

(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  
3. Januar 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/000313 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
A61K 6/00 (2006.01) A61K 6/083 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004207
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Mai 2007 (11.05.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
06013589.4 30. Juni 2006 (30.06.2006) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ERNST MÜHLBAUER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Elbagastr. 248, 22547 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÜCK, Rainer [DE/DE]; Norderstr. 81, 25436 Tornesch (DE).
- (74) Anwalt: GLAWÉ DELFS MOLL; Rothenbaumchaussee 58, 20148 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,

ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

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

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZABLE DENTAL MATERIAL

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARES DENTALMATERIAL

(57) Abstract: The subject matter of the invention is a radically polymerizable dental material comprising at least two components. A first component of the dental material contains the salt of a CH-acidic compound, and an additional component contains an acid with acidity greater than that of the CH-acidic compound of the first component. Both components contain radically polymerizable monomers. When the two components are mixed, the acid of the second component converts the salt of the CH-acidic compound of the first component into a CH-acidic molecule, and the CH-acidic molecule triggers the radical polymerization of the monomers. In addition to the advantages of CH-acidic compounds in dental materials on the basis of a reactive resin, the invention achieves long-term storage stability as a result of an increase in the proportion of the reactive resin matrix in polymerizable dental materials.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein wenigstens zwei Komponenten aufweisendes radikalisch polymerisierbares Dentalmaterial. Eine erste Komponente des Dentalmaterials enthält das Salz einer CH-aciden Verbindung und eine weitere Komponente einer Säure, deren Säurestärke größer ist als die der CH-aciden Verbindung in der ersten Komponente. Beide Komponenten enthalten radikalisch polymerisierbare Monomere. Bei der Mischung beider Komponenten wird das Salz der CH-aciden Verbindung der ersten Komponente durch die Säure der weiteren Komponente in ein CH-acides Molekül überführt, welches die radikalische Polymerisation der Monomere auslöst. Die Erfindung erreicht neben den Vorteilen von CH-aciden Verbindungen in Dentalmaterialien auf der Basis einer reaktiven Harzmatrix eine lange Lagerstabilität und die Erhöhung des Anteils der reaktiven Harzmatrix im polymerisierbaren Dentalmaterialien.

WO 2008/000313 A1

5

### Polymerisierbares Dentalmaterial

10

Die Erfindung betrifft ein polymerisierbares Dentalmaterial und die Verwendung von Salzen einer CH-aciden Verbindung.

15

Chemisch härtende polymerisierbare Dentalmaterialien (in der Literatur häufig auch selbsthärtende oder autokatalysierte Dentalmaterialien genannt) enthalten polymerisierbare Monomere, deren Polymerisation durch primär gebildete Radikale ausgelöst wird. Die Bildung dieser Radikale erfolgt durch die Reaktion eines geeigneten Initiatormoleküls, das bei Raumtemperatur allein eine ausreichende Lagerstabilität besitzt, mit einem Cointiator. Da diese Reaktion sofort nach Zusammentreffen von Initiator und Cointiator beginnt, müssen zur Lagerung der Dentalmaterialien beide Komponenten des Initiatorsystems getrennt untergebracht werden. Es resultieren daher, im Unterschied zu lichthärtenden Materialien, bei denen die Radikale erst durch Bestrahlung mit der blauen Komponente des sichtbaren Lichtes gebildet werden, Mehr-Komponenten-Systeme. Die Komponenten werden erst unmittelbar vor der Verarbeitung des Materials miteinander in Kontakt gebracht und innig miteinander vermischt. Diese Vermischung kann dabei entweder von Hand mit einem Mischspatel oder durch selbstanmischenden Systeme (Doppelkartusche mit statischen oder dynamischen Mischkanülen) erfolgen.

Ein im Stand der Technik bei chemisch härtenden  
Dentalmaterialien am häufigsten verwendetes Initiatorsystem  
besteht aus einem zumeist aromatischen Amin und einem  
organischen Peroxid, wie z.B. in DE-C-97 50 72 beschrieben.  
5 Die benötigten Radikale werden bei diesem System über eine  
Redoxreaktion zwischen Amin und Peroxid gebildet.

Ein wesentlicher Nachteil der Amin/Peroxidsysteme besteht  
in der allgemein schlechten Farbstabilität. Ursache dafür  
10 sind bei Parallel-, Neben- und Folgereaktionen gebildete  
Produkte der Initiatorbestandteile, die aufgrund ihrer  
Struktur häufig gefärbt sind. Solche gefärbten Verbindungen  
können bei der Radikalbildung entstehen, die während der  
Lagerung der Pasten gebildet werden oder im ausgehärteten  
15 Material zum Beispiel durch Einwirkung von sichtbarem oder  
UV-Licht beobachtet werden (z.B. A. Schmidt:  
"Kaltpolymerisate: Ein Bericht über ihre Eigenschaften,  
Einsatzmöglichkeiten und Vorteile", Dentallabor 11 [1970]  
S. 17-22). Dieser Nachteil kann bei den Amin/Peroxid-  
20 Systemen auch durch den durchaus üblichen Zusatz spezieller  
Licht- und UV-Stabilisatoren nicht behoben werden. Für  
hochästhetische Versorgungen sind diese Verfärbungen für  
den Patienten störend bzw. nicht akzeptabel. Daher wird für  
Versorgungen im Frontzahnbereich häufig auf sehr viel  
25 aufwendigere und teurere Keramik (Veneers, Kronen, Brücken,  
u.ä.) zurückgegriffen.

Ein weiterer Nachteil der Amin/Peroxid-Systeme besteht in  
der toxischen und allergieauslösenden Wirkung der  
30 Komponenten des Startersystems und deren Reaktions- und  
Abbauprodukten. Während des Härtungsprozesses kann eine  
direkte toxische Wirkung von diesen Komponenten ausgehen.  
Auch nach der Härtung können entsprechende nicht

einpolymerisierte Moleküle durch den sauren Speichel ausgewaschen werden. Bei einer Reihe von Patienten resultieren allergische Reaktionen, die die Anwendung von Kunststoffen einschränken oder ausschließen. In  
5 Einzelfällen kann die toxische Wirkung einen anaphylaktischen (allergischen) Schock auslösen, der durchaus lebensbedrohliche Formen annehmen kann.

