder polyfunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₁₈-Alkylarylen oder -Alkylheteroarylen, mono- oder polyfunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C₇-C₃₀-Alkylenarylen;
n eine ganze Zahl.

[0009] Die Zusammensetzungen der Erfindung umfassen vorzugsweise mindestens ein Bis- oder Poly(meth)acrylamid, ein polymerisierbares Monoacrylamid, einen Initiator, einen Stabilisator, Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel. Der Polymerisationsinitiator ist vorzugsweise ein thermischer Initiator, ein Redox-Initiator oder ein Photoinitiator, und vorzugsweise wird Campherchinon verwendet. Zur Stabilisierung der Dentalzusammensetzung kann ein Stabilisator enthalten sein, der Radikale absorbiert, wie z.B. Hydrochinonmonomethylether, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, Tetramethylpiperidin-N-oxyl-Radikal, Galvanoxyl-Radikal.

[0010] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße hydrolysestabile selbstätzende selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleber 5 bis 95 Gew.-% eines hydrolysestabilen polymerisierbaren Monomers und 0,01 bis 30 Gew.-% einer organischen und/oder anorganischen Säure.

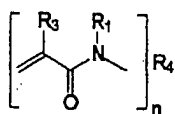
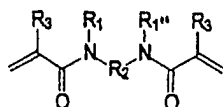
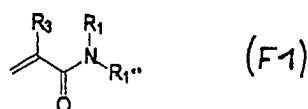
Beste erfindungsgemäße Ausführungsart

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine wässrige selbstätzende und selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung bereit, die einen pH von höchstens 2 aufweist, und wie in Anspruch 1 definiert.

[0012] Eine Einkomponenten-Zusammensetzung bedeutet, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung nur in einem Behälter enthalten ist, der gelagert werden kann, und ermöglicht die Anwendung der Zusammensetzung ohne Mischen und ohne spezielle Vorrichtung vor der Anwendung.

[0013] Selbstätzend bedeutet, dass die erfindungsgemäße Dentalkleberzusammensetzung ohne vorhergehendes Ätzen von Zahnschmelz in einer getrennten Verfahrensstufe auf einem Zahn appliziert werden kann. Um ein solches selbstätzendes Merkmal zu umfassen, ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung wässrig und weist einen pH-Wert von höchstens 2 auf. Vorzugsweise ist der pH-Wert unter 2, insbesondere ist der pH-Wert unter 1,5, und in erster Linie ist der pH-Wert ca. 1. Das Ätzen von Zahnschmelz wird somit auf vorteilhafte Weise mit der erfindungsgemäßen Einkomponenten-Zusammensetzung erreicht. Es ermöglicht eine Adhäsion eines aus der Dentalzusammensetzung hergestellten Klebers auf Zahnschmelz und/oder Dentin mit einer Bindungsfestigkeit von mindestens 8 MPa, vorzugsweise mindestens 10 MPa. Selbstgrundierend bedeutet, dass die erfindungsgemäße Dentalkleberzusammensetzung ohne vorhergehende Anwendung eines Primers an einem Zahn appliziert werden kann.

[0014] Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, weist vorzugsweise eine der folgenden Strukturen auf:



worin bedeuten:

R₁, R_{1''} und R₃ unabhängig von einander Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte C₁-C₁₈-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C₅-C₁₈-Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C₅-C₁₈-Alkylaryl- oder -Alkylhete-

roarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe, mit der Maßgabe, dass, wenn einer der Reste R_1 und $R_{1'}$ in Formel (F1) Wasserstoff ist, der andere nicht Wasserstoff ist;

R_2 ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe,

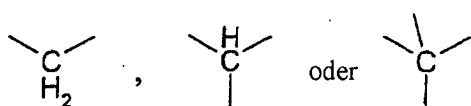
R_4 eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe, und

n eine ganze Zahl, vorzugsweise von 1 bis 10, insbesondere 3 bis 4.

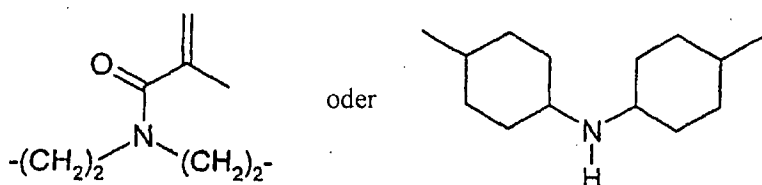
[0015] Die optionalen Substituenten an den durch R_1 , $R_{1'}$, R_2 , R_3 und R_4 repräsentierten Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus C_1 - C_{18} -Alkylgruppen. Besonders bevorzugt sind C_1 - C_6 -Alkylgruppen, und Methylgruppen sind besonders bevorzugt.

[0016] Bevorzugt ist es, dass R_2 und R_4 unabhängig von einander eine di- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe oder eine di- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe ist, die mindestens eine Ether-, Thioether-, Ester-, Thiocarbonyl-, Amid-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Urethan-Bindung oder substituierte oder unsubstituierte Amin-Bindungen aufweist.

[0017] Eine C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe bedeutet, dass ein verzweigter oder geradkettiger Kohlenwasserstoff mindestens zwei Bindungen oder Valenzen aufweist und 1 bis 18 Kohlenstoffatome. Im Falle von nur einem Kohlenstoffatom kann die C_1 -Kohlenstoffkettengruppe 2 bis 4 Bindungen oder Valenzen aufweisen und 2 bis 0 Wasserstoff-Substituenten, d.h., die C_1 -Kohlenstoffkettengruppe kann eine der folgenden Strukturen aufweisen:

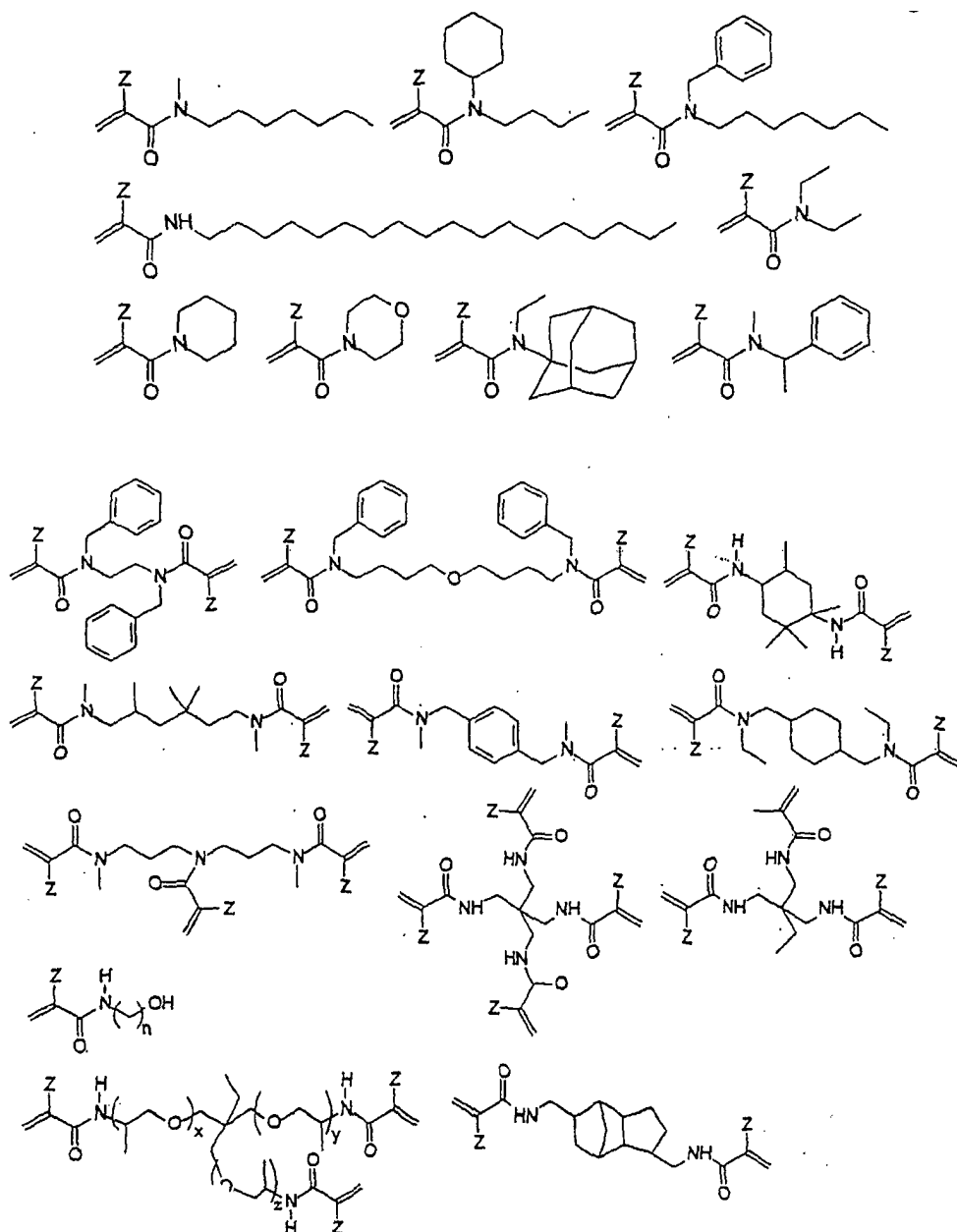


[0018] Besonders bevorzugt ist es, dass R_2 oder R_4 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,



und n 2 ist.

[0019] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säure-Komponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin bedeuten:

n eine ganze Zahl von 2 bis 6:

x, y und z unabhängig von einander eine ganze Zahl von 1 bis 10; und

Z H oder eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe. Die x, y, z aufweisende Formel ist eine Mischung aus Verbindungen.

[0020] Besonders bevorzugt ist eine Mischung, worin $x+y+z$ 5,3 ist.

[0021] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säure-Komponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, ausgewählt aus (Meth)acrylamidmonomeren, vorzugsweise vom Typ sekundärer Amine, da diese besonders hydrolysestabil sind.

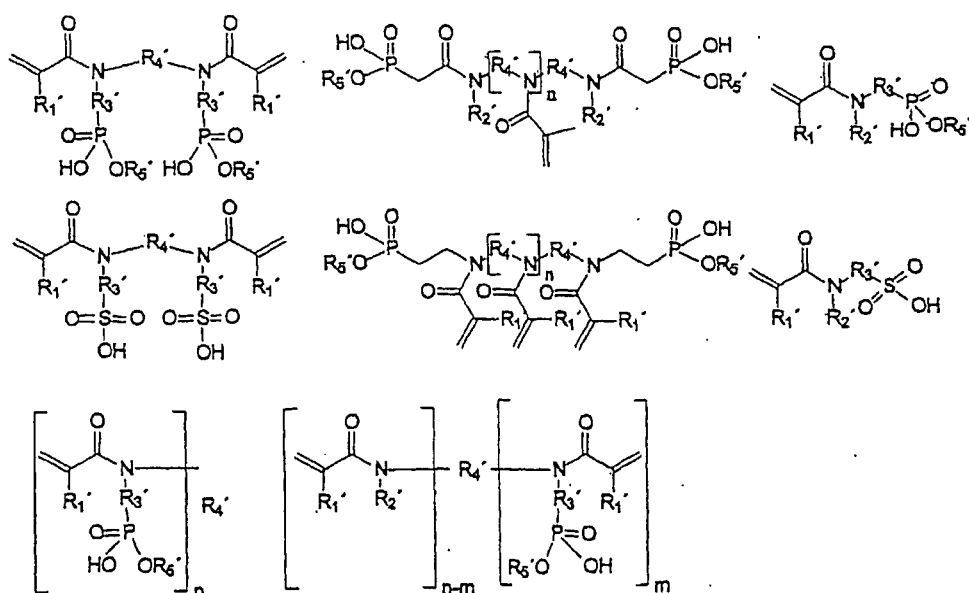
[0022] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säure-Komponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, mindestens eine solche anorganische Säure-Komponente, vorzugsweise eine Phosphonsäure-Komponente oder eine Sulfonsäure-Komponente. Die durch R₁, R_{1'}, R₂, R₃ und R₄ verstanden beschriebenen Gruppen sind vorzugsweise durch eine Gruppe substituiert, die mindestens eine anorganische Säure-Komponente, vorzugsweise eine Phosphonsäure-Komponente oder eine Sulfonsäure-Komponente, enthält. Besonders bevorzugt ist es,

dass R_2 und R_4 eine solche anorganische Säure-Komponente enthält. Auf diese Weise muss keine getrennte Säure in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut werden, um einen pH-Wert von höchstens 2 zu erhalten. Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säure-Komponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, kann dann durch das nachstehend beschriebene polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine Säure-Komponente enthält, repräsentiert werden.

