

(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  
29. Juni 2017 (29.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/108456 A1**

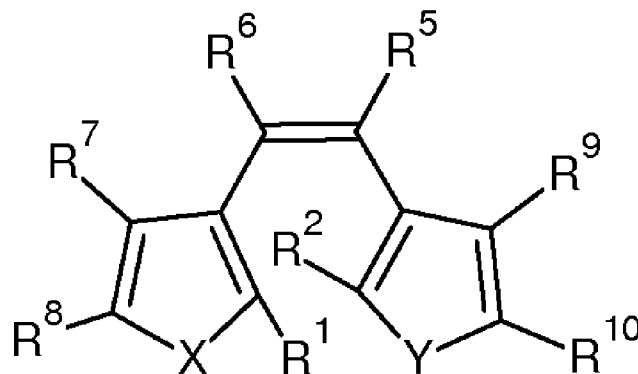
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*A61K 6/00* (2006.01) *A61K 6/083* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/080529
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
9. Dezember 2016 (09.12.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
15201791.9 21. Dezember 2015 (21.12.2015) EP
- (71) **Anmelder:** **IVOCLAR VIVADENT AG** [LI/LI];  
Bendererstr. 2, 9494 Schaan (LI).
- (72) **Erfinder:** **MOSZNER, Norbert**; Im Bannriet 58, 9493  
Mauren (LI). **BOCK, Thorsten**; Hubstrasse 58 B, 6800  
Feldkirch (AT). **HAUNER, Martina**; Grisstr. 54, 6800  
Feldkirch (AT). **GIANASMIDIS, Alexandros**;  
Wolfsbachstr. 1, 9436 Balgach (CH). **LAMPARTH, Iris**;  
Fabrikstr. 8, 9472 Grabs (CH). **STREHMEL, Bernd**;  
Steinstr. 65, 47798 Krefeld (DE). **BRÖMME, Thomas**;  
Fabrikstr. 18, 47798 Krefeld (DE).
- (74) **Anwalt:** **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**PARTNERSCHAFT VON PATENT- UND**  
**RECHTSANWÄLTEN MBB**; Beselerstr. 4, 22607  
Hamburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,  
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,  
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,  
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) **Title:** DENTAL MATERIALS HAVING A LIGHT-INDUCED REVERSIBLE COLORING

(54) **Bezeichnung :** DENTALMATERIALIEN MIT LICHTINDUZIERTER REVERSIBLER FARBGEBUNG



( I )

(57) **Abstract:** The invention relates to a radically polymerizable dental material having photochromic properties, which contains at least one compound of formula (I) and optionally radically polymerizable monomers, an initiator for radical polymerization and other components.

(57) **Zusammenfassung:** Radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoff mit photochromen Eigenschaften, der mindestens eine Verbindung der Formel (I) und ggf. radikalisch polymerisierbare Monomere, Initiator für die radikalische Polymerisation und weitere Komponenten enthält.

WO 2017/108456 A1

**Dentalmaterialien mit lichtinduzierter reversibler Farbgebung**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch- und/oder licht-  
5 härtende Zusammensetzungen mit lichtinduzierter reversibler  
Farbgebung, wie Polymerisationsharze und Komposite, die sich  
insbesondere als dentale Füllungskomposite, Verblendma-  
terialien, dentale Adhäsive und dentale Beschich-  
tungsmaterialien sowie zur Herstellung von Inlays und Onlays  
10 eignen.

Bei Kunststoffen werden dem Polymer Farbmittel, man unter-  
scheidet zwischen Farbstoffen und Pigmenten, zur Einstellung  
der gewünschten Farbe und Transparenz als Additive zugesetzt.  
15 Farbstoffe sind organischer Natur und meist in organischen Lö-  
sungsmitteln löslich, während Pigmente feste Teilchen mit  
Korngrößen zwischen ca. 0,01 bis ca. 1  $\mu\text{m}$  sind und in organi-  
sche und anorganische Pigmente unterteilt werden (vgl. Ta-  
schenbuch der Kunststoff-Additive, Hrsg. R. Gächter, H. Mül-  
20 ler, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München und Wien 1989, 663-  
736). Bei zahnärztlichen Dentalmaterialien und insbesondere  
bei hochästhetischen Füllungskompositen werden zur Einstellung  
der Farbe Mischungen verschiedener anorganischer Pigmente ein-  
gesetzt, die sich durch geringe Löslichkeit in organischen Lö-  
25 sungsmitteln und Fetten sowie durch eine sehr gute Farbstabi-  
lität auszeichnen. Neben der permanenten Färbung von Dentalma-  
terialien ist es in manchen Situationen vorteilhaft, das Den-  
talmaterial temporär durch reversible Farbgebung besser sicht-  
bar machen zu können. Beispiele hierfür sind eine reversible  
30 Farbgebung zur Erkennung dünner Schichten, wie im Falle von  
mit Adhäsiv behandelten Zahnoberflächen oder Zementüberschüs-  
sen, sowie die Sichtbarmachung von Fissurenversiegeln.

Die EP 0 744 172 A1 offenbart photochrome Dentalwerkstoffe,  
35 die ein photochromes Material wie beispielsweise einen pho-  
tochromen Farbstoff, ein photochromes Glas, eine photochrome  
Keramik und/oder eine photochrome Glaskeramik enthalten. Der  
photochrome Dentalwerkstoff lässt sich durch kurze Bestrahlung  
mit Licht in einen gefärbten Zustand überführen, der eine bes-

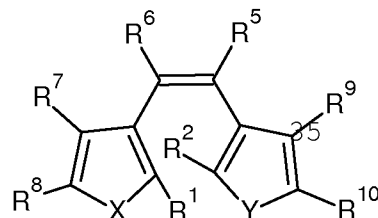
sere Unterscheidung von der natürlichen Zahnhartsubstanz möglich macht. Nachteilig ist, dass sich die anschließende Entfärbung zum Teil über mehrere Stunden hinzieht, was die lichtinduzierte Materialaushärtung beeinträchtigen kann. Außerdem kann der Zahnarzt die endgültige Farbgebung der Restauration nicht in einer Sitzung kontrollieren.

Man unterscheidet photochrome Stoffe vom T-Typ, bei der die Rückreaktion nach Beendigung der Bestrahlung vorwiegend thermisch abläuft, und Stoffe vom P-Typ, bei denen die Rückreaktion vorwiegend photochemisch abläuft, d.h. durch Licht einer anderen Wellenlänge ausgelöst wird (vgl. S. N. Corns, A. M. Partington, A. D. Towns, Color. Technol. 125 (2009) 249-261). Beispiele für photochrome Stoffe des P-Typs sind Diarylethene mit heterocyclischen Arylgruppen (vgl. M. Irie, Chem. Rev. 100 (2000) 1685-1716). Die Verwendung von photochromen Diarylethenen in Dentalmaterialien ist nach dem Stand der Technik nicht bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Werkstoffe für dentale Anwendungen bereitzustellen, deren Farbe sich durch Bestrahlen mit Licht reversibel ändern lässt und die nicht die mit dem Stand der Technik verbundenen Nachteile aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch radikalisch polymerisierbare Materialien gelöst, die mindestens ein photochromes Diarylethen gemäß M. Irie, Chem. Rev. 100 (2000) 1685-1716) enthalten.

Bevorzugt sind radikalisch polymerisierbare Dentalwerkstoffe, die eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I enthalten:



Formel I

in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y unabhängig voneinander jeweils O, S, Se, CH<sub>2</sub>, N-R<sup>11</sup> oder CR<sup>12</sup>R<sup>13</sup> ist, wobei R<sup>11</sup> bis R<sup>13</sup> unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest, Aryl oder -CH<sub>2</sub>-Aryl sind, wobei X und Y vorzugsweise die gleiche Bedeutung haben;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylrest, wobei diese Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

R<sup>5</sup>; R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Halogen, CN, COOH, COOR<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OH, CO-NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, wobei R<sup>4</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist, oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -C(=O)-O-C(=O)- oder -C(=O)-NR<sup>3</sup>-C(=O)-Gruppe, wobei n 3 oder 4 und R<sup>3</sup> H, ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist und wobei in der -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können;

R<sup>7-10</sup> unabhängig voneinander jeweils H, ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, der durch O, -O-C(=O)-NH- oder Phenylen unterbrochen sein kann oder ein aromatischer C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest, wobei diese Reste jeweils eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen können, oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> bilden zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolring, der unsubstituiert sein kann oder der 1 bis 4 Substituenten tragen kann, die aus Halogen, CN, -CO-Aryl, -CO-CH<sub>2</sub>-Aryl, -CO-O-Aryl, -CO-O-CH<sub>2</sub>-Aryl, verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten, -O-Alkyl, -CO-Alkyl und -CO-O-Alkyl, ausgewählt sind, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

wobei erfindungsgemäß solche Verbindungen bevorzugt sind, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten.