Weiterhin problematisch ist der Temperaturanstieg bei der  
10 Polymerisation aufgrund der exothermen Reaktionsprozesse. Amin/Peroxid gestartete Systeme polymerisieren vergleichsweise schnell und besitzen so am Gelpunkt bereits einen sehr hohen Vernetzungsgrad (Umsatz an Doppelbindungen), was eine relativ hohe Wärmemenge aus der  
15 exothermen Reaktion freisetzt. Hohe Temperaturmaxima sind die Folge. Eine zu hohe Temperatur kann aber zu Pulpaschädigungen bis hin zum Absterben des Zahnes führen.

Ein alternatives Initiatorsystem, das eine günstigere  
20 Temperaturentwicklung und eine deutlich bessere Farbstabilität besitzt, benutzt CH-acide Verbindungen in Kombination mit zweiwertigen Übergangsmetallionen und Chloridionen. Entsprechende CH-acide Verbindungen wurden intensiv von H. Bredereck und seinen Mitarbeitern  
25 untersucht (H. Bredereck et al.: „Über CH-Aktive Polymerisationsinitiatoren - XIII. Mitt. Polymerisationen und Polymerisationsinitiatoren“, die Makromolekulare Chemie 92 [1966] S. 70-90; H. Bredereck et al.: „Polymerisationen und Polymerisationsinitiatoren - 16. Einfluß von Thio-  
30 Gruppen in Barbitursäurederivaten auf die Polymerisationsauslösung von Methacrylsäure-methylester“, die Makromolekulare Chemie 176 [1975] S. 1713-1723). Von den CH-aciden Verbindungen haben sich im Dentalbereich die

Barbitursäurederivate als günstig erwiesen. Sie sind in hohen Ausbeuten und Reinheiten darstellbar, industriell verfügbar (Chemische Fabrik Berg GmbH, Mainthalstr. 3, D-06749 Bitterfeld) und erlauben durch ihre Reaktionskinetik  
5 die Realisierung interessanter Eigenschaften.

Die Synthese der Barbitursäurederivate ist z.B. aus E. Fischer und A. Dilthey: „Über c-Dialkylbarbitursäuren und über die Ureide der Dialkylelessigsäuren“, Ann. 335 [1904] S.  
10 335) bekannt und beschreibt die alkalische Kondensation von Derivaten des Malonsäurediethylesters mit N-substituiertem Harnstoff in Natriumalkoholat. Die dabei erhaltenen Natriumsalze der Barbitursäurederivate werden anschließend durch die Zugabe einer Säure, z.B. von Salzsäure, in die  
15 Barbitursäurederivate überführt.

Bei dem auf Barbitursäure bzw. deren Derivaten basierenden Initiatorsystem müssen die Barbitursäurederivate von den polymerisierbaren Monomeren getrennt aufbewahrt werden.  
20 Dies liegt darin begründet, dass CH-acide Verbindungen wie die Derivate der Barbitursäure bereits ohne die Mitwirkung von Cu(II)- und Chlorid-Ionen durch Autoxidation durch Luftsauerstoff Hydroperoxide bilden. Diese Hydroperoxide zerfallen unter Bildung von Radikalen, welche die  
25 Polymerisation der reaktiven Monomere initiieren, so dass es binnen kurzer Zeit zur spontanen Polymerisation kommt. Dieser spontane Polymerisationsprozess kann durch Zugabe von Stabilisatoren für kurze Zeit (im Bereich von wenigen Stunden) verzögert oder unterdrückt werden, nicht hingegen  
30 über einen längeren Zeitraum, wie es bei lagerstabilen Systemen erwünscht ist.

Stand der Technik ist hier der Ersatz reaktionsfähiger Harze in der Initiatorpaste durch solche, die unter dentalen Bedingungen durch CH-acide Verbindungen nicht zur Polymerisation gebracht werden können, oder durch  
5 Verbindungen, die keine Doppelbindungen enthalten (z.B. Polyethylenglycol).

Die erforderliche räumliche Trennung von polymerisierbaren Monomeren und CH-aciden Barbitursäurederivaten begrenzt den  
10 Anteil der polymerisierbaren Monomere im Dentalmaterial. Für fließfähige Materialien, die vorrangig aus herkömmlichen Doppelkartuschensystemen appliziert werden, kann die Zugabe nicht reaktiver Monomere durch die Verringerung der Zugabe dieser Pastenkomponente  
15 (Mischungsverhältnisse von 2:1, 4:1 und 10:1) zumindest vermindert werden. Aus diesen Gründen werden Barbitursäurederivate in Verbindung mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  derzeit ausschließlich bei den fließfähigen automatisch dosierenden und anmischenden provisorischen Kronen- und  
20 Brückenmaterialien eingesetzt. Allerdings wirkt auch die geringere Menge durch die Initiatorpaste zugesetzter nicht polymerisierender Monomere als Trennmittel, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften (Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Härte usw.) und zu einer  
25 Zunahme der Schmierschicht führt.

Hochviskose Materialien, wie z.B. modellierbare chemisch härtender Füllungskomposite sind aus Kartuschensystemen nicht ausbringbar und nicht automatisch anmischbar. Sie  
30 werden in Drehspritzen oder Dosen untergebracht und von Hand angemischt. Die Dosierung erfolgt durch den Zahnarzt ausschließlich nach Augenmaß. Dosierhilfen haben sich bisher nicht durchgesetzt. Da gleiche Materialialmengen

besser einschätzbar sind, als z.B. 10:1 werden diese Materialien ausschließlich im Mischungsverhältnis von 1:1 angewendet. Dieses Mischungsverhältnis ist vom Zahnarzt besser einschätzbar, als ungleiche Verhältnisse und führt  
5 so zu wesentlich kleineren Dosierfehlern und damit zu besseren Materialqualitäten. Obwohl die CH-aciden Barbitursäurederivate zu wesentlich besseren Farbstabilitäten führen, als Amin/Peroxid-Systeme, bleiben diese Systeme Füllungs- und Verblendmaterialien wegen der  
10 hohen Zugabe nicht polymerisierender Monomere und der damit einhergehenden Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bisher verschlossen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein  
15 Initiatorsystem für polymerisierbare Dentalmaterialien zu schaffen, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet, und darüber hinaus auch in 1:1 dosierenden Materialien wie Füllungs- und Verblendkunststoffen einsetzbar ist.

20

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein polymerisierbares Dentalmaterial aus wenigstens zwei Komponenten, dass die folgenden Komponenten umfasst:

25 Komponente 1 enthaltend

- a) das Salz einer CH-aciden Verbindung, wobei die CH-acide Verbindung eine radikalische Polymerisation auslösen kann,

30

Komponente 2 enthaltend

- b) eine Säure, deren Säurestärke größer ist als die der in der in Komponente 1 als Salz vorliegenden CH-aciden Verbindung,

35

wobei die Komponente 1 und die Komponente 2 des polymerisierbaren Dentalmaterials radikalisch polymerisierbare Monomere enthalten.

5

Kern der Erfindung ist, das im Unterschied zu den Startersystemen basierend auf CH-aciden Verbindungen aus dem Stand der Technik eine Vorstufe des aktiven Startermoleküls, nämlich ein Salz der CH-aciden Verbindung, eingesetzt wird. Die CH-acide Verbindung wird erst nach der Zugabe einer Säure, deren Säurestärke größer ist als die der als Salz vorliegenden CH-aciden Verbindung gemäß der Regel „Salz einer schwachen Säure + starke Säure ergibt Salz einer starken Säure + schwache Säure“, freigesetzt und kann anschließend als Startermolekül für den Polymerisationsprozess der Monomere fungieren.

Die Erfindung hat erkannt, dass im Unterschied zu den CH-aciden Verbindungen, wie sie in Startersystemen des Standes der Technik verwendet werden, das Salz der CH-aciden Verbindung auch über längere Zeiträume lagerstabil ist. Damit wird die Initiatoraktivität für die Polymerreaktion der polymerisierbaren Monomere auch bei längerer Lagerung der Komponenten des polymerisierbaren Dentalmaterials sichergestellt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Pasten, aus denen das polymerisierbare Dentalmaterial angemischt wird, und insbesondere die das Salz der CH-aciden Verbindung enthaltende Paste, mehr als 3 Monate, vorzugsweise mehr als 6 Monate, besonders bevorzugt mehr als 24 Monate farb- und/oder lagerstabil ist.

Die Erfindung hat des Weiteren erkannt, dass man ausgehend von dem erfindungsgemäßen Startersystem, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in beide

Komponenten des Dentalmaterials polymerisierbare Monomere einbringen kann. Damit kann die eingangs erläuterte unerwünschte Beschränkung der Menge an polymerisierbaren Monomeren im polymerisierbaren Dentalmaterial, d. h. der Anteil der Polymermatrix im Dentalmaterial, aufgehoben werden. Daraus ergeben sich auch vorteilhafte mechanische Eigenschaften des polymerisierten Dentalmaterials, da die Menge der nicht reaktiven Monomere (z.B. Monomere mit nicht reaktiven Doppelbindungen oder Verbindungen, die keine Doppelbindungen enthalten), die üblicherweise aus Gründen der Handhabbarkeit der Initiatorpaste zugefügt werden (z. B. zur Einstellung pastöser Eigenschaften um die Paste in Kartuschensystemen verwenden zu können), verringert bzw. ganz darauf verzichtet werden kann. Es ist bekannt, dass nicht einpolymerisierende Harze oder Füllstoffe in den Basis- und Initiatorpasten wie Trennmittel wirken und je nach Gehalt die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflussen. Dieser Effekt wird bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Startersystems weitestgehend vermieden, bei dem gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Monomere beider Komponenten bei deren Mischung radikalisch polymerisieren.

Erfindungsgemäß bevorzugte radikalisch polymerisierbare Monomere sind aus der Gruppe der Acrylsäureester und Methacrylsäureester ausgewählt.

Das erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmaterial enthält vorzugsweise insgesamt über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 60 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 70 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 90 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 95 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 98 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente 1 des polymerisierbaren Dentalmaterials über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 60 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 70 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 90 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 95 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 98

Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente 1 und/oder die Komponente 2 oder das polymerisierbare Dentalmaterial insgesamt keine nicht radikalisch polymerisierbaren Monomere.

Das erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmaterial kann die Komponente 1 in einer ersten Paste und die Komponente 2 in einer zweiten Paste enthalten und in einem vorgesehenen Mischungsverhältnis beider Pasten von 1:10 oder größer, vorzugsweise 1:4 oder größer, weiter vorzugsweise 1:2 oder größer, besonders bevorzugt 1:1 angemischt werden.

Als Salz der CH-aciden Verbindung der Komponente 1 sind insbesondere Salze der  $\alpha$ -Benzoyl-propionitrile,  $\alpha$ -Cyan-carbonsäureester und -amide, cyclischer  $\beta$ -Oxonitrile,  $\beta$ -Diketone, cyclischer  $\beta$ -Diketone, cyclischer  $\beta$ -Oxocarbonsäureester, cyclischer  $\beta$ -Oxo-lactone, Malonsäure, Malonsäurederivate, Pyrazolderivate, Barbitursäure oder Barbitursäurederivate geeignet.

Das Salz der CH-aciden Verbindung ist vorzugsweise ein Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einwertigen und zweiwertigen Salzen der Alkali- und Erdalkaliionen. Das Salz der CH-aciden Verbindung kann beispielsweise ein Natriumsalz sein.

Als Säure der Komponente 2 im Sinne vorliegender Erfindung kann eine organische oder anorganische Säure verwendet werden, sofern deren Säurestärke größer ist als die der in der Komponente 1 als Salz vorliegenden CH-aciden Verbindung.

Als anorganische Säuren kommen nicht oxydierende Säuren wie z.B. Salzsäure oder Phosphorsäure in Betracht.

Besonders geeignete organische Säuren sind Monocarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure bzw. Derivate

dieser Säuren oder Dicarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Sorbinsäure, Phthalsäure und  
5 Terephthalsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder Tricarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Agaricinsäure, Citronensäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder Multicarbonsäuren,  
10 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyromellithsäure und Mellithsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder Polycarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure bzw. Derivate dieser Säuren.

15

Der sich auf das Dissoziationsgleichgewicht in einem wässrigen Medium beziehende  $pK_a$ -Wert kann dabei als ein Maß für die CH-Acidität zumindest mit herangezogen werden. Eine Auswahl an organischen Säuren im Sinne vorliegender  
20 Erfindung, deren  $pK_a$ -Wert kleiner als der  $pK_a$ -Wert der Barbitursäure (4,01) ist, sind beispielsweise 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,97), Fumarsäure (3,03), Maleinsäure (1,83), Phthalsäure (2,89), Salicylsäure (2,97), 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure (1,68) und Zimtsäure (3,89).

25

Das erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmaterial kann in mindestens einer der Komponenten des polymerisierbaren Dentalmaterials Übergangsmetallkationen, vorzugsweise  $Cu^{2+}$ -Ionen, und zur Radikalbildung geeignete Anionen,  
30 vorzugsweise Halogenid-Ionen, weiter vorzugsweise Chlorid-Ionen, enthalten, die den Polymerisationsprozess initiieren, steuern und beschleunigen. Die fakultativ zum Startersystem gehörenden Übergangsmetallkationen, vorzugsweise  $Cu^{2+}$ -Ionen, und zur Radikalbildung geeigneten  
35 Anionen, vorzugsweise Halogenid-Ionen, weiter vorzugsweise Chlorid-Ionen, liegen vorzugsweise in der Basispaste (Komponente 1) des anspruchsgemäßen polymerisierbaren Dentalmaterials vor, können aber je nach Erfordernis auch der Initiatorpaste (Komponente 2) zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann in mindestens einer der Komponenten Füllstoffe enthalten. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Füllstoffen handelt es sich bevorzugt um nano- und/oder mikroskalige (teilweise röntgenopake) Füllstoffe, vorzugsweise um Glaspulver, Glaskeramikpulver, Metall-, Halbmetall- oder Mischmetalloxide, Silikat-, Nitrid-, Sulfat-, Titanat-, Zirkonat-, Stannat-, Woframat-, Siliciumdioxid-  
10 Verbindungen oder eine Mischung aus diesen Verbindungen oder sphärische Füllstoffe, Quarzpulver oder eine Mischung aus diesen Pulvern oder gefüllte oder ungefüllte Splitterpolymerisate und/oder Perlpolymerisate. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen  
15 Füllstoffen handelt es sich besonders bevorzugt um Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Zinndioxid, Ceroxid, Aluminium-Silizium-Oxide, Silizium-Zink-Oxide, Silizium-Zirkon-Oxide, Eisenoxide und deren Mischungen mit Siliziumdioxid, Indiumoxide und deren  
20 Mischungen mit Siliziumdioxid und/oder Zinndioxid, Bornitrid, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Strontiumtitanat, Bariumtitanat, Natriumzirkonat, Kaliumzirkonat, Magnesiumzirkonat, Calciumzirkonat, Strontiumzirkonat, Bariumzirkonat, Natriumwolframat, Kaliumwolframat,  
25 Magnesiumwolframat, Calciumwolframat, Strontiumwolframat und/oder Bariumwolframat.

Der Füllstoff kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein oberflächenmodifizierter Füllstoff,  
30 vorzugsweise eine organisch oberflächenmodifizierter Füllstoff sein. Der Füllstoff kann nach seiner Oberflächenmodifikation, beispielsweise einer Silanisierung, auf seiner Oberfläche funktionelle Gruppen, beispielsweise reaktive Methacrylatgruppen besitzen, die  
35 mit den Monomeren chemisch, vorzugsweise radikalisch,

reagieren können oder eine hohe Affinität zu der aus den Monomeren gebildeten Polymermatrix aufweisen.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann zur Einstellung  
5 bestimmter Eigenschaften zusätzlich so genannte Additive  
bzw. Modifikatoren enthalten. Die Allgemeinheit nicht  
einschränkend sind nachfolgend einige Beispiele genannt:  
anorganische und/oder organische Farbpigmente bzw.  
Farbstoffe, Stabilisatoren (wie z. B. substituierte und  
10 unsubstituierte Hydroxyaromaten, Tinuvine, Terpinene,  
Phenothiazin, sogenannte HALS - Hindered Amine Light  
Stabilizers - und/oder Schwermetallfänger wie EDTA),  
Weichmacher (wie z. B. Polyethylenglykole,  
Polypropylenglykole, ungesättigte Polyester, Phthalate,  
15 Adipate, Sebacate, Phosphorsäureester, Phosphonsäureester  
und/oder Zitronensäureester), ionenabgebende Substanzen,  
insbesondere solche die Fluoridionen freisetzen (wie z. B.  
Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Yttriumfluorid,  
Ytterbiumfluorid und/oder quartäre Ammoniumfluoride),  
20 bakterizide oder antibiotisch wirksame Substanzen (wie  
z. B. Chlorhexidin, Pyridiniumsalze, Penicilline,  
Tetracycline, Chloramphenicol, antibakterielle Makrolide  
und/oder Polypeptid-Antibiotika) und/oder Lösungsmittel  
(wie z. B. Wasser, Aceton, Ethanol, i-Propanol, Butanon  
25 und/oder Essigsäureethylester).

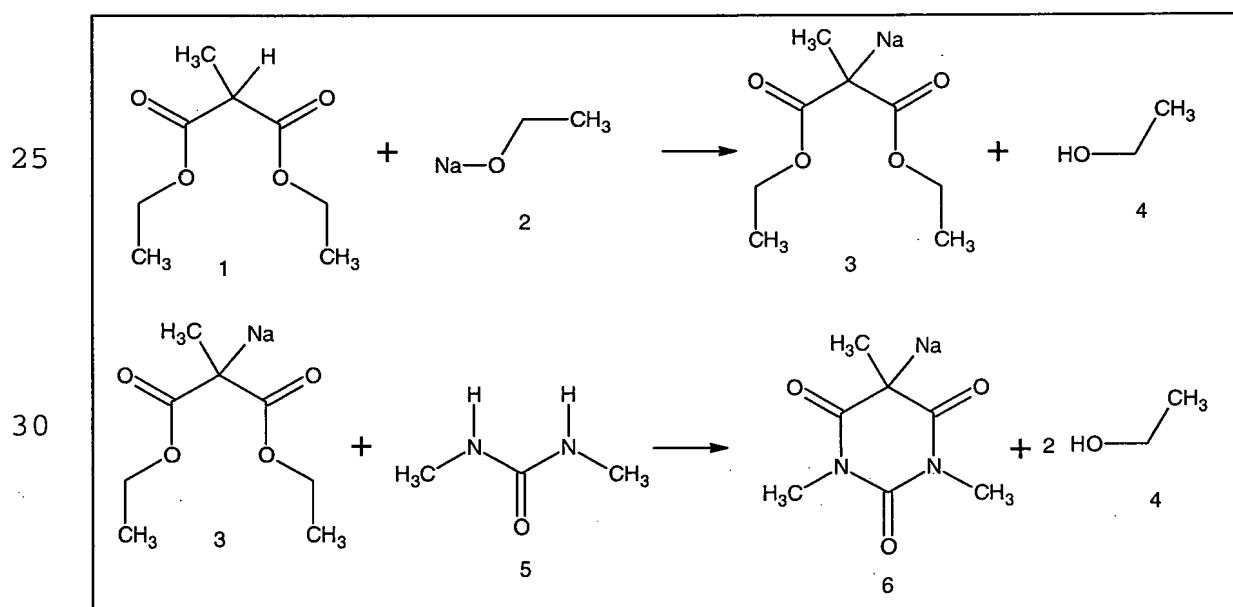
Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann für die  
prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde  
verwendet werden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien  
30 stellvertretend einige Anwendungsbeispiele genannt:  
Füllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial,  
Befestigungsmaterial, provisorisches und permanentes  
Kronen- und Brückenmaterial, Bonding-Materialien,  
zahntechnischer Werkstoff zur Herstellung von Inlays,  
35 Onlays, Verblendschalen, künstlichen Zähnen,

Modellmaterialien und Fissuren- und Wurzelkanal-  
Versiegelungsmaterial.

Die Erfindung wird nachfolgend ohne Einschränkung der  
5 Allgemeinheit anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1: Synthese des Natriumsalzes der 1,3,5-Trimethyl-  
barbitursäure

10 Die Synthese wurde von A.C.Cope et al.: „1,3-Dimethyl-5-  
alkyl Barbituric Acids“: J.Amer.Chem.Soc. **63** 365  
(1941) beschrieben. 0,1 mol (=17,420g) Methylmalonsäure-  
diethyl-ester wurden zu 97,214 g 21%-ige Natriumalkoholat-  
lösung in Ethanol (= 0,3 mol Natriumalkoholat) gegeben und  
15 beide Komponenten innig miteinander vermischt. Dabei  
entstehen Natrium-methylmalonsäure-diethylester und  
Ethanol. Anschließend wurde 0,1 mol (= 8,811 g) N, N-  
Dimethylharnstoff in 15 ml Ethanol (p.a.) gelöst und zur  
Lösung langsam zugetropft, wobei das Natriumsalz der 1,3,5-  
20 Trimethylbarbitursäure entsteht. Anschließend wurde der  
Ansatz 11,5 Stunden unter Rückfluß gekocht.



- 1 = Methylmalonsäure-diethylester  
2 = Natriumalkoholat  
3 = Natrium-methylmalonsäure-diethylester  
4 = Ethanol  
5 5 = N,N-Dimethylharnstoff  
6 = 1,3,5-Trimethylbarbitursäure-Natriumsalz

Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 100 ml deionisiertem Wasser  
10 aufgenommen. Danach wurde 5 Mal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde am Rotationsverdampfer erneut bis zur Trockne eingengt und anschließend in eine Filter-nutsche überführt. Hier wurde der Rückstand mit Isopropanol gewaschen, bis das abgesaugte  
15 Isopropanol keine Färbung mehr aufwies. Da der Feststoff immer noch leicht bräunlich gefärbt war, wurde mit wenig Ethanol (p.a.) gewaschen, bis auch das Ethanol keine Färbung mehr aufwies.  
Die Reinheit wurde mittels HPLC mit 99,59% bestimmt. Die  
20 Ausbeute betrug 65,30%.

#### Beispiel 2: Herstellung und Lagerstabilität der Initiatorpaste

25 Es wurden drei unterschiedliche Initiatorpasten hergestellt und auf ihre Lagerstabilität bei Raumtemperatur und bei 40°C untersucht:

30 Paste 1: Paste mit Polyethylenglycol mit mittlerem Molekulargewicht von 400 g/mol (PEG 400) als unreaktive Harzkomponente und mit Dentalglas gefüllt, das mit methacrylatgruppenfreiem Silan oberflächenbehandelt war und 1,3,5-

Trimethylbarbitursäure als Startermolekül  
enthielt.

5 Paste 2: Paste mit Methacrylaten und mit Dentalglas  
gefüllt, das mit Methacrylatgruppen tragendem  
Silan oberflächenbehandelt war und 1,3,5-Tri-  
methylbarbitursäure als Startermolekül enthielt.

10 Paste 3: Paste mit Methacrylaten und mit Dentalglas  
gefüllt, das mit Methacrylatgruppen tragendem  
Silan oberflächenbehandelt war und das Natrium-  
salz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure als  
Startermolekül enthielt.

15 Die folgende Tabelle zeigt die Rezepturen der Pasten. Dabei  
war die zugegebene Startermolekülmenge so berechnet, dass  
alle drei Pasten gleiche Molzahlen enthielten.