[0023] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann jedoch eine organische oder anorganische Säure umfassen, wobei die organische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citronensäure, Itaconsäure und Ameisensäure, und wobei die anorganische Säure ausgewählt ist aus Phosphorsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure. Der Einbau einer Säure ist in dem Fall, in dem das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säure-Komponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, keine Säure-Komponente enthält, notwendig. In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung außerdem

(iii) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säure-Komponente aufweist, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente.

[0024] Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säure-Komponente enthält, ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin bedeuten:

R_1 und R_2 , unabhängig von einander ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe,

R_3 und R_4 , unabhängig von einander eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe, ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder -Alkylheteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe;

R_5 , H oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe,

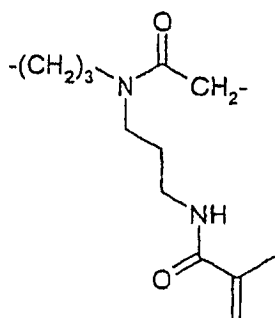
n eine ganze Zahl, vorzugsweise 1 bis 18 oder 1 bis 4, und

m eine ganze Zahl, vorzugsweise von 1 bis 3.

[0025] Die optionalen Substituenten an der durch R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 repräsentierten Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus C_1 - C_{18} -Alkylgruppen. Besonders bevorzugt sind C_1 - C_6 -Alkylgruppen, wobei Methylgruppen besonders bevorzugt sind. Die C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe weist die vorstehend angegebene Bedeutung auf.

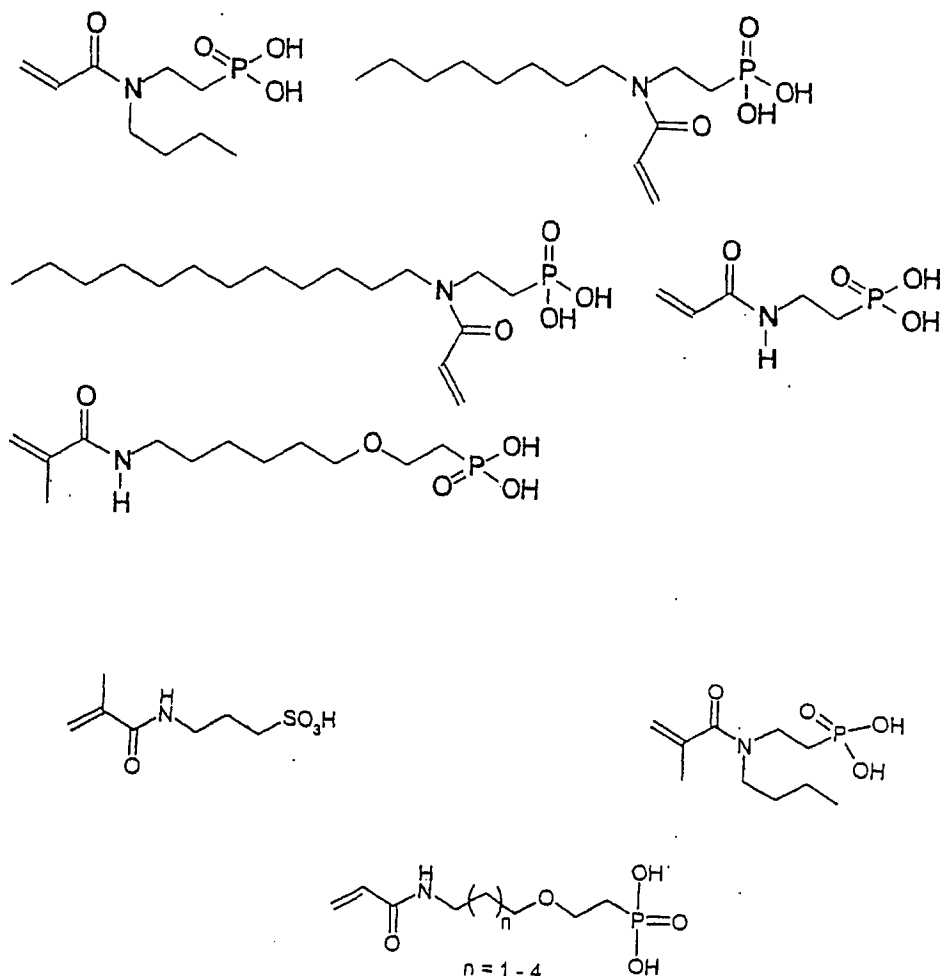
[0026] Vorzugsweise sind R_3 und R_4 unabhängig von einander eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe oder ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, das mindestens eine Ether-, Thioether-, Ester-, Thiocarbonyl-, Amid-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Urethanbindung oder substituierte oder unsubstituierte Amin-Bindungen aufweist.

[0027] Besonders bevorzugt ist R_3 -(CH_2)₂- oder



und R_4 ist $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

[0028] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säure-Komponente enthält, ausgewählt aus einem der Monomere der folgenden Formeln:



[0029] In einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das mindestens eine anorganische Säure-Komponente enthaltende N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer ausgewählt aus (Meth)acrylamidmonomeren, vorzugsweise vom Typ sekundärer Amide, insbesondere aus Acrylamidmonomeren vom Typ sekundärer Amide, da diese besonders hydrolysestabil sind.

[0030] Das mindestens eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Kom-

ponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthaltende polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer (iii) wird in die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise in dem Fall eingebaut, in dem keine der vorstehenden organischen oder anorganischen Säuren in der erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut ist, und/oder in dem Fall, in dem das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäurekomponente, enthält (i), keine Säurekomponente enthält. Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthält (iii), kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung jedoch auch in dem Fall eingebaut sein, in dem die letztere eine organische oder anorganische Säure enthält, oder das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthält (i), eine Säurekomponente enthält. Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthält (iii), kann auch in dem Fall in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut sein, in dem eine anorganische und/oder organische Säure und das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente, enthält (i), eine Säurekomponente enthält, in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebaut sind.

[0031] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vorzugsweise mindestens eine Woche lang bei einer Lagertemperatur von 50°C hydrolysestabil, wobei nach einer solchen Lagerung die Bindungsstärke eines aus einer solchen Kleberzusammensetzung hergestellten Klebers gegenüber Zahnschmelz und/oder Dentin mindestens 8 MPa, vorzugsweise 10 MPa, ist.

[0032] Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung kann neben Wasser ein organisches wasserlösliches Lösungsmittel enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus Alkohol und Ketonen.

[0033] Vorzugsweise ist das organische wasserlösliche Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton und Methylethylketon.

[0034] Vorzugsweise ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält (i), gemäß dem folgenden Test hydrolysestabil. 1,5 mMol des polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer (i), und für den Fall, dass das Monomer keine Säurekomponente enthält, 1 Äquivalent Ethansulfonsäure pro Alkylacrylamid oder Acrylamidgruppe, werden 5 g eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus 50 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser gelöst, unter Erhalt einer Mischung, die in einem geschlossenen Gefäß in einem Ofen bei 50°C gelagert wird; und nach 2 Wochen einer solchen Lagerung beträgt die Hydrolyse des getesteten Monomers nach einer HPLC-Analyse weniger als 50% der absoluten Menge der durch Hydrolyse des getesteten Monomers gebildeten Alkylacryl- oder Acrylsäure beträgt.

[0035] In einer mehr bevorzugten Ausführungsform ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält (iii), gemäß dem folgenden Test hydrolysestabil:

1,5 mMol des mindestens eine anorganische Säurekomponente, ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthaltenden polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomers (iii), werden in 5 g eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus 50 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser gelöst unter Erhalt einer Mischung, die in einem geschlossenen Gefäß in einem Ofen bei 50°C gelagert wird; und

nach 2 Wochen einer solchen Lagerung beträgt die Hydrolyse des getesteten polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomers nach einer HPLC-Analyse weniger als 50% der absoluten Menge der durch Hydrolyse des getesteten polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomers gebildeten Alkylacryl- oder Acrylsäure.

[0036] In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform sind das (die) vorstehend beschriebene(n) Monomer(en) nach dem (den) vorstehenden Test(s) hydrolysestabil, wenn nach einer Woche der vorstehend beschriebenen Lagerung die Hydrolyse des getesteten Monomers nach HPLC-Analyse weni-

ger als 10% der absoluten Menge der durch Hydrolyse des getesteten Monomers gebildeten Alkylacryl- oder Acrylsäure beträgt.

[0037] Besonders bevorzugt ist, dass beide der vorstehend beschriebenen Monomere (i) und (iii) nach den beschriebenen Tests in dem Fall hydrolysestabil sind, in dem beide Monomere (i) und (iii) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sind. Es ist jedoch auch möglich, dass nur eines der Monomere (i) und (iii) im Falle, dass beide Monomere (i) und (iii) vorhanden sind, nach dem vorstehenden Test hydrolysestabil ist.

[0038] Obwohl das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, und/oder das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, nach den vorstehend beschriebenen Tests hydrolysestabil sind, kann eine Hydrolyse in geringem Ausmaß auftreten. Das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylamidsäuremonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, und/oder das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente der vorliegenden Erfindung enthält, enthält deshalb mindestens zwei polymerisierbare Gruppen. Für den Fall, dass eine Amidbindung hydrolysiert wird, enthält das N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Gruppen enthält, immer noch mindestens eine polymerisierbare Gruppe, die eine Polymerisation ermöglicht. Auf diese Weise wird eine hohe Bindungsfestigkeit gegenüber Zahnschmelz und/oder Dentin erzielt. Die mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen können direkt oder indirekt gebunden sein. Vorzugsweise sind sie über eine Amidbindung gebunden, die die Stabilität der Zusammensetzung und die Bindungsfestigkeit der Kleberzusammensetzung gegenüber Zahnschmelz oder Dentin erhöht.

[0039] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann ferner einen Nanofüllstoff enthalten.

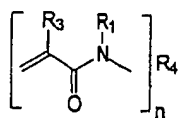
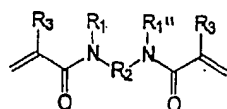
[0040] In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, mindestens zwei anorganische Säurekomponenten.