Durch die Formel (I) und die übrigen hierin gezeigten Formeln werden sämtliche stereoisomere Formen sowie Gemische verschiedener stereoisomerer Formen, wie z.B. Racemate, erfasst. Die Formeln erfassen nur solche Verbindungen, die mit der chemischen Valenzlehre vereinbar sind. Der Hinweis, dass ein Rest durch ein Heteroatom wie O unterbrochen sein kann, ist so zu verstehen, dass die O-Atome in die Kohlenstoffkette oder den Kohlenstoffring des Restes eingeschoben werden, d.h. beidseitig von Kohlenstoffatomen begrenzt werden. Die Anzahl der Heteroatome ist daher um mindestens 1 kleiner als die Zahl der Kohlenstoffatome, und die Heteroatome können nicht endständig sein. Bei Kohlenwasserstoffresten, die Kohlenstoff- und Heteroatome enthalten, ist die Anzahl der Heteroatome ohne Berücksichtigung von Substituenten stets kleiner als die Zahl der Kohlenstoffatome. C<sub>1</sub>-Reste können nicht unterbrochen sein.

Der Begriff Aryl steht hierin jeweils für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Phenylrest, der substituiert sein kann und vorzugsweise unsubstituiert ist.

Bevorzugte polymerisationsfähige Gruppen, die bei den Resten R als Substituenten vorhanden sein können, sind Vinyl, Styryl, Acrylat (CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-), Methacrylat (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-O-), Acrylamid (CH<sub>2</sub>=CH-CO-NR<sup>14</sup>- mit R<sup>14</sup> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl), Methacrylamid (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-NH-), besonders bevorzugt (Meth)acrylat, Methacrylamid und/oder N-Alkylacrylamid.

Bevorzugt sind Verbindungen entsprechend Formel I, in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y unabhängig voneinander O, S oder N-R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup> ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest ist;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylrest, wobei diese Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

$R^5; R^6$  bilden zusammen eine  $-(CH_2)_n-$  Gruppe, wobei  $n$  3 oder 4 ist und wobei in der  $-(CH_2)_n-$  Gruppe ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können;

5  $R^{7-10}$  unabhängig voneinander jeweils H oder ein  $C_1-C_6$ -Alkylrest, der durch O oder  $-O-C(=O)-NH-$  unterbrochen sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch Fluoratome substituiert sein können und wobei 1 oder 2 der Reste  $R^{7-10}$  eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen, vorzugsweise eine  
10 (Meth)acrylatgruppe.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen entsprechend Formel I, in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

15 X, Y jeweils S;

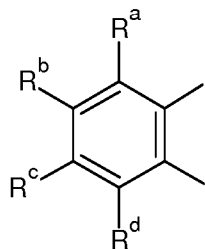
$R^1, R^2$  jeweils Methyl;

$R^5; R^6$  bilden zusammen eine  $-(CH_2)_n-$  Gruppe, wobei  $n$  3 ist und  
20 wobei vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sind;

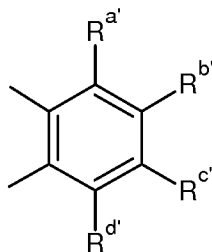
$R^7, R^9$  unabhängig voneinander jeweils H oder ein  $C_1-C_3$ -Alkylrest;

$R^8, R^{10}$  unabhängig voneinander jeweils ein  $C_1-C_6$ -Alkylrest,  
25 der durch O oder  $-O-C(=O)-NH-$  unterbrochen sein kann und der eine endständige radikalisch polymerisierbare Gruppe trägt, vorzugsweise eine Methacrylatgruppe.

Weiterhin sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in  
30 der  $R^7$  und  $R^8$  für eine Gruppe mit der Formel Ia und  $R^9$  und  $R^{10}$  für eine Gruppe mit der Formel Ib stehen:

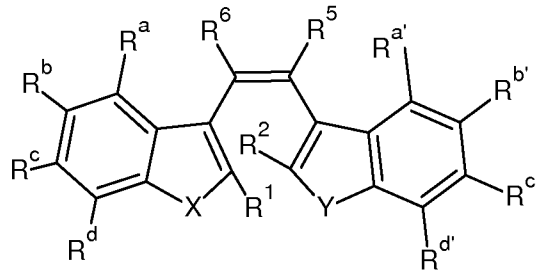


Formel Ia



Formel Ib

Verbindungen dieses Typs lassen sich durch die folgende Formel (II) darstellen:



Formel II

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> bedeuten unabhängig voneinander jeweils:

- H, Halogen, CN, ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest, -O-Alkyl, -CO-Alkyl, -CO-O-Alkyl, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können, -CO-Aryl, -CO-CH<sub>2</sub>-Aryl, -CO-O-Aryl, -CO-O-CH<sub>2</sub>-Aryl;
- wobei die Reste R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> bzw. R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer nicht aromatischer oder vorzugsweise aromatischer Ringe und insbesondere anellierter aromatischer Ringsysteme, die vorzugsweise 2 bis 5 Ringe aufweisen, miteinander verknüpft sein können, wobei die Ringe oder Ringsysteme substituiert oder vorzugsweise unsubstituiert sein können.

Die übrigen Variablen haben die oben angegebenen Bedeutungen.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel II sind solche Verbindungen, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben, die unabhängig voneinander gewählt werden können:

X, Y unabhängig voneinander jeweils O, N-R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup> ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest ist, N-Aryl oder N-CH<sub>2</sub>-Aryl;

$R^1, R^2$  unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest, wobei die Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

5  $R^5, R^6$  unabhängig voneinander jeweils Halogen, CN, COOH, COOR<sup>4</sup>, wobei  $R^4$  H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH<sub>2</sub>OH, CO-NH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist, oder  $R^5$  und  $R^6$  bilden zusammen eine -C(=O)-O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sup>3</sup>-C(=O)- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe, wobei n 3 oder 4 ist und ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome  
10 durch F ersetzt sein können und wobei  $R^3$  H oder ein  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist;

$R^a, R^b, R^c, R^d$  und  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  unabhängig voneinander

15 - H, Halogen, ein verzweigter oder unverzweigter  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkylrest, -O-Alkyl, -CO-O-Alkyl, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können, -CO-Aryl, -CO-CH<sub>2</sub>-Aryl, -CO-O-Aryl, -CO-O-CH<sub>2</sub>-Aryl;  
20

- wobei die Reste  $R^a, R^b, R^c, R^d$  und/oder die Reste  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer aromatischer Ringe, vorzugsweise eines anellierten aromatischen Ringsystems mit 2 bis 3 Ringen, miteinander verknüpft sein können, wobei die Ringe oder Ringsysteme substituiert sein können und vorzugsweise unsubstituiert sind.  
25

30 Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben, die ebenfalls unabhängig voneinander gewählt werden können:

$X, Y$  unabhängig voneinander jeweils O, N- $R^{11}$ , wobei  $R^{11}$  ein verzweigter oder unverzweigter  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkylrest ist;  
35

$R^1, R^2$  unabhängig voneinander jeweils eine Methylgruppe, die durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein kann;

$R^5, R^6$  unabhängig voneinander jeweils  $COOH$ ,  $CH_2OH$ ,  $CO-NH_2$ ,  $CH_2-NH_2$  oder  $R^5$  und  $R^6$  bilden zusammen eine  $-C(=O)-O-C(=O)-$  oder  $-(CH_2)_n-$  Gruppe, wobei  $n$  3 oder 4 ist und ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können, besonders bevorzugt bilden  $R^5$  und  $R^6$  zusammen eine  $-(CF_2)_3-$  Gruppe;

$R^a, R^b, R^c, R^d$  und  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  unabhängig voneinander

