

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

| | | |
|---|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 59/68, A61K 6/087, C08L 63/00, C08G 59/18</p> | <p>A1</p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/56800</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02388</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 2000 (17.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 12 251.2 18. März 1999 (18.03.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Frieding (DE). GANGNUS, Bernd [DE/DE]; Moosweg 2b, D-82346 Andechs (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, D-82205 Gilching (DE). FÜHRER, Cornelia [DE/DE]; Lessingstrasse 17, D-82211 Herrsching (DE).</p> <p>(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschinger- strasse 6, D-81628 München (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |
| <p>(54) Title: TWO-COMPONENT PREPARATIONS CONTAINING EPOXY COMPOUNDS</p> | | |
| <p>(54) Bezeichnung: EPOXYVERBINDUNGEN ENTHALTENDE ZWEIKOMPONENTIGE ZUBEREITUNGEN</p> | | |
| <p>(57) Abstract</p> | | |
| <p>The invention relates to two-component preparations that comprise the components (I) and (II) wherein at least one component contains epoxy compounds. The two components are mixed by cationic polymerization that is initiated by Lewis or Brønsted acids and the preparations are cured. Said Lewis and/or Brønsted acids are contained in the form of their precursor compounds that are capable of forming Lewis and/or Brønsted acids.</p> | | |
| <p>(57) Zusammenfassung</p> | | |
| <p>Die Erfindung betrifft zweikomponentige Zubereitungen, umfassend die Komponenten (I) und (II), wobei mindestens eine Komponente Epoxyverbindungen enthält und die Zubereitungen nach dem Mischen der beiden Komponenten durch kationische Polymerisation, initiiert durch Lewis- und/oder Brønstedsäuren, aushärten, wobei die Lewis- und/oder Brønstedsäuren in Form von Vorläuferverbindungen enthalten sind, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brønstedsäuren geeignet sind.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshjan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Epoxyverbindungen enthaltende zweikomponentige Zubereitungen

Die Erfindung betrifft zweikomponentige, Epoxyverbindungen enthaltende Zubereitungen, besonders zur Herstellung von Dentalmassen. Insbesondere betrifft die Erfindung Epoxyverbindungen enthaltende zweikomponentige Dentalmassen, die durch kationische Polymerisation ausgehärtet werden.

5

Ein wichtiger Parameter bei mehrkomponentigen Dentalmassen ist deren Verarbeitungszeit. Hierunter wird die Zeit vom Abbindebeginn nach dem Vermischen der Komponenten bis zum Aushärten der Masse verstanden. Der Anwender benötigt nach dem Anmischen der Komponenten der Dentalmasse
10 einen exakt definierten Zeitraum, in dem er die Masse problemlos handhaben kann. Direkt nach diesem Zeitraum soll die Masse in kürzester Zeit erhärten. Ein langsames Verstrammen der Masse während der Ver- bzw. Bearbeitung ist für den Anwender untragbar.

15 Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Systeme bekannt, die den Abbindeverlauf einer aushärtenden Dentalmasse einzustellen versuchen.

Die DE-A-197 53 461 beschreibt beispielsweise lagerstabile kationisch polymerisierende Zubereitungen, bei denen lösliche und/oder feinteilige Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen eine Einstellung des Abbindeverlaufs erlauben. Das
20 dort beschriebene Initiatorsystem kann im Falle von zweikomponentigen Formulierungen u.a. aus freien Lewis- bzw. Brönstedsäuren bestehen. Nachteilig an diesen Zubereitungen ist, dass sie nur einen sehr begrenzten Zeitraum für die Einstellung des Abbindeanfangs erlauben und zusätzlich bei einer Erhöhung der
25 Konzentration der Erdalkali- bzw. Alkalimetalle zum Zwecke der Aufweitung des Abbindebereichs das Abbindeende stark verschleppen und die mechanischen Eigenschaften stark negativ beeinträchtigen.

- Die DE-A-197 42 980 beschreibt zwar prinzipiell kationisch polymerisierbare Massen, jedoch auf auf der Basis von ROMP-Oligomeren bzw. -Polymeren, wobei die Massen mit epoxyfunktionellen Comonomeren versetzt sein können. In dem angegebenen Katalysatorsystem kommen freie Lewis- oder Brönstedsäuren zum Einsatz. Nachteilig an diesem System ist die Tatsache, dass der Abbindeverlauf nicht eingestellt werden kann. Nach Beginn der Polymerisation startet diese durch und führt in äußerst geringer Zeit zu einem harten Material mit geringem Volumenschumpf.
- 10 Die DE-A-195 02 751 beschreibt photohärtbare Modellmaterialien für die Zahntechnik, bei denen durch eine geeignete Lichtquelle Lewis-Säuren gebildet werden können. Zwar besitzen photohärtbare Materialien prinzipiell eine beliebig lange Verarbeitungszeit, doch in der Praxis würde diese Eigenschaft nur im Dunkelraum zum Tragen kommen. Im Dentalbereich wird jedoch ungeschützt unter Tageslicht oder einer künstlichen starken Lichtquelle gearbeitet, die zu einer allmählichen Verstrammung des Dentalmaterials führen, womit diese Initiierungssysteme zur Herstellung von Dentalmaterialien mit breit einstellbarer Verarbeitungszeit nicht geeignet sind.
- 20 Weitere polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden mit Lewis- bzw. Brönstedsäuren in freier oder reaktiver Form als Katalysator- bzw. Initiatorsystem sind aus der DE-A-196 48 283 bekannt. Nachteilig an diesen Massen ist wiederum, dass sich die Abbindecharakteristik nicht einstellen lässt.
- 25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dentalmassen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile aus dem Stand der Technik nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch zweikomponentige Zubereitungen, wobei mindestens eine Komponente Epoxyverbindungen enthält und die Zubereitungen nach dem Mischen der beiden Komponenten durch kationische Polymerisation, initiiert durch Lewis- und/oder Brönstedsäuren, aushärten, wobei die Lewis- und/oder Brönstedsäuren in Form von Vorläuferverbindungen enthalten sind, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren geeignet sind.