[0041] Das Härtungssystem in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst vorzugsweise einen Polymerisationsinitiator, einen Inhibitor oder Stabilisator, und vorzugsweise ist das Härtungssystem ein Lichthärtungssystem.

[0042] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird eine wässrige selbstätzende und selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung bereitgestellt, die umfasst:

- (a) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Einheiten aufweist,
- (b) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, und
- (c) ein Härtungssystem.

[0043] Vorzugsweise ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Einheiten aufweist (a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:

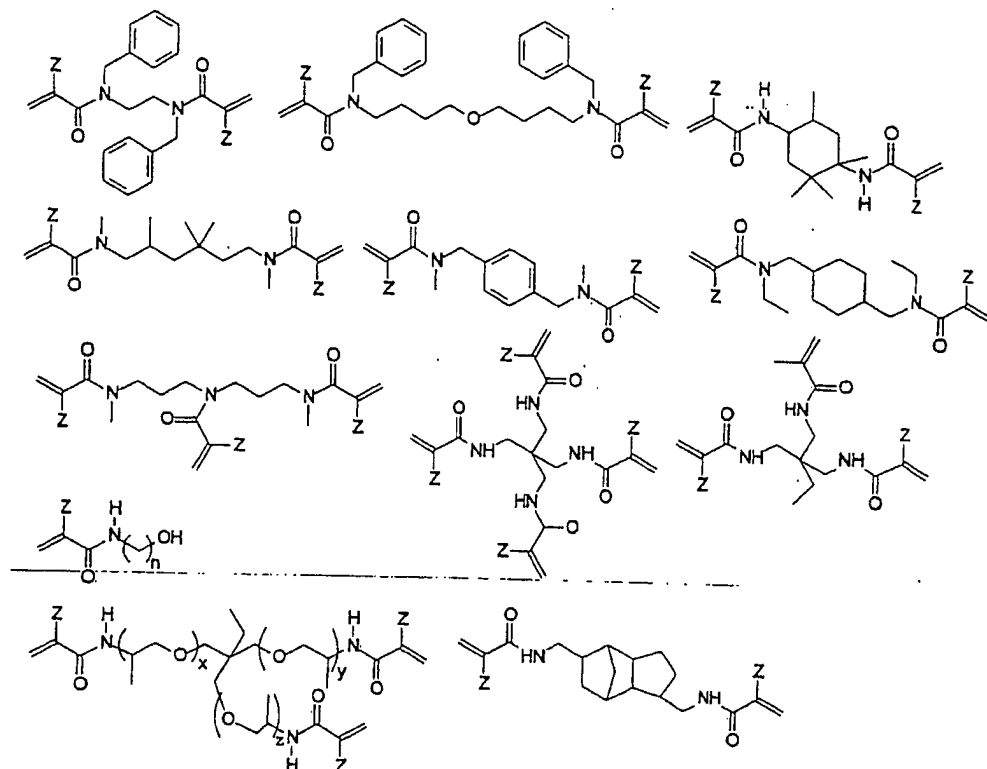


worin

R_1 , R_1'' , R_2 , R_3 und R_4 und n die vorstehend und in den Ansprüchen 14 bis 16 definierten Bedeutungen besitzen.

[0044] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl-

oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Einheiten aufweist (a), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



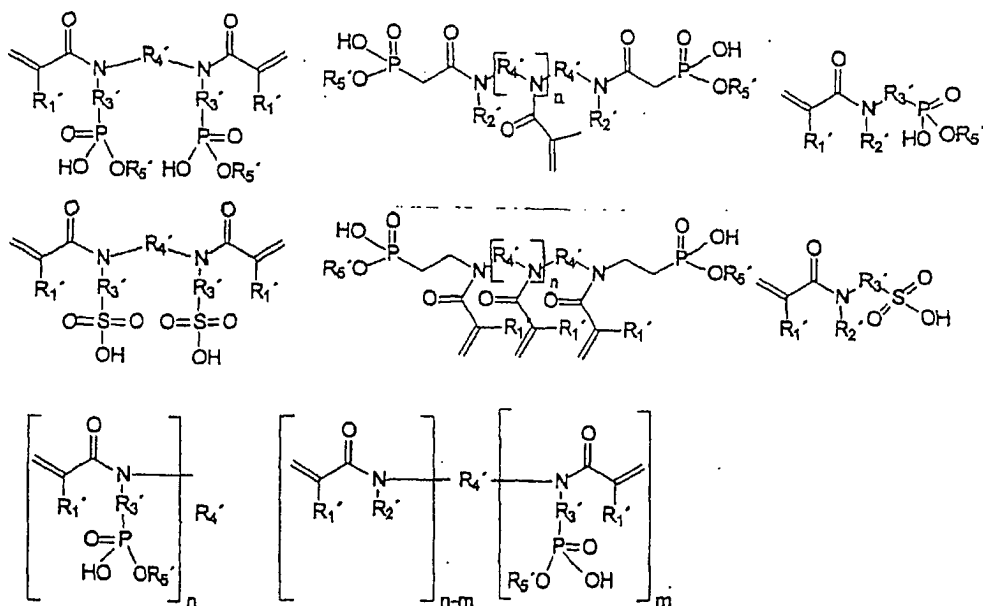
worin Z H oder eine substituierte oder unsubstituierte C₁-C₁₈-Alkylgruppe ist, und n, x, y, z die vorstehend und in Anspruch 17 definierte Bedeutung besitzen. Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylamidmonomere, vorzugsweise vom Typ sekundärer Amide, da diese besonders hydrolysestabil sind.

[0045] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird eine wässrige selbstätzende und selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung bereitgestellt, die umfasst:

- (I) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält,
- (II) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, und
- (III) ein Härtungssystem.

[0046] Besonders bevorzugt ist es, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält (II), mindestens zwei anorganische Säurekomponenten enthält.

[0047] Vorzugsweise ist das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält (II), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen mit Phosphonsäure-Komponente(n) oder Sulfonsäure-Komponente(n).



worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n und m die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

[0048] Bevorzugt ist es, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säure-Komponente enthält, ausgewählt ist aus (Meth)acrylamidmonomeren, vorzugsweise vom Typ sekundärer Amide, insbesondere von Acrylamidmonomeren vom Typ sekundärer Amide, da diese besonders hydrolysestabil sind.

[0049] Bevorzugt ist es, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem gegenüber Licht abgeschirmten Behälter verpackt ist.

[0050] Erfindungsgemäß sind ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, und ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das eine anorganische Säurekomponente enthält, geeignet zur Herstellung einer wässrigen selbstätzenden und selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung, die umfasst:

- (i) das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält,
- (ii) das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, und ein
- (iii) Härtungssystem.

[0051] Ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen selbstätzenden und selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung ist gekennzeichnet durch Mischen von

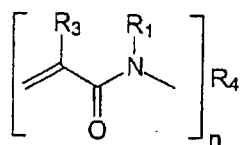
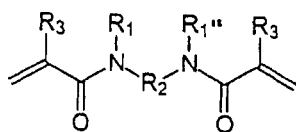
- (A) einem polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält,
- (B) einem Härtungssystem und
- (C) einem Wasser-enthaltenden Lösungsmittel.

[0052] Ein neuer Dentalkleber ist erhältlich durch Polymerisieren einer der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0053] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Behandlung von menschlichen oder tierischen Zähnen bereitgestellt, das die Applikation einer der vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen umfasst.

[0054] Die vorliegende Erfindung stellt darüber hinaus einen Kit bereit, der eine der vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen und Verwendungsinstruktionen umfasst.

[0055] Außerdem wird erfindungsgemäß ein neues Monomer bereitgestellt. Es ist ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Einheiten aufweist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



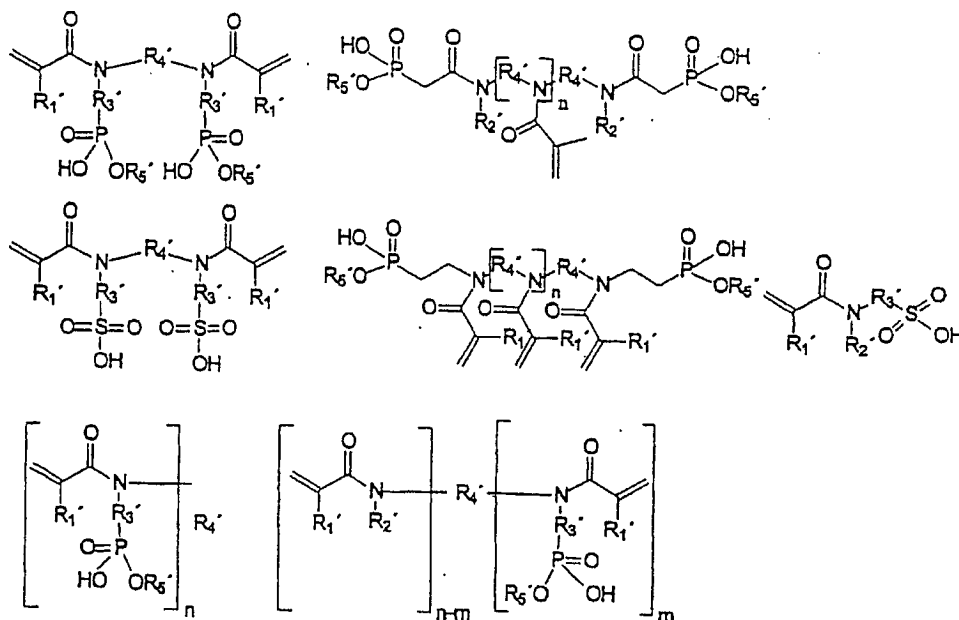
worin

R_1 , $R_{1''}$, R_2 , R_3 , R_4 und n die vorstehend und in einem der Ansprüche 14 bis 16 angegebene Bedeutung besitzen.

[0056] Ein Verfahren zur Herstellung des neuen Monomers umfasst das Umsetzen einer Di- oder Polyaminverbindung mit einem gegebenenfalls substituierten Acryloylhalogenid der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{-CO-Hal}$, worin R_3 die vorstehend und in Anspruch 14 angegebene Bedeutung besitzt, und Hal ein Halogen ist.

[0057] Ein Halogen bedeutet Chlor, Brom, Fluor oder Iod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind.

[0058] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein neues Monomer bereit, das eine saure anorganische Komponente aufweist. Es ist ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente ausgewählt aus einer Phosphonsäure-Komponente oder einer Sulfonsäure-Komponente enthält, und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin

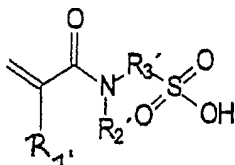
$R_{1'}$, $R_{2'}$, $R_{3'}$, $R_{4'}$, $R_{5'}$ und n und m die oben angegebene Bedeutung besitzen.

[0059] Ein Verfahren zur Herstellung des neuen Monomers, das mindestens eine anorganische Säurekomponente aufweist, umfasst:

(1) Umsetzen einer Di- oder Polyaminverbindung mit einem Vinylphosphonat oder einem Vinylsulfonsäuresalz,

- (2) Umsetzen des in (1) erhaltenen Produkts mit einem Alkylacryloyl- oder Aryloylhalogenid der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{-CO-Hal}$, worin R_1 die in Anspruch 19 definierte Bedeutung besitzt, und Hal ein Halogenid ist;
 (3) gegebenenfalls Umsetzen des in (2) erhaltenen Produkts mit einem Trialkylhalogensilan im Falle des Umsetzens eines Vinylphosphonats in Stufe (1); und
 (4) Hydrolysieren des in Stufe (2) oder (3) erhaltenen Produkts.