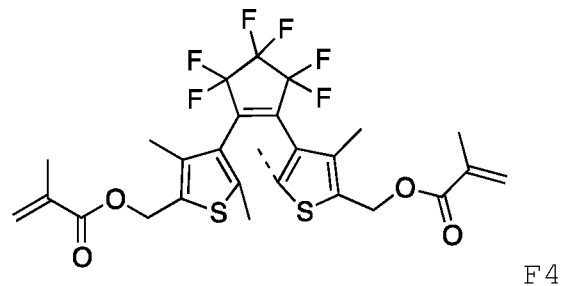
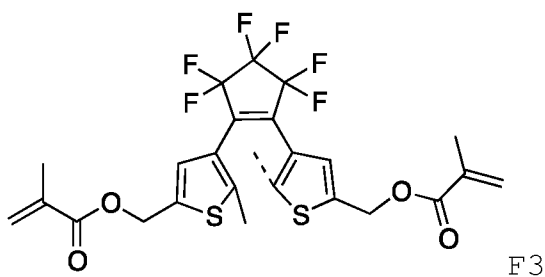
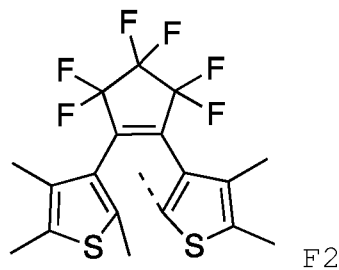
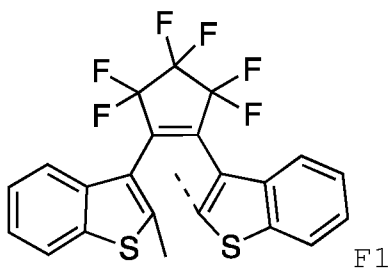
- 10 - H, Halogen, ein verzweigter oder unverzweigter  $C_1-C_{16}$ -Alkylrest,  $-O$ -Alkyl, wobei Alkyl für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1-C_{16}$ -Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können,
- 15 - wobei die Reste  $R^a, R^b, R^c, R^d$  und/oder die Reste  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer aromatischer Ringe, die vorzugsweise nicht substituiert sind, miteinander verknüpft sein können.

20

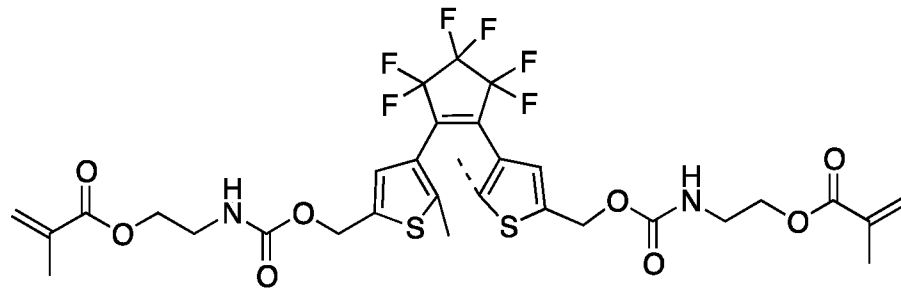
Verbindungen der Formel II werden im Folgenden auch als Diarylethene bezeichnet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I und II sind:

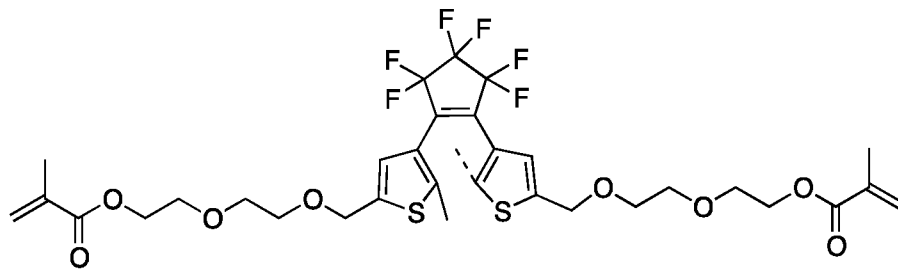
25



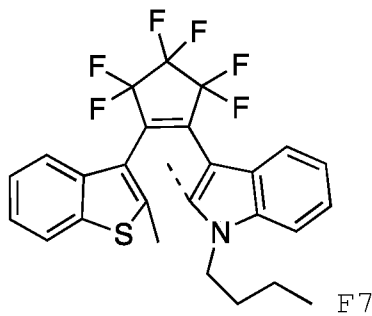
9



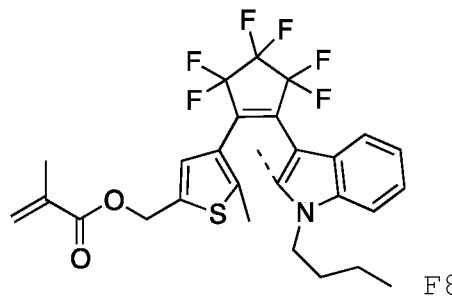
F5



F6

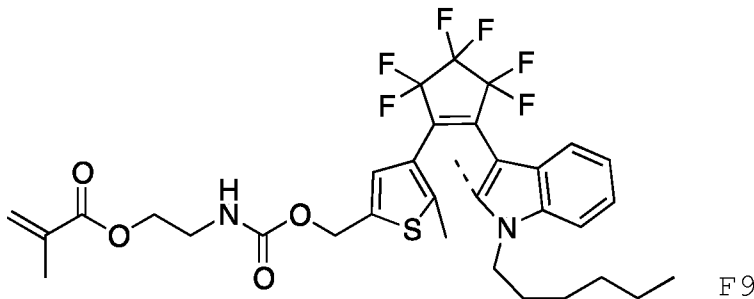


F7



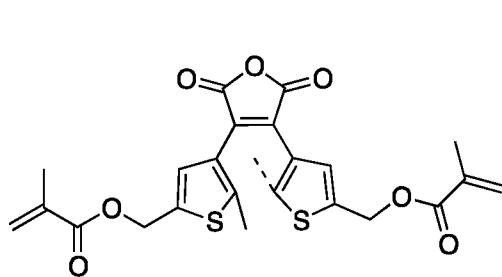
F8

5



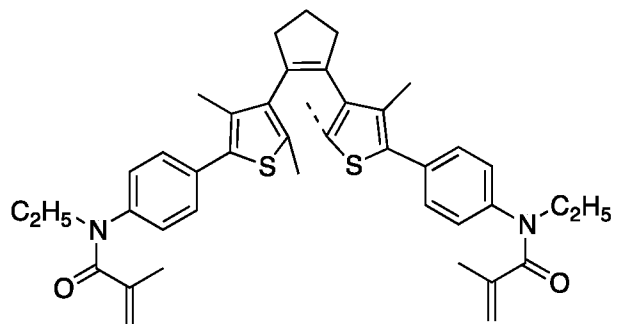
F9

10



F10

15



F11

20

In allen Fällen sind Verbindungen der Formel I und II besonders bevorzugt, die eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Gruppen, insbesondere Vinyl-, (Meth)acryl- und/oder (Meth)acrylamidgruppen tragen. Solche Verbindungen werden bei

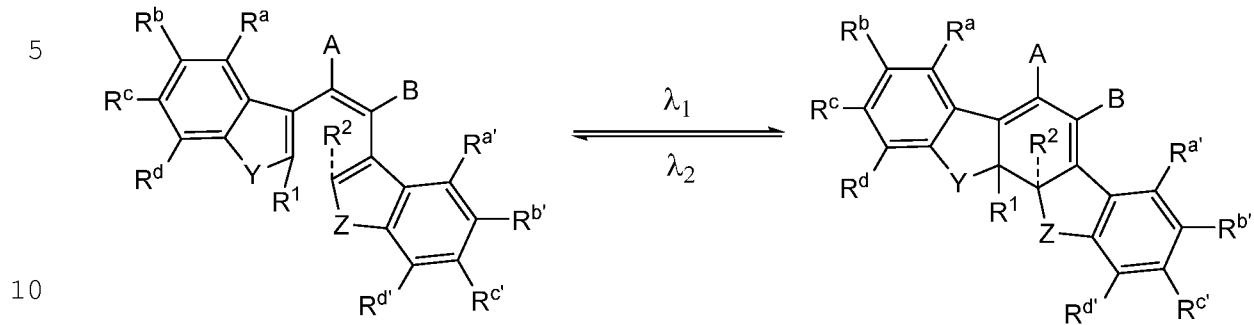
der radikalischen Aushärtung der Dentalmaterialien in die organische Polymermatrix kovalent eingebaut und sind danach nicht mehr auswaschbar, so dass die photochromen Eigenschaften auch über längere Zeiträume erhalten bleiben. Weiterhin wird  
5 auf diese Weise die Migrationsfähigkeit deutlich herabgesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I und II zeichnen sich durch eine reversible lichtinduzierte Farbgebung bei unterschiedlicher Wellenlänge aus, d.h., sie lassen  
10 sich durch kurzzeitiges Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_1$  färben und durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_2$  wieder entfärben, wobei die Entfärbung vorzugsweise mit langwelligerem sichtbarem Licht erfolgt. Dieser Vorgang läuft überraschenderweise mit hoher Effizienz ab, selbst dann, wenn die  
15 Verbindungen der Formeln I oder II durch Copolymerisation in amorphe Polymernetzwerke, sog. Polymergläser, eingebunden sind. Erfindungsgemäß sind Verbindungen der Formel I und II bevorzugt, bei denen  $\lambda_2 > \lambda_1 + 50$  nm ist.  $\lambda_1$  liegt dabei vorzugsweise im ultravioletten Bereich und  $\lambda_2$  im sichtbaren Spektralbereich. Dabei soll  $\lambda_1$  so gewählt werden, dass bei Bestrahlung ein enthaltener Photoinitiator und die Verbindung I sich  
20 nicht wesentlich in der Funktionalität beeinflussen. Die Einarbeitung von I in den Dentallack führt zu keiner sichtbaren Verfärbung der Versiegelung.

