

(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
08. Februar 2018 (08.02.2018)



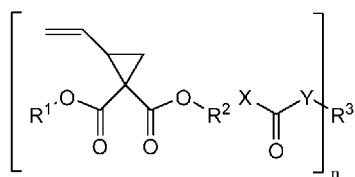
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/024706 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
A61K 6/083 (2006.01) C08F 22/14 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/069387
- (22) Internationales Anmeldedatum:
01. August 2017 (01.08.2017)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
16182622.7 03. August 2016 (03.08.2016) EP
- (71) Anmelder: IVOCLAR VIVADENT AG [LI/LI]; Bender-
erstr. 2, 9494 Schaan (LI).
- (72) Erfinder: MOSZNER, Prof. Dr. Norbert; Im Bannriet 58,
9493 Mauren (LI). CATEL, Dr. Yohann; Dossenstrasse
1, 9470 Buchs (CH). FISCHER, Urs Karl; Berglistrasse
23, 9320 Arbon (CH). TAUSCHER, Sven; Schützenweg
7, 9470 Buchs (CH).
- (74) Anwalt: UEXKÜLL & STOLBERG PART-
NERSCHAFT VON PATENT- UND RECHTSAN-
WÄLTEN MBB; Beselerstr. 4, D-22607 Hamburg (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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).

(54) Title: DENTAL MATERIALS BASED ON VINYL CYCLOPROPANE DERIVATIVES CONTAINING URETHANE GROUPS

(54) Bezeichnung: DENTALMATERIALIEN AUF DER BASIS VON URETHANGRUPPENHALTIGEN VINYL CYCLOPROPAN-
DERIVATEN



I

(57) Abstract: Vinylcyclopropane of the general formula I in which X, Y are each O or NH, where X and Y cannot have the same definition, R is a linear or branched C-C8-alkyl radical that may be interrupted by O, S, an ester group or a urethane group, R2 is a linear or branched C2-C10-alkenyl radical that may be interrupted by O, S, an ester group or a urethane group, R3 is a hydrocarbyl radical which has 1 to 20 carbon atoms and may additionally contain one or more N, O or S atoms, and n is 1, 2, 3 or 4, preferably or 2. The vinylcyclopropanes feature low shrinkage and high reactivity in free-radical polymerization and are particularly suitable for production of dental materials.

(57) Zusammenfassung: Vinylcyclopropan der allgemeinen Formeln I in der X, Y jeweils O oder NH sind, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können, R ein linearer oder verzweigter C 1 -C 8 -Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann, R 2 ein linearer oder verzweigter C 2 -C 10 -Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann, R 3 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der zusätzlich ein oder mehrere N-, O- oder S- Atome enthalten kann, und n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 ist. Die Vinylcyclopropane zeichnen sich durch einen geringen Schrumpf und eine hohe Reaktivität bei der radikalischen Polymerisation aus und eignen sich besonders zur Herstellung von Dentalwerkstoffen.



WO 2018/024706 A1

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Dentalmaterialien auf der Basis von urethangruppenhaltigen Vinylcyclopropan-Derivaten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft urethangruppenhaltige Vinylcyclopropane, die eine hohe Reaktivität bei der radikalischen Polymerisation aufweisen und die sich insbesondere zur Herstellung von Dentalwerkstoffen eignen, insbesondere von Zementen, Kompositen, Beschichtungsmaterialien, Bondings und
10 Adhäsiven. Außerdem eignen sich die Vinylcyclopropane zur stereolithographischen Herstellung von Formkörpern.

Die polymerisierbare organische Matrix von dentalen Harzen, Zementen oder Kompositen besteht vor allem aus einer Mischung
15 von Monomeren, Initiator-Komponenten, Stabilisatoren und Pigmenten (J. Viohl, K. Dermann, D. Quast, S. Venz, Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe, Carl Hanser Verlag, München-Wien 1986, 21-27). Als Harze werden meistens Mischungen von Dimethacrylaten eingesetzt (vgl. A. Peutzfeldt, Resin
20 composites in dentistry: the monomer systems, Eur. J. Oral. Sci. 105 (1997) 97-116; J. W. Nicolson, H. M. Anstice, The chemistry of modern dental filling materials, J. Chem Ed. 76 (1999) 1497-1501; J. W. Stansburry, Curing dental resins and composites by photopolymerization, J. Esthet. Dent., 12
25 (2000) 300-308; N. Moszner, T. Hirt, New Polymer-Chemical Developments in Clinical Dental Polymer Materials: Enamel-Dentin Adhesives and Restorative Composites, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50 (2012) 4369-4402).

30 Ein Hauptnachteil der eingesetzten Methacrylate besteht darin, dass ihre Polymerisation von einer Volumenkontraktion, dem sog. Polymerisationsschrumpf begleitet wird. Bei Dentalmaterialien kann der Polymerisationsschrumpf u.a. zu nachteiligen Schrumpfungsspannungen und zur Randspaltbildung bei
35 Füllungskompositen, zur verminderten Substrathaftung bei Befestigungskompositen oder Beschichtungsmaterialien sowie zur Beeinträchtigung der Dimensionsstabilität von Prothesenkunststoffen führen. In diesem Zusammenhang haben radikalisch

polymerisierbare cyclische Monomere aufgrund des im Vergleich zu linearen Monomeren, wie z.B. Methacrylaten, deutlich geringeren Polymerisationsschrumpfes große Beachtung bei der Herstellung von Dentalwerkstoffen gefunden (vgl. R. K. Sadhir, R. M. Luck, Expanding Monomers, CRC Press, Boca Raton etc. 1992).

Vinylcyclopropane zeichnen sich gegenüber anderen bekannten ringöffnenden Monomeren, wie methylengruppenhaltigen Spiroorthocarbonaten (SOC), Spiroorthoestern (SOE) oder bicyclischen Orthoestern (BOE), dadurch aus, dass die Vinylcyclopropyl (VCP)-Gruppe nicht feuchtigkeitsempfindlich ist und dass bei ihrer radikalischen Polymerisation Polymere mit hohen Molmassen erhalten werden, die in der Hauptkette nur hydrolytisch stabile C-C-Bindungen enthalten. (N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, V. Rheinberger, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 2173).

Aus der DE 198 12 888 A1 sind Vinylcyclopropanderivate und insbesondere Vinylcyclopropan(meth)acrylate bekannt, die sich mit Acrylaten und Methacrylaten copolymerisieren lassen.

Darüber hinaus sind Vinylcyclopropane mit mehreren polymerisationsfähigen Gruppen bekannt. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Macromolecules 27 (1994) 3986, beschreiben 1-Vinyl-5,7-dioxaspiro[2.5]octan-6-on, ein Hybridmonomer, das eine Vinylcyclopropan- und eine cyclische Carbonat-Gruppe enthält, und T. Okazaki, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules 28 (1995) 6026, 1,10-Bis(vinyl)-4,8,12,15-tetraoxatrispiro[2.2.2.2.2]pentadecan, ein Monomer, bei dem zwei Vinylcyclopropangruppen über eine hydrolyseempfindliche Spiroacetal-Einheit miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen weisen im Vergleich zu monofunktionellen Vinylcyclopropanen keine verbesserte radikalische Copolymerisationsfähigkeit mit (Meth)acrylverbindungen auf.

Die EP 0 798 286 A1 betrifft multifunktionelle Vinylcyclopropanderivate mit zwei bis sechs Vinylcyclopropangruppen, die die Herstellung vernetzter Polymere erlauben.

5 Am Beispiel der radikalischen Copolymerisation von 1,1-Bis-(ethoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan mit Methylmethacrylat (MMA) konnte gezeigt werden (F. Sanda, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules*, 27 (1994) 3982), dass sich Vinylcyclopropane im Vergleich zu Methacrylaten durch ein geringeres
10 radikalisches Polymerisationsvermögen auszeichnen, was deren praktischen Einsatz deutlich einschränkt. Besonders nachteilig ist, dass die bekannten, einfach zugänglichen 1,1-Bis-(alkoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropane eine geringe Photopolymerisationsaktivität aufweisen.

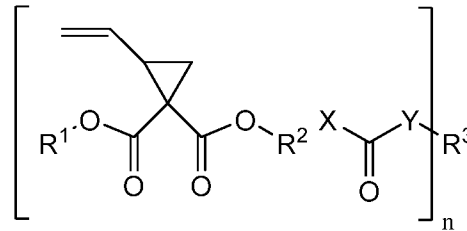
15

Die EP 1 413 569 A1 offenbart Dentalwerkstoffe auf der Basis von bicyclischen Cyclopropanderivaten, wie z.B. 2-[Bicyclo-[3.1.0]hex-1-yl]-acrylsäuremethylester, die eine verbesserte Reaktivität bei der radikalischen Polymerisation zeigen (N.
20 Moszner, F. Zeuner, U.K. Fischer, V. Rheinberger, A. de Meijere, V. Bagutski, *Macromol. Rapid. Commun.* 24 (2003) 269). Diese reaktiveren monofunktionellen bicyclischen Cyclopropylacrylate sind allerdings nur sehr schwierig zugänglich.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, radikalisch polymerisierbare Monomere bereitzustellen, die bei der radikalischen Polymerisation nur wenig schrumpfen und die eine hohe radikalische Polymerisationsreaktivität aufweisen, insbesondere bei der Photopolymerisation. Außerdem sollen die Monomere
30 synthetisch gut zugänglich sein und sich zur Herstellung von Dentalwerkstoffen wie Adhäsiven, Zementen oder Kompositen sowie zur Herstellung von Beschichtungen und Formkörpern eignen, beispielsweise zur stereolithographischen Herstellung von Formkörpern.

35

Diese Aufgabe wird durch urethangruppenhaltige Vinylcyclopropane entsprechend der allgemeinen Formeln I gelöst:



I

5

in der

X, Y jeweils O oder NH sind, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können,

10 R¹ ein linearer oder verzweigter C₁-C₈-Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe und/oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann,

R² ein linearer oder verzweigter C₂-C₁₀-Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe und/oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann,

15

R³ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der zusätzlich ein oder mehrere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, und

n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 ist.

20

Bei der in R¹/R² ggf. vorhandenen Urethangruppe handelt es sich vorzugsweise um eine nicht N-substituierte Gruppe der Formel -NH-CO-O-.

25

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 beziehen sich nur solche Verbindungen, die mit der chemischen Valenzlehre vereinbar sind. Der Hinweis, dass ein Rest durch eine Gruppe oder ein Heteroatom wie O unterbrochen sein kann, ist so zu verstehen, dass die Gruppe oder das Heteroatom in die Kohlenstoffkette oder den Kohlenstoffring des Restes eingeschoben wird, d.h. beidseitig von Kohlenstoffatomen begrenzt wird. Die Anzahl der Heteroatome bzw. Gruppen ist daher um mindestens 1 kleiner als die Zahl der Kohlenstoffatome, und die Heteroatome können nicht endständig sein. C₁-Reste können nicht unterbrochen sein. Bei Kohlenwasserstoffresten, die Kohlenstoff- und Heteroatome enthalten,

35

ist die Anzahl der Heteroatome ohne Berücksichtigung von Substituenten stets kleiner als die Zahl der Kohlenstoffatome. Die Reste R^1 und/oder R^2 können durch eine oder mehrere der genannten Atome und Gruppen unterbrochen sein. Bevorzugt sind
5 Reste, die durch eine Gruppe oder ein Atom oder besonders bevorzugt nicht unterbrochen sind.