[0060] Besonders bevorzugt ist das durch die folgende Formel repräsentierte Monomer:



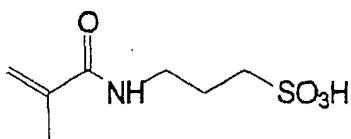
worin R_1 , R_2 , und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen. Ein Verfahren zu seiner Herstellung umfasst:

- (1) Umsetzen eines Alkylacryloyl- oder Acryloylhalogenids der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{-CO-Hal}$, worin R_1 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt, und Hal ein Halogen ist, mit N-Hydroxysuccinimid und einem Aminoalkohol der Formel $\text{HO-(CH}_2)_n\text{-NH}_2$, worin n 1 bis 18 ist;
 (2) Umsetzen des in (1) erhaltenen Produkts oder von Methacryloylamid mit Natriumhydrid und Propansulfon;
 (3) Hydrolysieren des in Stufe (2) erhaltenen Produkts.

[0061] Die vorliegende Erfindung wird nun näher durch die folgenden Beispiele, Tests und Anwendungsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

N-(3-Sulfopropyl)methacrylamid (1) und N,N-Bis(3-sulfopropyl)methacrylamid



[0062] Zu einer gerührten Lösung von 12 g (140,9 mMol) Methacrylamid in 400 ml Methylenchlorid wurden sorgfältig 3,38 g (140,9 mMol) Natriumhydrid stufenweise bei einer Temperatur von 0°C zugegeben. Die Suspension wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor 18,943 g (155 mMol) 1,3-Propansulfon zugegeben wurden. Nach 12 Stunden rühren bei Raumtemperatur wurden sorgfältig 150 ml Wasser in die Reaktionsmischung getropft, während die Temperatur bei 0°C gehalten wurde. Die wässrige Schicht wurde dann abgetrennt und fünfmal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Danach wurde das Wasser in einem Rotationsverdampfer entfernt und der resultierende weiße Feststoff sorgfältig mit Aceton gewaschen. Das Sulfonsäurenatriumsalz wurde wieder in Wasser gelöst und über eine Ionen-Austauschersäule (Merck Ionen-Austauscher I) gegossen. Die resultierende saure wässrige Lösung wurde mit 0,025 Mol% Hydrochinon stabilisiert und in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Entfernen des Wassers unter Hochvakuum (8×10^{-3} mbar) ergab eine Mischung aus N-(3-Sulfopropyl)methacrylamid 1 und N,N'-Bis(3-sulfopropyl)methacrylamid in einem Verhältnis von 2,6 : 1 (nach NMR-Spektroskopie) als klares rötliches hochviskoses Öl in einer Menge von 16,33 g (35%ige Ausbeute in Bezug auf N-(3-Sulfopropyl)methacrylamid 1).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{D}_6\text{-DMSO}$, ppm) N-(3-Sulfopropyl)methacrylamid: 1,70-1,90 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,83 (t, 3H, CH_3), 2,57-2,73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), 3,36-3,47 (m, 2H, N- CH_2), 5,31 (s, 1H, CH=), 5,65 (s, 1H, CH=), 8,07 (t, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm) N-(3-Sulfopropyl)methacrylamid: 19,17 (CH_3), 25,31 ($-\text{CH}_2$), 38,58 (N- CH_2), 49,78 ($\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$), 119,76 ($\text{CH}_2\text{=}$), 140,35 ($=\text{C-CH}_3$), 168,18 (C=O)

Beispiel 2

N-(6-Hydroxyhexyl)methacrylamid (2)

[0063] Eine Lösung von 22,56 (0,215 mMol) Methacryloylchlorid in 20 ml Chloroform wurde langsam in eine gerührte Lösung von 24,84 g (0,215 Mol) N-Hydroxysuccinimid in 50 ml Triethylamin und 500 ml Chloroform bei einer Temperatur von 0°C zugetropft. Nach Rühren der Lösung während 3 Stunden bei Raumtemperatur

wurden 21,07 g (0,179 Mol) 6-Amino-1-hexanol in 20 ml Chloroform zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und der verbleibende Feststoff abfiltriert. Dann wurde die Lösung eingedampft und der Niederschlag wieder abfiltriert. Danach wurde die Lösung mit 200 ml einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (20%) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Schichten wurden viermal mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen und die vereinigten organischen Lösungen wurden dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels ergaben ein gelbes Öl als Rohprodukt, das mit 0,025 Mol% BHT stabilisiert wurde. Destillation unter Hochvakuum (140 bis 143°C, 4×10^{-3} mbar) ergab die Verbindung 2 als farbloses niedrigviskoses Öl, das durch Zugabe von 0,025 Mol% BHT stabilisiert wurde, in einer Menge von 24,18 g (Ausbeute: 75%).

IR (Film, cm^{-1}), 3118 (s, b), 2930 (s), 1655 (s), 1611 (s), 1534 (s), 1448 (m), 1374 (w), 1318 (w), 1218 (m), 1051 (s), 925 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 1,11-1,14 (m, 4H, CH_2), 1,29-1,35 (m, 4H, CH_2), 1,72 (s, 3H, $=\text{C-CH}_3$), 3,04 (quart., 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,35 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4,23 (breit s, 1H, OH), 5,09 (s, 1H, CH=), 5,49 (s, 1H, CH=), 6,91 (t, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 18,16 (CH_3), 24,91, 26,15, 28,85, 31,94, 39,11 (CH_2), 61,50 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 119,08 ($\text{CH}_2=$), 139,30 ($=\text{C-CH}_3$), 168,54 (C=O)

N-[9-(Diethoxyphosphoryl)-7-oxa-nonyl]methacrylamid (3)

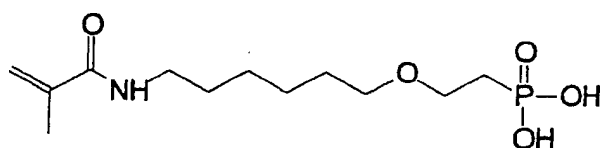
[0064] Zu einer Lösung von 11,63 g (62,8 mMol) N-(6-Hydroxyhexyl)methacrylamid 2 in 250 ml Methylenchlorid wurden 1,5 g (62,8 mMol) Natriumhydrid stufenweise unter Rühren bei einer Temperatur von 0°C zugegeben. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 10,30 g (62,80 mMol) Diethylvinylphosphonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zusätzliche 4 Tage gerührt, bevor die Umsetzung durch Zugabe von 200 ml Wasser beendet wurde. Die Schichten wurden abgetrennt und die organische Schicht wurde mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck in einem Rotationsverdampfer und Trocknen unter Hochvakuum (8×10^{-3} mbar) bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz ergab 19,13 g (Ausbeute 87%) eines gelben Öls, das mit 0,025 Mol% BHT stabilisiert wurde.

IR (Film, cm^{-1}) 3327 (m), 2932 (m), 2863 (m), 1658 (m), 1517 (m), 1525 (m), 1447 (m), 1373 (m), 1310 (w), 1222 (s), 1105 (s), 1025 (s), 957 (s), 792 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 1,06 (t, 6H, CH_3), 1,10-1,17 (m, 4H, CH_2), 1,23-1,37 (m, 4H, CH_2), 1,68 (s, 3H, $=\text{C-CH}_3$), 1,75-1,88 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3,02 (quart., 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,15 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,33-3,44 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,82 (quin., 4H, $\text{CH}_2\text{-O-P}$), 5,02 (s, 1H, CH=), 5,44 (s, 1H, CH=), 6,64 (t, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 15,57 und 15,67 (d, POCH_2CH_3), 18,10, 25,04, 26,00 und 27,22 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$), 28,70, 38,77, 60,68 und 60,79 (d, POCH_2CH_3), 63,66 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70,00 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 118,10 ($\text{CH}_2=$), 139,56 ($=\text{C-CH}_3$), 167,82 (C=O)

N-[9-(Dihydroxyphosphoryl)-7-oxa-nonyl]methacrylamid (4)



[0065] Zu einer Lösung von 18,57 g (53,1 mMol) N-[9-(Diethoxyphosphoryl)-7-oxa-nonyl]methacrylamid 3 in 100 ml Methylenchlorid wurden 22,06 g (144,1 mMol) Trimethylsilylbromid tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die Mischung wurde für 4 Stunden am Rückfluss erhitzt, bevor das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer abgedampft wurde und der Rückstand wieder in 200 ml Methanol gelöst wurde. Nach Rühren der Lösung bei Raumtemperatur während 2 Stunden und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein bräunliches Öl als Rohprodukt erhalten. Das Material wurde in 200 ml Methylenchlorid gelöst und einmal mit einer wässrigen Lösung von 4,1 g Natriumhydroxid in 120 ml Wasser extrahiert. Nach Abtrennen der wässrigen Schicht und viermaligem Waschen mit 100 ml Methylenchlorid wurde sie über eine saure Ionenaustauschersäule (Merk Ionenaustauscher 1) gegossen. Die resultierende saure wässrige Lösung wurde in einem Rotationsverdampfer eingengt und dreimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Bevor die wässrige Lösung im Rotationsverdampfer aufkonzentriert und dann unter Hochvakuum (3×10^{-3} mbar) bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, wurden 0,025 Mol% BHT zugegeben. Dies ergab 11,24 g (Ausbeute: 72%) eines klaren bräunlichen Öls.

IR (Film, cm^{-1}) 3317(b, m), 2931 (m), 2862 (m), 1648 (m), 1545 (m), 1446 (m), 1373 (m), 1096 (s), 997 (s), 926 (s), 781 (s), 714 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d_6 -DMSO, ppm) 1,14-1,30 (m, 4H, CH_2), 1,33-1,51 (m, 4H, CH_2), 1,81 (s, 3H, $=\text{C-CH}_3$), 1,75-1,95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3,06 (quart., 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,31 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,50 (quart., 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5,26 (s, 1H, CH=), 5,60 (s, 1H, CH=), 7,91 (t, 1H, NH), 10,04 (breit s, 2H, P-O-H)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, d_6 -DMSO, ppm) 18,82, 25,51 und 26,39 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$), 27,67, 29,19, 29,79, 38,88, 65,18 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 69,87 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 118,84 ($\text{CH}_2\text{=}$), 140,14 ($=\text{C-CH}_3$), 167,45 (C=O)

Beispiel 3

N-[2-(Diethoxyphosphoryl)ethyl]acrylamid (5)

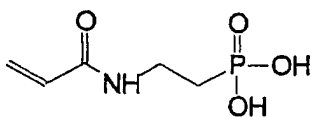
[0066] Zu einer Lösung von 8,09 g (44,7 mMol) 2-Aminoethyl)phosphonsäurediethylester in 150 ml Methylenchlorid wurden in eine Lösung von 6,06 g (67 mMol) Acryloylchlorid in 30 ml Methylenchlorid und eine Lösung von 2,68 g (67 mMol) Natriumhydroxid in 30 ml Wasser gleichzeitig unter Rühren so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C blieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Die Umsetzung wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser beendet. Zur Erzielung einer Trennung der Schichten wurde etwas Natriumchlorid zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml 1 N HCl, 50 ml 1 N NaHCO_3 und mit 50 ml Wasser gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels ergab ein gelbes Öl als Rohprodukt. Zur endgültigen Reinigung wurde das Material an einer Silikagelsäule mit Ethylacetat als Eluens chromatographiert ($R_1 = 0,27$). Dies ergab 6,72 g (Ausbeute: 63%) eines gelblichen Öls, das durch Zugabe von 0,025 Mol% BHT stabilisiert wurde.