25 Die Verbindungen der Formel I und II sind P-Typ Chromophore. Dentalwerkstoffe, die eine Verbindung der Formel I und II enthalten, können durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_2$  gezielt entfärbt werden. Dies ermöglicht eine große Flexibilität bei der Bearbeitung der Werkstoffe, weil die Bearbeitungszeit anders als bei T-Typ Chromophoren beliebig gewählt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien auf der Basis der photochrome Additive der allgemeinen Formel I und II ermöglichen  
35 somit eine gezielte Farbgebung bzw. Sichtbarmachung durch kurzzeitiges Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_1$ . Durch kurzzeitiges Bestrahlen im Sekundenbereich mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_2$  lassen sich die verfärbten Dentalmaterialien an-

schließlich wieder entfärben. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind beispielhaft für Formel II gezeigt:



Die ungefärbten Verbindungen zeichnen sich durch einen offenen Ring (linke Formel), die gefärbten Verbindungen durch einen geschlossenen Ring aus (rechte Formel). Die erfindungsgemäßen Werkstoffe werden vorzugsweise in der ungefärbten Form vertrieben, und dementsprechend werden die Verbindungen der Formel I und II hier durch Verwendung der Formeln für die ungefärbten Verbindungen definiert. Es versteht sich jedoch von selbst, dass auch solche Werkstoffe, die die entsprechenden gefärbten Verbindungen enthalten, Gegenstand der Erfindung sind.

15

20

30

Dabei hängt der erzielbare Farbeffekt vor allem von der Konzentration an photochromer Verbindung der Formel I oder II, dem Umwandlungsgrad, der Umwandlungsgeschwindigkeit und dem Extinktionskoeffizient der photochemisch erzeugten Verbindung ab. Bevorzugt sind Verbindungen, welche eine Quantenausbeute von mehr als 10% besitzen. Der Extinktionskoeffizient liegt vorzugsweise über  $10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

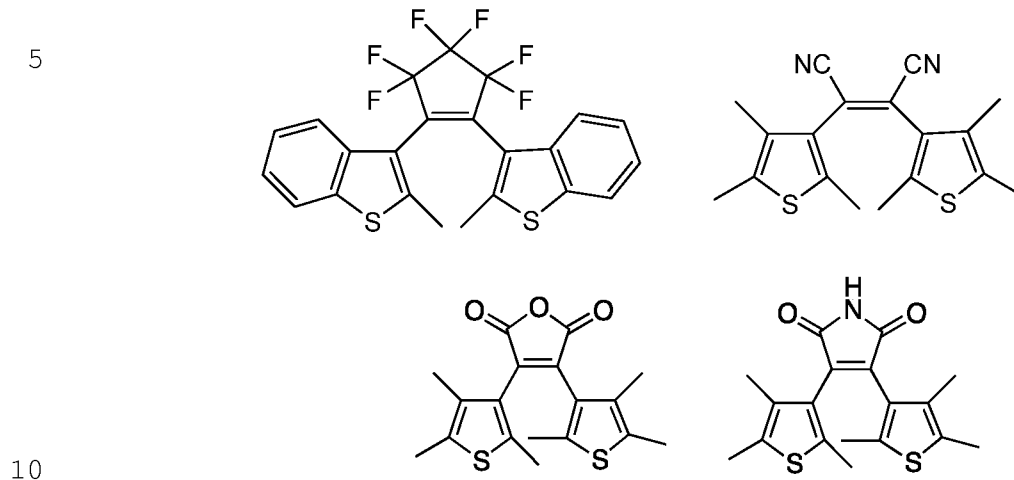
25

30

Erfindungsgemäß sind solche Verbindungen der Formel I und II bevorzugt, die mit einer Wellenlänge  $\lambda_1$  kleiner als 400 nm, insbesondere mit UV-Licht im Bereich von 320–395 nm angeregt werden können, wobei solche Verbindungen besonders bevorzugt sind, die keine oder nur wenig Eigenfarbe aufweisen. Die Formeln F1–F11 entsprechen diesen Ansprüchen.

35

Kommerziell verfügbare photochrome Verbindungen mit einer Diarylethenstruktur (gemäß Formel I und II) sind:



Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien enthalten neben den Monomeren der allgemeinen Formel I vorzugsweise zusätzlich weitere radikalisch polymerisierbare Monomere, insbesondere mono- und/oder polyfunktionelle (Meth)acrylsäurederivate. Besonders bevorzugt sind Werkstoffe, die als radikalisch polymerisierbares Monomer mindestens ein multifunktionelles (Meth)acrylat oder eine Mischung von mono- und multifunktionellen (Meth)acrylaten enthalten. Unter monofunktionellen (Meth)acrylaten werden Verbindungen mit einer, unter polyfunktionellen (Meth)acrylaten Verbindungen mit zwei oder mehr, vorzugsweise 2 bis 4 radikalisch polymerisierbaren Gruppen verstanden. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens ein Dimethacrylat oder eine Mischung von Mono- und Dimethacrylaten. Materialien, die als radikalisch polymerisierbares Monomer mono- und multifunktionelle (Meth)acrylaten enthalten, eignen sich besonders als Dentalwerkstoffe. In allen Fällen sind Methacrylate als Co-Monomere bevorzugt. Es wurde gefunden, dass die Monomere der Formel I und insbesondere die bevorzugten Verbindungen der Formel I mit den hier genannten Co-Monomeren gut verträglich sind und homogene Mischungen bilden, die bei der Polymerisation Materialien mit sehr guten mechanischen Eigenschaften ergeben.

Bevorzugte mono- oder polyfunktionelle Methacrylate sind Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornyl(meth)acrylat, p-Cumyl-phenoxyethylenglycolmethacrylat (CMP-1E), Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA (ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), UDMA (ein Additionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat), TMX-UDMA (ein Additionsprodukt aus einer Mischung von HEMA und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) mit  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (TMXDI)), Bis(methacryloyloxymethyl)tricyclo[5.2.1.]decan (TCDMA), ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, wie z.B. das Bisphenol-A-dimethacrylat 2-[4-(3-Methacryloyloxyethoxyethyl)phenyl]-2-[4-(3-methacryloyloxyethyl)phenyl]-propan (SR-348c) mit 3 Ethoxygruppen oder 2,2-Bis[4-(2-(meth)acryloxypropoxy)phenyl]propan, Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat, sowie Glycerindi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat oder 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat oder Glycerintrimethacrylat (GTMA).

Weiter bevorzugt sind N-mono- oder -disubstituierte Acrylamide, wie z.B. N-Ethylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)acrylamid oder N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)acrylamid, bzw. N-monosubstituierte Methacrylamide, wie z.B. N-Ethylmethacrylamid oder N-(2-Hydroxyethyl)ethacrylamid sowie N-Vinylpyrrolidon. Diese Monomere zeichnen sich durch eine geringe Viskosität und eine hohe Hydrolysestabilität aus und eignen sich besonders als Verdünnermonomere.

Ebenfalls bevorzugt sind vernetzende Pyrrolidone, wie z.B. 1,6-Bis(3-vinyl-2-pyrrolidonyl)-hexan oder kommerziell zugängliche Bisacrylamide, wie Methylen- oder Ethylenbisacrylamid, bzw. Bis(meth)acrylamide, wie z.B. N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan, 1,3-Bis(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis(acrylamido)-butan oder 1,4-Bis(acryloyl)-piperazin, die durch Umsetzung aus den entsprechenden Diaminen mit (Meth)acrylsäurechlorid synthetisiert werden können. Diese Monomere zeichnen

sich durch eine hohe Hydrolysestabilität aus und eignen sich besonders als Vernetzermomere.

Alternativ oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe neben den oben genannten Co-Monomeren ein oder mehrere säuregruppenhaltige radikalisch polymerisierbare Monomere (Haftmonomere) als Zusatzmonomere enthalten. Diese verleihen den Werkstoffen selbsthaftende und/oder selbstätzende Eigenschaften.