Die erfindungsgemäßen Vinylcyclopropane enthalten mindestens eine Urethangruppe, d.h. in Formel I muss X die Bedeutung O
10 haben, wenn Y die Bedeutung NH hat, oder X ist NH wenn Y für O steht. X und Y können nicht die gleiche Bedeutung haben.

Der Rest R^3 ist n-fach durch den in Klammern stehenden Ausdruck substituiert. R^3 ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1
15 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere N-, O- oder S-Atome enthalten kann. Vorzugsweise ist R^3 ein aliphatischer linearer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch O, S oder eine Estergruppe unterbrochen sein kann, ein alicyclischer oder aromatischer C_6 - C_{14} -Rest oder ein aromatischer oder nicht aromatischer heterocyclischer Rest, der
20 4 bis 20 Kohlenstoffatome und 1 bis 6 Heteroatome enthalten kann, die aus N-, O-, und/oder S-Atomen ausgewählt sind. Bei den genannten cyclischen Resten kann es sich um mono- oder polycyclische Gruppen handeln. R^3 kann auch durch eine Kombination der genannten Reste gebildet werden, beispielsweise
25 durch eine Kombination von einer oder mehreren aliphatischen und einer oder mehreren aromatischen Gruppen, z.B. ein aliphatisch-aromatischer C_7 - C_{20} -Rest. Besonders bevorzugt sind Reste, die eine Tricyclodecangruppe (TCD) enthalten.

30

Die Verbindungen der Formel I sind radikalisch polymerisierbar. Verbindungen in denen n größer als 1 ist, enthalten zwei oder mehr Vinylcyclopropangruppen. Derartige Verbindungen werden hierin auch als multifunktionelle Vinylcyclopropane
35 und Verbindungen mit nur einer Vinylcyclopropangruppe dementsprechend als monofunktionelle Vinylcyclopropane bezeichnet.

Erfindungsgemäß sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- 5 X, Y jeweils O oder NH, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können,
R¹ ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₄-Alkylrest,
R² ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₂-C₄-Alkylrest,
10 R³ ein aliphatischer linearer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, ein aromatischer C₆-C₁₄-Rest, ein aromatischer oder nicht aromatischer heterocyclischer Rest, der 4 bis 12 Kohlenstoffatome und 1 bis 2 Heteroatome enthält, die aus N- oder O-Atomen ausgewählt sind,
15 ein alicyclischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, wobei es sich bei den cyclischen Resten in allen Fällen um mono- oder polycyclische Gruppen handeln kann, oder ein aliphatisch-aromatischer C₇-C₂₀-Rest,
n 1 oder 2.

20

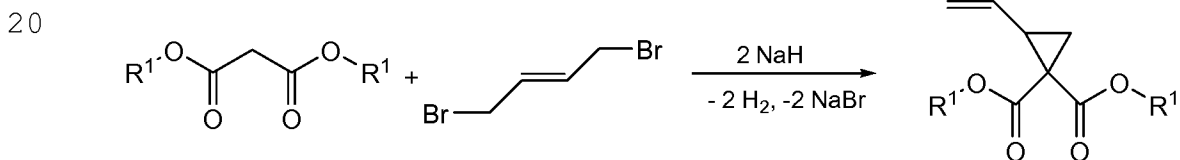
Erfindungsgemäß sind Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- 25 X, Y jeweils O oder NH, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können,
R¹ ein Methyl- oder Ethyl-Rest,
R² ein linearer C₂-C₄-Alkylenrest,
R³ ein aliphatischer linearer oder verzweigter C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, ein aromatischer C₆-C₁₄-Rest, ein alicyclischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, wobei es
30 sich bei den cyclischen Resten in allen Fällen um mono- oder polycyclische Gruppen handeln kann, oder ein aliphatisch-aromatischer C₇-C₁₅-Rest,
35 n 1 oder 2.

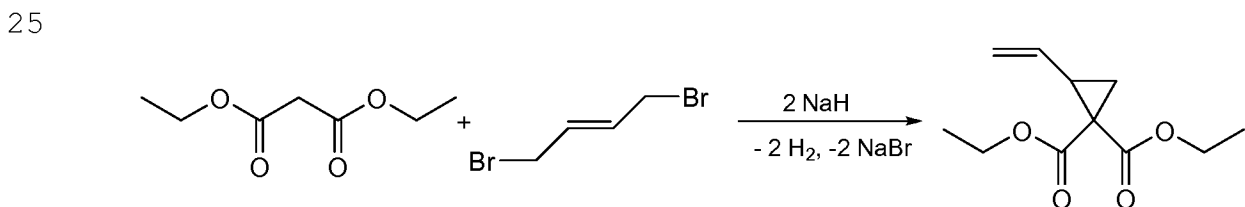
Die Vinylcyclopropane der Formel I zeichnen sich durch einen geringen Schrumpf und eine hohe Reaktivität bei der radikal-

schen Polymerisation aus. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von urethangruppenhaltigen Vinylcyclopropanen der Formel I zur Herstellung von Dentalwerkstoffen, insbesondere von dentalen Zementen, Kompositen, Beschichtungsmaterialien, Bondings und Adhäsiven, sowie zur Herstellung von Werkstoffen zur stereolithographischen Herstellung von Formkörpern. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formkörper, Polymere und Copolymere, die durch Homo- oder Copolymerisation der urethangruppenhaltigen Vinylcyclopropane der Formel I erhältlich sind.

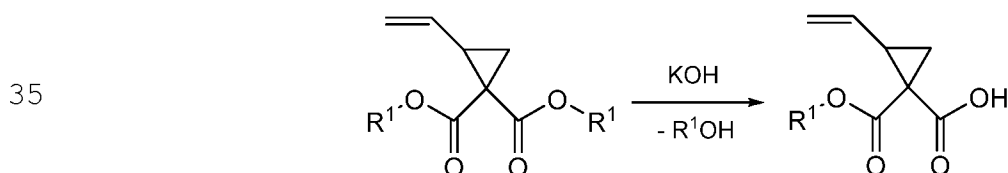
Die urethangruppenhaltigen monofunktionellen oder multifunktionellen Vinylcyclopropane der allgemeinen Formeln I können einfach hergestellt werden. Die Synthese von 1,1-di(alkoxycarbonyl)-substituierten 2-Vinylcyclopropane kann nach bekannten Verfahren (vgl. US 4,713,478 und US 4,713,479) z.B. durch Umsetzung von trans-1,4-Dihalogenbut-2-enen mit entsprechenden Malonsäureestern erfolgen:



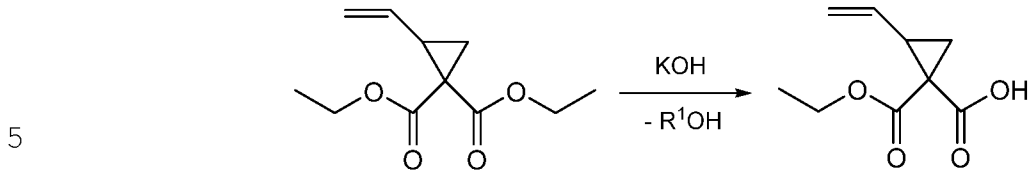
Beispielsweise:



30 Aus den 1,1-di(alkoxycarbonyl)-substituierten 2-Vinylcyclopropanen lassen sich durch partielle alkalische Hydrolyse 2-Vinylcyclopropan-1-alkoxycarbonyl-1-carbonsäuren herstellen:

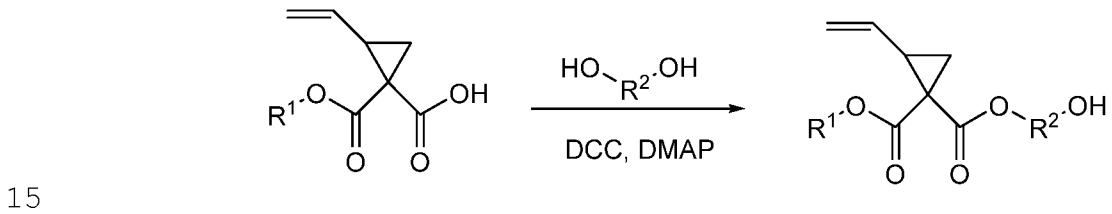


Beispielsweise:

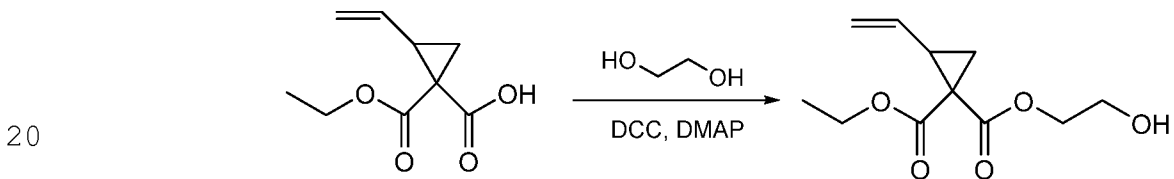


Aus den 2-Vinylcyclopropan-1-alkoxycarbonyl-1-carbonsäuren lassen sich durch Umsetzung mit Diolen in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) entsprechende Hydroxyalkyl-Derivate synthetisieren:

10

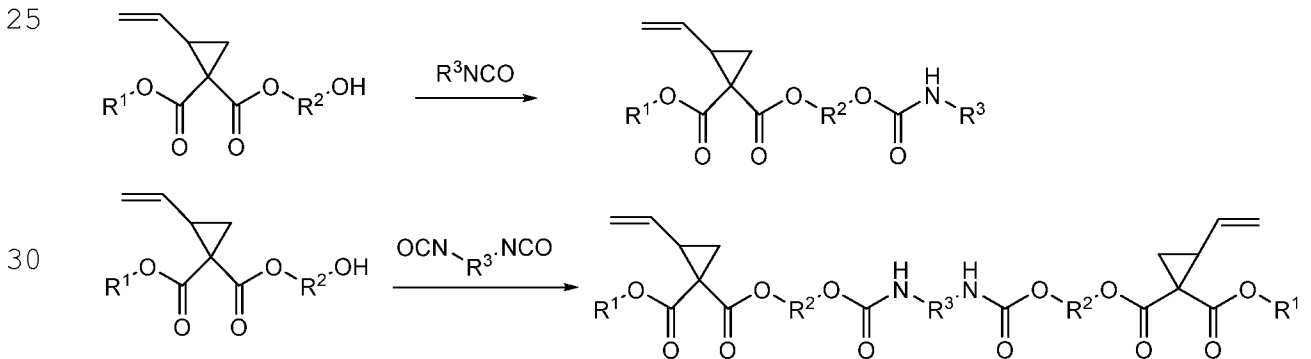


Beispielsweise:

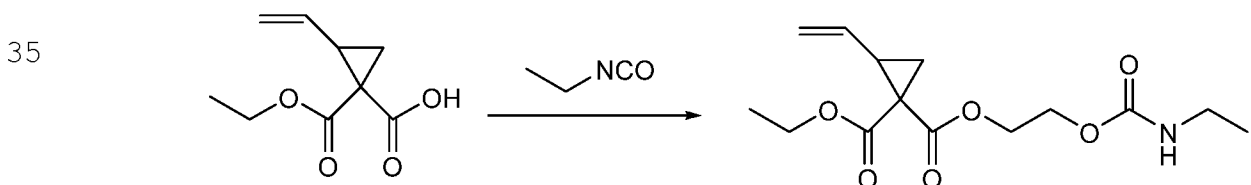


Die Reaktion zwischen solchen Hydroxyalkyl-Derivaten und mono- oder multifunktionalen Isocyanaten ergibt die erfindungsgemäßen Urethan-Vinylcyclopropane:

25

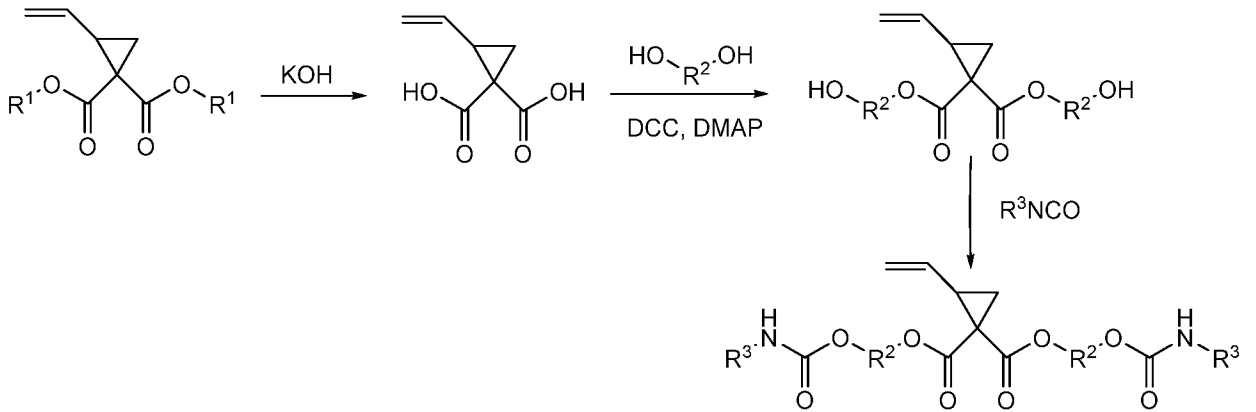


Beispielsweise:



Aus der 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure lassen sich durch Umsetzung mit Diolen in Gegenwart von DCC und DMAP entsprechende Dihydroxyalkyl-Derivate herstellen. Solche Verbindungen könnten anschließend mit Isocyanaten zu den entsprechenden Diurethanen reagieren:

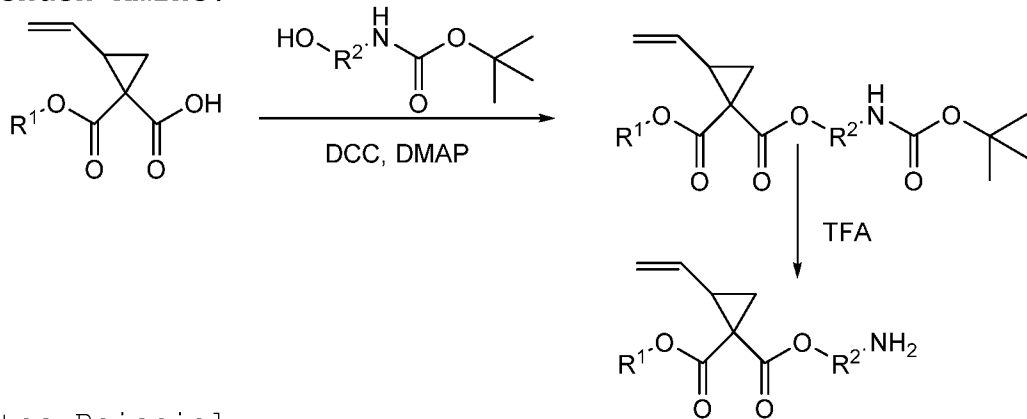
5



10

Aus den 2-Vinylcyclopropan-1-alkoxycarbonyl-1-carbonsäuren lassen sich durch Umsetzung mit N-Boc-Hydroxyalkylaminen (BOC = *tert*-Butyloxycarbonyl) in Gegenwart von DCC und DMAP entsprechende BOC-geschützte Amine synthetisieren. Eine Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) liefert die entsprechenden Amine:

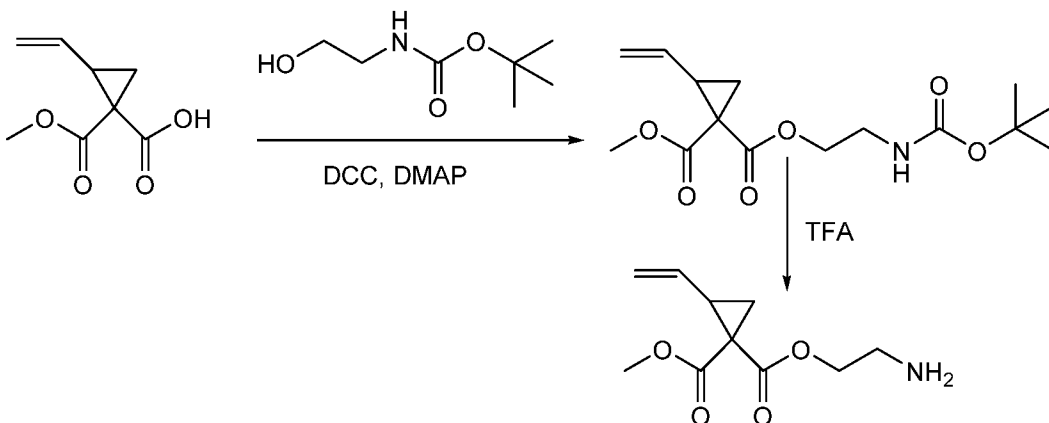
20



25

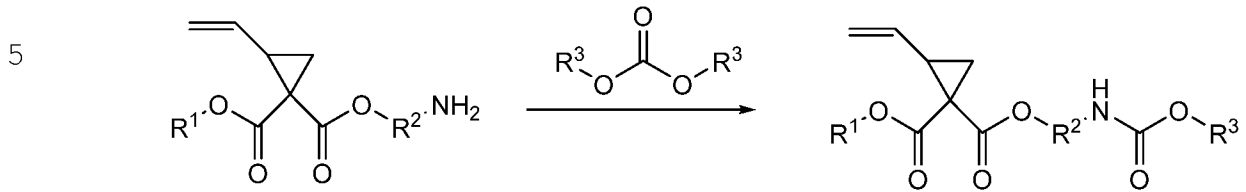
Konkretes Beispiel:

30

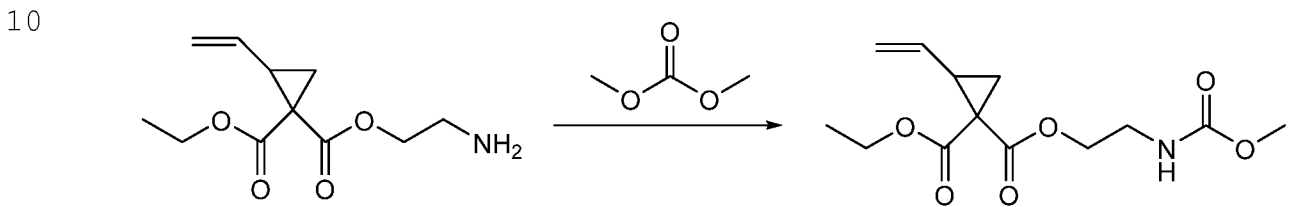


35

Diese Amine können dann durch die Reaktion mit Dialkylcarbonaten zu erfindungsgemäßen Urethan-Derivaten umgesetzt werden.

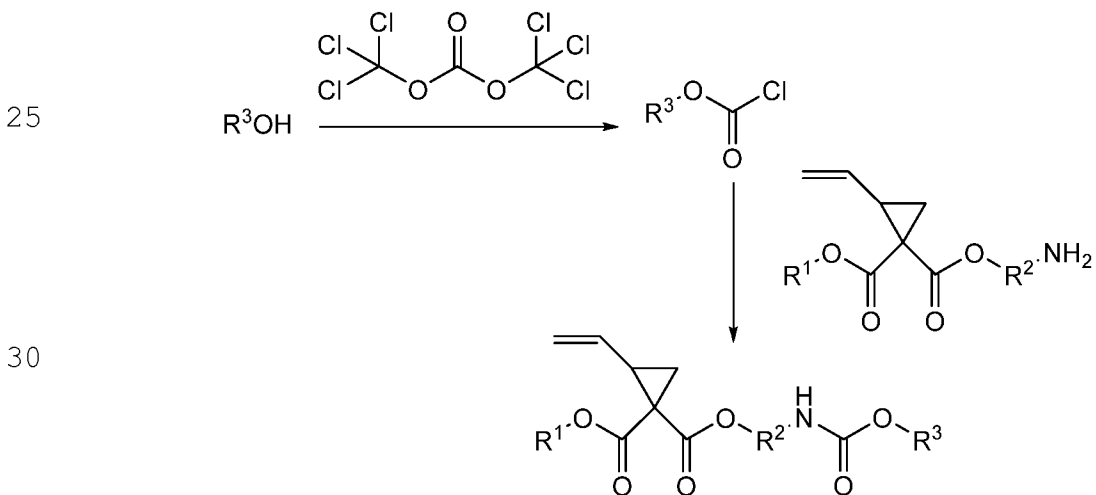


Beispielsweise:



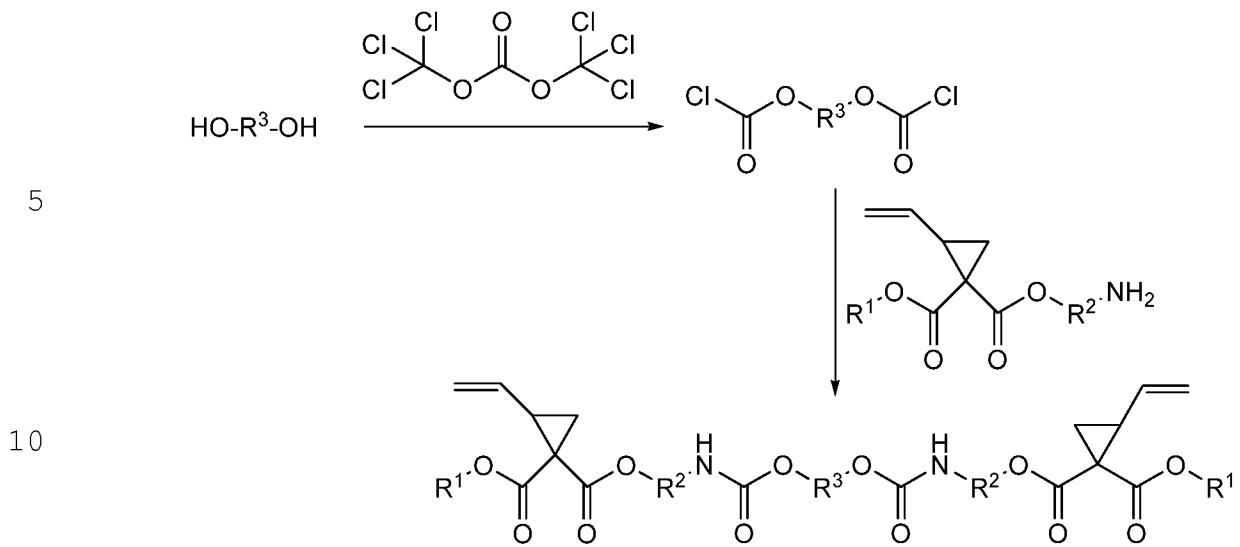
15

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese der urethangruppenhaltigen mono- oder multifunktionellen Vinylcyclopropane der allgemeinen Formel I besteht in der Reaktion von Vinylcyclopropan-Aminen mit Alkylchloroformaten. Die Alkylchloroformate können aus dem Bis(trichloromethyl)carbonat und dem entsprechenden Alkohol synthetisiert werden:

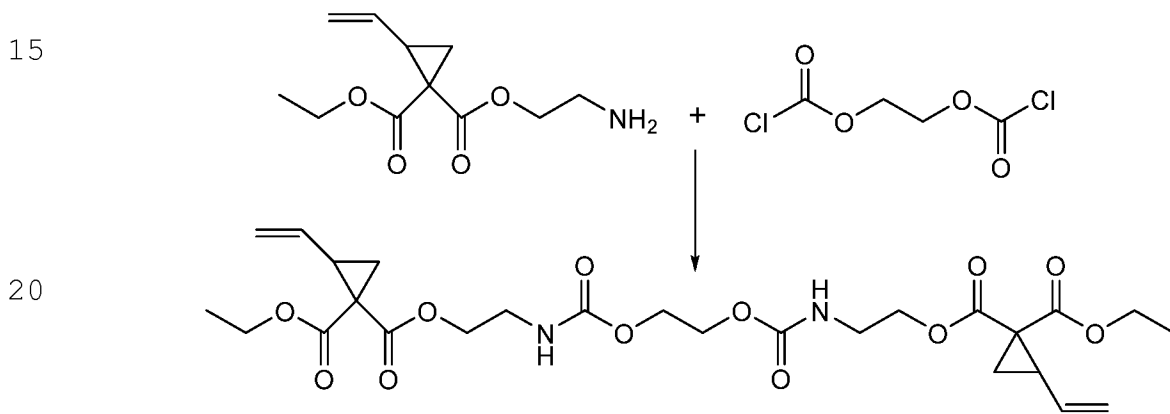


35

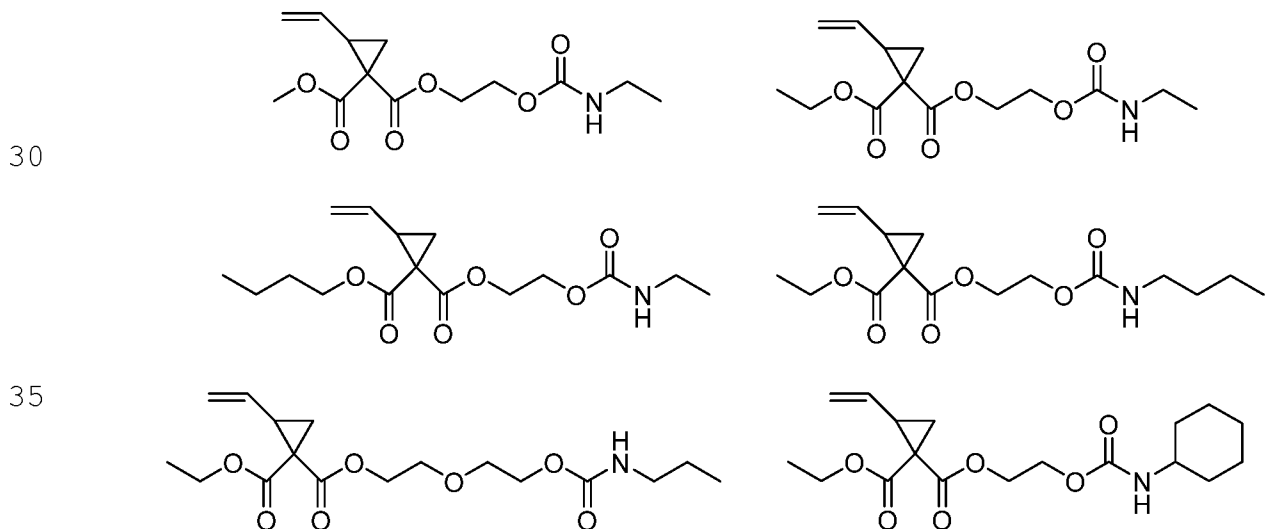
Mit dieser Methode können multifunktionelle Vinylcyclopropane auf die folgende Weise hergestellt werden:

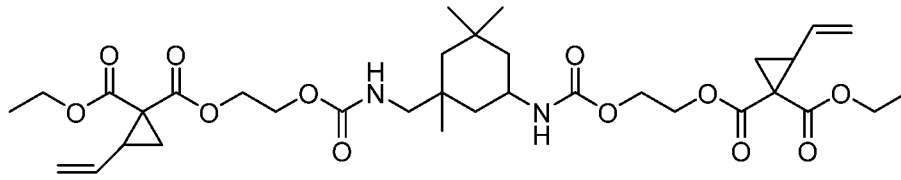


Konkretes Beispiel:

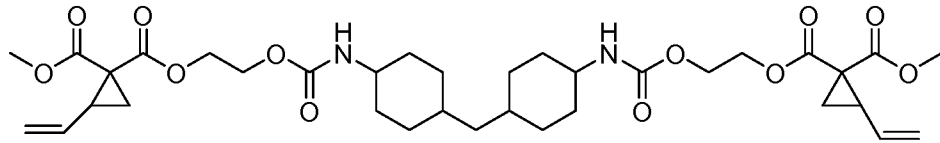


Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäße urethangruppenhaltige monofunktionelle oder multifunktionelle Vinylcyclopropane der allgemeinen Formeln I sind:

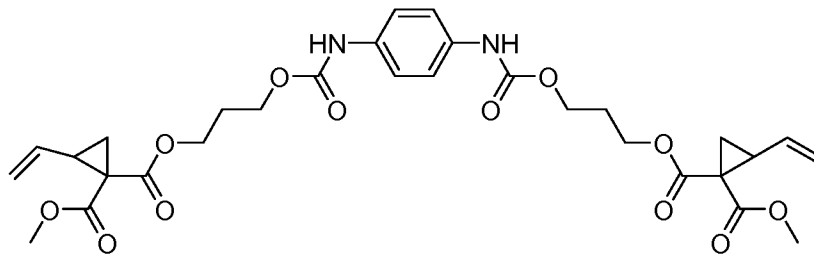




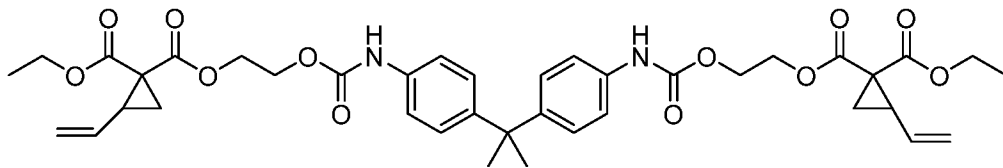
5



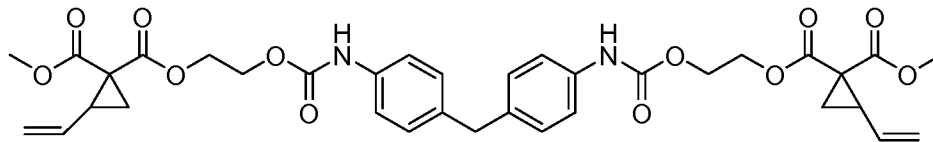
10



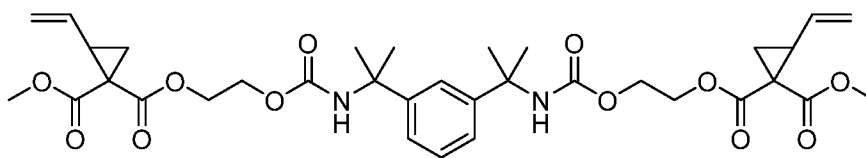
15



20



25



Die polymerisationsfähigen urethangruppenhaltigen Vinylcyclopropane der allgemeinen Formel I sind meist flüssig und zeigen überraschenderweise eine im Vergleich zu 1,1-Bis-(alkoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropanen deutlich verbesserte radikalische Polymerisierbarkeit, insbesondere bei der Photopolymerisation, und im Vergleich zu nicht cyclischen Methacrylaten eine geringere Polymerisationsschrumpfung. Damit lassen sich Dentalwerkstoffe wie Befestigungszemente oder Füllungskomposite mit ebenfalls verringertem Polymerisations-

30
35

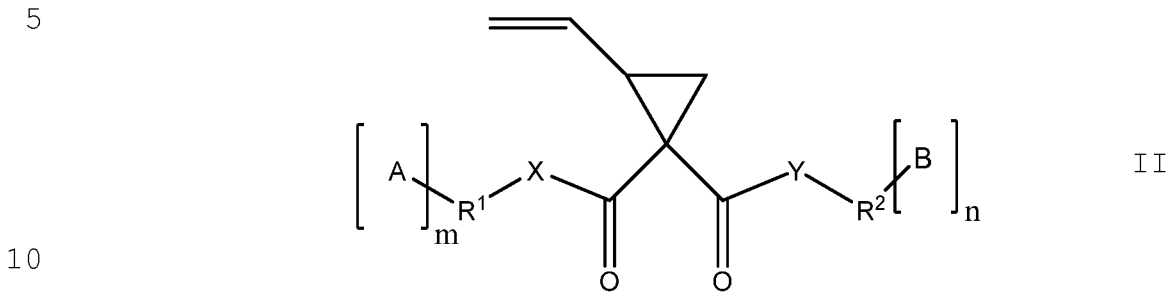
Die erfindungsgemäßen (Dental-)Werkstoffe enthalten vorzugsweise 2 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Vinylcyclopropan(e) der allgemeinen Formel I,
5 jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Werkstoffs.

Neben einem oder mehreren Vinylcyclopropanen der allgemeinen Formel I enthalten die Werkstoffe vorzugsweise mindestens ein weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer. Als weitere
10 radikalisch polymerisierbare Monomere sind andere Vinylcyclopropane wie 1,1-Di(ethoxycarbonyl)- oder 1,1-Di(methoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan, Bis(2-vinylcyclopropan-1-carbonsäureethylester-1-carbonamido)-2,2-dimethyl-4-methylhexan,
1,8-Bis(2-vinylcyclopropan-1-carbonsäureethylester-1-carbo-
15 nyloxy)-3,6-dioxaocan (VCP 5) oder die Ester der 1-Ethoxycarbonyl- oder 1-Methoxycarbonyl-2-vinylcyclopropancarbon-säure mit Ethylenglycol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,4-Cyclohexandiol oder Resorcin bevorzugt, wie Bis-(2-vinyl-1,1-dicarbon-säuremonoethylester)resorciny-lester (VCP 4), und insbe-
20 sondere die in N. Moszner, F. Zeuner, V. Rheinberger, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 775-780, und N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, U. K. Fischer, V. Rheinberger, *J. Appl. Polym. Sci.* 72 (1999) 1775-1782 beschriebenen 2-Vinylcyclopropane. Weiter bevorzugt sind die in EP 1 413 569 A1 offenbarten bicyclischen Cyclopropanderivate, insbesondere 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäuremethyl- oder -ethylester oder deren Disubstitutionsprodukte in 3-Stellung wie (3,3-Bis(ethoxycarbonyl)bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäuremethyl- oder -ethylester.

30

Ebenso bevorzugt sind die in der EP 1 688 125 A1 offenbarten Cyclopropylacrylate, insbesondere {3,3-Bis(ethoxycarbonyl)-bicyclo[3.1.0]hexa-1-yl}acrylsäuremethylester und 2-(3-Acetyl-3-ethoxycarbonyl-bicyclo[3.1.0]hexa-1-yl)acrylsäuremethyl-
35 ester.

Erfindungsgemäß sind solche Dentalwerkstoffe bevorzugt, die als Comonomer mindestens ein monofunktionelles Vinylcyclopropan mit der allgemeinen Formeln II enthalten:



in der

- A, B unabhängig voneinander jeweils OH oder COOH sind,
 X, Y unabhängig voneinander jeweils O oder NH sind,
 15 R¹, R² unabhängig voneinander jeweils H oder ein aliphatischer linearer oder verzweigter C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest sind, der durch O, S oder eine Estergruppe unterbrochen sein kann, ein alicyclischer oder aromatischer C₆-C₁₄-Rest oder ein aromatischer oder
 20 nicht aromatischer heterocyclischer Rest, der 4 bis 14 Kohlenstoffatome und 1 bis 6 Heteroatome enthalten kann, die aus N-, O-, und/oder S-Atomen ausgewählt sind, und
 n, m unabhängig voneinander jeweils 0, 1 oder 2 sind.

25

Wenn X = Y = O, R¹ ≠ H und R² ≠ H, dann ist n+m ≥ 1. Wenn m = 0 und R¹ ≠ H, wird die freie Valenz an R¹ durch H abgesättigt, und wenn n = 0 und R² ≠ H, wird dementsprechend die freie Valenz an R² durch H abgesättigt.

30

Die Verbindungen der Formel II zeichnen sich dadurch aus, dass sie über Gruppen (CO-NH, OH, COOH) verfügen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geeignet sind. Die Vinylcyclopropane der Formel II haben eine geringe Viskosität und eignen sich daher besonders als Verdünnermonomere für
 35 dickflüssige Monomere.

Verbindungen der Formel II, in denen A und B dieselbe Bedeutung haben, sind bevorzugt. Ebenso sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen X und Y dieselbe Bedeutung haben. R¹ und R² können gleich oder vorzugsweise verschieden sein. Die Reste R¹ und/oder R² der Formel II können durch eine oder mehrere der genannten Atome und Gruppen unterbrochen sein. Bevorzugt sind Reste, die durch eine Gruppe oder ein Atom oder besonders bevorzugt nicht unterbrochen sind.

Bei den genannten cyclischen Resten der Formel II kann es sich um mono- oder polycyclische Gruppen handeln. R¹ und/oder R² können auch durch eine Kombination der genannten Reste gebildet werden, beispielsweise durch eine Kombination von einer oder mehreren aliphatischen und einer oder mehreren aromatischen Gruppen, z.B. ein aliphatisch-aromatischer C₇-C₁₄-Rest. Besonders bevorzugt sind Reste, die eine Tricyclodecangruppe (TCD) enthalten.

Erfindungsgemäß sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

A OH,
m 0, 1 oder 2,
R¹ H oder ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch O unterbrochen sein kann, wobei Reste, die nicht durch O unterbrochen sind, bevorzugt sind, wobei R¹ vorzugsweise nicht H ist, wenn X = O und m = 0,
X O oder NH, wobei X vorzugsweise NH ist, wenn m = 0 und R¹ ≠ H,
n 0,
R² ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₃-Alkylrest,
Y O;
oder bevorzugt

B OH,

- n 0, 1 oder 2,
 R² H oder ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch O unterbrochen sein kann, wobei Reste, die nicht durch O unterbrochen sind, bevorzugt sind, wobei R² vorzugsweise nicht H ist, wenn Y = O und n = 0,
 Y O oder NH, wobei Y vorzugsweise NH ist, wenn n = 0 und R² ≠ H,
 m 0,
 R¹ ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₃-Alkylrest
 X O.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in denen die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- A OH,
 m 0 oder 1,
 R¹ H oder ein linearer C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest, wobei R¹ vorzugsweise nicht H ist, wenn X = O und m = 0,
 X O oder NH, wobei X NH ist, wenn m = 0 und R¹ ≠ H,
 n 0,
 R² ein linearer C₁-C₃-Alkylrest
 Y O;
 oder bevorzugt

- B OH,
 n 0 oder 1,
 R² H oder ein linearer C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest, wobei R² vorzugsweise nicht H ist, wenn Y = O und n = 0,
 Y O oder NH, wobei Y NH ist, wenn n = 0 und R² ≠ H,
 m 0,
 R¹ ein linearer C₁-C₃-Alkylrest,
 X O.

Außerdem können die Dentalwerkstoffe auch radikalisch polymerisierbare mono- oder polyfunktionelle (Meth)acrylsäure-

derivate enthalten. Unter monofunktionellen Monomeren werden Verbindungen mit einer, unter multifunktionellen Monomeren Verbindungen mit zwei oder mehr, vorzugsweise 2 bis 4 radikalisch polymerisierbaren Gruppen verstanden.

5

Bevorzugte mono- oder multifunktionelle Methacrylate sind Methyl-, Ethyl-, 2-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), ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, 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, 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)), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, sowie Glycerindi- und trimethacrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat (D₃MA) oder 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat.

10
15
20
25

Darüber hinaus können die Dentalwerkstoffe vorteilhaft auch radikalisch polymerisierbare, säuregruppenhaltige Monomere enthalten, wie z.B. polymerisationsfähige Carbonsäuren, Phosphonsäuren und Phosphorsäureester. Bevorzugte Beispiele für polymerisationsfähige Carbonsäuremonomere sind Maleinsäure, 2-(Hydroxymethyl)acrylsäure und 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäureanhydrid. Bevorzugte Beispiele für geeignete Phosphonsäuremonomere sind 2-Methacryloyloxyethylphosphonsäure, 2-Methacrylamidoethylphosphonsäure, 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylsäureethyl- oder -2,4,6-trimethylphenylester. Bevorzugte Beispiele für geeignete acide polymerisationsfähige Phosphorsäureester sind 2-Methacryloy-

30
35

loxypropyldihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethyl-dihydrogenphosphat, 2-Methacryloyloxyethylphenyl-hydrogenphosphat, Dipentaerythritolpentamethacryloyloxyphosphat, 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat und 6-(Methacrylamido)hexyldihydrogenphosphat. Acide Monomere dienen primär zur Verbesserung der Haftung der Werkstoffe an Dentin und/oder Zahnschmelz. Die Menge an aciden Monomeren liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Dentalwerkstoffs.

Besonders bevorzugt sind Werkstoffe, die mindestens ein multifunktionelles radikalischen Monomer, d.h. ein Vinylcyclopropan der Formel I und/oder ein anderes multifunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer enthalten.

Die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe enthalten vorzugsweise weiterhin einen Initiator für die radikalische Polymerisation. Zur Initiierung der radikalischen Photopolymerisation sind Benzophenon, Benzoin sowie deren Derivate oder α -Diketone oder deren Derivate, wie 9,10-Phenanthrenchinon, 1-Phenylpropan-1,2-dion, Diacetyl oder 4,4'-Dichlorbenzil bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Campherchinon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon und ganz besonders bevorzugt α -Diketone in Kombination mit Aminen als Reduktionsmittel, wie z.B. 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylsym.-xylidin oder Triethanolamin, verwendet. Besonders geeignet sind auch Norrish-Typ-I-Photoinitiatoren, vor allem Acyl- oder Bisacylphosphinoxide, wie beispielsweise die kommerziell erhältlichen Verbindungen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid. Besonders geeignet sind auch Monoacyltrialkyl-, Diacyldialkylgermanium-, Triacylalkyl- sowie Tetraacylgermanium-Verbindungen, wie z.B. Benzoyltrimethylgermanium, Dibenzoyldiethylgermanium oder Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium sowie Tetrabenzoylgermanium. Dabei lassen sich auch Mischungen der verschiedenen Photoinitiatoren einsetzen, wie z.B. Dibenzoyl-

diethylgermanium in Kombination mit Campherchinon und 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester oder Tetrabenzoylgermanium. Es können vorteilhaft auch Initiator kombinationen eingesetzt werden, die zusätzlich aromatische Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze enthalten, beispielsweise die kommerziell erhältlichen Verbindungen 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodoniumhexafluoroantimonat oder Isopropylphenyl-methylphenyl-iodoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.

10

Als Initiatoren für eine bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisation werden vorzugsweise Redox-Initiator kombinationen, 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. Außerdem lassen sich als Redoxkatalysatoren Verbindungen von Übergangsmetallen, die mindestens zwei stabile Wertigkeitsstufen zeigen, einsetzen. Das sind vor allem Verbindungen der Elemente Kupfer, Eisen, Vanadium, Nickel oder Kobalt, wobei besonders bevorzugt Kupferverbindungen sind und diese bevorzugt als gut organolösliche Verbindungen, wie z.B. als Acetylacetonat, Naphthenat oder 2-Ethyl-hexanoat, eingesetzt werden.

15

20

25

Dentalwerkstoffe, die mindestens einen Photoinitiator enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Die Werkstoffe können zusätzlich weitere Initiatoren enthalten.

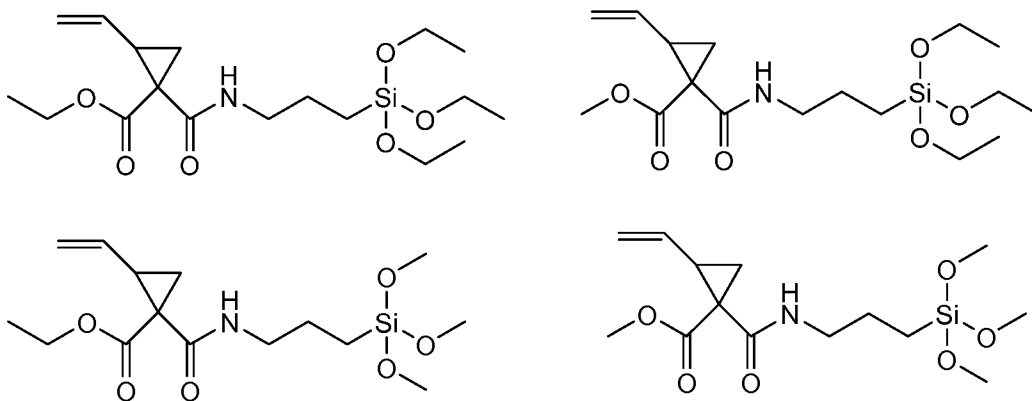
30

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen vorzugsweise auch mindestens einen organischen oder besonders bevorzugt anorganischen partikulären Füllstoff, beispielsweise zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder zur Einstellung der Viskosität. Bevorzugte anorganische partikuläre Füllstoffe sind amorphe kugelförmige Materialien auf der Basis von Oxiden, wie SiO_2 , ZrO_2 und TiO_2 bzw. Mischoxiden aus SiO_2 , ZrO_2 und/oder TiO_2 , nanopartikuläre

35

oder mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure (gewichtsmittlere Partikelgröße von 10-1000 nm), sowie Minifüllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer gewichtsmittlere Partikelgröße von 0,01
 5 bis 1 μm . Weitere bevorzugte Füllstoffe sind röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid, nanopartikuläres Tantal(V)-oxid, Bariumsulfat, Mischoxide von SiO_2 mit Ytterbium(III)-oxid oder Tantal(V)-oxid (gewichtsmittlere Partikelgröße von 10-1000 nm) und röntgenopake Glaspulver, z.B. Barium- oder Strontiumaluminiumsilikatgläser (gewichtsmittlere
 10 Partikelgröße von 0,2-10 μm).

Zur Verbesserung des Verbundes zwischen den Füllstoffpartikeln und der vernetzten Polymerisationsmatrix können die
 15 Füllstoffpartikel mit geeigneten Kupplungsreagenzien oberflächenmodifiziert sein. Für SiO_2 -basierende Füllstoffe wie SiO_2 , Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver eignen sich besonders Trialkoxysilanen, wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan. Bevorzugt sind Trialkoxysilane, die Vinyl-
 20 cyclopropangruppen enthalten, ganz besonders die in der EP 0 867 444 A2 beschriebenen Vinylcyclopropansilane, wobei hier insbesondere die 1-Methoxy- oder 1-Ethoxycarbonyl-1-[(3-trimethoxy- oder 3-triethoxysilyl)propylaminocarbonyl]-2-vinylcyclopropane zu nennen sind. Konkret sind Vinylcyclo-
 25 proansilane mit den folgenden Strukturen besonders geeignet:



30

Zur Oberflächenmodifizierung von nicht-silikatischen Füllstoffen, z.B. von ZrO_2 oder TiO_2 , können auch funk-

tionalisierte saure Phosphate, wie z.B. 10-Methacryloyloxydi-
hydrogenphosphat eingesetzt werden.

5 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß eingesetzten Zusam-
mensetzungen eine oder mehrere weitere Additive enthalten,
vor allem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, Ethanol oder
eine Mischung davon, sowie Stabilisatoren, wie z.B. Polymeri-
sationsstabilisatoren, Aromastoffe, Farbmittel, mikrobiocid
10 Wirkstoffe, fluoridionenabgebende Additive, optische Aufhel-
ler, Weichmacher und/oder UV-Absorber.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe eignen sich besonders als
dentale Zemente, Füllungsmaterialien, Beschichtungs- oder
Verblendmaterialien.

15

Dabei sind erfindungsgemäß solche Dentalmaterialien bevor-
zugt, die die folgenden Komponenten enthalten:

- a) 2 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 90 Gew.-% und besonders
20 bevorzugt 10 bis 85 Gew.-% mindestens eines
Vinylcyclopropans der allgemeinen Formel I,
b) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-%, beson-
ders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% mindestens eines Initia-
tors für die radikalische Polymerisation, vorzugsweise
25 einen Photoinitiator,
c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders
bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(en), und
ggf.
d) 0 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e).

30

Der Füllstoffgehalt richtet sich maßgeblich nach der ge-
wünschten Anwendung des Dentalwerkstoffs. Dentalwerkstoffe
zur Verwendung als Beschichtungsmaterial enthalten besonders
bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, Dentalwerkstoffe zur Verwendung
35 als Zement vorzugsweise 10-70 Gew.-% und Dentalwerkstoffe zur
Verwendung Füllungsmaterial (Füllungskomposit) vorzugsweise
10-85 Gew.-% Füllstoff(e).

Dentalwerkstoffe zur Verwendung als Füllungsmaterial weisen ganz besonders bevorzugt die folgende Zusammensetzung auf:

- 5 a) 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Vinylcyclopropans der allgemeinen Formel I,
- b) 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% mindestens eines Initiators für die radikalische Polymerisation, vorzugsweise
10 einen Photoinitiator,
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% andere(s) Monomer(e), und
- d) 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e).

15

Wenn nicht anders angegeben beziehen sich alle Mengenangaben hierin auf die Gesamtmasse des Werkstoffs. Die einzelnen Mengenbereiche können separat gewählt werden.

20 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.

25

Erfindungsgemäß sind solche Dentalwerkstoffe besonders bevorzugt, die ausschließlich Monomere enthalten, die als radikalisch polymerisierbare Gruppen Vinylcyclopropyl (VCP)-Gruppen aufweisen.

30

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe eignen sich besonders als Dentalwerkstoffe, insbesondere als dentale Adhäsive, Zemente, Füllungskomposite und Verblendmaterialien sowie als Materialien zur Herstellung von Prothesen, künstlichen Zähnen, Inlays, Onlays, Kronen und Brücken. Sie zeichnen sich gegenüber
35 auf Dimethacrylaten basierende Materialien durch einen deutlich geringeren Polymerisationsschrumpf und gegenüber bekannten polymerisierbaren Cyclopropanderivaten durch eine bessere

Polymerisationsreaktivität aus, insbesondere bei der Photopolymerisation.

Die Dentalwerkstoffe eignen sich primär zur intraoralen Anwendung durch den Zahnarzt zur Restauration geschädigter Zähne (klinische Materialien), 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 Werkstoffe eignen sich dabei besonders zur Herstellung von Formkörpern, beispielsweise von Dentalrestaurationen, durch generative Verfahren, insbesondere durch Stereolithographie oder 3D-Druck (vgl. A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München 2007).

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

20

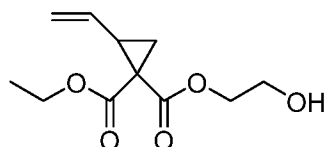
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Synthese von 1-(2-Ethylcarbamoyloxyethoxycarbonyl)-1-ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan (VCP-1)

1. Stufe: Synthese von 1-(2-Hydroxyethoxycarbonyl)-1-ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan (VCP-OH)

30



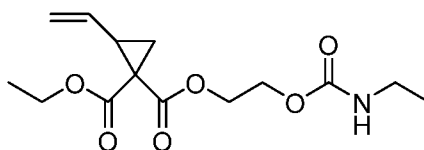
Zu einer gerührten Lösung von 1-Ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan-carbonsäure (36.8 g, 200 mmol), Ethylenglykol (49.7 g, 800 mmol) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, 1.22 g, 1.0 mmol) in wasserfreiem Methylenchlorid (30.0 ml) wurde un-

ter Argon und bei 0 °C Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, 41.2 g, 200 mmol) portionsweise zugegeben. Es wurde 30 min bei 0 °C und 15 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine Fritte gesaugt und der Rückstand mit Methylenchlorid (3x40 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (150 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM (2 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch (Flash-Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan: 1/3) gereinigt. Es wurden 32.44 g (71 % Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit als ein Gemisch von Diastereoisomeren (Verhältnis: Ca. 9/1) wurde erhalten.

15 NMR Analyse des Hauptisomers: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3); 1.60 (dd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 1.77 (dd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 2.62 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 3.82 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, CH_2OH); 4.14-4.29 (m, 3H, CH_2OCO); 4.38 (dt, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 1H, CH_2OCO); 5.13-5.20 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.27-5.37 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.41-5.53 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 20.8 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 31.8 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 35.7 (COCCO); 60.9 (CH_2OH); 61.6 (CH_2OCO); 67.1 (CH_2OCO); 119.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 25 132.7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 167.4 ($\text{C}=\text{O}$); 169.9 ($\text{C}=\text{O}$).

2. Stufe: Synthese von 1-(2-Ethylcarbamoyloxyethoxycarbonyl)-1-ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan (VCP-1)

30



Zu einer gerührten Lösung von 1-(2-Hydroxyethoxycarbonyl)-1-ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan (**VCP-OH**, 10.0 g, 43.8 mmol) und Ethylisocyanat (3.42 g, 48.2 mmol) in wasserfreiem Methylenchlorid (60.0 ml) wurde unter Argon eine Lösung von Dibutylzinndilaurat (138 mg, 0.22 mmol) in wasserfreiem Me-

35

thylenchlorid (10 ml) zugegeben. Es wurde 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und Ethylacetat (150 ml) wurde dem Rückstand zugegeben. Die Lösung wurde mit 5 %iger NaOH gewaschen (2*50 ml). Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Es wurden 11.95 g (91 % Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

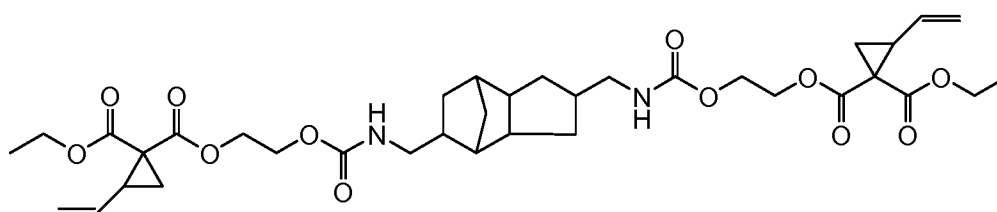
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, NHCH_2CH_3); 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, OCH_2CH_3); 1.59 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 1.73 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 2.60 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 3.12-3.30 (m, 2H, CH_2NH); 4.08-4.44 (m, 6H, CH_2OCO); 4.69 (s, 1H, NH); 5.11-5.17 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.26-5.34 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.39-5.51 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 15.2 (CH_3); 20.5 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 31.4 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 35.8 (COCCO); 35.9 (CH_2NH); 61.5 (CH_2OCO); 62.2 (CH_2OCO); 63.7 (CH_2OCO); 118.7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 132.9 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 155.9 ($\text{C}=\text{O}$); 167.1 ($\text{C}=\text{O}$); 169.4 ($\text{C}=\text{O}$).

20

Beispiel 2

Synthese eines TCD-Diisocyanat-Di-VCP-OH-Adduktes (VCP-2)

25



30

Zu einer gerührten Lösung von **VCP-OH** (9.14 g, 40.0 mmol) und Dibutylzinndilaurat (166 mg, 0.26 mmol) in wasserfreiem Methylchlorid (70.0 mL) wurde unter Argon Bis(isocyanatomethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2'}6]decan (TCD-Diisocyanat (Lanxess), 5.13 g, 20.8 mmol) zugegeben. Es wurde 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen (75 ml). Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohpro-

35

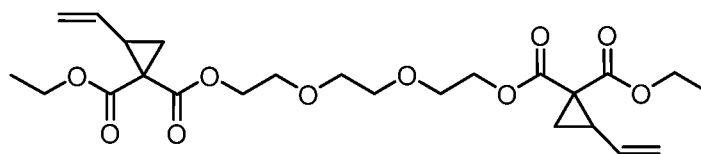
dukt chromatographisch (Flash-Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan: 1/1) gereinigt. Es wurden 11.72 g (83 % Ausbeute) eines farblosen Harzes erhalten.

5 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.80-2.55 (m, 24H, CH, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$, OCH_2CH_3); 2.60 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 2.88-3.14 (m, 4H, CH_2NH); 4.13-4.45 (m, 12H, CH_2OCO); 4.67-4.90 (m, 2H, NH); 5.11-5.19 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.26-5.35 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.38-5.51 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

10

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

15 Synthese von 1,8-Bis(2-vinylcyclopropan-1-carbonsäureethylester-1-carboxyloxy)-3,6-dioxaoctan (VCP 5)



20

Zu einer gerührten Lösung von 1-Ethoxycarbonyl-2-vinylcyclopropanecarbonsäure (12.9 g, 69.9 mmol), Triethylenglykol (5.0 g, 33.3 mmol) und DMAP (81 mg, 0.67 mmol) in wasserfreiem Methylenchlorid (40.0 ml) wurde unter Argon und bei 25 0 °C DCC (14.4 g, 69.9 mmol) portionsweise zugegeben. Es wurde 30 min bei 0 °C und 15 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine Fritte gesaugt und der Rückstand mit Methylenchlorid (3x20 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit HCl 1N (75 ml), einer gesättigten NaHCO_3 Lösung (75 30 ml) und einer gesättigten NaCl (75 ml) Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch (Flash-Kieselgel mit Ethylacetat/Heptan: 1/2) gereinigt. Es wurden 11.6 g (72 % 35 Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 6H, OCH_2CH_3); 1.57 (dd, $^2\text{J}_{\text{HH}}$ = 4.9 Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 2H,

$\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$); 1.71 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$); 2.59 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$); 3.62 (s, 4H, $\underline{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}}$); 3.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 4H, $\underline{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}}$); 4.12-4.35 (m, 8H, $\underline{\text{CH}_2\text{OCO}}$); 5.10-5.16 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}=\text{CH}$); 5.25-5.33 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}=\text{CH}$); 5.37-5.49 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}=\underline{\text{CH}}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (CH_3); 20.6 ($\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$); 31.4 ($\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$); 35.8 ($\underline{\text{COCCO}}$); 61.5 (CH_2O); 64.6 (CH_2O); 68.9 ($\underline{\text{CH}_2\text{OCO}}$); 70.6 ($\underline{\text{CH}_2\text{OCO}}$); 118.6 ($\underline{\text{CH}_2}=\text{CH}$); 133.0 ($\underline{\text{CH}_2}=\underline{\text{CH}}$); 167.2 ($\text{C}=\text{O}$); 169.6 ($\text{C}=\text{O}$).

10

Beispiel 4

Bestimmung der Reaktivität bei der Photopolymerisation

15

Die Reaktivität der neuen Monomeren **VCP 1** und **VCP 2** wurde im Vergleich zu den Referenzverbindungen 1,1-Bis(ethoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan (**VCP 3**) bzw. Bis-(2-vinyl-1,1-dicarbon säuremonoethylester)resorciny lester (**VCP 4**) untersucht. Zu jedem Monomer wurden 0.5 mol-% Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium (Ivocerin®, Ivoclar Vivadent AG) als Initiator zugesetzt und die Mischung in einem Differential-Scanning-Kalorimeter (Modell Diamond, Perkin Elmer) mit Photopolymerisationsaufsatz durch Bestrahlung mit einer LED-Lampe (Modell Bluephase, Ivoclar Vivadent AG) für 2 Minuten bei 37 °C polymerisiert ($I = 20$ mW/cm²). Die Ergebnisse sind in Figur 1 graphisch dargestellt. Das erfindungsgemä ße Vinylcyclopropan **VCP 1** zeigt im Vergleich zur Referenzverbindung **VCP 3** ein deutlich höheres Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit.

30

Das deutlich höhere Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt, dass die erfindungsgemä ßen VCPs deutlich schneller polymerisieren, d.h. aushärten, als die Vergleichsverbindungen. Der entscheidende Nachteil der VCPs nach dem Stand der Technik ist ihre langsame Polymerisation.

35

Die Reaktivität der Mischungen **VCP 2/VCP 3** (1 mol/1 mol) und **VCP 4/VCP 3** (1 mol/1 mol) wurde anschließend unter den gleichen Bedingungen (0.5 mol% Ivocerin®, 37 °C, I = 20 mW/cm²) bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Mischung **VCP 2/VCP**
5 **3** deutlich reaktiver als die Referenzmischung **VCP 4/VCP 3** ist (Figur 2). Die Ergebnisse belegen, dass die Einführung von Urethangruppen zu einer signifikanten Zunahme der Reaktivität führt.

10

Beispiel 5

Herstellung von Kompositen

15 Komposite auf Basis einer Mischung von **VCP 2/VCP 5** (1/1: Gew./Gew.) und **TCD 1/TEGDMA** (1/1: Gew./Gew.) wurden hergestellt (Tabelle 1). Die Kompositpasten wurden mittels Knetter hergestellt. Von den Materialien wurden entsprechende Prüfkörper präpariert, die 2 mal 3 min mit einer dentalen Licht-
20 quelle (Spectramat®, Ivoclar Vivadent AG) bestrahlt und damit ausgehärtet wurden. Nach der ISO-Norm ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials) erfolgte die Bestimmung der Biegefestigkeit und des Biege-Moduls (Tabelle 2). Die Messungen wurden nach 24 h Lagerung
25 in Wasser (37 °C) durchgeführt. Der Schrumpf wurde durch Auftrieb (Archimedes-Methode) bestimmt (Tabelle 2). Das Komposit **A** auf Basis des Vinylcyclopropans gemäß Formel I weist einen deutlich geringeren Polymerisationsschrumpf als das methacrylatbasierende Komposit **B** auf.

Tabelle 1: Zusammensetzung der hergestellten Komposite

Komponente	Komposit A [Gew.-%]	Komposit B^{*)} [Gew.-%]
VCP 2	8.70	-
VCP 5	8.70	-
TCD 1 ⁷⁾	-	8.70
TEGDMA ¹⁾	-	8.70
Ivocerin ^{®5)} (Initiator)	0.1	0.1
EvoCeram [®] Isofüller SDI ⁶⁾	34.00	34.00
Barium-aluminium-borosilikatglas-Füller ²⁾	33.50	33.50
SiO ₂ -ZrO ₂ Sphärosil ³⁾	10.00	10.00
YbF ₃ ⁴⁾	5.00	5.00

*) Vergleichsbeispiel

1) Triethylenglykoldimethacrylat

2) Glaspulver GM 27884, 1 µm, silanisiert (Firma Schott)

3) Firma Tokoyama Soda,

4) Firma Auer Remy

5) Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium

6) Kompositfüller: Gewichtsmittlere Partikelgröße 30-40 µm

7)

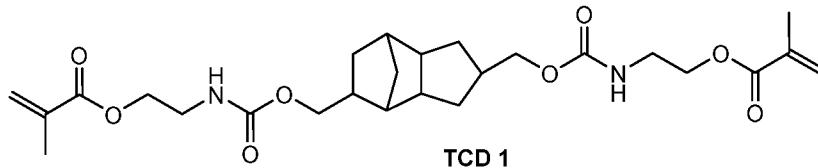


Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften und Volumenschumpf

Komposit	Biegefestigkeit (MPa)	Biege-E-Modul (GPa)	Volumenschumpf (Vol.-%)
A	128.3 ± 5.0	7.8 ± 0.4	2.7 ± 0.3
B ^{*)}	130.0 ± 8.9	10.2 ± 0.4	3.6 ± 0.5

*) Vergleichsbeispiel

Beispiel 6Herstellung von Kompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

5

Analog zum Beispiel 5 wurden die Kompositpasten auf Basis von **VCP 4** hergestellt (Tabelle 3). **VCP 1** und **VCP 3** wurden als Verdüner eingesetzt. Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 dargestellt und zeigen, dass das hochreaktive Vinylcyclopropan **VCP 1** zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu dem Vinylcyclopropan **VCP 3**, das dem Stand der Technik entspricht, führt.

10

Tabelle 3 : Zusammensetzung der Komposite

15

Komponente	Komposit D (Gew.-%)	Komposit E ^{*)} (Gew.-%)
VCP 1	5.22	-
VCP 3	-	5.22
VCP 4	12.18	12.18
Ivocerin® ⁵⁾	0.1	0.1
EvoCeram Isofüller SDI ⁶⁾	34.00	34.00
Barium-aluminium-borosilikatglas-Füller ²⁾	33.50	33.50
SiO ₂ -ZrO ₂ Sphärosil ³⁾	10.00	10.00
YbF ₃ ⁴⁾	5.00	5.00

*) Vergleichsbeispiel
2-6) wie Tabelle 1

20

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der Komposite

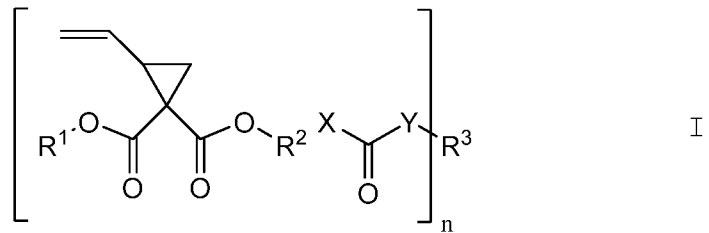
Material	Biegefestigkeit (MPa)	Biege-E-Modul (GPa)
D	108.8 ± 8.8	7.9 ± 0.4
E ^{*)}	83.3 ± 9.1	6.3 ± 0.6

*) Vergleichsbeispiel

25

Patentansprüche

1. Vinylcyclopropan der allgemeinen Formeln I



in der

X, Y jeweils O oder NH sind, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können,

R¹ ein linearer oder verzweigter C₁-C₈-Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann,

R² ein linearer oder verzweigter C₂-C₁₀-Alkylrest ist, der durch O, S, eine Estergruppe oder eine Urethangruppe unterbrochen sein kann,

R³ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der zusätzlich ein oder mehrere N-, O- oder S-Atome enthalten kann, und

n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 ist.

2. Vinylcyclopropan nach Anspruch 1, bei dem R³ ein aliphatischer linearer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch O, S oder eine Estergruppe unterbrochen sein kann, ein alicyclischer oder aromatischer C₆-C₁₄-Rest oder ein aromatischer oder nicht aromatischer heterocyclischer Rest ist, der 4 bis 20 Kohlenstoffatome und 1 bis 6 Heteroatome enthalten kann, die aus N-, O-, und/oder S-Atomen ausgewählt sind, wobei die cyclischen Reste mono- oder polycyclische Gruppen sein können und wobei R³ auch durch eine Kombination der genannten Reste gebildet werden kann.

3. Vinylcyclopropan nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

- X, Y jeweils O oder NH, wobei X und Y nicht dieselbe Bedeutung haben können,
- R¹ ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₁-C₄-Alkylrest,
- R² ein verzweigter oder vorzugsweise linearer C₂-C₄-Alkylrest,
- R³ ein aliphatischer linearer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, ein aromatischer C₆-C₁₄-Rest, ein aromatischer oder nicht aromatischer heterocyclischer Rest, der 4 bis 12 Kohlenstoffatome und 1 bis 2 Heteroatome enthält, die aus N- oder O-Atomen ausgewählt sind, ein alicyclischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, wobei es sich bei den cyclischen Resten in allen Fällen um mono- oder polycyclische Gruppen handeln kann, oder ein aliphatisch-aromatischer C₇-C₂₀-Rest,
- n 1 oder 2.

4. Dentalwerkstoff, der mindestens ein Vinylcyclopropan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.
5. Dentalwerkstoff nach Anspruch 4, der zusätzlich mindestens ein weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer und vorzugsweise auch einen Initiator für die radikalische Polymerisation enthält.
6. Dentalwerkstoff nach Anspruch 5, der als zusätzliches Monomer mindestens eine Verbindung enthält, die aus 1,1-Di(ethoxycarbonyl)- oder 1,1-Di(methoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan, Bis(2-vinylcyclopropan-1-carbonsäureethylester-1-carbonamido)-2,2-dimethyl-4-methylhexan, 1,8-Bis(2-vinylcyclopropan-1-carbonsäureethylester-1-carbonyloxy)-3,6-dioxaoctan (VCP 5), den Estern der 1-Ethoxycarbonyl- oder 1-Methoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan-carbonsäure mit Ethylenglycol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,4-Cyclohexandiol oder Resorcin, Bis-(2-vinyl-1,1-dicarbon säuremonoethylester)resorciny-lester

(VCP 4), bicyclischen Cyclopropanderivaten, 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäuremethyl- oder -ethylestern oder deren Disubstitutionsprodukten in 3-Stellung, (3,3-Bis(ethoxycarbonyl)bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäuremethyl- oder -ethylester ausgewählt ist.

7. Dentalwerkstoff nach Anspruch 5 oder 6, der als zusätzliches Monomer mindestens ein mono- oder polyfunktionelles (Meth)acrylsäurederivate enthält, das aus Methyl-, Ethyl-, 2-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), ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, 2-[4-(3-Methacryloyloxyethoxyethyl)phenyl]-2-[4-(3-methacryloyloxyethyl)phenyl]-propan) mit 3 Ethoxygruppen, 2,2-Bis[4-(2-(meth)acryloxypropoxy)phenyl]propan, 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)), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Glycerindi- und trimethacrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat (D₃MA), 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat und säuregruppenhaltigen Monomeren ausgewählt ist.
8. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 4 bis 7, der zusätzlich mindestens einen partikulären Füllstoff enthält.
9. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 4 bis 8, der zusätzlich mindestens ein Additiv enthält, das aus Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, Ethanol oder eine Mischung davon, Stabilisatoren, wie z.B. Polymerisations-

stabilisatoren, Aromastoffen, Farbmittel, mikrobiociden Wirkstoffen, fluoridionenabgebenden Additiven, optischen Aufhellern, Weichmachern und/oder UV-Absorbern ausgewählt ist.

10. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 4 bis 9, der
 - a) 2 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-% mindestens eines Vinylcyclopropans der allgemeinen Formel I,
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% mindestens eines Initiators für die radikalische Polymerisation, vorzugsweise einen Photoinitiator,
 - c) 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% andere(s) Monomer(e), und ggf.
 - d) 0 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e) enthält,jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Werkstoffs.
11. Dentalwerkstoff nach Anspruch 10, der 0 bis 40 Gew.-% Füllstoff(e) enthält, zur Verwendung als Beschichtungsmaterial, oder der 10-70 Gew.-% Füllstoff(e) enthält, zur Verwendung als Zement, oder der 10-85 Gew.-% Füllstoff(e) enthält, zur Verwendung als Füllungskomposit.
12. Dentalwerkstoff nach Anspruch 11 zur Verwendung als Füllungsmaterial, der
 - a) 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Vinylcyclopropans der allgemeinen Formel I,
 - b) 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% mindestens eines Initiators für die radikalische Polymerisation, vorzugsweise einen Photoinitiator,

- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% andere(s) Monomer(e), und
 - d) 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% Füllstoff(e) enthält,
jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Werkstoffs.
13. Verwendung eines Dentalwerkstoffs nach einem der Ansprüche 4 bis 12 zur Herstellung oder Reparatur von Dentalrestorationen, Prothesen, künstlichen Zähnen, Inlays, Onlays, Kronen oder Brücken.
14. Verwendung eines Dentalwerkstoffs nach einem der Ansprüche 4 bis 13 zur Herstellung eines Formkörpers durch ein generatives Verfahren.
15. Verwendung eines Vinylcyclopropans der Formel I zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs.

Fig. 1

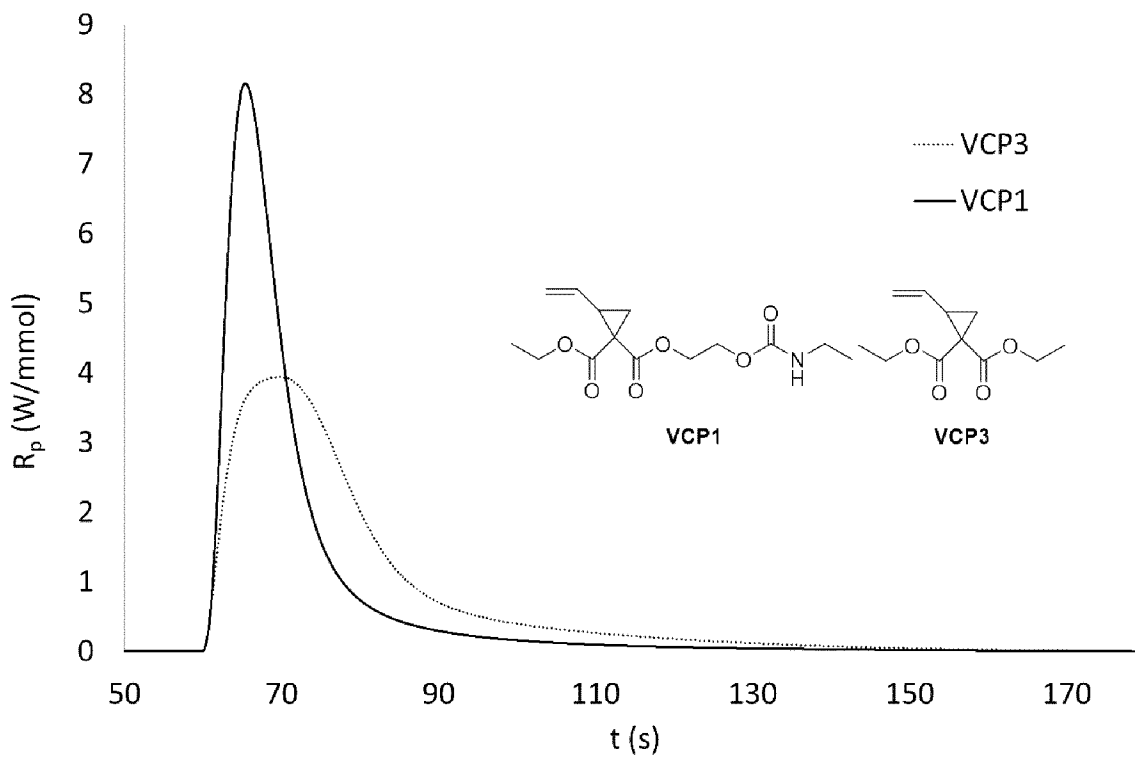
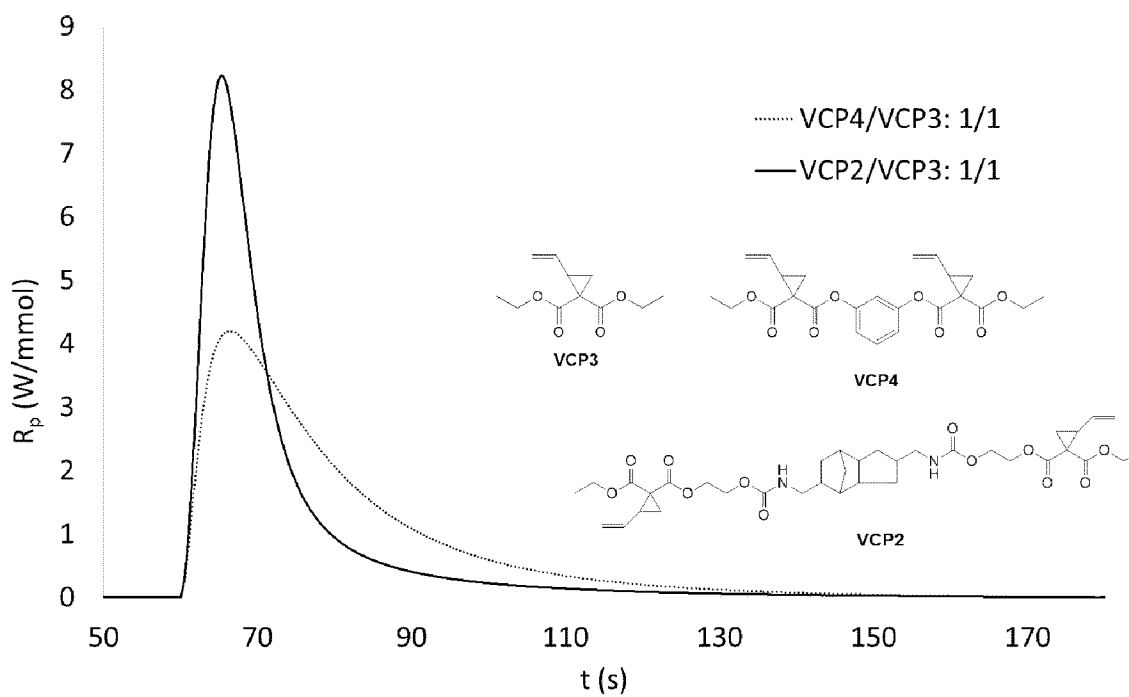


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/069387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K6/083 C08F22/14
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 C08F
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 14 320 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 1 October 1998 (1998-10-01) page 6, line 10 - page 8, line 35; claims 1, 8; examples 3-4 -----	1-15
A	US 2012/010322 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 12 January 2012 (2012-01-12) page 5, paragraph 86; claims 1, 3 -----	1-15
A	DATABASE WPI Week 201080 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-P22097 XP002766140, & JP 2010 260945 A (NISSAN CHEM IND LTD) 18 November 2010 (2010-11-18) abstract -----	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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 19 October 2017	Date of mailing of the international search report 26/10/2017
--	--

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

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/069387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19714320	A1	01-10-1998	AT 251628 T 15-10-2003
			CA 2232915 A1 25-09-1998
			DE 19714320 A1 01-10-1998
			EP 0867444 A2 30-09-1998
			JP H10298187 A 10-11-1998

US 2012010322	A1	12-01-2012	EP 2404916 A1 11-01-2012
			JP 5887075 B2 16-03-2016
			JP 2012017328 A 26-01-2012
			US 2012010322 A1 12-01-2012

JP 2010260945	A	18-11-2010	JP 5459465 B2 02-04-2014
			JP 2010260945 A 18-11-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/069387

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61K6/083 C08F22/14
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61K C08F

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 14 320 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) Seite 6, Zeile 10 - Seite 8, Zeile 35; Ansprüche 1, 8; Beispiele 3-4 -----	1-15
A	US 2012/010322 A1 (MOSZNER NORBERT [LI] ET AL) 12. Januar 2012 (2012-01-12) Seite 5, Absatz 86; Ansprüche 1, 3 -----	1-15
A	DATABASE WPI Week 201080 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-P22097 XP002766140, & JP 2010 260945 A (NISSAN CHEM IND LTD) 18. November 2010 (2010-11-18) Zusammenfassung -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 2017	26/10/2017

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
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/069387

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19714320	A1	01-10-1998	AT 251628 T 15-10-2003
			CA 2232915 A1 25-09-1998
			DE 19714320 A1 01-10-1998
			EP 0867444 A2 30-09-1998
			JP H10298187 A 10-11-1998

US 2012010322	A1	12-01-2012	EP 2404916 A1 11-01-2012
			JP 5887075 B2 16-03-2016
			JP 2012017328 A 26-01-2012
			US 2012010322 A1 12-01-2012

JP 2010260945	A	18-11-2010	JP 5459465 B2 02-04-2014
			JP 2010260945 A 18-11-2010