IR (Film, cm^{-1}) 3274 (m), 2937 (w), 1660 (m), 1544 (m), 1444 (m), 1310 (m), 1219 (s), 1021 (s), 954 (s), 828 (m), 788 (m), 698 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 1,14 (m, 6H, CH_3), 1,81-1,94 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3,31-3,45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,85-3,97 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5,40-5,44 (dd, 1H, CH=C-CO), 5,93-6,13 (m, 2H, CH=CH-CO), 7,32 (t, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 15,93 und 16,04 (d, POCH_2CH_3), 23,96 und 26,17 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$), 33,26 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 61,93 und 61,50 (d, POCH_2CH_3), 119,08 (C=), 139,30 (C=), 165,41 (C=O)

N-[2-(Dihydroxyphosphoryl)ethyl]acrylamid (6)



[0067] 8,86 g (56,32 mMol) Trimethylsilylbromid wurden tropfenweise bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 5,83 g (24,81 mMol) N-[2-(Diethoxyphosphoryl)ethyl]methacrylamid 5 in 30 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 4 Stunden lang erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Methanol gelöst. Diese Lösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende Öl in 30 ml Wasser gelöst. Nach zweimaligem Waschen der wässrigen Lösung mit 20 ml Methylenchlorid wurde sie durch Zugabe von 0,025 Mol% BHT stabilisiert und unter vermindertem Druck eingedampft. Nach Trocknen des Materials unter vermindertem Druck (8×10^{-3} mbar) bei 40°C während 19 Stunden wurden 4,385 g (Ausbeute: 98%) eines hochviskosen gelblichen Öls erhalten.

IR (Film, cm^{-1}) 2812 (b, s), 2359 (m), 1649 (m), 1547 (s), 1444 (m), 1310 (m), 1121 (s), 927 (s), 793 (s), 713 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d_6 -DMSO, ppm) 1,77-1,99 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3,25-3,44 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5,62 (dd, 1H, CH=C-CO), 6,07-6,32 (m, 2H, CH=CH-CO), 8,40 (t, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, d_6 -DMSO, ppm) 27,11 und 29,23 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$), 34,05 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 125,74 (C=), 131,89 (C=), 165,14 (C=O)

Beispiel 4

N-[2-(Diethoxyphosphoryl)ethyl]-N-butylamin (7)

[0068] 30,04 g (0,411 Mol) n-Butylamin und 67,41 g (0,411 Mol) Diethylvinylphosphonat wurden bei 65°C 24 Stunden lang gerührt. Dies ergab 97,32 g (Ausbeute: 100%) eines farblosen Öls.

IR (Film, cm^{-1}) 3411, 3390 (OH), 2973, 2929, 2885 (CH_2/CH_3), 1390 (CH_2/CH_3), 1078 cm^{-1} (OH)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 1,39 (t, 3H, CH_3), 1,79-2,20 (m, 10H, CH_2 , OCH_2CH_3), 2,40-2,71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3,02-3,29 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,39-3,62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4,57-4,84 (m, 4H, POCH_2)

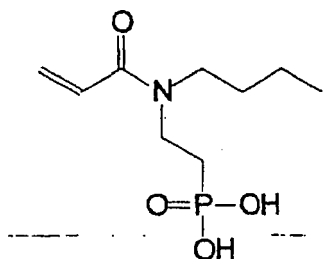
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 13,70 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$), 16,23 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 20,26, 25,18 und 27,36 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$), 31,86, 43,13, 49,08, 61,35 ($\text{OCH}_2\text{-CH}_3$)

N-[2-Diethoxyphosphoryl]ethyl]-N-butylacrylamid (8)

[0069] Zu einer Lösung von 55,27 g (0,233 Mol) N-[2-(Diethoxyphosphoryl)ethyl]-N-butylamin 7 in 100 ml Methylenchlorid wurde eine Lösung von 23,19 g (0,256 Mol) Acryloylchlorid in 130 ml Methylenchlorid und einer Lösung von 10,25 g (0,256 Mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser gleichzeitig unter Rühren so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C blieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Die Umsetzung wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser beendet. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Schicht wurde zweimal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N NaHCO₃ und mit 150 ml Wasser gewaschen. Die Lösung des Produkts wurde mit 0,025 Mol% BHT stabilisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels ergab 40,07 g (Ausbeute: 59%) eines farblosen Öls.

IR (Film, cm⁻¹) 2978/2962/2956 (CH₃/CH₂), 1648 (CO), 1614 (C=C), 1456/1431/1371 (CH₃/CH₂), 794 (C=C)
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, ppm) 0,79 (t, 3H, CH₃), 1,11-1,31 (m, 8H, CH₂, OCH₂CH₃), 1,33-1,54 (m, 2H, CH₂), 1,87-2,12 (m, 2H, CH₂-P), 3,12-3,32 (m, 2H, CH₂-N), 3,38-3,57 (m, 2H, CH₂-N), 3,88-4,17 (m, 4H, POCH₂), 5,50-5,67 (m, 1H, CH=C-CO), 6,13-6,30 (m, 1H, CH=C-CO), 6,33-6,52 (m, 1H, C=CH-CO)
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃, ppm) 13,41 (C₃H₆-CH₃), 16,02 und 16,11 (d, POCH₂-CH₃), 19,57, 22,78 und 24,94 (d, CH₂-P), 31,40, 41,35, 48,19, 61,35 und 61,45 (d, POCH₂-CH₃), 127,16 (C=), 127,62 (C=O)

N-[2-(Dihydroxyphosphoryl)ethyl]-N-butylacrylamid (9)

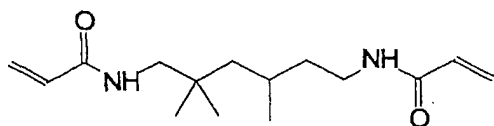


[0070] 33,56 g (0,219 Mol) Trimethylsilylbromid wurden tropfenweise bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 31,93 g (0,11 Mol) N-[2-(Diethoxyphosphoryl)ethyl]methacrylamid 8 in 100 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 4 Stunden lang erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 100 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wurde 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung des Produkts wurde durch Zugabe von 0,025 Mol% BHT stabilisiert und unter vermindertem Druck eingedampft. Nach Trocknen des Materials unter vermindertem Druck (8×10^{-3} mbar) bei 40°C während 24 Stunden wurden 21,65 g (Ausbeute: 84%) eines weißen Feststoffs erhalten.

IR (ATR, cm⁻¹) 3411, 3390 (OH), 2973, 2929, 2885 (CH₂/CH₃), 1390 (CH₂/CH₃), 1078cm⁻¹ (OH)
¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO, ppm) 0,97 (t, 3H, CH₃), 1,27-1,45 (m, 2H, CH₂), 1,47-1,66 (m, 2H, CH₂), 1,93-2,17 (m, 2H, CH₂-P), 3,35-3,52 (m, 2H, CH₂-N), 3,55-3,75 (m, 2H, CH₂-N), 5,69-5,83 (m, 1H, CH=C-CO), 6,24 (dd, 1H, CH=C-CO), 6,64-6,81 (m, 1H, C=CH-CO)
¹³C-NMR (63 MHz, d₆-DMSO, ppm) 14,2 (C₃H₆-CH₃), 21,2, 25,8 und 27,90 (d, CH₂-P), 30,8, 32,6, 43,8, 128,9 (C=), 129,1 (C=), 168,4 (C=O)

Beispiel 5

(2,2(4),4)-Trimethylhexamethylenbis(acrylamid) (10)



[0071] Zu einer Lösung von 60 g (0,379 Mol) (2,2(4),4)-Trimethylhexamethyldiamin in 100 ml Methylenchlorid wurden eine Lösung von 72,05 g (0,796 Mol) Acryloylchlorid in 130 ml Methylenchlorid und eine Lösung von 31,84 g (0,796 Mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser gleichzeitig unter Rühren so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C blieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Die Umsetzung wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N NaHCO₃ und mit 150 ml Wasser gewaschen. Die Lösung des Produkts wurde mit 0,025 Mol% BHT stabilisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Filtration und Ver-

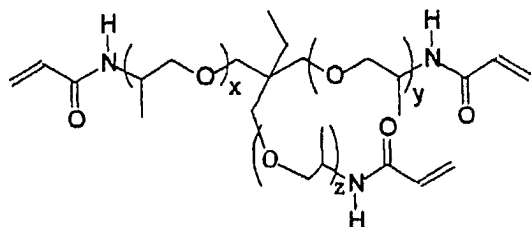
dampfen des Lösungsmittels ergab 87 g (Ausbeute: 86%) eines farblosen hochviskosen Öls.

IR (Film, cm^{-1}) 3411, 3278 (NH), 2957 (CH_2/CH_3), 1656 (NHCO), 1546 (C=C), 1241 (CH_2/CH_3), 984/956 (C=C), 703 (C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 0,7-3,4 (mehrere m, 18H, CH_3 , CH_2), 5,51-5,60 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$), 6,26-6,26 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$), 7,12, 6,84, 6,70, 6,59 ($4 \times \text{t}$, 2H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 20,80, 22,21, 25,36, 26,10, 26,75, 27,90, 28,02, 29,04, 30,73, 32,80, 35,00, 35,68, 37,21, 38,79, 40,51, 45,16, 46,02, 47,02, 48,70, 125,66 (C=), 131,08 (C=), 165,82 (C=O), 166,09 (C=O)

Beispiel 6



JEFFAMINE T-403 Polyoxypolypropylentriamintris(acrylamid) (11)

[0072] Zu einer Lösung von 73,25 g (0,166 Mol) JEFFAMINE T-403 Polyoxypolypropylentriamin ($x+y+z = 5,3$) in 100 ml Methylenchlorid wurde eine Lösung von 47,46 g (0,524 Mol) Acryloylchlorid in 130 ml Methylenchlorid und eine Lösung von 20,98 g (0,524 Mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser gleichzeitig unter Rühren so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzlich 2 Stunden lang gerührt. Die Umsetzung wurde durch Zugabe von 300 ml Wasser beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Flüssigkeiten wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N NaHCO_3 und mit 150 ml Wasser gewaschen. Die Lösung des Produkts wurde mit 0,025 Mol% BHT stabilisiert und über Natrumsulfat getrocknet. Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels ergaben 86,1 g (Ausbeute: 85%) eines klaren gelblichen hochviskosen Öls.