Die Verbindungen Formel I und II sind unter aciden Bedingungen stabil und lassen sich mit UV-Licht zur farbigen ringgeschlossenen Form schalten. Die Rückreaktion mit sichtbarem Licht läuft ebenfalls reversibel ab.

Bevorzugte säuregruppenhaltige Monomere sind polymerisationsfähige Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureester, und Sulfonsäuren.

Bevorzugte Carbonsäuren sind Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-(Hydroxymethyl)acrylsäure, 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäure, 10-Methacryloyloxydecylmalonsäure, N-(2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)-N-phenylglycin bzw. 4-Vinylbenzoesäure.

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

Bevorzugte acide polymerisationsfähige Phosphorsäureester sind 2-Methacryloyloxypropylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphenyl-hydrogenphosphat, Dipentaerythritolpenta-methacryloyloxyphosphat, 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, Phosphorsäuremono-(1-acryloyl-piperidin-4-yl)-ester,

6-(Methacrylamido)hexyldihydrogenphosphat und 1,3-Bis-(N-acryloyl-N-propyl-amino)-propan-2-yl-dihydrogenphosphat.

5 Bevorzugte polymerisationsfähige Sulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure oder 3-(Methacrylamido)-propylsulfonsäure.

Besonders bevorzugte Säuremonomere sind 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäureanhydrid, 10-Methacryloyloxydecylmalonsäure, 2-Methacryloyloxyethylphosphonsäure, 2-Methacrylamidoethylphosphonsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäureethyl- oder -2,4,6-trimethylphenylester, 2-Methacryloyloxypropylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylmono- oder -dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphenylhydrogenphosphat, 10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, 6-(Methacrylamido)hexyldihydrogenphosphat und 1,3-Bis-(N-acryloyl-N-propyl-amino)-propan-2-yl-dihydrogenphosphat.

20 Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe enthalten vorzugsweise auch einen Initiator für die radikalische Polymerisation.

Zur Initiierung der radikalischen Photopolymerisation sind Benzophenon, Benzoin sowie deren Derivate oder  $\alpha$ -Diketone oder deren Derivate, wie 9,10-Phenanthrenchinon, 1-Phenyl-propan-1,2-dion, Diacetyl oder 4,4'-Dichlorbenzil bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Campherchinon und 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon und besonders bevorzugt  $\alpha$ -Diketone in Kombination mit Aminen als Reduktionsmittel verwendet, wie z.B. 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethyl-sym.-xylidin oder Triethanolamin. Besonders geeignet sind auch Norrish-Typ-I-Photoinitiatoren, vor allem Acyl- oder Bisacylphosphinoxide, Monoacyltrialkyl- bzw. Diacyldialkylgermanium-Verbindungen, wie z.B. Benzoyltrimethylgermanium, Dibenzoyldiethylgermanium oder Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium. Dabei lassen sich vorteilhaft auch Mischungen der verschiedenen Photoinitiatoren einsetzen, wie z.B. Dibenzoyldiethylgermanium in Kombination mit Campherchinon und 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester.

Als Initiatoren für eine bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisation werden vorzugsweise Redox-Initiatorkombinationen, wie z.B. Kombinationen von Benzoylperoxid mit N,N-Dimethyl-sym.-xylidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin, verwendet. Darüber hinaus sind auch Redoxsysteme bestehend aus Peroxiden bzw. Hydroperoxiden und solchen Reduktionsmitteln, wie z.B. Ascorbinsäure, Barbiturate, Thioharnstoffe oder Sulfinsäuren, besonders geeignet.

10

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe vorzugsweise auch mindestens einen organischen oder besonders bevorzugt anorganischen partikulären Füllstoff. Bevorzugt sind Füllstoffe auf der Basis von Oxiden, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bzw. Mischoxiden aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und/oder  $\text{TiO}_2$ , nanopartikelartige oder mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure (gewichtsmittlere Partikelgröße von 10-1000 nm) sowie Minifüllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder röntgenopake Glaspulver von z.B. Barium- oder Strontiumaluminiumsilikatgläsern (gewichtsmittlere Partikelgröße von 0,2-10  $\mu\text{m}$ ). Weitere bevorzugte Füllstoffe sind röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid oder nanopartikelartiges Tantal(V)-oxid bzw. Bariumsulfat oder Mischoxide von  $\text{SiO}_2$  mit Ytterbium(III)-oxid oder Tantal(V)-oxid (gewichtsmittlere Partikelgröße von 10-1000 nm).

15

20

25

Zur Verbesserung des Verbundes zwischen den Füllstoffpartikeln und der vernetzten Polymerisationsmatrix können  $\text{SiO}_2$ -basierende Füllstoffe mit methacrylat-funktionalisierten Silanen, wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, oberflächenmodifiziert werden. Zur Oberflächenmodifizierung von nichtsilikatischen Füllstoffen, z.B. von  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ , können auch funktionalisierte saure Phosphate, wie z.B. 10-Methacryloyloxydihydrogenphosphat eingesetzt werden.

30

35

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe können in Abhängigkeit vom gewünschten Einsatzzweck vorzugsweise auch ein Lösungsmittel enthalten, insbesondere Wasser, Ethanol oder eine Mischung davon.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen außerdem weitere Additive enthalten, vor allem Stabilisatoren, wie z.B. Polymerisationsstabilisatoren, Aromastoffe, Farbmittel, mikrobiozide Wirkstoffe, fluoridionenabgebende Additive, optische Aufheller, Fluoreszenzmittel, Weichmacher, und/oder UV-Absorber.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Dentalmaterialien bevorzugt, die die folgenden Komponenten enthalten:

- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators, und ggf.
- c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(en), und ggf.
- d) 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e), und ggf.
- e) 0 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel.

Dentalwerkstoffe zur Verwendung als Zement oder Füllungskomposit weisen bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators,
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% andere(s) Monomer(e),
- d) 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e).

Dentalwerkstoffe zur Verwendung als Adhäsive oder Beschichtungsmaterial weisen bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

- 5 a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators,
- c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(e),
- d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff(e),
- 10 e) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% Lösungsmitteln, insbesondere Wasser und/oder Ethanol.

Dentalwerkstoffe zur Herstellung von Prothesen oder künstlichen Zähnen weisen bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

- 15
- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators, und
- 20 c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(e), und
- d) 0 bis 40 Gew.-% Füllstoff(e).

25 Dentalwerkstoffe zur Herstellung von Inlays, Onlays, Kronen oder Brücken weisen bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer
- 30 Verbindung der allgemeinen Formel I,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators, und ggf.
- c) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(e), und ggf.
- 35 d) 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e).

Wenn nicht anders angegeben beziehen sich alle Mengenangaben auf die Gesamtmasse der Materialien. Die einzelnen Mengenbereiche können separat gewählt werden.

5 Besonders bevorzugt sind solche Werkstoffe, welche aus den genannten Komponenten bestehen. Weiterhin sind solche Werkstoffe bevorzugt, bei denen die einzelnen Komponenten jeweils aus den oben genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Stoffen ausgewählt sind.

10

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe eignen sich besonders als Dentalwerkstoffe, insbesondere als dentale Zemente, Füllungskomposite und Verblendmaterialien sowie als Materialien zur Herstellung von Prothesen, künstlichen Zähnen, Inlays, Onlays, Kronen und Brücken. Sie zeichnen sich durch reversible photochrome Eigenschaften aus.

Die Dentalwerkstoffe eignen sich primär zur intraoralen Anwendung durch den Zahnarzt zur Restauration geschädigter Zähne (klinische Materialien), d.h. zur therapeutischen Anwendung, z.B. als dentale Zemente, Füllungskomposite und Verblendmaterialien. Sie können aber auch extraoral eingesetzt werden, beispielsweise bei der Herstellung oder Reparatur von Dentalrestaurationen, wie Prothesen, künstlichen Zähnen, Inlays, Onlays, Kronen und Brücken (technische Materialien).