Die Vorteile der aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Dentalmassen liegen in der exakten Einstellbarkeit der Verarbeitungszeit sowie in den hervorragenden physikalischen Werten der ausgehärteten Dentalmassen.

Insbesondere wenn die Dentalmassen als Modellmaterialien zur Herstellung von Arbeitsmodellen in der Zahntechnik verwendet werden, zeigen sich weitere Vorteile: Verglichen mit Gips zeigen die erfindungsgemäßen Massen erhöhte mechanische Werte, wie Abrieb-, Zug- und Druckfestigkeit. Ebenso ist die Detailwiedergabe feiner Konturen und Rillen sowie die Dimensionstreue, die wesentlich durch einen möglichst geringen Polymerisationsschrumpf beeinflusst wird, erheblich besser. Verglichen mit bisher bekannten Modellmaterialien auf Kunststoffbasis, die sich durch eine eher umständliche Handhabung und/oder durch eine im Vergleich zu Gips zu lange Abbindephase auszeichnen, können die erfindungsgemäßen Dentalmassen automatisch angemischt und die Abbindephase hervorragend eingestellt werden. Das Ende der Abbindephase bestimmt den frühest möglichen Zeitpunkt, zu dem die Modelle entformt und weiterbearbeitet werden können.

25

Die Zubereitungen eignen sich ebenfalls für andere dentale Anwendungen, bei denen geringer Schrumpf von Vorteil ist, beispielsweise als Materialien zur Herstellung von provisorischen Kronen und Brücken sowie Befestigungszemente.

30 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen umfassen zwei Komponenten (I) und (II).

Die Epoxyverbindungen und die Lewis- und/oder Brönstedsäuren in Form von Verbindungen, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren befähigt sind und mit den Epoxyverbindungen nicht reagieren, können in beliebiger Verteilung in Komponente (I) und/oder in Komponente (II) vorliegen.

5

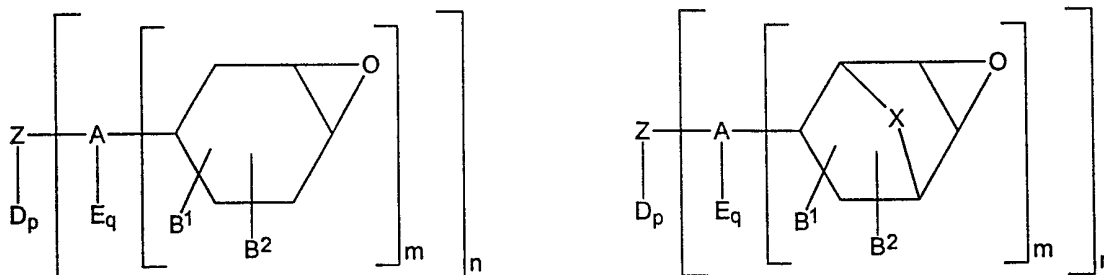
Aus den erfindungsgmäßen Zubereitungen erhaltene Dentalmassen enthalten, verteilt über die Komponenten (I) und (II), folgende Bestandteile:

- (A) 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, Epoxyverbindungen,
 10 (B) 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, Verbindungen, die zur Bildung von Lewis- oder Brönstedsäuren befähigt sind, und gegebenenfalls freie Lewis- und/oder Brönstedsäuren,
 (C) 10 bis 89,99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 89,99 Gew.-% Verdünnungsmittel,
 15 (D) 0 bis 79,99 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 59,99 Gew.-%, Modifikatoren.

Epoxyverbindungen gemäß Bestandteil (A) können cycloaliphatische und/oder aromatische und/oder aliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens zwei und/oder mindestens vier Epoxygruppen sein.

20

Cycloaliphatische Epoxide können beispielsweise die aus der DE-A-196 48 283 bekannten Epoxide sein, die nachfolgenden allgemeinen Formeln folgen:

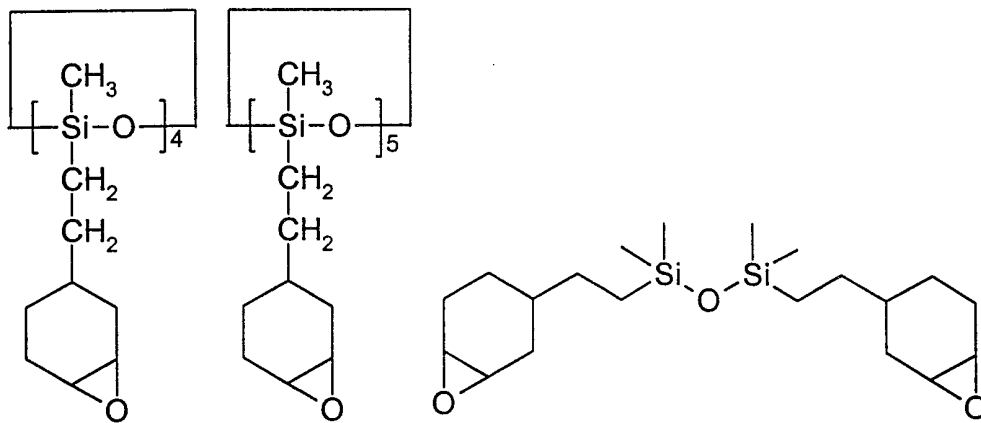


25 in welchen bedeuten:

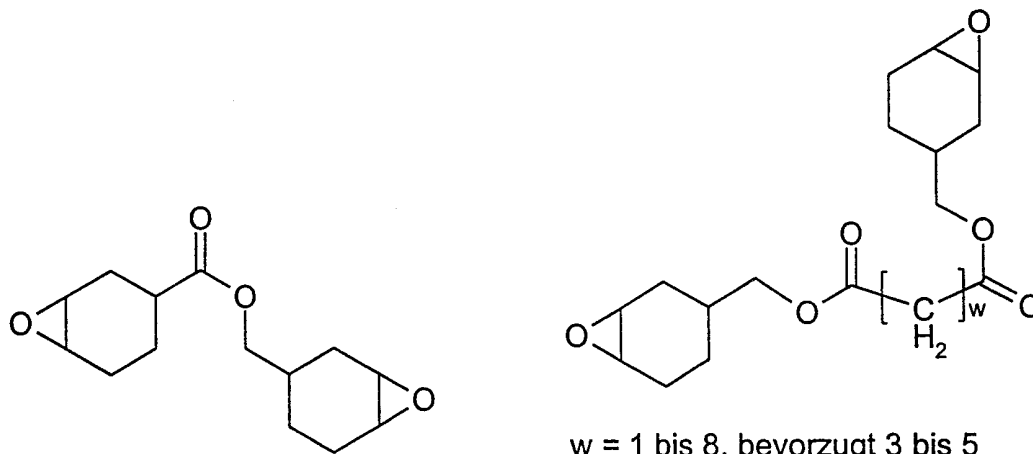
- Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen, oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
- A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
- B¹, B², D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
- X CH₂, S oder O,
- n 2 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5,
m 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7,
p 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, und
q 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4.
- Es können auch niedrigviskose Epoxide, wie sie in der DE-A-196 48 283 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Geeignet sind ebenfalls die aus der US-A-2 716 123, US-A-2 985 667, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018, US-A-5 085 124, EP-A-0 449 027, EP-A-0 574 265 bekannten Epoxide, insbesondere Epoxide der folgenden

5 Strukturformeln:



und



10

Kombinationen von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Epoxiden sind möglich. Bevorzugt werden cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen, cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens vier Epoxygruppen oder die Kombination aus cycloaliphatischen Epoxyverbindungen mit zwei Epoxygruppen und cycloaliphatischen Epoxyverbindungen mit mindestens vier Epoxygruppen eingesetzt.

15

Die Lewis- und/oder Brönstedsäuren nach Bestandteil (B) können sich beispielsweise durch photochemische Reaktionen in mindestens einer der beiden Komponenten oder durch chemische Umsetzungen von ausgewählten Bestandteilen der beiden Komponenten bei oder nach deren Vermischung bilden. Freie Lewis- und/oder Brönstedsäuren, wie sie aus herkömmlichen Systemen bekannt sind, können ebenfalls eingesetzt werden.

Für den Fall, dass zusätzlich mit freien Lewis- oder Brönstedsäuren gearbeitet wird, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Säuren derjenigen Komponente zuzusetzen, die keine Epoxyverbindungen enthält. Gegebenenfalls ist es zweckmäßig zur Einstellung der Verarbeitungszeit die aus der - zum Zeitpunkt dieser Anmeldung noch nicht-veröffentlichten - DE-A-197 53 461 bekannten Substanzen zur Verzögerung der kationischen Polymerisation einzusetzen.

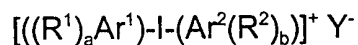
Als Beispiel für freie Säuren seien genannt: BF_3 oder dessen Addukte, wie beispielsweise $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 , HBF_4 .

Beide Komponenten der erfindungsgemäßen Dentalmassen können sogenannte Photoinitiatoren enthalten, die bei Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereiches von 200 bis 650 nm Brönsted- oder Lewissäuren bilden. Typische Verbindungsklassen dieser Photoinitiatoren sind Oniumsalze, wie Diazonium-, Sulfonium-, Iodonium- und Ferroceniumsalze mit komplexen Anionen geringer Nucleophilie. Zu diesen zählen beispielsweise Diazoniumverbindungen (US-A-3 205 157), Sulfoniumverbindungen (US-A-4 173 476) und Iodoniumverbindungen (US-A-4 264 703, US-A-4 394 493). Bei den erwähnten Beispielen ist man auf die Verwendung von ultraviolettem Licht angewiesen.

Auch Derivate der Cyclopentadienyl-Eisen-Aren-Komplexe (EP-A-0 094 915, WO-96/03453, EP-A-0 661 324) sind verwendbar. Ebenso ist es möglich, α -Dicarbonylverbindungen, beispielsweise Campherchinon, zuzusetzen, die als Sensibilisatoren im sichtbaren Bereich wirken. Kombinierte Präparate aus
 5 Campherchinon und Iodoniumverbindungen sind aus den US-A-5 554 676 und US-A-4 828 583 bekannt.

Besonders bevorzugt sind Diaryliodoniumverbindungen, die u.a. aus der DE-A-197 36 471 bekannt sind. Sie weisen folgende Struktur auf:

10



Ar¹ und Ar² können unabhängig voneinander verschiedene, substituierte oder unsubstituierte, kondensierte oder nichtkondensierte aromatische Systeme mit 4
 15 bis 20 C-Atomen sein, wie beispielsweise Phenyl, Toly, Cumyl, Anisyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Naphthyl, Thienyl, Furanyl und Pyrazolyl, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander ein H-Atom, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 19, vorzugsweise 1 bis 9 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, F, Cl, Br, SiR³₃ und/oder NR³₂ ersetzt
 20 sein können, wobei R³ ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können, bedeuten und a und b unabhängig voneinander 1 bis 5 sein können. Die Aromaten Ar¹ und Ar² können über R¹ und/oder R² miteinander verbunden sein.

25 Das Gegenanion Y⁻ ist ein wenig nucleophiles Anion der folgenden Struktur



wobei K ein Element der III., V. oder VII. Hauptgruppe, wie B, Al, P, Sb, As oder I ist und x Zahlenwerte von 1 bis 4 annehmen kann. L bedeutet unabhängig voneinander aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Reste mit 1 bis 25 C-Atomen, bei dem ein oder mehrere C-Atome mit F, Cl, Br oder I substituiert sein können und y Zahlenwerte von 0 bis 6 annehmen kann.

Bevorzugte Reste L sind Pentafluorophenyl-, Tetrafluorophenyl-, Trifluorophenyl-, Fluorophenyl- Phenyl, 4-Trifluoromethylphenyl-, 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-, 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl-, Fluor und Iod.

10

Besonders bevorzugte Gegenanionen Y^- sind PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $B(C_6F_5)_4^-$ und BF_4^- .

Weitere Diaryliodoniumverbindungen sind beispielsweise auch in US-A-4 246 703 beschrieben.

15

Besonders geeignete Diaryliodoniumverbindungen sind:

- Diphenyliodoniumtetrafluoroborat
- 20 • Diphenyliodoniumhexafluorophosphat
- Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Diphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis-(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat
- Bis-(4-methylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- 25 • Bis-(4-methylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumhexafluorophosphat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-4-methoxyphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- 30 • Phenyl-4-methoxyphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-3-nitrophenyliodoniumhexafluorophenylantimonat

- Phenyl-3-nitrophenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl 4-diphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- 5 • Dinaphthyliodoniumhexafluorophosphat
- Dinaphthyliodoniumhexafluoroantimonat
- Dinaphthyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis(4-dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- Bis(4-dodecylphenyl)tetrakis(pentafluorophenyl)borat
- 10 • 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat

Zur Erzeugung der Brönsted- und/oder Lewissäuren werden die photoinitiatorhaltigen Komponenten vor dem Mischen durch Lampen, die Licht des erforderlichen Wellenlängenbereiches aussenden, bestrahlt.

Bevorzugt werden die Photoinitiatoren in einer Komponente eingesetzt, die keine Epoxyverbindungen enthält.

Die Brönsted- und/oder Lewissäuren können auch durch ausgewählte Bestandteile, die in den beiden Komponenten getrennt gelagert werden und die bei oder nach der Vermischung der beiden Komponenten miteinander chemisch reagieren, erzeugt werden.

Typische Beispiele für solche Reaktionen, die zu den für die Initiierung der Polymerisation von Epoxyverbindungen notwendigen Säuren führen können, sind Redoxreaktionen unter Verwendung von Bisaryliodoniumsalzen, Reduktionsmitteln und Kupferkomplexen und die durch Metallsalze unterstützte Dehalogenierung von Alkylhalogeniden.

Bei diesen latenten Initiierungssystemen ist es möglich, die jeweiligen Reaktionspartner sowohl den Epoxyverbindungen enthaltenden Komponenten als auch der keine Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente zuzugeben.

- 5 Im allgemeinen ist die Aufteilung der Bestandteile der latenten Initiierungssysteme auf die beiden Komponenten so vorzunehmen, dass eine vorzeitige Polymerisation der Epoxyverbindungen bei der Lagerung der zweikomponentigen Materialien sicher vermieden wird.
- 10 Diese Aufgabenstellung wird beispielsweise durch Verwendung von nicht durch Säuren polymerisierbaren Komponenten erfüllt, die den besonders kritischen Bestandteil des jeweiligen latenten Initiierungssystems enthalten.

15 So hat es sich beispielsweise im Fall der Säurebildung durch Redoxreaktionen aus Bisaryliodoniumsalzen, Reduktionsmitteln und Kupferverbindungen als zweckmäßig erwiesen, die Bisaryliodoniumsalze und die Reduktionsmittel in einer keine Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente zu lagern. Die Kupferverbindungen sind dann zusammen mit den Epoxyverbindungen in einer weiteren Komponente enthalten.

20

Die Iodoniumsalze liegen zu 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse des angemischten Materials in den Komponenten vor, die ebenfalls notwendigen Reduktionsmittel zu 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des angemischten Materials und die
25 Kupferverbindungen zu 0,005 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des angemischten Materials.

Geeignet sind beispielsweise die Bisaryliodoniumverbindungen, die aus der US-A-4 225 691 und US-A-4 238 587 bekannt sind. Methoden zur Herstellung weiterer Diaryliodoniumverbindungen sind aus F.M. Beringer, R.A. Falk, M. Karmal, J. Lillien, G. Masullo, M. Mausner, E. Sommers, J. Am. Chem. Soc., 81, 5 342 (1958) und I. Mason, Nature, 139, 150 (1937) bekannt.

Reduktionsmittel zur Durchführung der Redoxreaktion zur Säurebildung sind organische oder anorganische Verbindungen oder Polymere, die befähigt sind, die Ladung des Heteroatoms innerhalb des Diaryliodoniumsalzes zu erniedrigen. 10 Erwähnenswert sind Ascorbinsäure und deren Derivate, besonders das Palmitat, Oleat und Acetat. Es können auch Zinn(II)-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Sn^{2+} -Carboxylate, insbesondere Zinnoctoat, Zinnstearat, Zinnlaurat, Zinncitrat, Zinnoxalat, Zinnbenzoat. Unter den organischen Verbindungen sind α -Hydroxyverbindungen, beispielsweise Ketone, besonders 15 Acyloine und Benzoin, zu nennen. Mit eingeschlossen sind auch Eisen(II)-Verbindungen, beispielsweise Ferrocene, FeBr_2 , FeCl_2 , reduzierende Zucker, wie Glucose, Fructose und Galactose, Phenole, wie Thiophenol, Silane und Organosiloxane.

20 Unter Kupferverbindungen sind Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Verbindungen, beispielsweise Salze von Carbonsäuren und Mineralsäuren, wie CuBr , CuCl , Cu(II)-benzoat , Cu(II)-citrat , Cu(II)-formiat , Cu(II)-acetat , Cu(II)-stearat , Cu(II)-oleat , Cu(II)-carbonat , Cu(II)-gluconat , $\text{Cu(II)-naphthenoat}$ oder $\text{Cu(II)-acetylacetonat}$ zu verstehen.

25

Es sind auch Kupferchelate, wie sie in Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition, Interscience Publishers, New York, 1972, Seiten 905 bis 922 erwähnt sind, verwendbar. Bevorzugte Kupferchelate sind solche, die in genügender Menge im kationisch polymerisierbaren Material inkorporiert oder 30 dispergiert werden können. Besonders geeignet sind Kupferacetylacetonat, Kupfersalicylat, $\text{CuI}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $\text{CuI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, $\text{CuCl}_2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $[(\text{N-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$, etc.

Für die durch Metallsalze unterstützte Dehalogenierung von Alkylhalogeniden geeignete Alkylhalogenide werden in "Makromol. Chem." 178, 2139-2140 (1977) und in "Die Makromolekulare Chemie" 156 (1972) 325-328 beschrieben.