IR (Film, cm^{-1}) 3411, 3280 (OH), 2970, 2929, 2872 (CH_2/CH_3), 1657/1622 (CONH), 1542 (C=C), 1406/1374 (CH_2/CH_3), 1101 cm^{-1} (ROR)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm) 0,74-0,95 (t), 0,99-1,25 (m), 1,27-1,53 (m), 2,90-3,73 (m), 4,04-4,31 (breit s), 5,49-5,73 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$), 5,90-6,43 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , ppm) 7,5 (CH_2-CH_3), 17,0/17,5 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 22,9, 32,0, 45,1/45,2 (C-N), 71,6/75,1 (CH_2-O), 125,7 (C=), 131,1 (C=), 164,9 (C=O)

Test 1

Untersuchung der hydrolytischen Stabilität von N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomeren, die eine Säurekomponente enthalten

[0073] Als typisches Beispiel eines N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomers wurde N-[2-(Dihydroxyphosphoryl)ethyl]-N-butylacrylamid 9 und als Vergleichsbeispiel Dihydroxyphosphorylmethylmethacrylester den folgenden Bedingungen unterworfen:

1,5 mMol des Acrylsäureamidmonomers wurden in 5 g einer Mischung bestehend aus 50 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser gelöst. Die Lösungen wurden in einem geschlossenen Gefäß bei 50°C gelagert. Die Art und das Ausmaß der Hydrolyse wurde mittels HPLC bestimmt.

[0074] Nach 1 Woche sind 50% und nach 6 Wochen 83% des Esters in Methacrylsäure und Hydroxymethylphosphonsäure hydrolysiert, während das Acrylamid 9 eine Hydrolyse in Acrylsäure und Amin von 0% während 1 Woche und von 7,9% nach 6 Wochen zeigte.

Test 2

Prüfung der hydrolytischen Stabilität von N-substituierten Acrylsäureamidmonomeren, die keine Säurekomponente enthalten

[0075] Als Modellverbindung für ein N-substituiertes Acrylsäureamidmonomer wurde n-Butylacrylamid und als Vergleichsbeispiel n-Butylacrylester den folgenden Bedingungen unterworfen:

1,5 mMol des Acrylamidmonomers wurden zusammen mit 1,5 mMol Ethansulfonsäure in 5 g einer Mischung bestehend aus 50 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser gelöst. Die Lösungen wurden in einem geschlossenen Gefäß bei 50°C gelagert. Die Art und das Ausmaß der Hydrolyse wurde mittels HPLC bestimmt.

[0076] Nach 1 Woche sind 62% des Esters zu Acrylsäure und Butanol hydrolysiert, während das Acrylamid bis 7 Wochen keine Hydrolyse zeigte.

Anwendungsbeispiel 1

[0077] 381,85 mg (2,2(4),4)-Trimethylhexamethylenbis(acrylamid) (10), 416,85 mg JEFFAMINE T-403 Polyoxypropylentriamintris(acrylamid) (11), 286,00 mg N-[2-Dihydroxyphosphoryl]ethyl]-N-butylacrylamid (9), 17,70 mg Bis(2,4,6-trimethylbenzol)phenylphosphonoxid, 8,20 mg Dimethylaminoethylbenzoesäureethylester und 7,10 mg Campherchinon wurden in einer Lösung aus 166,67 mg Ameisensäure, 66,67 mg Ethanol und 266,67 mg Wasser gelöst.

Präparation der Zähne

[0078] Zur Adhäsion wird der Zahnschmelz mit 500 Grit-Siliciumcarbid-Papier so abgeschliffen, dass eine flache Fläche von Zahnschmelz von ca. 5 mm Durchmesser vorhanden ist. Die Zähne werden dann unter fließendem Wasser gewaschen und innerhalb von 2 Stunden wie nachstehend angegeben verwendet.

Präparation der Adhäsionsproben

[0079] Gelatinekapseln (#5, bezogen von Torpac Inc.) für die Tests wurden auf ca. zwei Drittel ihrer Länge mit Spectrum TPH gefüllt, und dieses durch Stellen der Kapseln in einen Lichtofen gehärtet. Für den Test wurden sechs Zähne hergestellt.

[0080] Die zu beklebende Zahnoberfläche wird leicht mit einem Papiertuch oder einem 5-sekündigen Luftstrahl getrocknet, und die Behandlungslösung wird unter Verwendung einer Applikatorspitze oder einer Bürste appliziert. Das Material wird mit dem Zahn 20 Sekunden lang in Kontakt gehalten, mit Luft 5 Sekunden lang getrocknet und 10 Sekunden lang mit einer Spektrumlampe 800 gehärtet. Spectrum TPH wird dann in den verbleibenden Raum der vorgefüllten Gelatinekapsel eingefüllt und auf die präparierte Zahnschmelzoberfläche gegeben. Spectrum TPH wird dann durch dreimaliges Bestrahlen während 20 Sekunden in gleichen Intervallen um die Kapsel gehärtet.

[0081] Nach Lagerung bei 37°C während 2 Stunden beträgt die Klebefestigkeit am Zahnschmelz $10,5 \pm 2,8$ MPa.

[0082] Wenn die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Proben 1800 Mal zwischen 5 und 55°C mit einer Verweilzeit in jedem Bad von 20 Sekunden thermozyklisiert wurden, wurde eine Haftfestigkeit am Zahnschmelz von $10,7 \pm 2,2$ MPa gemessen.

Weitere Beispiele:

Hydrolysestabile polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- und Acrylsäureamidmonomere

Beispiel 7

N,N'-Bismethacryloyl-N,N'-dibenzyll-5-oxanonandiamin-1,9

[0083] In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und zwei 50 ml-Tropftrichtern ausgestattet war, wurden 102,16 g (0,3 Mol) N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9 in 300 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Kühlen auf 0 bis 5°C wurden 65,854 g (0,63 Mol) Methacryloylchlorid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, und 25,20 g (0,63 Mol) NaOH, gelöst in 60 ml Wasser, gleichzeitig unter Rühren während 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 600 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Flüssigkeiten wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N NaHCO₃ und einige Male mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser einen pH-Wert von ca. 7 zeigte. Dann wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das NaSO₄ abfiltriert und zur Lösung

0,1346 g 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol zugegeben. Das Methylenchlorid wurde bei 40°C im Vakuum entfernt und das Bismethacrylamid wurde getrocknet.

Ausbeute: 136,66 g (95,6% Theorie), $n_D^{20} = 1,5383$, $n = 1,65$ Pa·s

$C_{30}H_{40}N_2O_3$, 476,65

IR: 2941 (CH_2/CH_3), 3086/3062/3030 (Ar), 1647 (CONR), 1626 ($CH_2=CH-$), 1119 cm^{-1} (ROR)

Beispiel 8

N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzylethylendiamin

[0084] In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und zwei 50 ml-Tropftrichtern ausgestattet war, wurden 29,198 g (0,12 Mol) N,N'-Dibenzylethylendiamin in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Kühlen auf 0 bis 5°C wurden 21,991 g (0,24 Mol) Acryloylchlorid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, und 9,718 g (0,24 Mol) NaOH, gelöst in 40 ml Wasser, gleichzeitig unter Rühren während 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 600 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Flüssigkeiten wurden mit 100 ml 1 N HCl, 100 ml 1 N $NaHCO_3$ und einige Male mit 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser einen pH-Wert von ca. 7 zeigte. Dann wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das $NaSO_4$ abfiltriert und zur Lösung 0,028 g 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol zugegeben. Das Methylenchlorid wurde bei 40°C im Vakuum entfernt und das Bismethacrylamid wurde getrocknet.

Ausbeute: 27,9 g (65,9% Theorie), Schmp. = 75,5-76,6°C, $T_g = -7,2^\circ C$, M_n (vpo) = 350 g/Mol

$C_{22}H_{24}N_2O_2$, 348,45 berechnet C 75,83 H 6,94 N 8,04

gefunden C 76,00 H 7,26 N 8,05

Beispiel 9

N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzyl-4,4'-diaminodicyclohexylamin

[0085] In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und zwei 50 ml-Tropftrichtern ausgestattet war, wurden 60,551 g (0,16 Mol) N,N'-Dibenzyl-4,4'-diaminodicyclohexylamin in 150 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Kühlen auf 0 bis 5°C wurden 28,061 g (0,31 Mol) Acryloylchlorid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, und 12,401 g (0,31 Mol) NaOH, gelöst in 50 ml Wasser, gleichzeitig unter Rühren während 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 500 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Flüssigkeiten wurden mit 100 ml 1 N HCl, 100 ml 1 N $NaHCO_3$ und einige Male mit 100 ml deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser einen pH-Wert von ca. 7 zeigte. Dann wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das $NaSO_4$ abfiltriert und zur Lösung 0,077 g 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol zugegeben. Das Methylenchlorid wurde bei 40°C im Vakuum entfernt und das Bismethacrylamid wurde getrocknet.

Ausbeute: 54,0 g (69,9% Theorie), $T_g = 47,1^\circ C$

Beispiel 10

3,(4),8,(9)-Bis(2-propenamidomethyl)tricyclo-5.2.1.0^{2,6}-decan

[0086] In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und zwei 50 ml-Tropftrichtern ausgestattet war, wurden 96,01 g (0,35 Mol) 3,(4),8,(9)-Bis(aminomethyl)tricyclo-5.2.1.0^{2,6}-decan in 350 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Kühlen auf 0 bis 5°C wurden 76,54 g (0,735 Mol) Methacryloylchlorid, gelöst in 35 ml Methylenchlorid, und 29,40 g (0,735 Mol) NaOH, gelöst in 70 ml Wasser, gleichzeitig unter Rühren während 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 600 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Flüssigkeiten wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N $NaHCO_3$ und einige Male mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser einen pH-Wert von ca. 7 zeigte. Dann wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das $NaSO_4$ abfiltriert und zur Lösung 0,1157 g 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol zugegeben. Das Methylenchlorid wurde bei 40°C im Vakuum entfernt und das Bismethacrylamid wurde getrocknet.

Ausbeute: 106,02 g (91,6% Theorie)

$C_{20}H_{30}N_2O_2$, 330,47

IR: 2941 (CH_2/CH_3), 3330/1647 (CONHR), 1626 ($CH_2=CH-$)

Beispiel 11

N,N'-Bismethacryloyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8

[0087] In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und zwei 50 ml-Tropftrichtern ausgestattet war, wurden 59,28 g (0,4 Mol) 3,6-Dioxaoctandiamin-1,8 in 300 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Kühlen auf 0 bis 5°C wurden 87,47 g (0,84 Mol) Methacryloylchlorid, gelöst in 40 ml Methylenchlorid, und 33,60 g (0,84 Mol) NaOH, gelöst in 80 ml Wasser, gleichzeitig unter Rühren während 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur bei 0 bis 5°C verblieb. Danach wurde die Mischung bei Raumtemperatur zusätzliche 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 600 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die gesamten organischen Flüssigkeiten wurden mit 150 ml 1 N HCl, 150 ml 1 N $NaHCO_3$ und einige Male mit 150 ml deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Wasser einen pH-Wert von ca. 7 zeigte. Dann wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das $NaSO_4$ abfiltriert und zur Lösung 0,1137 g 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol zugegeben. Das Methylenchlorid wurde bei 40°C im Vakuum entfernt und das Bismethacrylamid wurde getrocknet.

Ausbeute: 95,20 g (83,7% Theorie), $n_D^{20} = 1,5042$, $\eta = 2,17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$C_{14}H_{24}N_2O_4$, 284,35; IR: 2926/2870 (CH_2/CH_3), 3336/1659 (CONHR), 1620 ($CH_2=CH-$), 1130 cm^{-1} (ROR)

Patentansprüche

1. Wässrige selbstätzende und selbstgrundierende Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung, die einen pH von höchstens 2 aufweist, umfassend:

- (i) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäurekomponente,
- (ii) ein Härtungssystem, und
- (iii) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäurekomponente,

worin

das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer (i) oder

das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält (iii), mindestens zwei polymerisierbare Gruppen enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die eine organische oder anorganische Säure umfasst.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin die organische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citronensäure, Itaconsäure und Ameisensäure, und worin die anorganische Säure ausgewählt ist aus Phosphorsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die neben Wasser ein in Wasser lösliches organisches Lösungsmittel enthält.