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### 30 **Ausführungsbeispiele**

#### **Beispiel 1:**

Methacrylatharz und Fissurenversiegler auf der Basis eines photochromen Additivs

35

In einem Mischbecher (Harz) bzw. mit einem Dreiwalzenstuhl wurden folgende Zusammensetzungen (Anteile in Gew.-%) hergestellt (Tabelle 1):

Tabelle 1: Zusammensetzung der Werkstoffe [Gew.-%]

Komponente	Harz	Fissurenversiegler
Bis-GMA	19,90	11,98
UDMA	39,44	23,74
TEGDMA <sup>1)</sup>	39,66	23,54
CQ <sup>2)</sup>	0,10	0,06
EDMAB <sup>3)</sup>	0,40	0,24
B2287 <sup>4)</sup>	0,50	0,50
Aerosil Ox-50 <sup>5)</sup>	-	15,64
HDK 2000 <sup>6)</sup>	-	4,00
Glasfüller <sup>7)</sup>	-	20,30

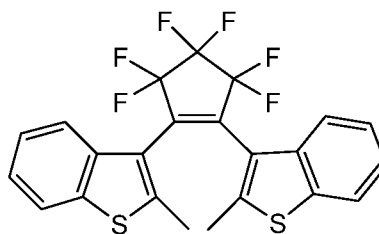
5 1) Triethylenglycoldimethacrylat

2) Campherchinon

3) p-Dimethylaminobenzoessäureethylester

4) Photochromes Additiv: 1,2-Bis[2-methylbenzo-[b]thiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopenten (TCI Europe):

10



15

5) silanisierte pyrogene Kieselsäure (Degussa) mit einer spezifischen Oberfläche (BET) von ca. 50 m<sup>2</sup>/g

20 6) pyrogene Kieselsäure (Wacker) mit einer spezifischen Oberfläche (BET) von ca. 200 m<sup>2</sup>/g

7) silanisierter Ionomerglassfüller G018-090 (Schott) mit einem Partikeldurchmesser d<sub>50</sub> von 3 μm

25 Von den Zusammensetzungen wurden runde Prüfkörper (Durchmesser 10 mm, Höhe: 1 mm) präpariert, die 2 x 1 Minuten mit einer dentalen Lichtquelle (Spectramat<sup>®</sup>, Ivoclar Vivadent AG) ausge-

härtet wurden. Es ergaben sich farblose (Harz) bzw. weiße Prüfkörper (Fisssurenversiegler), die sich beim Bestrahlen (2 s) mit einer LED ( $\lambda_1 = 385 \text{ nm}$ ) pink verfärbten. Die Prüfkörper konnten durch Bestrahlen (2 s) mit einer LED ( $\lambda_2 = 470 \text{ nm}$ ) wieder rasch entfärbt werden. Das wechselseitige Verfärben und Entfärben ließ sich mindestens 20x ohne Einschränkungen wiederholen.

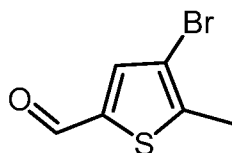
### Beispiel 2:

10

Synthese der polymerisationsfähigen photochromen Verbindung 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis(5-methacryloyloxymethyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en

15 

1. Stufe: 4-Brom-5-methylthiophen-2-carboxaldehyd



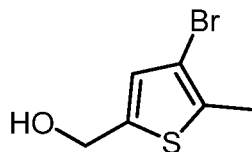
Zu einer Lösung von 5-Methyl-2-thiophencarboxaldehyd (12,62 g; 97,9 mmol) in Essigsäure (80 ml) wurde unter Lichtausschluss eine Lösung von Brom (19,18 g; 0,12 mol) in Essigsäure (50 ml) zugetropft, wobei die Temperatur durch Kühlung im Wasserbad unter 30 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h bei RT gerührt und dann vorsichtig in gesättigte wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (500 ml) gegossen. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde Diethylether (400 ml) zugegeben und die Phasen wurden getrennt. Die Wasserphase wurde mit Diethylether (2x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (150 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, n-Hexan/Ethylacetat 9:1; R<sub>f</sub> = 0,47). Man erhielt 14,67 g (71,5 mmol; 73%) eines gelblichen Feststoffs.

35 

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 2.48$  (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 7.59 (s, 1H, =CH), 9.77 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 111.2 ( $=\text{C}$ ), 138.7 ( $=\text{CH}$ ), 140.1 ( $=\text{C}$ ), 145.8 ( $=\text{C}$ ), 181.6 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

5 2. Stufe: 4-Brom-2-hydroxymethyl-5-methylthiophen



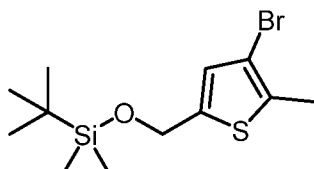
Eine Lösung von 4-Brom-5-methylthiophen-2-carboxaldehyd (24,20  
10 g; 0,118 mol) in Ethanol (250 ml) wurde bei 0 °C mit Natrium-  
borhydrid (5,36 g; 0,142 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch  
wurde 1 h bei 0 °C und 2 h bei Umgebungstemperatur gerührt.  
Dann wurden gesättigte wässrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 ml), Wasser  
(200 ml) und Ethylacetat (300 ml) zugegeben und die Phasen  
15 wurden getrennt. Die Wasserphase wurde mit Ethylacetat (100  
ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  
gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 ml) und gesättigter  
wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrock-  
net, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Roh-  
20 produkt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $n$ -  
Hexan/Ethylacetat 4:1;  $R_f$  = 0,35). Man erhielt 17,72 g (73%)  
einer gelblichen Flüssigkeit.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.35 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 3.15 (t, 1H;  $J$   
25 = 4.4 Hz; OH), 4.60 (d, 2H;  $J$  = 4.4 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 6.74 (s, 1H;  
=CH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 59.4 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 108.2  
(=C), 127.7 (=CH), 134.2 (=C), 140.8 (=C).

30

3. Stufe: (4-Bromo-5-methyl-thiophen-2-ylmethoxy)-tert.-butyl-  
dimethylsilan



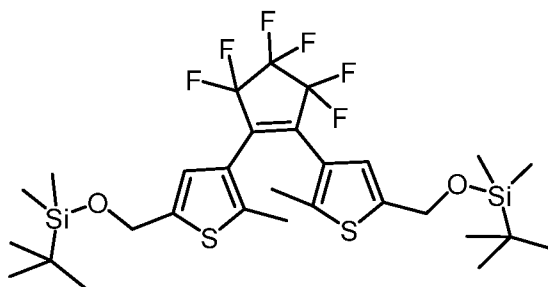
Imidazol (6,36 g; 93,5 mmol) wurde zu einer Lösung von 4-Brom-2-hydroxymethyl-5-methylthiophen (17,60 g; 85,0 mmol) und *tert.*-Butyldimethylchlorsilan (14,09 g; 93,5 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (100 ml) zugegeben und die Suspension wurde bei RT gerührt. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure (1N; 100 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in *n*-Hexan (50 ml) gelöst und über Kieselgel 10 filtriert (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand am Feinvakuum getrocknet. Man erhielt 25,84 g (95%) eines farblosen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.11 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.93 (s, 9H; C-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 4.75 (s, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 6.70 (s, 1H; =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = -5.3 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (C), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 60.5 (CH<sub>2</sub>), 107.9 (=C), 126.0 (=CH), 133.1 (=C), 142.2 (=C).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz): δ = 21.6.

4. Stufe: 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis[(*tert.*-butyldimethylsilyl)oxymethyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en



Eine Lösung von (4-Bromo-5-methyl-thiophen-2-ylmethoxy)-*tert.*-butyl-dimethylsilan (25,74 g; 80,0 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (100 ml) unter Argon wurde auf -75 °C abgekühlt. *n*-Butyllithium (2,5M in *n*-Hexan; 32,6 ml; 82,0 mmol) wurde zugetropft und die gelbe Lösung wurde 2 h bei -75 °C gerührt. Octafluorcyclopenten (8,48 g; 40,0 mmol) wurde zugege-

ben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht im auftauenden Kältebad gerührt. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (100 ml) und Ethylacetat (300 ml) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (2x 100 ml) gewaschen. Die vereinigten Wasserphasen wurden mit Ethylacetat (100 ml) reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/Ethylacetat 20:1; R<sub>f</sub> = 0,63). Man erhielt 19,46 g (74%) einer bräunlichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.11 (s, 12H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.94 (s, 18H; C-CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 4.80 (s, 4H; O-CH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 2H; =CH).

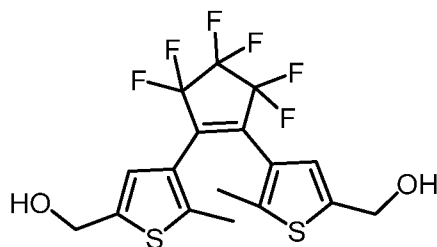
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = -5.3 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (C), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 60.6 (CH<sub>2</sub>), 111.1 (m; CF<sub>2</sub>), 113.7 (m; CF<sub>2</sub>), 116.2 (m; CF<sub>2</sub>), 118.8 (m; CF<sub>2</sub>), 123.1 (=CH), 124.3 (=C), 135.8 (m, =C-CF<sub>2</sub>), 141.1 (=C), 143.5 (=C).