Bestandteil	Paste 1	Paste 2	Paste 3
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Bis-GMA	-	37,2179	36,9790
TEDMA	-	16,7211	16,6138
PEG 400	53,9390	-	-
Aerosil R812	1,5000	1,5000	1,4904
Dentalglas sil. ohne Methacrylatgruppen	39,9350	-	-
Dentalglas sil. mit Methacrylatgruppen	-	39,9350	39,6785
1,3,5- Trimethylbarbitursäure	4,6260	4,6260	-
1,3,5-Trimethylbarbi- tursäure Natriumsalz	-	-	5,2383

Um eine Aussage über die Lagerstabilität der Pasten zu erhalten, wurden die Pasten bei Raumtemperatur und bei 40°C eingelagert und in regelmäßigen Abständen auf polymerisierte Anteile untersucht. Während die Paste 2 bereits nach 5 90 min vollständig auspolymerisiert war, zeigen die Pasten 1 und 3 auch nach mehr als 6 Monaten noch keinerlei Anzeichen von Polymerisation. Das zeigt, dass Pasten mit reaktiven Monomeren und 1,3,5-Trimethylbarbitursäure als aktives Startermolekül nicht lagerstabil sind, während bei 10 Einsatz des Natriumsalzes der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure als Vorstufe des aktiven Startermoleküls 1,3,5-Trimethylbarbitursäure lagerstabile Pasten resultieren.

15 Beispiel 3: Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Initiatorpasten aus Beispiel 2

Um die Reaktionsfähigkeit der im Beispiel 2 hergestellten Initiatorpasten zu untersuchen, wurden diese von Hand mit der Basispaste des Produktes Luxatemp Automix A2 der Fa. 20 DMG Hamburg im Verhältnis 10 : 1 (10 Teile Basispaste, 1 Teil Initiatorpaste) angemischt und die Erhärtungszeit bestimmt.

Mit der Polyethylenglykolhaltigen Paste 1 begann die 25 Erhärtung nach 1:40 min. und war nach 3:20 min. abgeschlossen. Das bedeutet, dass diese Paste lagerstabil und reaktionsfähig ist.

Bei Verwendung der Initiatorpaste 2 ergibt sich ein Erhärtungsbeginn von 1:50 min. die Erhärtung ist hier ebenfalls 30 nach ca. 3:20 min. abgeschlossen. D.h. die Paste besitzt eine ausreichende Reaktivität, ist aber, wie Beispiel 2 zeigte, nicht lagerstabil. Sie ist daher als Initiatorpaste nicht einsetzbar.

Die Initiatorpaste 3, die reaktive Methacrylgruppen und das Natriumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure enthält, erhärtete nach dem Anmischen mit der oben genannten Basis erwartungsgemäß nicht. Deshalb wurde dem angemischtem System (0,6g Basispaste + 0,06g Initiatorpaste) 1 Tropfen 32%-ige Salzsäure zugesetzt. Nach 55 min. polymerisierte das Material.

10 Beispiel 4: Reaktion der Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2 mit Salzsäure bzw. einer Salzsäure enthaltenden Basispaste

Die Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2, die das Natriumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und reaktive Methacrylatmonomere enthält, wurde mit einem Tropfen Salzsäure gemischt. Nach ca. 90 Minuten war die Paste ausgehärtet.

In einem zweiten Versuch wurde der Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2 neben dem Tropfen Salzsäure die reaktive Methacrylatmonomere und Cointiatoren enthaltende Basispaste des Produktes Luxatemp Automix der Fa. DMG Hamburg im Verhältnis 1:1 zur Initiatorpaste zugemischt. Die erhaltene Paste polymerisierte nach 20 Minuten.

Die Versuche belegen, dass das Natriumsalz des Barbitursäurederivats *in situ* in die freie Säure nach Zugabe der Salzsäure überführt wird und nach Aufbau der CH-Acidität die Pasten infolge der sich anschließenden Autoxydation nach kurzer Zeit polymerisieren. Die Versuche zeigen des Weiteren, dass durch in der Basispaste enthaltene Cointiatoren, beispielsweise Alkylammoniumchloride und Cu(II)-Verbindungen, wie sie in

der Basispaste des Produktes Luxatemp Automix enthalten sind, die Polymerisationszeiten erheblich verkürzen können.

Beispiel 5: Reaktion der Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2  
5 mit organischen Säuren

Es wurden eine Auswahl an organischen Säuren, deren  $pK_a$ -Wert unter dem der Barbitursäure liegt, auf Ihre Fähigkeit geprüft, das Natriumsalz der Paste 3 gemäß Beispiel 2 in  
10 die freie 1,3,5-Trimethylbarbitursäure zu überführen. Als Maß für die Überführbarkeit diente die Erhärtungszeit des Pastengemisches. Die Konzentration der verwendeten organischen Säuren wurde so berechnet, dass sie äquimolar zu der in der Initiatorpaste eingesetzten Molzahl des  
15 Startermoleküls bei einer Anmischung von 10:1 war. Bei der Anmischung der Initiatorpaste mit den nachfolgend genannten organischen Säuren

2,5-Dihydroxybenzoesäure,  
20 Fumarsäure,  
Maleinsäure,  
Phtalsäure,  
Salicylsäure,  
2,4,6-Trihydroxybenzoesäure und  
25 Zimtsäure

war innerhalb von 30 Minuten eine Vergelung, d.h. Polymerisation, zu beobachten.

30 Beispielhaft sei dies nachfolgend für die Reaktivität der Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2 nach Zugabe von Fumarsäure bzw. 2,5-Dihydroxybenzoesäure beschrieben.

0,5g der oben genannten Basispaste wurden mit 0,05g der  
35 Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2 vermischt und 1 Tropfen in Hydroxyethylmethacrylat gelöste Fumarsäure (0,1g in 10 ml) zugegeben. Das Material polymerisierte nach 6 Minuten.

In einem weiteren Versuch wurde nun die Fumarsäurelösung in die Basispaste eingearbeitet. Dabei wurde ein Molverhältnis von Fumarsäure: 1,3,5-Trihydroxybarbitursäurenatriumsalz von 1:1 (nach Anmischung der Pasten im Verhältnis von 10:1) eingestellt. Das Material polymerisierte nach 19 Minuten.

In einem weiteren Versuch wurde die in Hydroxyethylmethacrylat besser lösliche 2,5-Dihydroxybenzoesäure eingesetzt. Dazu wurde 0,1g der 2,5-Dihydroxybenzoesäure in 1 ml Hydroxyethylmethacrylat gelöst. 1 Tropfen der Lösung (0,0248g) wurden in 0,5g der oben genannten Basispaste eingearbeitet. Anschließend wurden 0,05g der Initiatorpaste 3 aus Beispiel 2 zugegeben und gründlich durchmischt. Nach 9 min. war das Pastengemisch erhärtet.

15

#### Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Um die Reaktionsfähigkeit und die Biegefestigkeit als Maß für die mechanische Festigkeit des erfindungsgemäßen Dentalmaterials zu untersuchen, wurde die nachfolgend spezifizierte Initiatorpaste 4 hergestellt und mit der Basispaste aus Beispiel 3, in die 1,53 Gew.-% 2,5-Dihydroxybenzoesäure eingearbeitet wurde, im Verhältnis 1:1 angemischt.

25

Bestandteil	Paste 4
	Gew.-%
Bis-GMA	38,5
TEDMA	17,1
PEG 400	-
Aerosil R812 (oberflächenbehandelte Pyrogene Kieselsäure)	1,6
Dentalglas sil. mit Methacrylatgruppen (D50: 1,5 µm)	42,1
1,3,5-Trimethylbarbitursäure	-

Na-1,3,5-Trimethylbarbiturat	0,7
------------------------------	-----

Die Erhärtung begann nach 2:30 min und war nach 5:30 min. abgeschlossen. Die mittlere Biegefestigkeit betrug 72,11 MPa (+/- 6,00, 10 Messungen). Die maximale Biegefestigkeit  
5 betrug 81,97 MPa.

#### Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Um die Biegefestigkeit eines nicht erfindungsgemäßen  
10 Dentalmaterials zu untersuchen, wurde die nachfolgend  
spezifizierte Initiatorpaste 5 hergestellt und mit der  
Basispaste aus Beispiel 3 im Verhältnis 1:1 angemischt.

Bestandteil	Paste 5
	Gew.-%
Bis-GMA	-
TEDMA	-
PEG 400	56,1
Aerosil R812 (oberflächenbehandelte Pyrogene Kieselsäure)	1,6
Dentalglas sil. ohne Methacrylatgruppen (D50: 1,5 µm)	41,5
1,3,5-Trimethylbarbitursäure	0,8
Na-1,3,5-Trimethylbarbiturat	-

15 Die mittlere Biegefestigkeit des ausgehärteten  
Dentalmaterials betrug 16,89 MPa (+/- 2,25, 10 Messungen)  
und die maximale Biegefestigkeit betrug 19,03 MPa.

20 Die Biegefestigkeit des Dentalmaterials des  
erfindungsgemäßen Beispiels 6 mit einer mittleren  
Biegefestigkeit von 72,11 MPa und einer maximale  
Biegefestigkeit 81,97 MPa lag damit deutlich über den  
entsprechenden Werten des Vergleichsbeispiels 7 und belegt

die extreme Belastbarkeit des erfindungsgemäßen  
Dentalmaterials.

**Patentansprüche**

- 5 1. Polymerisierbares Dentalmaterial aus wenigstens zwei  
Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass es die  
folgenden Komponenten umfasst:

Komponente 1 enthaltend

10

- a) das Salz einer CH-aciden Verbindung, wobei  
die CH-acide Verbindung eine radikalische  
Polymerisation auslösen kann,

15

Komponente 2 enthaltend

- b) eine Säure, deren Säurestärke größer ist als  
die der in der in Komponente 1 als Salz  
vorliegenden CH-aciden Verbindung,

20

wobei die Komponente 1 und die Komponente 2 radikalisch  
polymerisierbare Monomere enthalten.

2. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare  
Dentalmaterial insgesamt über 50 Gew.-%, vorzugsweise  
über 60 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 70 Gew.-%,  
weiter vorzugsweise über 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise  
über 90 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 95 Gew.-%,  
weiter vorzugsweise über 98 Gew.-% radikalisch  
polymerisierbare Monomere enthält.

30

3. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder  
2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente 1 über  
50 Gew.-%, vorzugsweise über 60 Gew.-%, weiter  
vorzugsweise über 70 Gew.-%, weiter vorzugsweise über  
80 Gew.-%, weiter vorzugsweise über 90 Gew.-%, weiter  
vorzugsweise über 95 Gew.-%, weiter vorzugsweise über

35

98 Gew.% radikalisch polymerisierbare Monomere enthält.

4. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 die Komponente 1 und/oder die Komponente 2 oder das polymerisierbare Dentalmaterial insgesamt keine nicht radikalisch polymerisierbaren Monomere enthält.
5. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der  
10 vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere in Komponente 1 mit den Monomeren in Komponente 2 bei der Mischung beider Komponenten radikalisch polymerisieren können.
- 15 6. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente 1 in einer ersten Paste und die Komponente 2 in einer zweiten Paste enthalten ist und dass das vorgesehene Mischungsverhältnis 1:10 oder  
20 größer, vorzugsweise 1:4 oder größer, weiter vorzugsweise 1:2 oder größer, besonders bevorzugt 1:1 beträgt.
7. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 6,  
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Pasten mehr als 3 Monate, vorzugsweise mehr als 6 Monate, besonders bevorzugt mehr als 24 Monate farb- und/oder lagerstabil sind.
- 30 8. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz der CH-aciden Verbindung der Komponente 1 ein Salz der  $\alpha$ -Benzoyl-propionitrile,  $\alpha$ -Cyan-carbonsäureester und -amide, cyclischer  $\beta$ -Oxonitrile,  
35  $\beta$ -Diketone, cyclischer  $\beta$ -Diketone, cyclischer  $\beta$ -Oxocarbonsäureester, cyclischer  $\beta$ -Oxo-lactone, Malonsäure, Malonsäurederivate, Pyrazolderivate, Barbitursäure oder Barbitursäurederivate ist.

9. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz der CH-aciden Verbindung ein Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einwertigen und  
5 zweiwertigen Salzen der Alkali- und Erdalkalitionen, vorzugsweise ein Natriumsalz ist.
10. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
10 die Säure der Komponente 2 eine anorganische Säure, vorzugsweise Phosphorsäure und/oder Salzsäure ist.
11. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 die Säure eine organische Säure ist.
12. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure eine Monocarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
20 aus Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure bzw. Derivate dieser Säuren oder eine Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,  
25 Sorbinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder eine Tricarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Agaricinsäure, Citronensäure, 1,2,3-  
30 Propantricarbonsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder eine Multicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyromellithsäure und Mellithsäure bzw. Derivate dieser Säuren oder eine Polycarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäure  
35 und Polymethacrylsäure bzw. Derivate dieser Säuren ist.
13. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalisch polymerisierbaren Monomere ausgewählt

sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäureester und Methacrylsäureester.

14. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der  
5 vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
mindestens eine der Komponenten des polymerisierbaren  
Dentalmaterials Übergangsmetallkationen, vorzugsweise  
Cu<sup>2+</sup>-Ionen, und zur Radikalbildung geeignete Anionen,  
10 vorzugsweise Halogenid-Ionen, weiter vorzugsweise  
Chlorid-Ionen, enthält.
15. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der  
vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 die Komponente 1 Übergangsmetallkationen, vorzugsweise  
Cu<sup>2+</sup>-Ionen, und zur Radikalbildung geeignete Anionen,  
vorzugsweise Halogenid-Ionen, weiter vorzugsweise  
Chlorid-Ionen enthält.
16. Polymerisierbares Dentalmaterial nach einem der  
20 vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
mindestens eine der Komponenten des polymerisierbaren  
Dentalmaterials ein Füllstoff ist, ausgewählt aus der  
Gruppe bestehend aus micro- und/oder nanoskaligen  
25 Füllstoffen, vorzugsweise Metall-, Halbmetall- oder  
Mischmetalloxide, Silikaten, Nitriden, Sulfaten,  
Titanaten, Zirkonaten, Stannaten, Wolframaten,  
Siliciumdioxiden oder einer Mischung aus diesen  
Verbindungen oder sphärischen Füllstoffen,  
30 Quarzpulvern, Glaspulvern, Glaskeramikpulvern oder eine  
Mischung aus diesen Pulvern oder gefüllten oder  
ungefüllten Splitterpolymerisaten und/oder  
Perlpolymerisaten.
17. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 16,  
35 dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff ein  
oberflächenmodifizierter Füllstoff, vorzugsweise eine  
organisch oberflächenmodifizierter Füllstoff ist.

18. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass der  
oberflächenmodifizierte Füllstoff auf seiner Oberfläche  
funktionelle Gruppen besitzt, die mit den Monomeren  
5 chemisch, vorzugsweise radikalisch, reagieren können  
oder eine hohe Affinität zu der aus den Monomeren  
gebildeten Polymermatrix haben.
19. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 18,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mit  
reaktiven Acrylat- oder Methacrylatgruppen tragendem  
Silan oberflächenmodifiziert ist.
20. Verwendung des polymerisierbaren Dentalmaterials nach  
15 einem der vorangehenden Ansprüche als Füllungsmaterial,  
Stumpfaufbaumaterial, Befestigungsmaterial,  
Bondingmaterial, provisorisches und permanentes Kronen-  
und Brückenmaterial, zahntechnischen Werkstoff zur  
Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen,  
20 künstlichen Zähnen, Modellmaterialien und Fissuren-  
bzw. Wurzelkanal-Versiegelungsmaterial.
21. Gehärtetes Dentalmaterial, erhältlich aus einem  
polymerisierbaren Dentalmaterial nach einem der  
25 Ansprüche 1 bis 19.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/004207

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. A61K6/00 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 923 924 A2 (SUN MEDICAL CO LTD [JP]) 23 June 1999 (1999-06-23) paragraph [0037] - paragraph [0038] example 30 claims	1-21
A	----- US 5 707 611 A (IKEMURA KUNIO [JP] ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) column 3, line 34 - line 47 -----	1-21

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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 August 2007

05/09/2007

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, Steven

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/004207
---

Patent document cited in search report	A2	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0923924	A2	23-06-1999	CA 2256270 A1	18-06-1999
			DE 69829259 D1	14-04-2005
			DE 69829259 T2	12-01-2006
			US 6288138 B1	11-09-2001
US 5707611	A	13-01-1998	AT 199492 T	15-03-2001
			DE 69520248 D1	12-04-2001
			DE 69520248 T2	20-09-2001
			EP 0702948 A1	27-03-1996
			WO 9527470 A1	19-10-1995
			JP 3505182 B2	08-03-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/004207
---

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. A61K6/00                      A61K6/083		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) <b>A61K</b>		
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) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 923 924 A2 (SUN MEDICAL CO LTD [JP]) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Absatz [0037] - Absatz [0038] Beispiel 30 Ansprüche	1-21
A	----- US 5 707 611 A (IKEMURA KUNIO [JP] ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 47 -----	1-21
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
30. August 2007	05/09/2007	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Thornton, Steven</b>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/004207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0923924	A2	23-06-1999	CA	2256270 A1	18-06-1999
			DE	69829259 D1	14-04-2005
			DE	69829259 T2	12-01-2006
			US	6288138 B1	11-09-2001
-----					
US 5707611	A	13-01-1998	AT	199492 T	15-03-2001
			DE	69520248 D1	12-04-2001
			DE	69520248 T2	20-09-2001
			EP	0702948 A1	27-03-1996
			WO	9527470 A1	19-10-1995
			JP	3505182 B2	08-03-2004
-----					