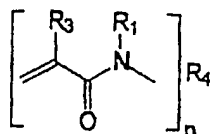
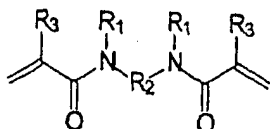
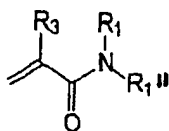
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin das organische wasserlösliche Lösungsmittel ausgewählt ist aus Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton und Methylethylketon.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen direkt oder indirekt über eine Amidbindung gebunden sind.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem einen Nanofüllstoff enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die fol-

genden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin bedeuten

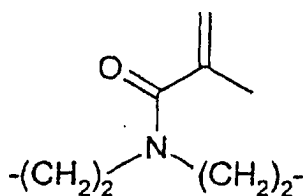
R_1 , $R_{1'}$ und R_3 unabhängig von einander Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder -Alkylheteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe, mit der Maßgabe, dass, wenn einer der Reste R_1 und $R_{1'}$ in Formel (F1) Wasserstoff ist, der andere nicht Wasserstoff ist;

R_2 ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylen, difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe,

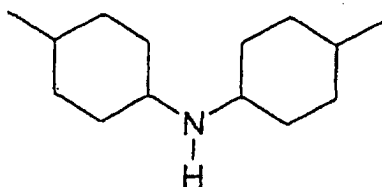
R_4 eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine mono- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe, und n eine ganze Zahl.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 und R_4 unabhängig von einander eine di- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe oder eine di- oder polyfunktionelle substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylengruppe sind, die mindestens eine Ether-, Thioether-, Ester-, Thiocarbonyl-, Amid-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Urethanbindung oder substituierte oder unsubstituierte Aminbindungen aufweist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 oder R_4 ist $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

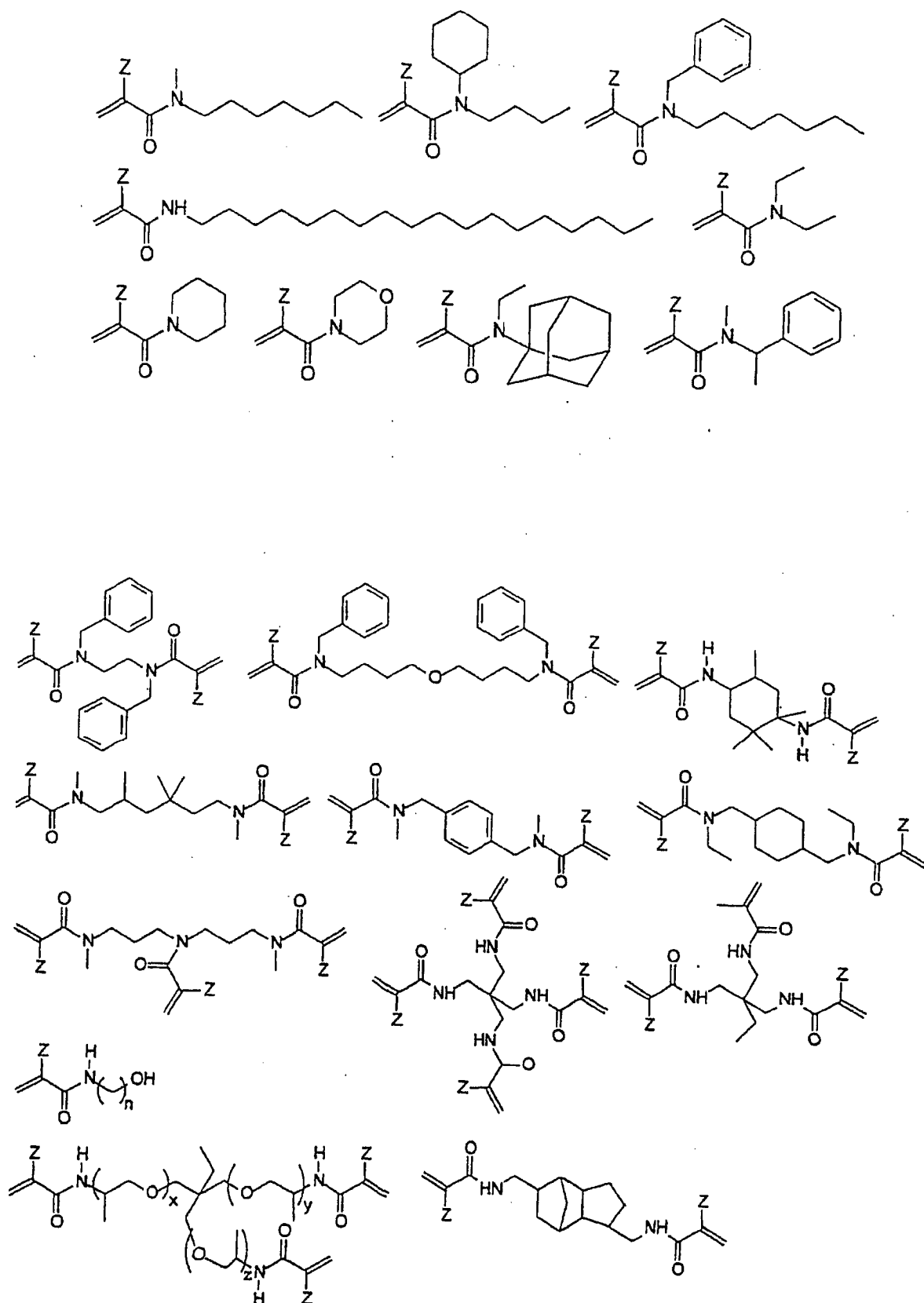


oder



und
 n 2 ist.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäurekomponente, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin bedeuten

n eine ganze Zahl von 2 bis 6;

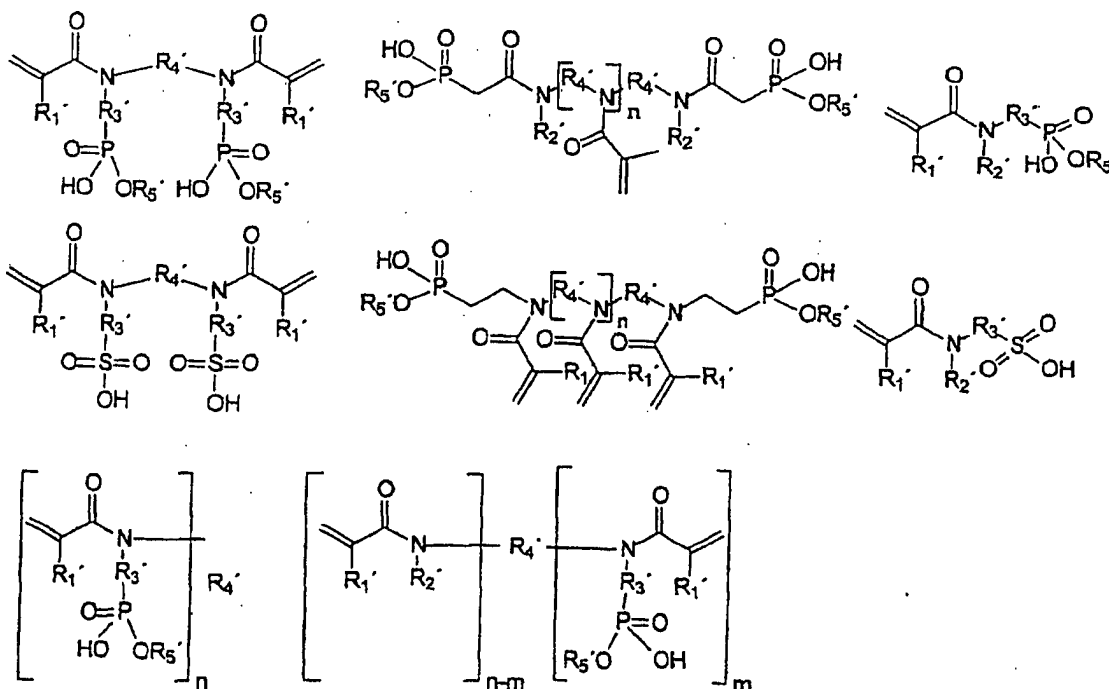
x, y und z unabhängig von einander eine ganze Zahl von 1 bis 10; und

Z H oder eine substituierte oder unsubstituierte C₁-C₁₈-Alkylgruppe.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäure-

komponente, ausgewählt ist aus (Meth)acrylamidmonomeren.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin bedeuten:

R_1 und R_2 , unabhängig von einander ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder Alkylheteroarylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe,

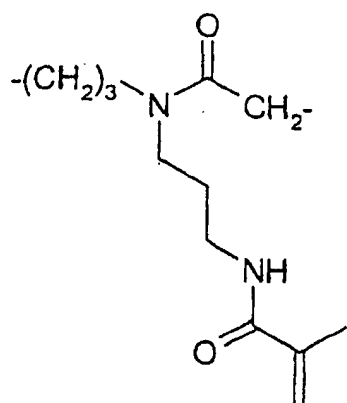
R_3 und R_4 , unabhängig von einander eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe, ein difunktionelles substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkylen, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Aryl- oder -Heteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_5 - C_{18} -Alkylaryl- oder -Alkylheteroarylgruppe, eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_7 - C_{30} -Aralkylgruppe;

R_5 , H oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe,

n eine ganze Zahl und m eine ganze Zahl von 1 bis 3.