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376.5 MHz): δ = -131.9 (2F), -110.0 (4F).

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz): δ = 21.7.

25

5. Stufe: 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis(5-hydroxymethyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en



30

Zu einer Lösung von 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis[(*tert.*-butyldimethylsilyl)oxymethyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en (19,20 g; 29,2 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde Tetrabutylammoniumfluorid (75% in Wasser; 25,00 g; 66,9 mmol) zuge-  
35 tropft. Die Reaktionslösung wurde 4 h RT gerührt, dann mit ge-

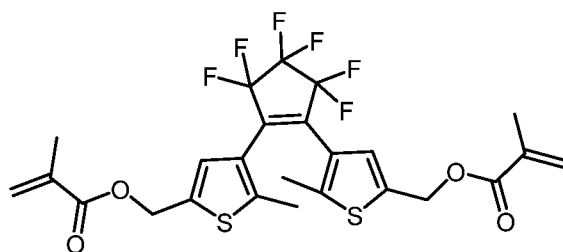
sättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 ml) und Ethylacetat (100 ml) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (2x 100 ml) und gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1;  $R_f = 0,38$ ). Man erhielt 4,35 g (10.2 mmol; 35%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.87$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (s, 2H; OH), 4.68 (s, 4H; O- $\text{CH}_2$ ), 6.91 (s, 2H; =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 14.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 59.1 ( $\text{CH}_2$ ), 110.8 (m;  $\text{CF}_2$ ), 113.4 (m;  $\text{CF}_2$ ), 116.0 (m;  $\text{CF}_2$ ), 118.5 (m;  $\text{CF}_2$ ), 124.0 (=CH), 135.7 (m, =C- $\text{CF}_2$ ), 141.4 (=C), 143.1 (=C).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376.5 MHz):  $\delta = -131.9$  (2F),  $-110.0$  (4F).

6. Stufe: 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis(5-methacryloyloxy-methyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en



Zu einer Lösung von 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-bis(5-hydroxymethyl-2-methyl-3-thienyl)cyclopent-1-en (4,25 g; 9,9 mmol), Triethylamin (2,21 g; 21,8 mmol) und *N,N*-Dimethylamino-pyridin (0,24 g; 2,0 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (80 ml) wurde bei  $-5^\circ\text{C}$  eine Lösung von Methacrylsäureanhydrid (3,21 g; 20,8 mmol) in Dichlormethan (20 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei  $-5^\circ\text{C}$  und anschließend bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach 20 h wurde die Lösung mit Wasser (3x 100 ml) und gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung (100 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/Ethylacetat 9:1;  $R_f =$

0,40). Man erhielt 4,68 g (8,3 mmol; 84%) eines farblosen Feststoffs (Smp.: 58 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.86 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.95 (m, 6H; CH<sub>3</sub>), 5.24 (s, 4H; O-CH<sub>2</sub>), 5.61 (m, 2H; =CH), 6.14 (m, 2H; =CH); 7.05 (s, 2H; =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 60.5 (CH<sub>2</sub>), 110.9 (m; CF<sub>2</sub>), 113.4 (m; CF<sub>2</sub>), 116.0 (m; CF<sub>2</sub>), 118.5 (m; CF<sub>2</sub>), 124.3 (=C), 126.3 (=CH<sub>2</sub>), 127.5 (=CH), 135.8 (=C), 136.1 (m, =C-CF<sub>2</sub>), 136.4 (=C), 143.2 (=C), 166.9 (C=O).

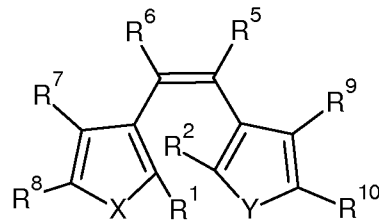
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376.5 MHz): δ = -131.9 (2F), -110.2 (4F).

IR (neat): 2958 (w), 1716 (s), 1637 (m), 1561 (w), 1441 (m), 1404 (w), 1380 (w), 1337 (m), 1316 (m), 1273 (s), 1191 (m), 1136 (vs), 1109 (vs), 1046 (s), 1011 (m), 984 (vs), 942 (s), 898 (m), 856 (m), 813 (s), 740 (m), 709 (w), 656 (m), 635 (w) cm<sup>-1</sup>.

Analyse berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C, 53.19; H, 3.93; S, 11.36.  
Gefunden: C, 53.20; H, 3.76; S, 11.10.

### Patentansprüche

1. Radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält,



Formel I

in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- X, Y unabhängig voneinander O, S, Se, CH<sub>2</sub>, N-R<sup>11</sup> oder CR<sup>12</sup>R<sup>13</sup> ist, wobei R<sup>11</sup> bis R<sup>13</sup> unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest, Aryl oder -CH<sub>2</sub>-Aryl, wobei X und Y vorzugsweise die gleiche Bedeutung haben;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylrest, wobei diese Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;
- R<sup>5</sup>; R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Halogen, CN, COOH, COOR<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OH, CO-NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, wobei R<sup>4</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist, oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -C(=O)-O-C(=O)- oder -C(=O)-NR<sup>3</sup>-C(=O)-Gruppe, wobei n 3 oder 4 und R<sup>3</sup> H, ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist und wobei in der -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können;
- R<sup>7-10</sup> unabhängig voneinander jeweils H, ein C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, der durch O, -O-C(=O)-NH- oder Phenylen unterbrochen sein kann oder ein aromatischer C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest, wobei diese Reste jeweils eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen können, oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> bilden zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzol-

ring, der unsubstituiert sein kann oder der 1 bis 4 Substituenten tragen kann, die aus Halogen, CN, -CO-Aryl, -CO-CH<sub>2</sub>-Aryl, -CO-O-Aryl, -CO-O-CH<sub>2</sub>-Aryl, verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten, -O-Alkyl, -CO-Alkyl und -CO-O-Alkyl, ausgewählt sind, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können.

2. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, in der die Variablen der Formel I die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y unabhängig voneinander O, S oder N-R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup> ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest ist;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylrest, wobei diese Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

R<sup>5</sup>; R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe, wobei n 3 oder 4 ist und wobei in der -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können;

R<sup>7-10</sup> unabhängig voneinander jeweils H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der durch O oder -O-C(=O)-NH- unterbrochen sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch Fluoratome substituiert sein können und wobei 1 oder 2 der Reste R<sup>7-10</sup> eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen, vorzugsweise eine (Meth)acrylatgruppe.

3. Dentalwerkstoff nach Anspruch 2, in der die Variablen der Formel I die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y jeweils S;

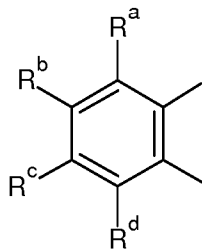
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> jeweils Methyl;

R<sup>5</sup>; R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe, wobei n 3 ist und wobei vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sind;

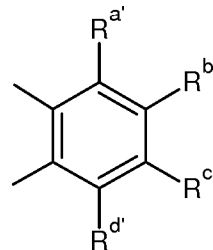
R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> unabhängig voneinander jeweils H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylrest;

$R^8, R^{10}$  unabhängig voneinander jeweils ein  $C_1-C_6$ -Alkylrest, der durch O oder  $-O-C(=O)-NH-$  unterbrochen sein kann und der eine endständige radikalisch polymerisierbare Gruppe trägt, vorzugsweise eine Methacrylatgruppe.

4. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, wobei  $R^7$  und  $R^8$  für eine Gruppe mit der Formel Ia und  $R^9$  und  $R^{10}$  für eine Gruppe mit der Formel Ib stehen

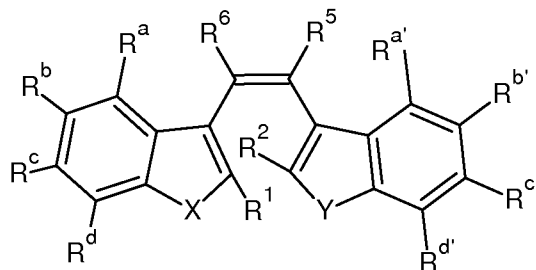


Formel Ia



Formel Ib

und zusammen mit Formel I die Formel (II) bilden:



Formel II

in der  $R^a, R^b, R^c, R^d$  und  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  unabhängig voneinander jeweils die folgenden Bedeutungen haben:

- H, Halogen, CN, ein verzweigter oder unverzweigter  $C_1-C_{16}$ -Alkylrest,  $-O$ -Alkyl,  $-CO$ -Alkyl,  $-CO-O$ -Alkyl, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1-C_{16}$ -Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können,  $-CO$ -Aryl,  $-CO-CH_2$ -Aryl,  $-CO-O$ -Aryl,  $-CO-O-CH_2$ -Aryl;
- wobei die Reste  $R^a, R^b, R^c, R^d$  bzw.  $R^{a'}, R^{b'}, R^{c'}, R^{d'}$  untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer nicht aromatischer oder vorzugsweise aromatischer

Ringe und insbesondere anellierter aromatischer Ringsysteme, die vorzugsweise 2 bis 5 Ringe aufweisen, miteinander verknüpft sein können, wobei die Ringe oder Ringsysteme substituiert oder vorzugsweise unsubstituiert sein können.

5. Dentalwerkstoff nach Anspruch 4, wobei die Variablen die folgenden Bedeutungen haben, die unabhängig voneinander gewählt werden können:

X, Y unabhängig voneinander jeweils O, N-R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup> ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest ist, N-Aryl oder N-CH<sub>2</sub>-Aryl;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, wobei die Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Halogen, CN, COOH, COOR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH<sub>2</sub>OH, CO-NH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist, oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -C(=O)-O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sup>3</sup>-C(=O)- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppe, wobei n 3 oder 4 ist und ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können und wobei R<sup>3</sup> H oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, Aryl oder Alkyl-Aryl ist;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> unabhängig voneinander

- H, Halogen, ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest, -O-Alkyl, -CO-O-Alkyl, wobei Alkyl jeweils für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können, -CO-Aryl, -CO-CH<sub>2</sub>-Aryl, -CO-O-Aryl, -CO-O-CH<sub>2</sub>-Aryl;

- wobei die Reste R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> oder die Reste R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer aromatischer Ringe, vorzugsweise eines anellierten aromatischen Ringsystems mit 2 bis 3 Ringen,

miteinander verknüpft sein können, wobei die Ringe oder Ringsysteme substituiert sein können und vorzugsweise unsubstituiert sind.

6. Dentalwerkstoff nach Anspruch 4, wobei die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y unabhängig voneinander jeweils O, N-R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup> ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest ist;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils eine Methylgruppe, die durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein kann;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils COOH, CH<sub>2</sub>OH, CO-NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> bilden zusammen eine -C(=O)-O-C(=O)- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppe, wobei n 3 oder 4 ist und ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch F ersetzt sein können, besonders bevorzugt bilden R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen eine -(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> unabhängig voneinander

- H, Halogen, ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest, -O-Alkyl, wobei Alkyl für einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest steht und wobei alle Alkylreste durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können,

- wobei die Reste R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> oder die Reste R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>, R<sup>c'</sup>, R<sup>d'</sup> untereinander unter Ausbildung eines oder mehrerer aromatischer Ringe, die vorzugsweise nicht substituiert sind, miteinander verknüpft sein können.

7. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, der zusätzlich mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer, vorzugsweise ein mono- oder polyfunktionelles (Meth)acrylsäurederivat, und mindestens einen Initiator für die radikalische Polymerisation enthält, vorzugsweise einen Photoinitiator.

8. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der zusätzlich mindestens einen partikulären Füllstoff enthält.
9. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, der
- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
  - b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators, und ggf.
  - c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(en), und ggf.
  - d) 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e) und ggf.
  - e) 0 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel,
- enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Dentalwerkstoffs.
10. Werkstoff nach Anspruch 9 zur Verwendung als dentaler Zement oder dentales Füllungskomposit, der
- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
  - b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators,
  - c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% andere(s) Monomer(e),
  - d) 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e) enthält.
11. Werkstoff nach Anspruch 9 zur Verwendung als dentales Adhäsive oder Beschichtungsmaterial, der
- a) 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I,

- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Initiators,
  - c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(e),
  - d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff(e),
  - e) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% Lösungsmitteln, insbesondere Wasser und/oder Ethanol enthält.
12. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur intraoralen Verwendung zur Restauration geschädigter Zähne.
13. Werkstoff nach Anspruch 12 zur therapeutischen Verwendung als dentaler Zement, dentaler Füllungskomposit, dentales Adhäsiv oder Verblendmaterial.
14. Verwendung einer Verbindung der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, zur Herstellung eines photochromen Dentalwerkstoffs.
15. Dentalwerkstoff nach Anspruch 3, der zusätzlich mindestens ein mono- oder polyfunktionelles Methacrylat und mindestens einen Photoinitiator enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/080529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. A61K6/00 A61K6/083  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A61K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 744 172 A2 (IVOCLAR AG [LI]) 27 November 1996 (1996-11-27) cited in the application claims 1-2, 8-9; table 1 -----	1-15
Y	IRIE M: "Diarylethens for Memories and Switches", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 100, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 1685-1716, XP002267352, DOI: 10.1021/CR980069D Scheme7, 11; table 3 -----	1-15
Y	US 2011/216273 A1 (HE MENG [US] ET AL) 8 September 2011 (2011-09-08) paragraph [0038]; claims 7, 9, 10 ----- -/--	1,14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search  9 February 2017	Date of mailing of the international search report  17/02/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Angiolini, Delia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/080529

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>BOIKO Y: "Improvement of thermal stability in photochromic holograms", OPTICS LETTERS, OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, US, vol. 34, no. 8, 15 April 2009 (2009-04-15), pages 1279-1281, XP001522825, ISSN: 0146-9592, DOI: 10.1364/OL.34.001279 page 1279; figure 1</p> <p>-----</p>	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/080529
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0744172	A2	27-11-1996	AT 235876 T 15-04-2003
		AU 681556 B2	28-08-1997
		CA 2177303 A1	27-11-1996
		DE 19520016 A1	28-11-1996
		EP 0744172 A2	27-11-1996
		JP 2744780 B2	28-04-1998
		JP H08325113 A	10-12-1996
		US 5698020 A	16-12-1997
-----			
US 2011216273	A1	08-09-2011	AU 2012231407 A1 05-09-2013
		BR 112013021046 A2	18-10-2016
		CA 2828062 A1	27-09-2012
		CN 103459553 A	18-12-2013
		EP 2686401 A1	22-01-2014
		JP 2014523396 A	11-09-2014
		JP 2015061884 A	02-04-2015
		KR 20140003597 A	09-01-2014
		US 2011216273 A1	08-09-2011
		WO 2012128944 A1	27-09-2012
		ZA 201306857 B	27-05-2015
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K6/00 A61K6/083 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 744 172 A2 (IVOCLAR AG [LI]) 27. November 1996 (1996-11-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-2, 8-9; Tabelle 1 -----	1-15
Y	IRIE M: "Diarylethens for Memories and Switches", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 100, 1. Januar 2000 (2000-01-01), Seiten 1685-1716, XP002267352, DOI: 10.1021/CR980069D Scheme7, 11; Tabelle 3 -----	1-15
Y	US 2011/216273 A1 (HE MENG [US] ET AL) 8. September 2011 (2011-09-08) Absatz [0038]; Ansprüche 7, 9, 10 ----- -/--	1,14
<input checked="" 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Februar 2017		17/02/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Angiolini, Delia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>BOIKO Y: "Improvement of thermal stability in photochromic holograms", OPTICS LETTERS, OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, US, Bd. 34, Nr. 8, 15. April 2009 (2009-04-15) , Seiten 1279-1281, XP001522825, ISSN: 0146-9592, DOI: 10.1364/OL.34.001279 Seite 1279; Abbildung 1 -----</p>	1-3

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/080529

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0744172	A2	27-11-1996	AT 235876 T 15-04-2003
			AU 681556 B2 28-08-1997
			CA 2177303 A1 27-11-1996
			DE 19520016 A1 28-11-1996
			EP 0744172 A2 27-11-1996
			JP 2744780 B2 28-04-1998
			JP H08325113 A 10-12-1996
			US 5698020 A 16-12-1997
			-----
US 2011216273	A1	08-09-2011	AU 2012231407 A1 05-09-2013
			BR 112013021046 A2 18-10-2016
			CA 2828062 A1 27-09-2012
			CN 103459553 A 18-12-2013
			EP 2686401 A1 22-01-2014
			JP 2014523396 A 11-09-2014
			JP 2015061884 A 02-04-2015
			KR 20140003597 A 09-01-2014
			US 2011216273 A1 08-09-2011
			WO 2012128944 A1 27-09-2012
			ZA 201306857 B 27-05-2015
-----			