5

Besonders Verbindungen des Typs R_3C-X sind geeignet, worin X ein Halogen, bevorzugt Cl und Br, und R einen beliebigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 15 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 8 C-Atomen, oder einen beliebig substituierten
10 aromatischen Rest, darstellt. Es können auch Verbindungen mit bis zu drei verschiedene Substituenten am zentralen C-Atom verwendet werden.

Unter Metallsalzen sind anorganische oder organische Metallsalze zu verstehen, die befähigt sind, das Halogen aus den Verbindungen o.g. Typs zu abstrahieren.
15 Möglich sind Salze wie $AgBF_4$, $AgSbF_6$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, aber auch BF_3 . Allgemein geeignet sind lewissaure Verbindungen des Typus $M(III)X_3$, $M(II)X_2$, $M(V)X_5$ und deren mögliche Addukte mit AgX . X stellt hierbei ein Halogen dar, bevorzugt F, Cl oder Br und M ein Metall aus der betreffenden Haupt- oder Nebengruppe, bevorzugt aus der III. und V. Hauptgruppe, darin bevorzugt B, Al, Sb, As, und aus
20 der I., II., IVa. und VIIIa. Nebengruppe, darin bevorzugt Cu, Ag, Zn, Fe, Co, Ni und Ti.

In mindestens einer der beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Zubereitungen sind als Bestandteil (C) Verdünnungsmittel als Fließverbesserer
25 vorhanden. Mit Vorteil sind Verdünnungsmittel einsetzbar, die üblicherweise als Weichmacher verwendet werden.

Typische Vertreter sind die Ester der Phthalsäure, wie Di-2-ethylhexylphthalat, oder die Ester von mehrbasischen aliphatischen Säuren, wie Dioctyladipat oder
30 Acetyltributylcitrat.

Gut geeignet sind außerdem aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 30 C-Atomen, die verzweigt oder unverzweigt sein können. Typische Beispiele sind Polypropylenöle oder Polyisobutylenöle. Mit Vorteil werden aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Polyphenylenverbindungen, Dibenzyltoluol und Dibenzylphenylmethan, eingesetzt.

Es sind auch Polyesterpolyole einsetzbar, die beispielsweise durch Polykondensation aus niedermolekularen Polyolen und Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydriden hergestellt werden können.

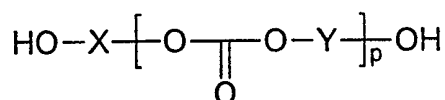
Typische Vertreter dieser Klasse werden von der Firma Hüls unter der Bezeichnung Dynacoll vertrieben. Bevorzugt werden solche Polyesterpolyole verwendet, die Molmassen zwischen 1000 und 5000 g/Mol und Hydroxyläquivalentmassen von 500 bis 2000 besitzen.

Besonders bevorzugt können solche Polyesterpolyole eingesetzt werden, wie sie durch katalysierte Reaktionen von Caprolacton mit unterschiedlichen Starteralkoholen zugänglich sind.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse werden von der Firma UCC unter der Bezeichnung Tone oder von der Firma Daicel unter der Bezeichnung Placel vertrieben.

Es können Polycaprolactontriole mit Molmassen von 200 bis 1000 g/Mol und Polycaprolactondiole mit Molmassen von 300 bis 2000 g/Mol verwendet werden.

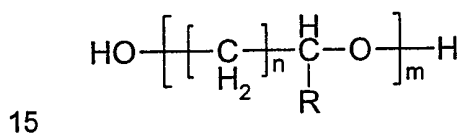
Ferner können als Verdünnungsmittel Polycarbonatdiole mit Molmassen von 400 bis 2000 g/Mol und der allgemeinen Struktur



eingesetzt werden, wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Alkylen-, Arylen-, Alkarylen-, Polyoxyalkylen- bedeuten und p Werte zwischen 1 und 50 annehmen kann.

- 5 Des weiteren können ggf. partiell epoxidierte Polybutandiole verwendet werden, die Homopolymerisate des Butadiens darstellen, die mit OH-Gruppen terminiert sind, Molmassen von 1000 bis 5000 g/Mol aufweisen und einen hohen Gehalt an Doppelbindungen besitzen, die ggf. durch Epoxidierung partiell zu mittelständigen aliphatischen Epoxidgruppen umgesetzt wurden. Vertreter dieser
- 10 Verbindungsklasse werden von der Firma Atochem unter der Bezeichnung "Poly bd" vertrieben.

Schließlich sind auch Polyetherpolyole der allgemeinen Struktur:



einsetzbar, wobei m eine ganze Zahl von 20 bis 150, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 und R Wasserstoff oder C1 - C4-Alkyl bedeuten.

- 20 Bevorzugt werden Mischpolyetherpolyole, die aus Propylenoxid-Einheiten und/oder Ethylenoxideinheiten und/oder Tetrahydrofuraneinheiten bestehen, verwendet.

- 25 Mit Vorteil sind auch alkox-verlängerte Polyole, wie beispielsweise ethoxyliertes Bisphenol A oder propoxyliertes Trimethylolpropan einsetzbar.

Für die Einstellung der Eigenschaften kann es zweckmäßig sein, Mischungen von Polyolen unterschiedlicher mittlerer Molmasse und unterschiedlicher Struktur einzusetzen.

Unter Modifikatoren sind beispielsweise Füllstoffe zu verstehen. Füllstoffe können die im Dentalbereich üblichen, beispielsweise Quarz, Quarzmehl, gemahlene oder reaktive Gläser, Splitterpolymerisate, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate, sein. Aber auch andere Füllstoffe wie

5 beispielsweise feinverteilte Metall- oder Kunststoffpulver, Bariumsulfat, Titandioxid oder allgemein feinvermahlene Mineralien, sind geeignet. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Glycidyoxypropyltrimethoxysilan. Die maximale Korngröße der anorganischen

10 Füllstoffe beträgt 100 μm , vorzugsweise 20 μm .

Als weitere Modifikatoren, wie Farbstoffe oder Thixotropiemittel, können die auf dem zahntechnischen Gebiet üblichen Stoffe eingesetzt werden.

- 15 Die beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Zubereitungen können getrennt, beispielsweise in Doppelkammerkartuschen, aufbewahrt und vor Gebrauch durch Ausbringen über einen statischen oder dynamischen Mischer innig vermischt werden. Auch Handanmischvarianten sind möglich.
- 20 Das Verhältnis zwischen der keine Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente und der Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente kann 1 : 10 bis 1 : 1 und vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 2 betragen.

Beispiele

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele aus dem Modellmaterialsektor näher beschrieben, die den Umfang der Erfindung in keinem Fall einschränken sollen. Die im Laufe dieser Beispiele verwendeten Substanzen sind von
5 folgenden Herstellern zu beziehen:

| | |
|--------------------|----------------------|
| Aerosil R 805 | Degussa |
| Aerosil R202 | Degussa |
| Celloxide 2021 P | UCB |
| Citrofol B1 | Jungbunzlauer |
| Dianol 265 | Akzo Nobel |
| Jarytherm DBT | Elf Atochem |
| Placel 305 | Interorgana(Daiccel) |
| Rhodorsil 2074 | Rhone-Poulenc |
| Silbond FW 100 EST | Quarzwerke Frechen |
| Silbond FW 300 EST | Quarzwerke Frechen |
| Silbond FW 600 EST | Quarzwerke Frechen |
| Titandioxid P 25 | Degussa |

Die Substanz CEPK ist ein cycloaliphatisches Epoxidharz mit vier Epoxygruppen,
10 hergestellt nach Vorschriften der DE-A-196 48 283.

Die als Stabilisator verwendete Substanz LM wurde gemäß der DE-A-197 53 461,
Beispiel 1 hergestellt.

Die Herstellung der in den folgenden Beispielen anhand ihrer Zusammensetzungen charakterisierten Basis-Pasten und Katalysator-Pasten erfolgte in 3-Finger-Knetern im 100g-Maßstab. Nach Erreichung eines homogenen Mischzustandes wurden die Pasten evakuiert und anschließend in 5 4:1-Doppelkammerkartuschen abgefüllt.

Vergleichsbeispiel 1

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|--------------------|----------|-------------------------|---------|
| Celloxide 2021 P | 49,899 % | Dianol 265 | 77,00 % |
| Silbond FW 600 EST | 49,000 % | Silbond FW 300 EST | 20,00 % |
| Aerosil R202 | 1,000 % | Aerosil R202 | 1,00 % |
| LM | 0,101 % | Titandioxid P 25 | 1,00 % |
| | | HSbF ₆ 60%ig | 1,00 % |

10 Beispiel 1

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|--|----------|-------------------------|----------|
| Silbond FW 100 EST | 46,979 % | Silbond FW 100 EST | 46,944 % |
| CEPK | 16,992 % | Dianol 265 | 19,477 % |
| Silbond FW 600 EST | 15,993 % | Silbond FW 600 EST | 15,981 % |
| Celloxide 2021 P | 8,996 % | Butyllactat | 8,490 % |
| Poly-THF 250 | 4,498 % | Rhodorsil 2074 | 5,528 % |
| Dianol 265 | 3,998 % | Aerosil R805 | 1,498 % |
| Aerosil R805 | 1,500 % | Ascorbinsäure | 0,984 % |
| Kupfernaphtenoat 8%ig in Testbenzin | 0,544 % | HSbF ₆ 60%ig | 0,599 % |
| Titandioxid P25 | 0,500 % | Titandioxid P 25 | 0,499 % |

Beispiel 2

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|---------------------|----------|--------------------|----------|
| Silbond FW 100 EST | 31,750 % | Silbond FW 100 EST | 62,500 % |
| Silbond FW 600 EST | 31,750 % | Dianol 265 | 13,065 % |
| CEPK | 17,300 % | Butyllactat | 8,500 % |
| Celloxide 2021 P | 10,315 % | Poly-THF 250 | 6,915 % |
| Dianol 265 | 4,570 % | Rhodorsil 2074 | 5,535 % |
| Poly-THF 250 | 2,418 % | Aerosil R805 | 1,500 % |
| Aerosil R805 | 1,500 % | Titandioxid P 25 | 1,000 % |
| Kupferdimethacrylat | 0,397 % | Ascorbinsäure | 0,985 % |

Beispiel 3

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|-----------------------|----------|------------------------|----------|
| Silbond FW 100 EST | 47,845 % | Silbond FW 100 EST | 43,713 % |
| Silbond FW 600 EST | 14,952 % | Placcel 305 | 31,009 % |
| CEPK | 12,460 % | Silbond FW 600 EST | 15,005 % |
| Celloxide 2021 P | 12,460 % | Kupfertetrafluoroborat | 4,272 % |
| Placcel 305 | 4,485 % | Jarytherm DBT | 4,001 % |
| Jarytherm DBT | 3,987 % | Aerosil R805 | 1,500 % |
| Diphenylmethylchlorid | 1,818 % | Titandioxid P 25 | 0,500 % |
| Aerosil R805 | 1,495 % | | |
| Titandioxid P 25 | 0,498 % | | |

Beispiel 4

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Silbond FW 100 EST | 47,025 % | Silbond FW 100 EST | 41,943 % |
| Silbond FW 600 EST | 14,976 % | Dianol 265 | 18,475 % |
| CEPK | 10,483 % | Silbond FW 600 EST | 14,980 % |
| Celloxide 2021 P | 10,483 % | Placcel 305 | 10,985 % |
| Dianol 265 | 6,490 % | Eisen-(II)-tetra- fluoroborat | 6,068 % |
| Citrofol B1 | 5,990 % | Citrofol B1 | 4,993 % |
| Triphenylmethylchlorid | 2,556 % | Aerosil R805 | 1,498 % |
| Aerosil R805 | 1,498 % | Tetrafluorborsäure 48%ig | 0,559 % |
| Titandioxid P 25 | 0,499 % | Titandioxid P 25 | 0,499 % |

Beispiel 5

| Basis-Paste | | Katalysator-Paste | |
|------------------------|----------|----------------------|----------|
| Silbond FW 100 EST | 45,804 % | Silbond FW 100 EST | 44,432 % |
| CEPK | 16,589 % | Placcel 305 | 26,991 % |
| Silbond FW 600 EST | 14,990 % | Silbond FW 600 EST | 14,996 % |
| Celloxide 2021 P | 7,993 % | Jarytherm DBT | 7,997 % |
| Jarytherm DBT | 5,996 % | Zinktetrafluoroborat | 3,584 % |
| Placcel 305 | 4,497 % | Aerosil R805 | 1,500 % |
| Triphenylmethylchlorid | 2,132 % | Titandioxid P 25 | 0,500 % |
| Aerosil R805 | 1,499 % | | |
| Titandioxid P 25 | 0,500 % | | |

Aus der Gegenüberstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien mit handelsüblichen Produkten in Tabelle 1 geht klar hervor, dass die Materialien dem Zahntechniker Vorteile bieten.

| Material | Fräsbar nach [min] | Biegefestigkeit [Mpa] | Automatisch mischbar |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| Vergleichsbeispiel 1 | 30 | 105 ± 14 | Ja |
| Beispiel 1 | 45 | 65 ± 6 | Ja |
| Beispiel 2 | 45 | 99 ± 7 | Ja |
| Beispiel 3 | 30 | 62 ± 5 | Ja |
| Beispiel 4 | 45 | 34 ± 3 | Ja |
| Beispiel 5 | 45 | 41 ± 1 | Ja |
| Vergleichsbeispiel 2 | 30-60 | 16 ± 2 | Nein |
| Vergleichsbeispiel 3 | 360-480 | 43 ± 2 | Nein |

5

Bei dem Vergleichsbeispiel 1, bei welchem nur freie Säure als Initiator eingesetzt worden war, war die Verarbeitungszeit mit 60 Sekunden zu kurz. Als Vergleichsbeispiel 2 dient ein Superhartgips der Marke Fujirock (GC) und als Vergleichsbeispiel 3 ein konventionell härtendes Epoxyharz der Marke Blue Star

10 Typ E (Girrbach).

Patentansprüche

1. Zweikomponentige Zubereitung, umfassend die Komponenten (I) und (II), wobei mindestens eine Komponente Epoxyverbindungen enthält und die
5 Zubereitung nach dem Mischen der beiden Komponenten durch kationische Polymerisation, initiiert durch Lewis- und/oder Brönstedsäuren, aushärten, wobei die Lewis- und/oder Brönstedsäuren in Form von Vorläuferverbindungen enthalten sind, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren geeignet sind.
10
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindungen und die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren befähigten Verbindungen, die mit den Epoxyverbindungen nicht reagieren, in beliebiger Verteilung in Komponente (I) und/oder in
15 Komponente (II) vorliegen.
3. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Teil derjenigen Komponente, die keine Epoxyverbindungen aufweist, Lewis- und/oder Brönstedsäuren in freier Form enthält.
20
4. Zubereitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindungen in Komponente (I), die Lewis- und/oder Brönstedsäuren in freier Form in Komponente (II) und die Verbindungen, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren geeignet sind, die mit
25 den Epoxyverbindungen nicht reagieren, in beliebiger Verteilung in Komponente (I) und/oder (II) vorliegen.

5. Dentalmasse aus Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie, verteilt über die Komponenten (I) und (II), die Bestandteile:
- 5 (A) 10 bis 80 Gew.-% Epoxyverbindungen,
(B) 0,01 bis 20 Gew.-% Verbindungen, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren befähigt sind, und gegebenenfalls freie Lewis- und/oder Brönstedsäuren,
(C) 10 bis 89,99 Gew.-% Verdünnungsmittel,
10 (D) 0 bis 79,99 Gew.-% Modifikatoren,
- enthalten, wobei sich die Angabe der Gew.-% auf die Gesamtmasse der angemischten Zubereitungen bezieht.
- 15 6. Dentalmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteil (A) cycloaliphatische Epoxyverbindungen und/oder aromatische Epoxyverbindungen und/oder aliphatische Epoxyverbindungen verwendet werden.
- 20 7. Dentalmasse nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteil (A) cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen oder cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens vier Epoxygruppen oder cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit zwei Epoxygruppen und cycloaliphatische Epoxyverbindungen mit mindestens
25 vier Epoxygruppen verwendet werden.
8. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Epoxyverbindungen mit mindestens vier Epoxygruppen in den angemischten Zubereitungen 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis
30 50 Gew.-% beträgt.

9. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen enthalten sind, die zur Bildung von Brönstedsäuren geeignet sind, und dass diese in einer Menge vorliegen, dass die Konzentration der erzeugten Brönstedsäure und der gegebenenfalls in freier Form eingesetzten Brönstedsäure 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die angemischte Dentalmasse, beträgt.
10. Dentalmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Brönstedsäuren durch Redoxreaktion aus Bisaryliodoniumsalzen erzeugt werden, und dass gegebenenfalls zusätzlich freie Brönstedsäuren vorliegen.
11. Dentalmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls zusätzlich vorliegenden freien Brönstedsäuren und die durch Redoxreaktionen aus Bisaryliodoniumsalzen erzeugten Brönstedsäuren identisch sind, oder dass die gegebenenfalls zusätzlich vorliegenden freien Brönstedsäuren und die durch Redoxreaktionen aus Bisaryliodoniumsalzen erzeugten Brönstedsäuren unterschiedlich sind.
12. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die brönstedsauren oder lewissauren Carbenium-Ionen durch Reaktion von Alkyl- oder Aryl- oder gemischten Alkylarylhalogeniden mit Metallsalzen nach Mischung der beiden Komponenten erzeugt werden.
13. Dentalmasse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalze Zink-, Eisen- und/oder Kupfersalze eingesetzt werden.

14. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion der Brönstedsäuren ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoroantimonat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat und Tetrafluoroborat.
15. Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen der Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente und der Epoxyverbindungen enthaltenden Komponente 1 : 10 bis 1 : 1 und vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 2 beträgt.
16. Verfahren zur Anmischung der Dentalmasse nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der beiden Komponenten durch dynamische Mischverfahren oder mit Hilfe eines statischen Mixers erfolgt, der auf eine Doppelkammerkartusche aufgesetzt wird.
17. Verwendung der Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Dentalmassen, insbesondere zur Herstellung von Materialien für die Herstellung von zahntechnischen Modellen, Füllungen, provisorischen Kronen und Brücken sowie von Zementen.
18. Verwendung von Epoxyverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen, die durch kationische Polymerisation, initiiert durch Lewis- und/oder Brönstedsäuren, aushärten, für dentale Zwecke, wobei die Lewis- und/oder Brönstedsäuren in Form von Vorläuferverbindungen eingesetzt werden, die zur Bildung von Lewis- und/oder Brönstedsäuren geeignet sind.

19. Verwendung von Epoxyverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen nach Anspruch 18 zur Herstellung von zahntechnischen Modellen, Füllungen, provisorischen Kronen und Brücken sowie von Befestigungszementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G59/68 A61K6/087 C08L63/00 C08G59/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K C08L

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application page 12, line 15 - line 32; examples claims 1-7,11 | 1,2,4-19 |
| X | DE 43 24 322 A (THERA GES FUER PATENTE) 26 January 1995 (1995-01-26) claims 1-7,12,17-20 | 1,2,4-16 |
| X | EP 0 688 804 A (THERA GES FUER PATENTE) 27 December 1995 (1995-12-27) abstract claims 2-6,12,16-25,30,32,33 | 1-16 |
| A | --- | 17-19 |
| | --- | -/-- |

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

° Special categories of cited documents :

| | |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 24 July 2000 | 03/08/2000 |

| | |
|--|--------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Russell, G |
|--|--------------------------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 96 13538 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 May 1996 (1996-05-09) claims 20-22,26,27,34,36-40 --- | 5-11, 14-19 |
| X | EP 0 764 691 A (THERA GES FUER PATENTE) 26 March 1997 (1997-03-26) page 7, line 30 - line 36; claims 1,2,4-6,9 --- | 1-16 |
| A | --- | 17-19 |
| X,P | DE 197 53 461 A (ESPE DENTAL AG) 10 June 1999 (1999-06-10) page 3, line 20 - line 42 page 3, line 53 - line 60 ----- | 1,5, 16-19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|--|
| International Application No PCT/EP 00/02388 |
|--|

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 19648283 | A | 28-05-1998 | AU 719390 B | 11-05-2000 |
| | | | AU 5484998 A | 10-06-1998 |
| | | | CA 2246163 A | 28-05-1998 |
| | | | CN 1209821 A | 03-03-1999 |
| | | | WO 9822521 A | 28-05-1998 |
| | | | EP 0879257 A | 25-11-1998 |
| | | | | |
| DE 4324322 | A | 26-01-1995 | WO 9603453 A | 08-02-1996 |
| | | | EP 0721477 A | 17-07-1996 |
| | | | | |
| EP 0688804 | A | 27-12-1995 | DE 4421623 A | 04-01-1996 |
| | | | | |
| WO 9613538 | A | 09-05-1996 | AU 3971895 A | 23-05-1996 |
| | | | EP 0789721 A | 20-08-1997 |
| | | | JP 10508067 T | 04-08-1998 |
| | | | US 5856373 A | 05-01-1999 |
| | | | | |
| EP 0764691 | A | 26-03-1997 | DE 19534668 A | 20-03-1997 |
| | | | | |
| DE 19753461 | A | 10-06-1999 | AU 1966499 A | 16-06-1999 |
| | | | WO 9927892 A | 10-06-1999 |
| | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02388

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G59/68 A61K6/087 C08L63/00 C08G59/18

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G A61K C08L

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 15 - Zeile 32; Beispiele Ansprüche 1-7,11 --- | 1,2,4-19 |
| X | DE 43 24 322 A (THERA GES FUER PATENTE) 26. Januar 1995 (1995-01-26) Ansprüche 1-7,12,17-20 --- | 1,2,4-16 |
| X | EP 0 688 804 A (THERA GES FUER PATENTE) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Zusammenfassung Ansprüche 2-6,12,16-25,30,32,33 --- | 1-16 |
| A | --- | 17-19 |
| | -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/08/2000

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

Russell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02388

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 96 13538 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Mai 1996 (1996-05-09) Ansprüche 20-22, 26, 27, 34, 36-40 ---- | 5-11, 14-19 |
| X | EP 0 764 691 A (THERA GES FUER PATENTE) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 7, Zeile 30 - Zeile 36; Ansprüche 1, 2, 4-6, 9 ---- | 1-16 |
| A | ---- | 17-19 |
| X,P | DE 197 53 461 A (ESPE DENTAL AG) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Seite 3, Zeile 20 - Zeile 42 Seite 3, Zeile 53 - Zeile 60 ----- | 1, 5, 16-19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02388

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19648283 A | 28-05-1998 | AU 719390 B | 11-05-2000 |
| | | AU 5484998 A | 10-06-1998 |
| | | CA 2246163 A | 28-05-1998 |
| | | CN 1209821 A | 03-03-1999 |
| | | WO 9822521 A | 28-05-1998 |
| | | EP 0879257 A | 25-11-1998 |
| ----- | | | |
| DE 4324322 A | 26-01-1995 | WO 9603453 A | 08-02-1996 |
| | | EP 0721477 A | 17-07-1996 |
| ----- | | | |
| EP 0688804 A | 27-12-1995 | DE 4421623 A | 04-01-1996 |
| ----- | | | |
| WO 9613538 A | 09-05-1996 | AU 3971895 A | 23-05-1996 |
| | | EP 0789721 A | 20-08-1997 |
| | | JP 10508067 T | 04-08-1998 |
| | | US 5856373 A | 05-01-1999 |
| ----- | | | |
| EP 0764691 A | 26-03-1997 | DE 19534668 A | 20-03-1997 |
| ----- | | | |
| DE 19753461 A | 10-06-1999 | AU 1966499 A | 16-06-1999 |
| | | WO 9927892 A | 10-06-1999 |
| ----- | | | |