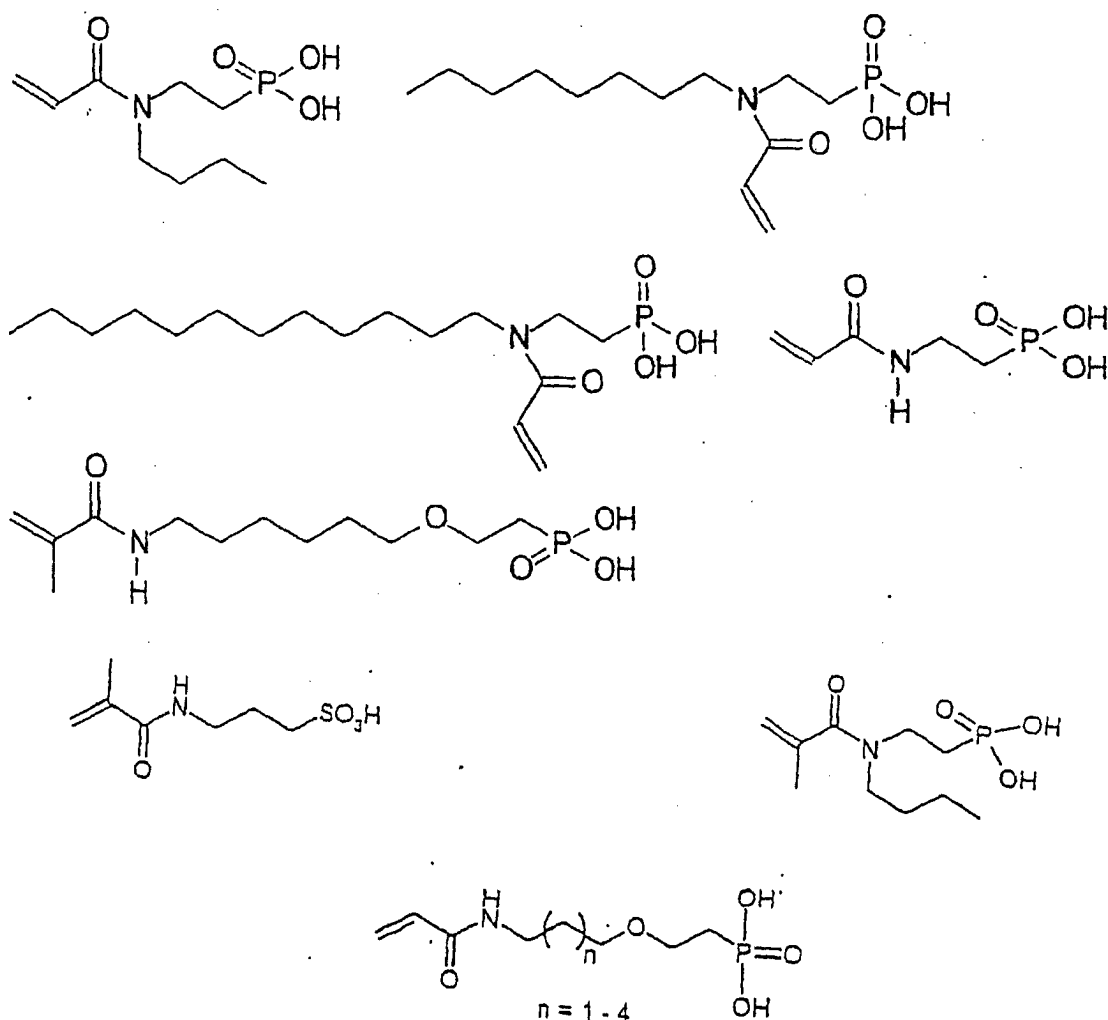
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 und R_4 , unabhängig von einander eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Kohlenstoffkettengruppe oder eine difunktionelle substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylengruppe bedeuten, die mindestens eine Ether-, Thioether-, Ester-, Thiocarbonyl-, Amid-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Urethanbindung oder substituierte oder unsubstituierte Aminbindungen aufweist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 -(CH_2)₂- oder



und $R_{4'}-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ist.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt ist aus einem der Monomeren gemäß den folgenden Formeln:



17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt ist aus (Meth)acrylamidmonomeren.

18. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungssystem einen Polymerisationsinitiator, einen Inhibitor oder Stabilisator umfasst.

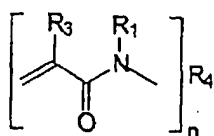
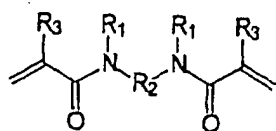
19. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend:
(a) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei po-

lymerisierbare Einheiten aufweist,

(b) ein polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, und

(c) ein Härtungssystem.

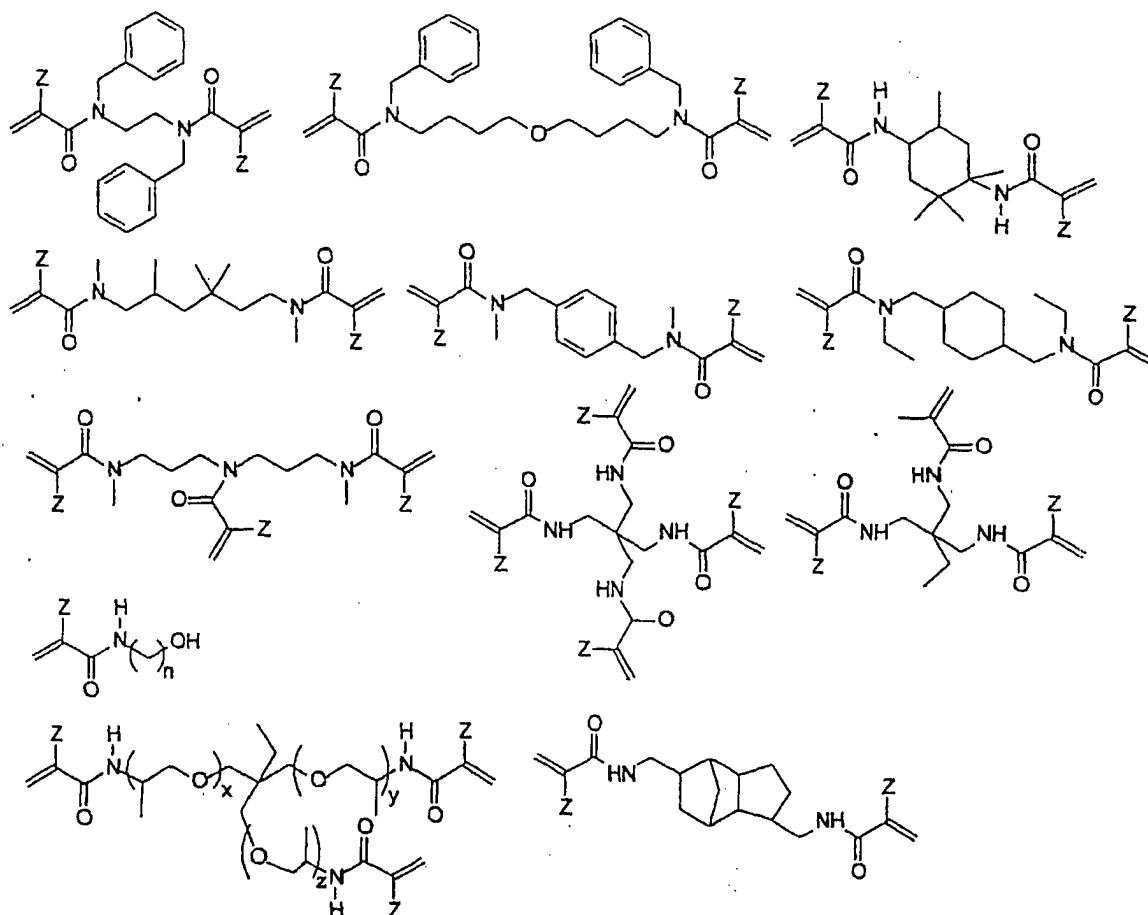
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, worin das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens zwei polymerisierbare Einheiten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin

R_1 , R_1' , R_2 , R_3 und R_4 und n die in den Ansprüchen 8 bis 10 definierten Bedeutungen besitzen.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin Z H oder eine substituierte oder unsubstituierte C_1 - C_{18} -Alkylgruppe ist und n , x , y , z die in Anspruch 11 angegebene Bedeutung besitzen.

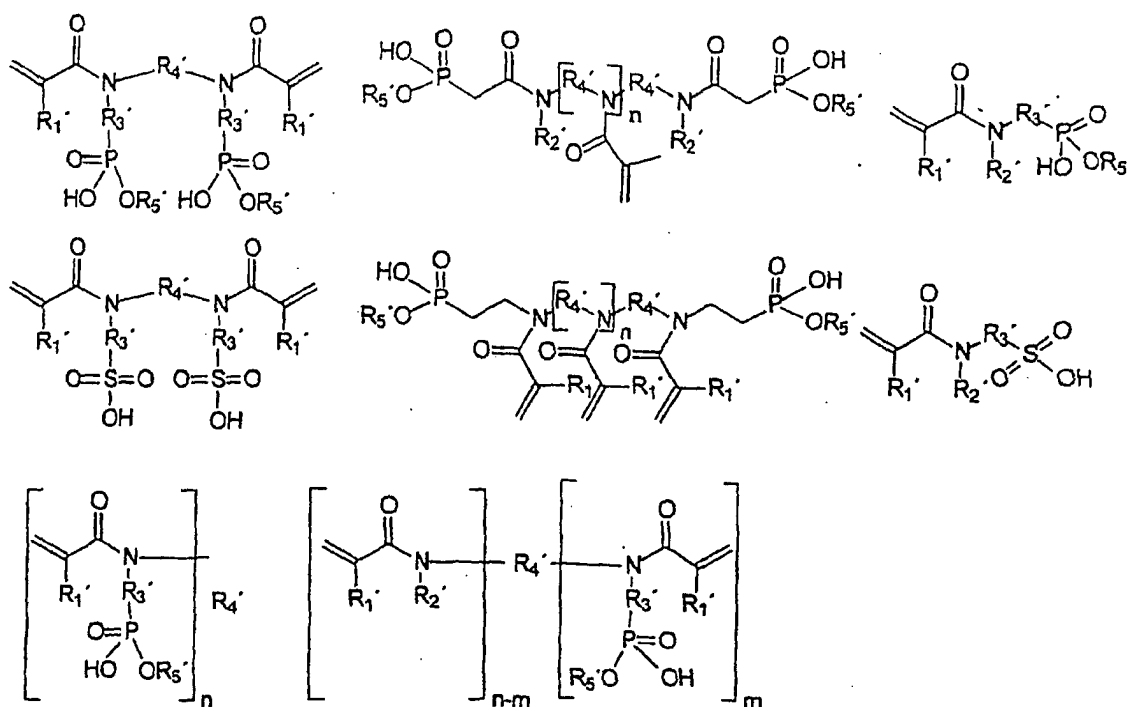
22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare N-substituierte Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer ausgewählt ist aus (Meth)acrylamidmonomeren.

23. Kit, umfassend einen gegen Licht geschützten Behälter, der die Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 22 enthält.

24. Kit nach Anspruch 23, der außerdem Verwendungsinstruktionen aufweist.

25. Verfahren zur Herstellung einer selbstätzenden und selbstgrundierenden Dental-Einkomponenten-Kleberzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Mischen von
(A) einem polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das gegebenenfalls eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder Sulfonsäurekomponente,
(B) einem Härtungssystem,
(C) einem Wasser-enthaltenden Lösungsmittel und
(D) einem polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäurekomponente.

26. Polymerisierbares N-substituiertes Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomer, das mindestens eine anorganische Säurekomponente enthält, ausgewählt aus einer Phosphonsäurekomponente oder einer Sulfonsäurekomponente, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus durch die folgenden Formeln repräsentierten Verbindungen:



worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, n und m die in den Ansprüchen 13 bis 15 angegebene Bedeutung besitzen.

27. Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren N-substituierten Alkylacryl- oder Acrylsäureamidmonomers, das mindestens eine anorganische Säurekomponente aufweist, gemäß Anspruch 25, das umfasst
(1) Umsetzen einer Di- oder Polyaminverbindung mit einem Vinylphosphonat oder einem Vinylsulfonsäuresalz;
(2) Umsetzen des in (1) erhaltenen Produkts mit einem Alkylacryloyl- oder Acryloylhalogenid der Formel CH₂=CR₁-CO-Hal, worin R₁ die in Anspruch 13 definierte Bedeutung aufweist und Hal ein Halogen ist;
(3) Gegebenenfalls Umsetzen des in (2) erhaltenen Produkts mit einem Trialkylhalogensilan im Falle des Umsetzens eines Vinylphosphonats in Stufe (1); und
(4) Hydrolysieren des in Stufe (2) oder (3) erhaltenen Produkts.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen