

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6629089号
(P6629089)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl. F 1
A 6 1 K 6/884 (2020.01) A 6 1 K 6/08 H

請求項の数 5 (全 53 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-24967 (P2016-24967) (22) 出願日 平成28年2月12日 (2016. 2. 12) (65) 公開番号 特開2017-141212 (P2017-141212A) (43) 公開日 平成29年8月17日 (2017. 8. 17) 審査請求日 平成30年10月2日 (2018. 10. 2)</p>	<p>(73) 特許権者 391003576 株式会社トクヤマデンタル 東京都台東区台東1丁目38番9号 (72) 発明者 秋積 宏伸 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 (72) 発明者 坂田 英武 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 審査官 今村 明子</p>
--	---

最終頁に続く

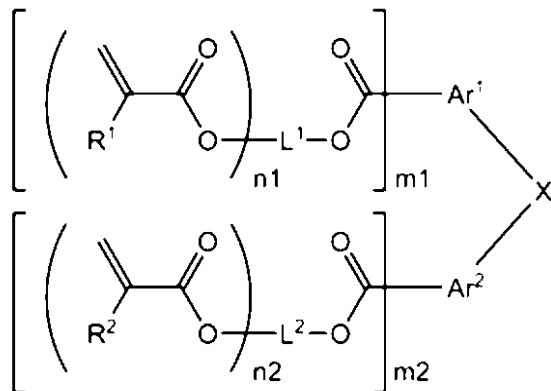
(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で示される重合性単量体、

【化1】



一般式(1)

〔前記一般式(1)中、Xは-O-を表し、Ar¹およびAr²は、各々、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹およびL²は、各々、主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹およびR²は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m

1、 m_2 、 n_1 および n_2 は、各々、1～3の範囲から選択される整数である。]

(B) B1) - ジケトン化合物、B2) 光酸発生剤、及びB3) 芳香族アミン化合物を含んでなる光重合開始剤、を含有してなる歯科用硬化性組成物。

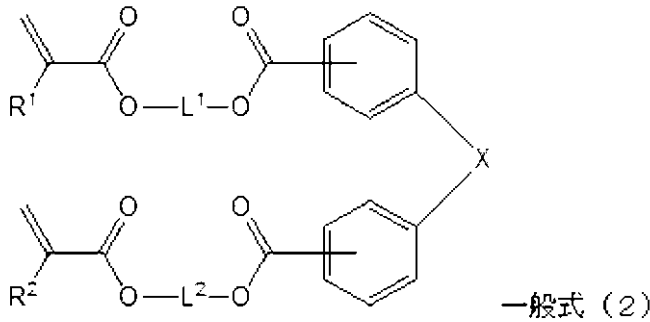
【請求項2】

前記一般式(1)における L^1 および L^2 の少なくともいずれかが水酸基を含んでなる請求項1に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項3】

前記(A)重合性単量体が下記一般式(2)

【化2】



10

[前記一般式(2)中、 X 、 L^1 、 L^2 、 R^1 および R^2 は、前記一般式(1)中に示すものと同様である。]

20

で示される重合性単量体である、請求項1又は2に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項4】

(B) 光重合開始剤におけるB2) 光酸発生剤が、トリハロメチル基により置換された s -トリアジン化合物、及びジアリールヨードニウム塩系化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項5】

(B) 光重合開始剤として、さらにB4) 3つの飽和脂肪族基が窒素原子に結合している第三級アミノ基を有しており、かつ、該飽和脂肪族基のうち少なくとも2つは電子吸引性基を置換基として有している第三級脂肪族アミン化合物を含んでなる請求項1～4のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用材料に有用な新規な重合性単量体、光重合開始剤を配合した歯科用硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、環境光に対しては安定であるが、ハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短時間で速やかに重合が完結し、より高い硬化体物性を得られる歯科用硬化性組成物を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

40

(メタ)アクリレート系重合性単量体は、歯科用硬化性組成物あるいは歯科用接着剤といった歯科材料、光学材料、印刷製版、フォトレジスト材料、塗料、接着剤、インク、光造形樹脂等の幅広い分野で利用可能である(例えば、特許文献1～4)。特に、機械的強度に優れた硬化物が得られる(メタ)アクリレート系重合性単量体としては、特許文献2、3に例示されるビスフェノールAジグリシジルジ(メタ)アクリレート(Bis-GMA)に代表されるビスフェノールA骨格を有する重合性単量体や、特許文献4、5に例示されるピフェニル骨格を有する重合性単量体が知られている。

【0003】

齲蝕等により欠損を生じた歯質の修復において、該欠損が小さい場合の主流は、歯科充填用コンポジットレジンで充填し、歯牙の形状を付与した後に重合、硬化させる手法であ

50

る。ここで、歯科充填用コンポジットレジンは、(メタ)アクリレート系の重合性単量体(以下、重合性単量体のことをモノマーとも称す)と金属酸化物等の無機フィラーとを主成分とするペースト状重合性組成物からなる歯牙修復材料である。

【0004】

歯科分野における、歯牙修復材料の重合方法は、光重合と化学重合に大別される。特に、光重合開始剤を用いた光重合型の修復材料は、光を遮断しておけば重合反応が進むことはほとんどないため、全ての成分を1ペーストの状態に製造、保管しておくことができる。従って、化学重合型のものに必要な使用時の混合・練和が必要なく、また、可使用時間が長いなどの利点を有する。そのため、近年では光重合型の修復材料が主流である。

【0005】

歯科治療分野においては、生体への為害性のために紫外線領域に活性を有する光重合開始剤の使用は困難であり、そのため可視光域に活性を有する光重合開始剤が主に使用されている。該光重合開始剤としては、 α -ジケトンやアシルホスフィンオキサイド等の光を吸収し、それ自身が分解して重合活性種を生成する化合物や、さらに、これに第3級アミン化合物などの適当な増感剤を組み合わせた系が広く使用されている。

【0006】

上記したような歯牙の治療手法においては、光重合型の充填用コンポジットレジンを修復すべき歯牙の窩洞に充填して歯牙の形に成形した後に、専用の可視光照射器を用いて活性光を照射して重合硬化させることで歯の修復が行われている。一般に、このような活性光は、光重合開始剤が前記 α -ジケトン化合物を用いるものであれば、360~500nm程度の波長域(α -ジケトン化合物の主たる吸収域である)を有し、光強度が100~2000mW/cm²程度である光源を用い、0~10mm程度の距離から照射される。

【0007】

前記充填用コンポジットレジンは、患者の口腔内に充填した後、活性光の照射を行って重合、硬化させる。そのため、重合のための光照射時間を長く取ると、操作に時間がかかるだけでなく、患者にも多大な負担を強いるという問題があり、光照射時間(硬化時間)の短縮が要望されている。また、近年では、審美性の良好さも要求されており、例えばホワイトニング後の歯牙に対応できる薄い色調(白色)の充填用コンポジットレジンが求められている。

【0008】

硬化時間を短縮するための手法の一つとして、光重合開始剤の配合量、特に α -ジケトンの配合量を多くすることがある。しかし、 α -ジケトンの配合量を多くすると、環境光、即ち、作業者がペーストの形状やペーストの重合により得られる硬化体の色調を視認するため、口腔内を照らすデンタルライトあるいは蛍光灯のような室内灯などの白色光(視認性等を考慮して500~10000ルクス程度に調整されており、光源にもよるが、 α -ジケトン化合物の主たる吸収域である360~500nmにおける環境光の光強度は1mW/cm²以下であり、前記活性光の数%にも満たない)に対する感受性も高くなってしまい、充填や築盛等の操作をしている間に充填用コンポジットレジン(ペースト)の粘度が上昇してしまい、操作が困難になってしまうという問題があった。

【0009】

このような問題を解決すべく、 α -ジケトンの配合量を増加させずに、あるいは α -ジケトンを用いずに硬化時間を短くする、即ち、光照射時間が短くても優れた重合活性を示し、充填用コンポジットレジンの光重合開始剤として好適に用いることができるものとして、 α -ジケトン化合物、トリハロメチル基により置換されたs-トリアジン化合物、及びアミン化合物からなる光重合開始剤が提案されている(例えば、特許文献6参照)。

【0010】

また、前述した波長域の光を吸収しそれ自身が分解して重合活性種を生成する化合物であるアシルホスフィンオキサイド等や、さらにこれに第3級アミン化合物などの適当な増感剤を組み合わせた系も検討されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特表2008-534256号公報

【特許文献2】特開2007-126417号公報

【特許文献3】特開平9-157124号公報

【特許文献4】特開平5-170705号公報

【特許文献5】特開昭63-297344号公報

【特許文献6】特開2005-089729号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

一方、重合性単量体の取り扱い性を容易とする観点では、重合性単量体は室温環境下において低粘度の液体あるいは液状物質であることが有利である。たとえば、一般的に多くの場合、重合性単量体は、単独で用いるよりも、種々の使用用途に応じて他の成分と混合した混合組成物として用いられることが多い。このような場合に、重合性単量体が低粘度の液体あるいは液状物質であれば、他の成分とのブレンドも極めて容易である。

【0013】

しかしながら、特許文献2, 3に例示されるBis-GMAは室温環境下において極めて高粘度であり、特許文献4に例示される重合性単量体に至っては、室温環境下において固体である上、機械的強度に劣る。また、特許文献5に例示される重合性単量体は比較的

20

低粘度であるものの、やはり機械的強度に劣る。

【0014】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低粘度で取り扱い性に優れる重合性単量体を用い、更に環境光に対しては安定であるが、ハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短時間で速やかに重合が完結し、より高い硬化体物性を得られる歯科用硬化性組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。

30

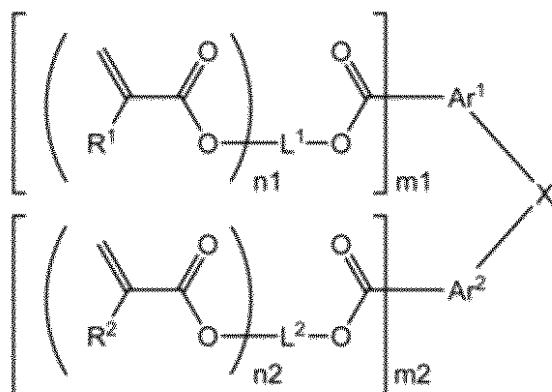
【0016】

その結果、特定の重合性単量体、 α -ジケトン化合物、芳香族アミン化合物及び光酸発生剤を組み合わせることで使用することにより、これを用いた歯科用硬化性組成物は環境光に対しては安定であり且つ、著しく短時間で重合が完結するようになることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、下記一般式(1)で示される(A)重合性単量体、

【0017】

【化1】



40

一般式(1)

【0018】

50

〔前記一般式(1)中、Xは-O-を表し、Ar¹およびAr²は、各々、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹およびL²は、各々、主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹およびR²は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m1、m2、n1およびn2は、各々、1~3の範囲から選択される整数である。〕

(B)B1) -ジケトン化合物、B2)光酸発生剤、及びB3)芳香族アミン化合物を含んでなる光重合開始剤を含有してなることを特徴とする歯科用硬化性組成物である。

【0020】

10

本発明の歯科用硬化性組成物における(A)重合性単量体の他の実施形態は、「主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基であるL¹およびL²」の少なくともいずれかが水酸基を含むことが好ましい。

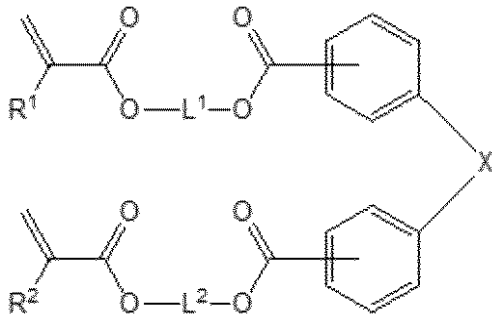
【0021】

本発明の歯科用硬化性組成物における(A)重合性単量体の他の実施形態は、下記一般式(2)で示されることが好ましい。

【0022】

【化2】

20



一般式(2)

【0023】

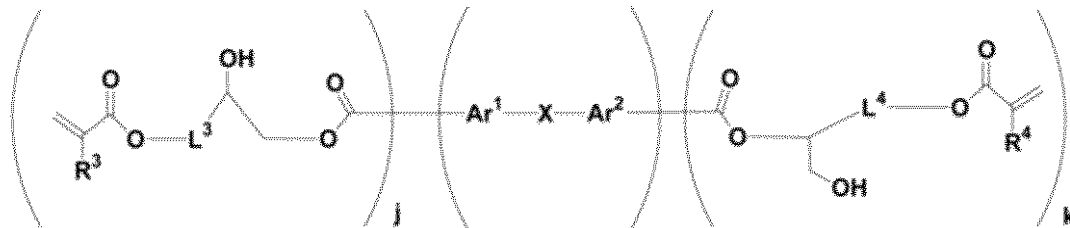
30

〔前記一般式(2)中、X、L¹、L²、R¹およびR²は、前記一般式(1)中に示すものと同様である。〕

本発明の歯科用硬化性組成物における(A)重合性単量体の他の実施形態は、下記一般式(3)で示されることが好ましい。

【0024】

【化3】



一般式(3)

40

【0025】

〔一般式(3)中、Xは、一般式(1)中に示すものと同様であり、Ar¹およびAr²は、価数が2価のみを取り除くことを除いて一般式(1)中に示すものと同様であり、L³およびL⁴は、各々、主鎖の原子数が1~8の範囲内の2価の炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R³およびR⁴は、各々、水素またはメチル基を表

50

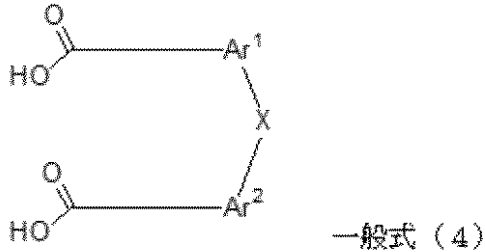
す。また、 j は 1 であり、 k は 1 であり、 $j + k = 2$ である。]

【 0 0 2 8 】

本発明の歯科用硬化性組成物における (A) 重合性単量体は、たとえば下記一般式 (4) に示す化合物と、下記一般式 (5) に示す化合物とを反応させる反応工程を少なくとも経る方法で製造することができ、その場合には下記一般式 (6) ~ (8) に示す化合物からなる群より選択される 2 種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を製造することができる。

【 0 0 2 9 】

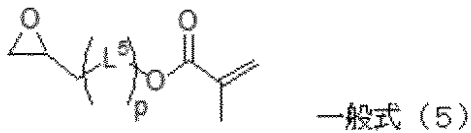
【化 4】



10

【 0 0 3 0 】

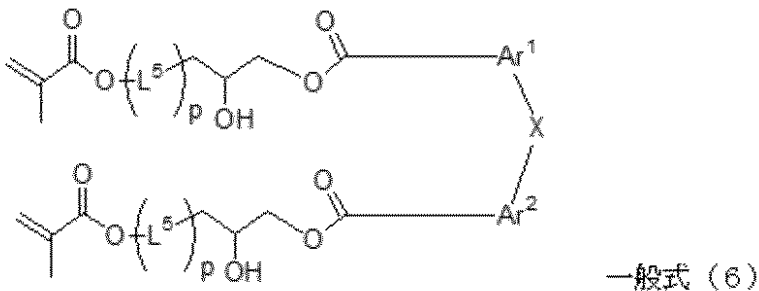
【化 5】



20

【 0 0 3 1 】

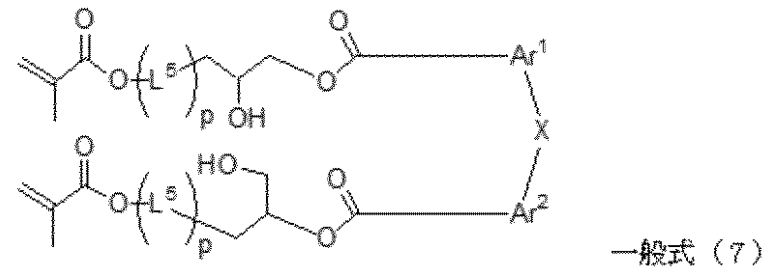
【化 6】



30

【 0 0 3 2 】

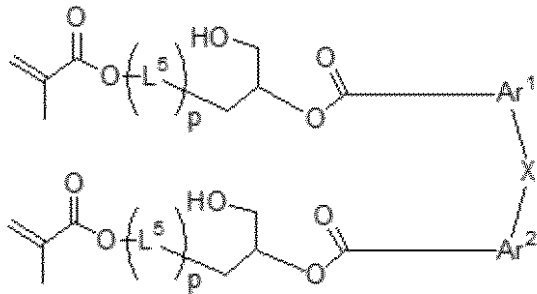
【化 7】



40

【 0 0 3 3 】

【化 8】



一般式 (8)

10

【 0 0 3 4 】

〔一般式 (4) ~ (8) 中、X は - O - を表し、Ar¹ および Ar² は、各々、2 価の非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L⁵ は主鎖の原子数が 1 ~ 7 の 2 価の炭化水素基を表す。また、p は 0 または 1 である。〕

【発明の効果】

【 0 0 3 5 】

本発明によれば、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低粘度で取扱い性に優れる重合性単量体を用い、更に環境光に対しては安定であるが、ハロゲンランプやキセノンランプ等の照射器の光照射により、著しく短時間で速やかに重合が完結し、より高い硬化体物性を得られる歯科用硬化性組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 6 】

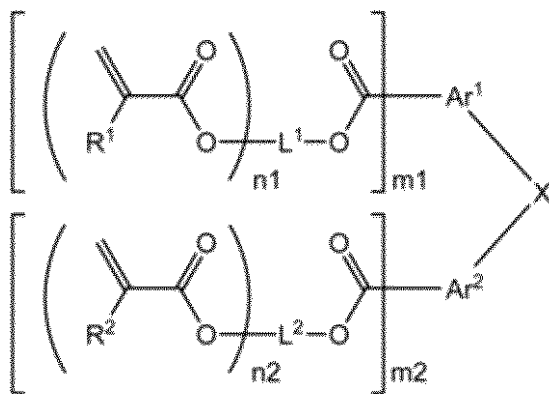
本発明の歯科用硬化性組成物を構成する各成分について順次説明する。

〔 (A) 重合性単量体 〕

(A) 重合性単量体は、下記一般式 (1) で示されることを特徴とする。

【 0 0 3 7 】

【化 9】



一般式 (1)

30

【 0 0 3 8 】

ここで、一般式 (1) 中、X は 2 価の基を表し、Ar¹ および Ar² は、各々、2 価 ~ 4 価から選択されるいずれかの価数を持つ芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹ および L² は、各々、主鎖の原子数が 2 ~ 60 の範囲内であり、かつ、2 価 ~ 4 価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹ および R² は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m₁、m₂、n₁ および n₂ は、各々、1 ~ 3 の範囲から選択される整数である。なお、一般式 (1) に示される重合性単量体は、2 種類以上の異性体を含む異性体混合物であってもよい。

40

【 0 0 3 9 】

50

(A)重合性単量体は、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低粘度であるため取扱い性に優れる。このような効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推定している。まず、硬化物の機械的強度に優れる理由は、分子の中心部分に、剛直性の高い芳香族基を含む構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) を有するためであると考えられる。

【0040】

また、室温環境下においても低粘度を示す理由としては、まず、分子中心部の構造として、ビフェニル構造などのように、芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とが結合を介して直接結合した構造 ($Ar^1 - Ar^2$) ではなく、芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とを2価の基 X を介して結合させた構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) を採用したことが挙げられる。構造 ($Ar^1 - Ar^2$) は分子構造の対称性が高いため結晶化し易いものの、このような構造に2価の基 X をさらに導入した構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) では、分子構造の柔軟性が増大して対称性が低下するため、結果的に結晶性を低下させて低粘度化するものと考えられる。これに加えて、(A)重合性単量体では、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に接続されたエステル結合が粘度の低下に大幅に寄与しているものと考えられる。

10

【0041】

また、上述したように、構造 ($Ar^1 - Ar^2$) よりも、構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) がの方が分子構造の柔軟性がより大きい。このため、(A)重合性単量体は、分子中心部に構造 ($Ar^1 - Ar^2$) を導入した重合性単量体と比べると、硬化物が脆くなり難く、曲げ強度にも優れる。

20

【0042】

次に、一般式(1)に示す重合性単量体についてより詳細に説明に説明する。まず、一般式(1)中、 Ar^1 および Ar^2 は、各々、2価～4価から選択されるいずれかの価数を持つ芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよい。

【0043】

芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 の具体例としては、下記構造式 $Ar - a1 \sim Ar - a3$ に示す2価～4価のベンゼン、下記構造式 $Ar - a4 \sim Ar - a6$ に示す2価～4価のナフタレン、あるいは、下記構造式 $Ar - a7 \sim Ar - a9$ に示す2価～4価のアントセランが挙げられる。なお、これら構造式中、結合手は、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環の任意の炭素(但し、ベンゼン環とベンゼン環との縮合部を形成する炭素を除く)に設けることができる。たとえば、構造式 $Ar - a1$ (2価のベンゼン)であれば、2本の結合手は、オルト位、メタ位、あるいは、パラ位のいずれかに設けることができる。

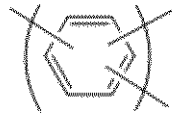
30

【0044】

【化10】



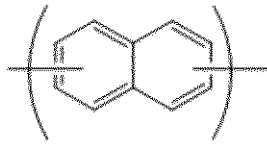
Ar-a1



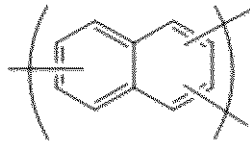
Ar-a2



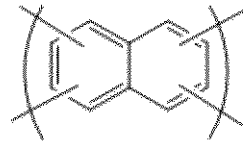
Ar-a3



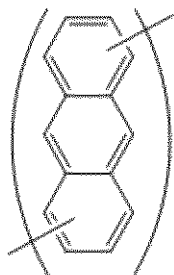
Ar-a4



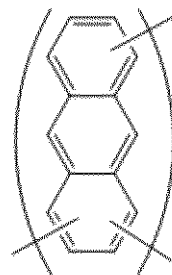
Ar-a5



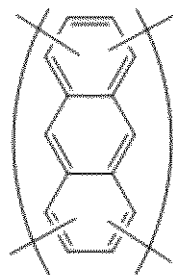
Ar-a6



Ar-a7



Ar-a8



Ar-a9

【0045】

なお、芳香族基 Ar^1 の価数は、 m_1 の数に応じて決定され、 $m_1 + 1$ で表される。同様に、芳香族基 Ar^2 の価数は、 m_2 の数に応じて決定され、 $m_2 + 1$ で表される。

【0046】

また、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 は、各々、置換基を有していてもよく、この場合、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環の水素を他の置換基に置き換えることができる。芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 の置換基としてはその末端に一般式(1)の左辺に示される反応性基(すなわち、アクリル基またはメタクリル基)を含まないものであれば特に限定されず、置換基を構成する原子の総数(原子数)が1~60の範囲内のものを適宜選択できる。具体的には、炭素数1~20の1価の炭化水素基や、 $-COOR^3$ 、 $-OR^3$ 、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基などを挙げることができる。なお、 R^3 は、炭素数1~20の1価の炭化水素基と同様である。また、炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基等の直鎖状または分岐状の炭化水素基、シクロヘキシル基等の脂環炭化水素基、フェニル基、1価のフランなどの複素環基などを挙げることができる。

【0047】

Xは2価の基を表し、具体的には、下記構造式X-1~X-13に例示されるような芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とを架橋する主鎖の原子数が1~3の2価の基である。

【0048】

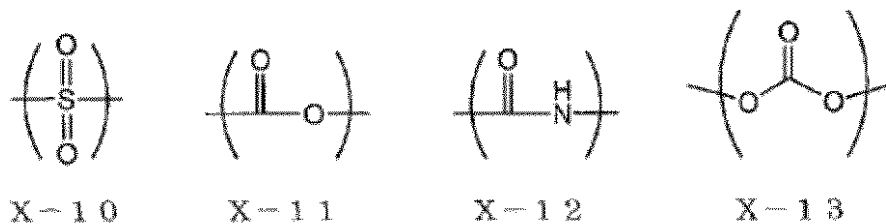
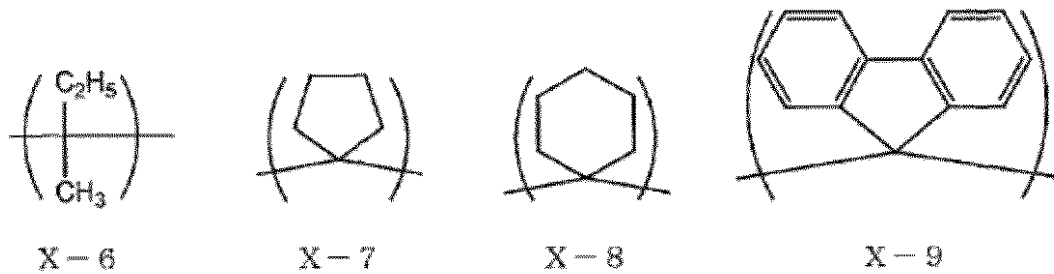
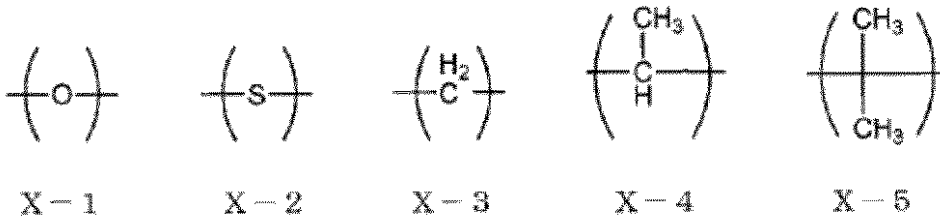
10

20

30

40

【化11】

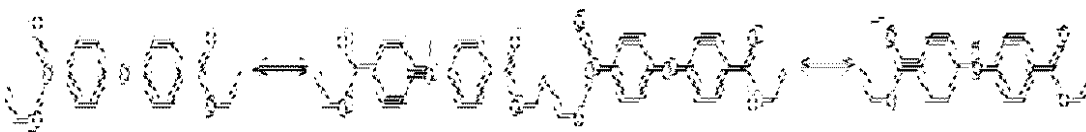


【0049】

なお、2価の基Xの主鎖の原子数は1または2がより好ましく、1が最も好ましい。また、2価の基Xは、芳香族基 Ar^1 (あるいは Ar^2) とこれに接続されたエステル結合とからなるベンゾエート構造(電子吸引基)に対して電子を供与できる電子供与性基であることが好ましい。このような電子供与性の2価の基Xとしては、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^5)-$ あるいは $-S-$ が挙げられ、これらの中でも $-O-$ あるいは $-CH_2-$ がより好ましく、 $-O-$ が特に好ましい。ここで、 R^5 は、炭素数1~6のアルキル基である。電子供与性の2価の基Xでは、下記共鳴構造式に例示するような共鳴構造を取り得るため、分子中央部の極性が比較的高くなる。このため、極性の高い親水性材料との親和性をより向上させることができ、結果的に、親水性材料との相溶性を向上させたり、親水性の表面に対する親和性・接着性を向上させることが容易になる。なお、下記共鳴構造式は、2価の基Xが $-O-$ であり、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 がフェニレン基(但し、2本の結合手はパラ位に設けられる)である場合における(A)重合性単量体の分子中央部について示したものである。

【0050】

【化12】



【0051】

L^1 および L^2 は、各々、主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよい。なお、主鎖の原子数は2~12の範囲内が好ましく、2~10の範囲内がより好ましく、2~6の範囲内がさらに好ましく、2~3の範囲内が特に好ましい。特に主鎖

10

20

30

40

50

の原子数を2～3の範囲内とした場合には、硬化物の曲げ強度をより高めることが容易になる。

【0052】

なお、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は、主鎖の原子数の約半分以下とすることが好ましく、主鎖の原子数が2の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つである。

10

【0053】

また、主鎖を構成する原子のうち、少なくともいずれか1つの原子（通常は炭素原子）には、置換基が結合していてもよい。このような置換基としては、メチル基等の炭素数1～3のアルキル基、水酸基、水酸基を有する1価の炭化水素基、ハロゲン、 $-COOR^4$ 、 $-OR^4$ などを挙げることができる。なお、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基と同様である。また、水酸基を有する1価の炭化水素基は、その炭素数が1～3の範囲が好ましく、1～2の範囲がより好ましい。水酸基を有する1価の炭化水素基の具体例としては、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)OH$ などが挙げられる。

【0054】

なお、親水性材料との相溶性を向上させたり、親水性の表面に対する親和性を向上させたい場合には、 L^1 および L^2 の少なくともいずれかが水酸基を含む、言い換えれば、 L^1 および L^2 の少なくともいずれかにおいて、その置換基は水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基であることが好ましい。なお、 L^1 および L^2 の各々に含まれる水酸基の数は、少なくとも1つ以上であればよいが、通常は、1つであることが好ましい。また、水酸基は、 L^1 および L^2 の各々に1つ含まれることがより好ましく、この場合において、 m_1 、 $m_2 = 1$ であれば分子内には2つの水酸基が含まれることになる。

20

【0055】

なお、一般的に、分子内に複数の水酸基を有する化合物は、分子間水素結合を形成し、結果として粘度が上昇し易い。それゆえ、本実施形態の重合性単量体が分子内に水酸基を有する場合も、粘度が上昇し易い傾向がある。しかし、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基が存在する場合は、比較的粘度の上昇が抑えられるため、より好ましい。ここで、“エステル結合の近傍に水酸基が存在する場合”とは、具体的には、 L^1 および L^2 のいずれかまたは双方が水酸基を有する場合において、水酸基を有する L^1 または L^2 の主鎖の原子数が2～10の範囲を意味し、主鎖の原子数は特に好ましくは2～3の範囲である。なお、上述した効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

30

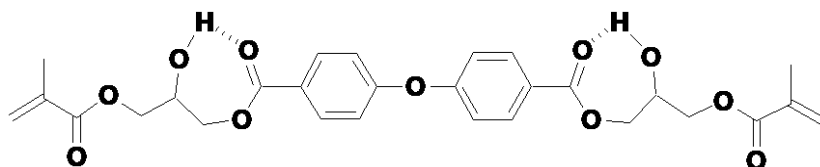
【0056】

芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基が存在する場合、下記にされる構造式に示すように2価の基 L^1 、 L^2 に存在する水酸基の水素が芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合のカルボニル基の酸素との間に分子内水素結合を形成し易いと予想される。なお、下記に例示される構造式は、一般式(1)中において、 Ar^1 、 $Ar^2 =$ フェニレン基、 $X = -O-$ 、 L^1 、 $L^2 = -CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 R^1 、 $R^2 =$ メチル基、 m_1 、 m_2 、 n_1 および $n_2 = 1$ とした例である。

40

【0057】

【化13】



50

【0058】

すなわち、分子内水素結合が形成された場合、分子間水素結合の形成が抑制されることになる。このため、(A)重合性単量体において、分子内に水酸基が含まれない場合を基準とすると、分子内に水酸基を含む場合には、粘度は増大するものの、従来の分子内に水酸基を有する重合性単量体(Bis-GMAなど)と同程度の粘度まで、粘度が著しく増大することは抑制される。

【0059】

これに加えて、分子間水素結合が形成されない状態を基準とした場合と比べて、分子内水素結合が形成された場合では、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環とこれに直接結合するエステル結合とからなるベンゾエート構造に歪みが生じて、分子中心部分の分子構造の対称性が低下する。それゆえ、分子の結晶性が低下して、粘度の著しい増大がさらに抑制されることが考えられる。なお、分子内水素結合の形成は、分子間の結合を弱めるため、硬化物の機械的強度の低下を招くおそれもある。しかし、(A)重合性単量体が、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基を有する場合、水酸基は、より正確には、分子間水素結合よりも分子内水素結合に寄与する割合が相対的により高くなっていると考えられ、分子間の緩やかな水素結合ネットワークの形成にも寄与していると考えられる。さらに、 L^1 および L^2 の双方が水酸基を有する場合などのように、分子内に複数の水酸基が含まれる場合には、分子間で密度の高い水素結合ネットワークを形成し易くなる。この場合、分子内に水酸基を有さない(A)重合性単量体と比べて、硬化物の機械的強度をより高くできると考えられる。

【0060】

L^1 、 L^2 の具体例としては、 n_1 、 $n_2 = 1$ の場合(L^1 、 L^2 が2価の炭化水素基の場合)において、下記構造式L-b1~L-b14を挙げることができる。なお、これらの構造式中に示す2つの結合手のうち、*の付された結合手は、分子中心部のベンゾエート構造を構成するエステル結合の酸素原子に結合する結合手を意味する。ここで、下記構造式L-b1~L-b14中、aは1~11の範囲から選択される整数を表し、bは1~19の範囲から選択される整数を表し、cは0~11の範囲から選択される整数を表し、dは0~5の範囲から選択される整数を表し、eは2~5の範囲から選択される整数を表し、fは1~6の範囲から選択される整数を表す。なお、a~fの値は、構造式L-b1~L-b14において、主鎖の原子数が12以下となる範囲で選択されることが好ましい。

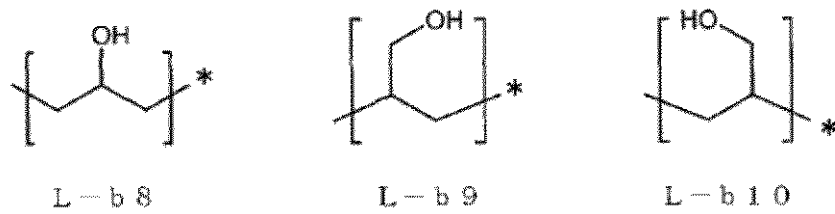
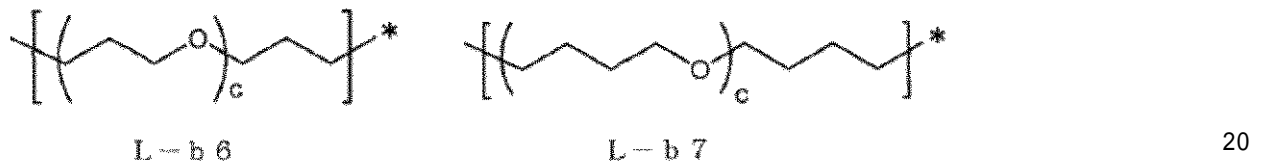
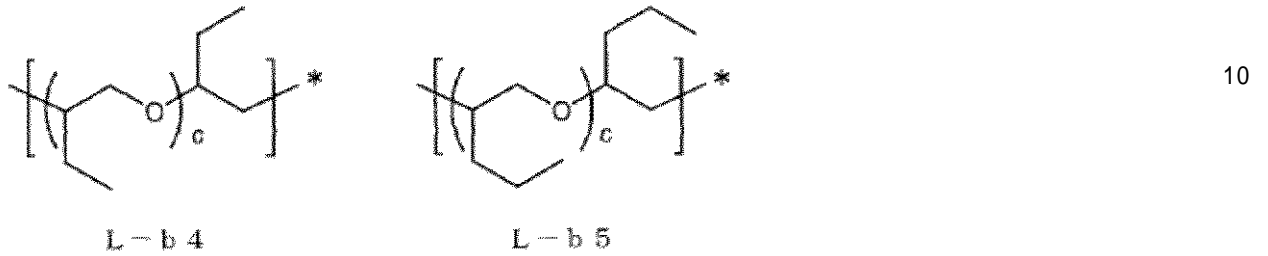
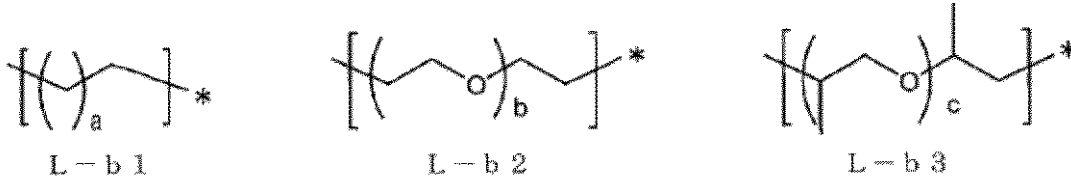
【0061】

10

20

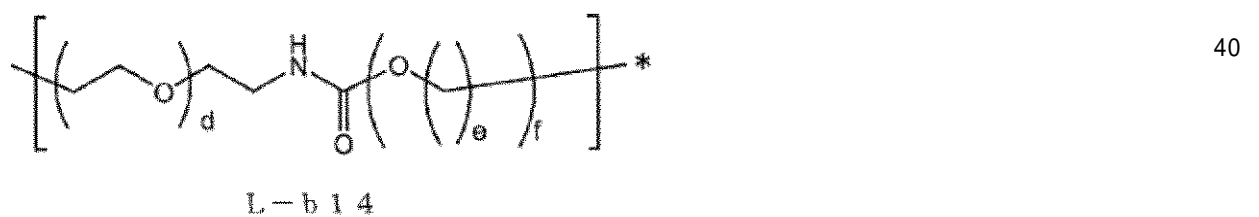
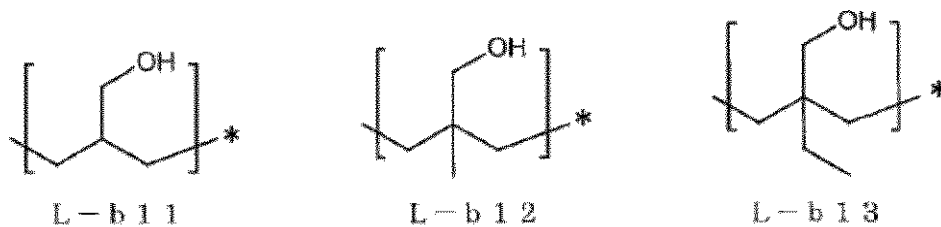
30

【化14】



【0062】

【化15】



【0063】

一方、 n_1 、 $n_2 = 2$ の場合 (L^1 、 L^2 が 3 価の炭化水素基の場合) は、構造式 L-b1 ~ L-b14 において、主鎖を構成する炭素原子のうち、* の付された結合手を持つ炭素原子から最も離れた位置の炭素原子が 2 本の結合手を有する。また、 n_1 、 $n_2 = 3$ の場合 (L^1 、 L^2 が 4 価の炭化水素基の場合) は、構造式 L-b1 ~ L-b2、L-b

10

20

30

40

50

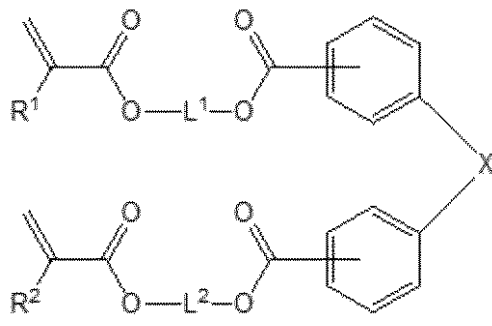
6 ~ L - b 8、L - b 10 ~ L - b 14において、主鎖を構成する炭素原子のうち、*の付された結合手を持つ炭素原子から最も離れた位置の炭素原子が3本の結合手を有する。

【0064】

なお、一般式(1)で示される(A)重合性単量体は、下記一般式(2)で示される重合性単量体であることが特に好ましい。なお、一般式(2)は、一般式(1)において、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 $n_2 = 1$ 、 Ar^1 、 $Ar^2 = -C_6H_4-$ (構造式Ar-a1)とした場合の構造を示すものである。

【0065】

【化16】



一般式(2)

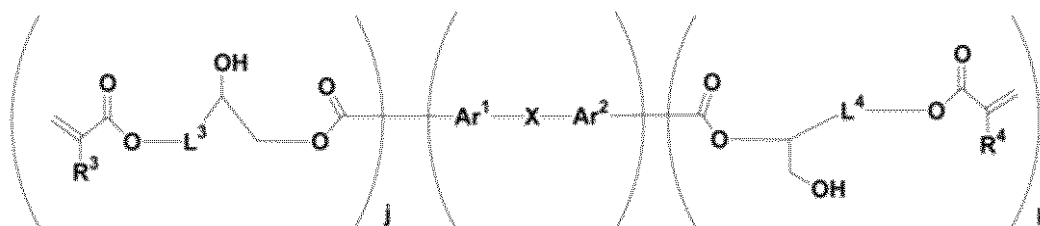
10

【0066】

また、(A)重合性単量体は、下記一般式(3)に示される重合性単量体であることが好ましい。ここで、一般式(3)中、Xは、一般式(1)に示すものと同様であり、 Ar^1 および Ar^2 は、価数が2価のみを取りえることを除いて一般式(1)中に示すものと同様であり、 L^3 および L^4 は、各々、主鎖の原子数が1~8の範囲内の2価の炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、 R^3 および R^4 は、各々、水素またはメチル基を表す。また、jは0、1または2であり、kは0、1または2であり、 $j + k = 2$ である。なお、一般式(3)は、一般式(1)において、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 $n_2 = 1$ 、 $L^1 = -L^3 - CH(OH)CH^2-$ または $-CH(CH_2OH) - L^4 -$ 、 $L^2 = -L^3 - CH(OH)CH^2-$ または $-CH(CH_2OH) - L^4 -$ 、 R^1 は R^3 または R^4 に対応し、 R^2 は R^3 または R^4 に対応する、とした場合の構造(2官能型構造)を示すものである。また、一般式(3)中、左右両側の括弧内に示す基は、中央に示す基; $-Ar^1 - X - Ar^2-$ の2つの結合手のいずれに対しても結合可能である。すなわち、jおよびkの値に応じて、一般式(3)中の左側の括弧内に示す基が、中央に示す基の両側に結合する場合もあれば、一般式(3)中の右側の括弧内に示す基が、中央に示す基の両側に結合する場合もある。

【0067】

【化17】



一般式(3)

【0068】

なお、 L^3 および L^4 において、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原

20

30

40

50

子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つまたは2つが好ましい。但し、主鎖の原子数が2の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つである。

【0069】

また、 L^3 および L^4 において主鎖の原子数は、1～8であればよいが、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が最も好ましい。 L^3 および L^4 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基などのような主鎖の炭素数1～8のアルキレン基や、当該アルキレン基の主鎖の一部または全部をエーテル結合あるいはエステル結合（但し、アルキレン基の主鎖の原子数が2以上の場合に限る）に置換した基などが挙げられる。

10

【0070】

一般式(3)に示す値 j 、 k の組み合わせ (j 、 k) としては、(2、0)、(1、1) および (0、2) が挙げられるが、これらの中でも重合性単量体分子の分解の抑制が期待できる観点から (1、1) および (0、2) がより好ましい。この理由として、本発明者らは以下のように推測している。

【0071】

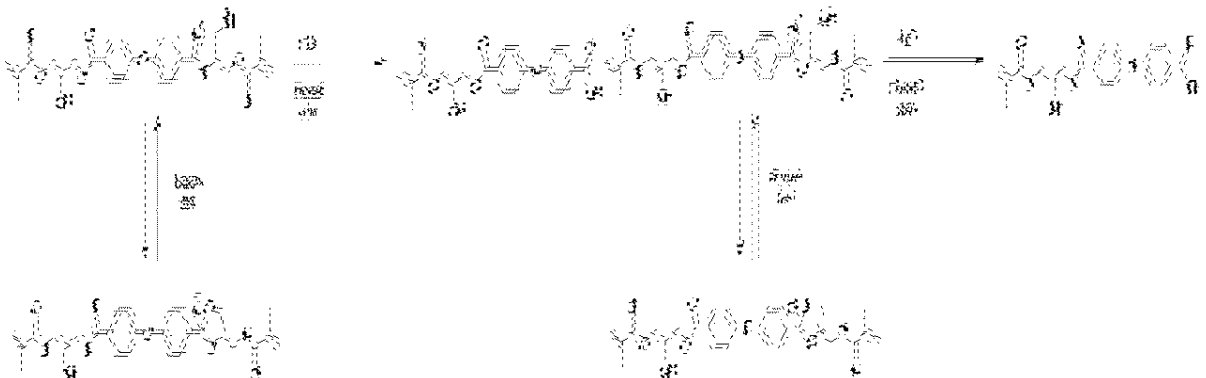
ここで、下記に示す式は、一般式(3)において (j 、 k) = (1、1)、 $X = -O-$ 、 Ar^1 、 $Ar^2 = -C_6H_4-$ 、 L^3 、 $L^4 = -CH_2-$ 、 R^3 、 $R^4 = -CH_3$ とした重合性単量体分子における水分子の存在下における反応機構の一例を示したものである。(A) 重合性単量体は、分子中央部の芳香族基に直接結合するエステル結合が存在する分子構造を有している。このような分子構造を持つ重合性単量体が分解する反応機能のひとつとして、芳香族基に直接結合するエステル結合への水分子の求核反応（加水分解反応）などが予想される（下記 Route B）。しかし、芳香族基に直接結合するエステル結合のすぐ近くに、同一分子内に含まれる1級アルコールが存在する場合、1級アルコールとエステル結合とが分子内で環化反応を起こすことで、一時的に環状構造を形成する（下記 Route A）。この環化反応は可逆的であるため、直ぐに元の直鎖構造に戻りやすいものの、この環化反応が上述した求核反応（加水分解反応）などを阻害する。このため、重合性単量体分子の分解が阻害されるものと推測される。この場合、重合性単量体あるいはこれを含む組成物の分解劣化が抑制される（言い換えれば保存安定性が向上する）ため、重合性単量体を用いた歯科用硬化性組成物の製造直後の初期性能（例えば、硬化物の機械的強度）を長期に渡って安定して維持できることになる。

20

30

【0072】

【化18】



40

【0073】

また、(A) 重合性単量体は、一般式(3)に示す値 j 、 k の組み合わせ (j 、 k) が、(2、0)、(1、1) および (0、2) からなる群より選択されるいずれか2種類以上の構造異性体を含むものであることが好ましい。重合性単量体が、一般式(3)に示す (j 、 k) の組み合わせについて、2種類以上の構造異性体を含むものである場合、硬化物の機械的強度と、保存安定性とをバランスよく向上させることが容易となる。この場合

50

、全ての重合性単量体分子における値 k の平均値が 0.05 以上 2.0 未満の範囲（言い換えれば値 j の平均値が 0 を超え 1.95 以下の範囲）であることが好ましい。さらに、値 k の平均値の下限は 0.1 以上であることが好ましく、値 k の平均値の上限は、1.7 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましく、0.4 以下であることが特に好ましい。なお、硬化物の機械的強度と、保存安定性とをバランスよく向上させるためには、値 $k = 2$ （構造異性体を含まない状態）も、値 k の平均値が 0.05 以上 2.0 未満の範囲とした場合と同様に好適である。但し、値 $k = 2$ （構造異性体を含まない状態）よりも、2 種類以上の構造異性体を含む状態の方が、一定の保存期間を経ない初期状態での機械的強度をより高くすることができる。この点では、値 k の平均値が 0.05 未満とならない範囲で、値 k の平均値は小さい方がより有利である。

10

【0074】

なお、上述した反応機構のみを考慮すると、値 k の平均値が大きくなるに従い保存安定性も向上すると予想される。しかしながら、本発明者らが検討したところ値 k の平均値が 0.1 程度（全重合性単量体中、芳香族基に直接結合するエステル結合の近傍に存在する 1 級アルコールの存在割合が小さい場合）でも顕著な保存安定性向上効果が得られることを確認した。これらの結果からは、保存安定性の向上には、上述した反応機構以外の予期せぬ要因が存在するものと推測される。

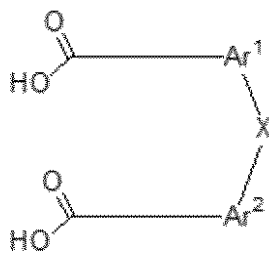
【0075】

（A）重合性単量体は、公知の出発原料および公知の合成反応法を適宜組み合わせることで合成することができ、その製造方法は特に限定されるものではない。たとえば、一般式（3）に示す重合性単量体を製造する場合、下記一般式（4）に示す化合物と、下記一般式（5）に示す化合物とを反応させる反応工程を少なくとも含む製造方法を利用してよい。この場合、下記一般式（6）～（8）に示す化合物からなる群より選択される 2 種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を製造することができる。

20

【0076】

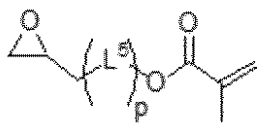
【化19】



30

【0077】

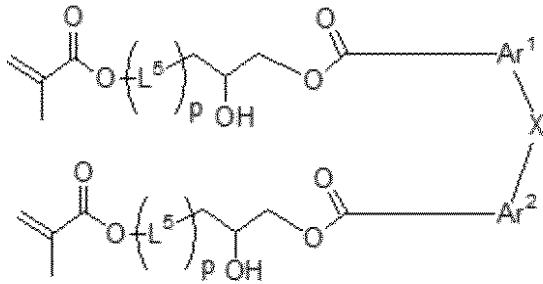
【化20】



40

【0078】

【化21】

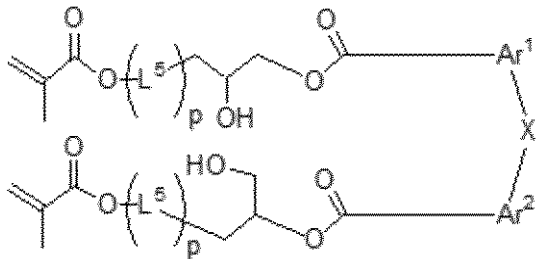


一般式(6)

10

【0079】

【化22】

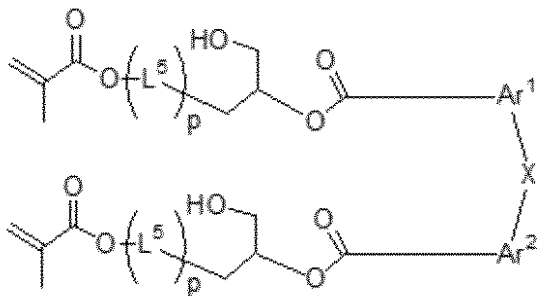


一般式(7)

20

【0080】

【化23】



一般式(8)

30

【0081】

ここで、一般式(4)~(8)中、X、Ar¹およびAr²、は一般式(3)中に示すものと同様であり、L⁵は主鎖の原子数が1~7の2価の炭化水素基を表す。また、pは0または1である。ここで、値kの平均値、言い換えれば、一般式(6)~(8)に示される構造異性体の存在比率は、合成条件を適宜選択することにより容易に調整することができる。また、必要に応じて合成後に精製処理を行うことで、値kの平均値(一般式(6)~(8)に示される構造異性体の存在比率)を所望の値により近づくように調整してもよい。

【0082】

一般式(4)~(8)に示すL⁵において、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つまたは2つが好ましい。但し、主鎖の原子数が2の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つである。

40

【0083】

また、L⁵において主鎖の原子数は、1~7であればよいが、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。L³およびL⁴の具体例としては、メチレン基、エチレン基、n-ブ

50

ロピレン基、*n*-ブチレン基などのような主鎖の炭素数1~7のアルキレン基や、当該アルキレン基の主鎖の一部または全部をエーテル結合あるいはエステル結合(但し、アルキレン基の主鎖の原子数が2以上の場合に限る)に置換した基などが挙げられる。

【0084】

一般式(6)において、各々の L^5 は同一であってもよく、異なってもよい。これは、一般式(7)および(8)においても同様である。なお、各々の L^5 を互いに異なるものとする場合には、合成に用いる一般式(5)に示す化合物として、 L^5 が互いに異なる2種類以上の化合物を用いることができる。また、*p*は0であることが好ましい。

【0085】

なお、必要であれば、上述した製造方法により2種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を得た後、構造異性体を実質的に含まない重合性単量体(たとえば、一般式(6)に示す重合性単量体)のみを単離精製してもよい。しかしながら、単離精製して得られる重合性単量体は、単離精製処理前の2種類以上の構造異性体を含む重合性単量体と比べると、硬化物の機械的強度と、保存安定性との両立という点で劣る傾向にある。これに加えて、重合性単量体の製造に際して、さらに単離精製処理が必要となるため、コスト面でも不利になり易い。よって、これらの観点からは、単離精製処理は省略することが好ましい。

【0086】

L^1 および L^2 の各々の置換基が水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基である(A)重合性単量体とBis-GMAとは、a)水酸基を有すること、b)分子の末端の反応性基の構造が同一(メタクリル基とメタクリル基)または実質同一(アクリル基とメタクリル基)であること、および、c)分子中央部分が芳香族基を主体とする分構造であること、以上の3点において類似している。しかしながら、分子中央部分の分子構造に着目すると、(A)重合性単量体は、Bis-GMAの中心骨格を構成するビスフェノールA構造よりも極性の高いベンゾエート構造を有している。このため、 L^1 および L^2 の各々の置換基が水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基である(A)重合性単量体(以下、「水酸基を有する(A)重合性単量体」と称す場合がある)は、Bis-GMAと比較してより親水性が高いと考えられる。また、特許文献4に示す重合性単量体は、水酸基を有していない。すなわち、水酸基を有する(A)重合性単量体が親水性であるのに対して、特許文献4に示す重合性単量体は疎水性である。これに加えて、特許文献4,5に示す重合性単量体は、分子中央部が対称性が高く極性の低いビフェニル構造を有しているが、水酸基を有する(A)重合性単量体では、分子中央部は、ビフェニル構造よりも極性が高くなりやすい2つの芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 間に2価の基Xが導入された構造を有している。したがって分子中央部の構造のみに着目した場合、特に、2価の基Xが電子供与性基からなる場合、特許文献4,5に示す重合性単量体よりも水酸基を有する(A)重合性単量体の方がより親水的であると考えられる。

【0087】

これらの点を考慮すると、Bis-GMAや特許文献4、特許文献5に示す重合性単量体と比べた場合、水酸基を有する(A)重合性単量体は、より親水性が求められる用途で利用することが好適かつ有利であると言える。シランカップリング剤などで表面処理を行った後でも比較的親水性を示す無機フィラーなどの親水性固体材料と重合性単量体とを混合した混合組成物を作製する場合、Bis-GMAや特許文献4に示す重合性単量体と比べて、(A)重合性単量体では、混合が容易である上に、より多くの親水性固体材料を配合することもでき、配合量の増加に伴う混合組成物の粘度増加を抑制することも容易である。

【0088】

なお、Bis-GMAや特許文献4、特許文献5に示す重合性単量体と比べて、低粘度で取扱い性に優れる点や、親水性部材表面への接着性にも優れる点では、ペンタエリストールジメタクリレートなどの水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体も有用である。しかしながら、水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体では、分子内に芳香族骨格を有さないため、硬化物の機械的強度に劣る。

10

20

30

40

50

これに加えて、分子内に水酸基を有するため親水性は高いものの耐水性に劣るため、口腔内などのような水中あるいは高湿環境下での長期の使用には適していない。しかしながら、水酸基を有する本実施形態の重合性単量体では、水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体と比べて、硬化物の機械的強度や耐水性の点でも優れた特性を発揮できる。

【0089】

また、本発明の歯科用硬化性組成物には、本発明の効果に影響のない範囲でその他の重合性単量体を配合しても良い。その他の重合性単量体としては、公知の重合性単量体を制限なく用いることができる。しかしながら、本発明の歯科用硬化性組成物の成分である(A)重合性単量体が、室温環境下において低粘性であるという特徴を有する点を考慮すれば、その他の重合性単量体も、この特徴を相殺しない程度の比較的低い粘性を有することが好ましい。このような観点では、その他の重合性単量体の粘度は室温(25)において150mPa・S以下であることが好ましい。さらに、分子の両末端に設けられた反応性基が同一・類似である点で相溶性が確保し易いことを考慮すると、その他の重合性単量体としては2官能(メタ)アクリレート系重合性単量体が好ましい。

【0090】

上述した粘度特性を有する2官能(メタ)アクリレート系重合性単量体としては、トリエチレングリコールジメタクリレート(3G)などのポリアルキレングリコールジメタクリレート(より具体的には、アルキレングリコール単位の重合度が1以上14以下のポリエチレングリコールジメタクリレート、アルキレングリコール単位の重合度が1以上7以下のポリプロピレングリコールジメタクリレート、炭素数2~10ポリメチレングリコールジメタクリレートなど)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(TCD)、1,9-ノナンジオールジメタクリレート(ND)などを挙げるができる。また、相溶性の観点では、その他の重合性単量体は、ポリアルキレングリコール鎖を有するものが好ましく、ポリエチレングリコール鎖を有するものがより好ましい。ポリアルキレングリコール鎖は、(A)重合性単量体の分子中心部を構成するベンゾエート構造(すなわち非水素結合性極性基)と親和性が高いためである。以上に説明した点を考慮すれば、その他の重合性単量体としては、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート等が好ましく、トリエチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。なお、(A)重合性単量体とその他の重合性単量体とを混合して用いる場合、全重合性単量体に占める(A)重合性単量体は20質量%以上であることが好ましく30質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。

【0091】

〔(B)光重合開始剤〕

B1) -ジケトン化合物、

本発明の歯科用硬化性組成物に用いるB1)-ジケトン化合物としては公知の化合物が何ら制限なく使用できる。上記-ジケトン化合物を具体的に例示すると、カンファーキノン、カンファーキノンカルボン酸、カンファーキノンスルホン酸等のカンファーキノン類;ジアセチル、アセチルベンゾイル、2,3-ペンタジオン、2,3-オクタジオン、9,10-フェナンスレンキノン、アセナフテンキノン等を挙げるができる。

【0092】

使用する-ジケトン化合物は、重合に用いる光の波長や強度、光照射の時間、あるいは組み合わせる他の成分の種類や量によって適宜選択して使用すればよく、単独または2種以上を混合して使用することもできるが、一般的にはカンファーキノン類が好適に使用され、特にカンファーキノンが好ましい。また、添加量も組み合わせる他の成分や重合性単量体の種類によって異なるが、通常は重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部の範囲である。配合量が多いほど照射光による硬化時間が短くなり、他方、少ないほど環境光安定性に優れる。

B 2) 光酸発生剤

本発明の歯科用硬化性組成物に用いる B 2) 光酸発生剤は、紫外線等の光照射により直接ブレステッド酸、あるいはルイス酸を発生しうる化合物であり、公知の化合物がなんら制限なく用いられるが、具体的には、ジアリールヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、スルホン酸エステル化合物、およびハロメチル基により置換された s - トリアジン化合物等が挙げられる。上記ハロメチル置換 - s - トリアジン化合物は、s - トリアジン化合物がトリハロメチル基により置換されたものであるのが、重合活性が高い点から好ましい。本発明において、重合活性が特に高い点から最も好適な光酸発生剤は、トリハロメチル基置換 - s - トリアジン化合物、及びジアリールヨードニウム塩系化合物から選ばれる少なくとも 1 種のものである。

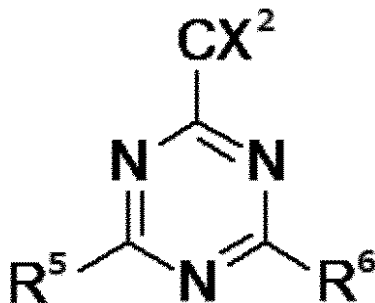
10

【 0 0 9 3 】

代表的なトリハロメチル基置換 - s - トリアジン化合物としては、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基等のトリハロメチル基を少なくとも一つ有する s - トリアジン化合物であれば公知の化合物が何ら制限なく使用できる。特に好ましいトリハロメチル基置換 - s - トリアジン化合物を一般式で示すと下記一般式 (9) で表される。

【 0 0 9 4 】

【 化 2 4 】



20

一般式 (9)

【 0 0 9 5 】

(式中、R⁵ 及び R⁶ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルコキシ基であり、X² はハロゲン原子である。)

30

上記一般式 (9) 中、X で表されるハロゲン原子は、塩素、臭素、ヨウ素の各ハロゲン原子が好適に使用されるが、塩素原子が置換したトリクロロメチル基を有する化合物を用いるのが一般的である。

【 0 0 9 6 】

R⁵ 及び R⁶ で表される、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルコキシ基は、それぞれ非置換のもの他、ハロゲンや上記 R⁵ 及び R⁶ で列挙の基のうちの異なる基等で置換されたものであっても良い。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基等の非置換のアルキル基；トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、- トリクロロエチル基等のハロゲンにより置換されたアルキル基等の炭素数 1 ~ 10 のものが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p - アルコキシフェニル基 (例えば、p - メトキシフェニル基)、p - アルキルルチオフェニル基 (例えば、p - メチルチオフェニル基)、p - ハロフェニル基 (例えば、p - クロロフェニル基)、4 - ビフェニル基、ナフチル基、4 - アルコキシ - 1 - ナフチル基 (例えば、4 - メトキシ - 1 - ナフチル基) 等の炭素数 6 ~ 14 のものが例示され、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、2 - フェニルエテニル基等の炭素数 2 ~ 14 のものが、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキトキシ基、オクトキシ基等の炭素数 1 ~ 10 のもの等が例示される。

40

【 0 0 9 7 】

50

以下、トリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物を具体的に例示すると、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブromoメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブromoメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メチルチオフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - ブロモフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (o - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - トキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4, 5 - トリメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等を挙げることができる。上記トリアジン化合物は1種または2種以上を混合して用いても構わない。

10

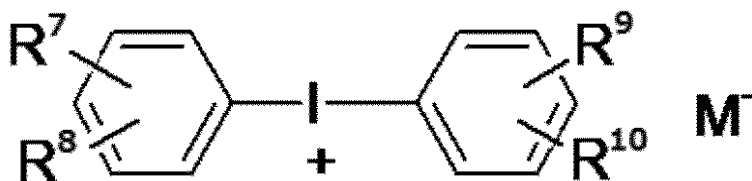
20

【0098】

また、本発明で好適に使用される光酸発生剤である、ジアリールヨードニウム塩化合物(以下、単にヨードニウム塩化合物とも称す)は、公知の化合物が何ら制限なく使用できる。代表的なジアリールヨードニウム塩系化合物としては、下記一般式(10)

【0099】

【化25】



一般式(10)

30

【0100】

(上記式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はニトロ基であり、 M^- はアニオンである。)

で示されるものが挙げられる。

40

【0101】

ここで、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のハロゲン原子としては、フルオロ基、クロロ基、ブromo基、ヨード基などが挙げられる。また、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、n - オクチル基等の炭素数1 ~ 10のものが好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、p - メチルフェニル基、p - クロロフェニル基、ナフチル基等の炭素数6 ~ 14のものが好ましい。また、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等の炭素数2 ~ 8のものが好ましい。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、の炭素数1 ~ 6のものが好ましい。さらに、アリールオキシ基としては、フェノキシ等が好ましい。

50

【0102】

上記ジアリールヨードニウム塩を具体的に例示すると、ジフェニルヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、p-イソプロピルフェニル-p-メチルフェニルヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、p-tert-ブチルフェニルフェニルヨードニウム、p-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ビス(p-メトキシフェニル)ヨードニウム、p-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウム等のカチオンと、クロリド、ブロミド、p-トルエンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、テトラフルオロボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルガレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモネート等のアニオンからなるジフェニルヨードニウム塩を挙げることができる。

10

【0103】

これらジアリールヨードニウム塩化合物の中でも、重合性単量体に対する溶解性の点から、p-トルエンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、テトラフルオロボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルガレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモネート塩が好ましく、さらに保存安定性の観点から、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルガレート、ヘキサフルオロアンチモネート塩が特に好適である。これらジアリールヨードニウム塩化合物は、1種または2種以上混合して用いても構わない。

20

【0104】

また、本発明の光重合性組成物で好適に使用される他の光酸発生剤を具体的に例示すればスルホニウム塩系化合物が挙げられ、ジメチルフェナシルスルホニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルスルホニウム、ジメチル-4,7-ジヒドロキシナフチルスルホニウム、ジメチル-4,8-ジヒドロキシナフチルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム、p-トリルジフェニルスルホニウム、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-フェニルチオフェニルスルホニウム等のクロリド、ブロミド、p-トルエンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、テトラフルオロボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、テトラキスペンタフルオロフェニルガレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモネート塩が挙げられる。

30

【0105】

また、スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、-メチロールベンゾイントシレート、o-ニトロベンジルp-トルエンスルホナート、p-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホナートなどが挙げることができる。

【0106】

これら光酸発生剤は1種または複数の種類のものを併用しても良い。

40

【0107】

また、その一般的な配合量は、(A)ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.005~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部である。

〔B3〕芳香族アミン化合物〕

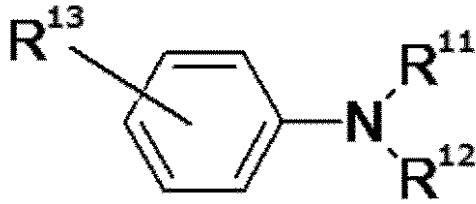
本発明の歯科用硬化性組成物に用いるB3)芳香族アミン化合物は、窒素原子に結合した有機基のうちの少なくとも一つが芳香族基であるアミン化合物であればよく、公知のものが特に制限なく使用できるが、より重合活性が高く、また揮発性が低いため臭気が少なく、さらには入手が容易な点で、第三級窒素原子に一つの芳香族基と、2つの脂肪族基が結合したアミン化合物(以下、「第三級芳香族アミン化合物」とも称す)であることが好ましい。代表的な第三級芳香族アミン化合物としては下記一般式(11)で表されるもの

50

が挙げられる。

【0108】

【化26】



一般式(11)

10

【0109】

(式中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に、アルキル基であり、 R^{13} は水素原子、アルキル基、アリーール基、アルケニル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基である。)

R^{11} 及び R^{12} で表されるアルキル基、又は R^{13} で表されるアルキル基、アリーール基、アルケニル基、アルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基は、それぞれ非置換のもの他、前記 R^5 及び R^6 の基で説明したような置換基や水酸基で置換されたものであっても良い。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等の非置換のアルキル基；クロロメチル基、2-クロロエチル基等のハロゲンにより置換されたアルキル基；2-ヒドロキシエチル基等の水酸基により置換されたアルキル基等の炭素数1~10のものが挙げられる。置換基を有していてもよいアリーール基としては、フェニル基、*p*-アルコキシフェニル(例えば、*p*-メトキシフェニル)、*p*-アルキルルチオフェニル基(例えば、*p*-メチルチオフェニル基)、*p*-ハロフェニル基(例えば、*p*-クロロフェニル基)、4-ピフェニル基等の炭素数6~12のものが例示され、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、2-フェニルエチニル基等の炭素数2~12のものが、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキトキシ基、オクトキシ基等の炭素数1~10のもの等が例示され、アルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、アミルオキシカルボニル基、イソアミルオキシカルボニル基等のアルキルオキシ基部分の炭素数が1~10のものが例示される。

20

30

【0110】

上記 R^{11} 及び R^{12} としては、炭素数1~6の置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、炭素数1~3の非置換のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基を再度具体的に例示すると、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等が挙げられる。

【0111】

また、 R^{13} としては、その結合位置がパラ位であることがより好ましく、さらには、アルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。このようなアルキルオキシカルボニル基により置換された芳香族基を有するアミン化合物を用いることにより、後述する(B4)成分と組み合わせた場合、より優れた保存安定性が得られる。

40

【0112】

このような R^{13} がパラ位に結合したアルキルオキシカルボニル基である芳香族アミン化合物を具体的に例示すると、*p*-N,N-ジメチルアミノ安息香酸メチル、*p*-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-N,N-ジメチルアミノ安息香酸プロピル、*p*-N,N-ジメチルアミノ安息香酸アミル、*p*-N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、*p*-N,N-ジエチルアミノ安息香酸エチル、*p*-N,N-ジエチルアミノ安息香酸プロピル等が例示される。

【0113】

また、一般式(11)で示される他の芳香族アミン化合物を具体的に例示すると、N,

50

N - ジメチルアニリン、N , N - ジベンジルアニリン、N , N - ジメチル - p - トルイジン、N , N - ジエチル - p - トルイジン、N , N - ジ(- ヒドロキシエチル) - p - トルイジン等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

これら芳香族アミン化合物は、1種または2種以上を混合して用いても構わない。また、その一般的な配合量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~5重量部であり、より好ましくは0.02~3重量部である。

〔 B 4) 第三級脂肪族アミン化合物 〕

本発明の歯科用硬化性組成物における光重合開始剤としては、上記 - ジケトン、光酸発生剤、及び芳香族アミン化合物からなる光重合開始剤でも良いが、さらにB4)第三級脂肪族アミン化合物を併用すると、その重合活性を一層に向上させることができる。

10

【 0 1 1 5 】

当該第三級脂肪族アミン化合物は、B4)窒素原子に3つの飽和脂肪族基がついた第三級アミン化合物であり、かつ、該飽和脂肪族基のうち少なくとも2つは電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基である脂肪族アミン化合物であることが必要である。電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を有すアミン化合物を用いることで、高い重合活性を得ることでき、さらに優れた保存安定性も得ることができる。

【 0 1 1 6 】

当該脂肪族アミン化合物における電子吸引性基は、該基が結合している飽和脂肪族基の炭素原子から電子を引きつけるような誘起効果を持つ基であり、公知の如何なる電子吸引性基でも良いが、化学的な安定性を考慮すると、水酸基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；エチニル基（ビニル基）、1 - プロピニル基、エチニル基等の不飽和脂肪族基；フッ素原子；アルコキシル基；カルボニル基；カルボニルオキシ基又はシアノ基が好ましい。これらのなかでも、特に化合物の安定性に優れ、また合成が容易であり、かつラジカル重合性単量体への溶解性に優れる点で、アリール基、不飽和脂肪族基又は水酸基であることが好ましく、水酸基が特に好ましい。

20

【 0 1 1 7 】

このような電子吸引性基で置換される飽和脂肪族基も特に制限されるものではなく、直鎖状、分枝状、環状のいずれでも良いが、合成や入手の容易さの点で、直鎖状又は分枝状の炭素数1~6の飽和脂肪族基であることが好ましい。また、上記電子吸引性基が置換（結合）する位置や数も特に制限されるものではないが、アミンの窒素原子に近い炭素原子上で置換している方がより保存安定性に優れる。好ましくは、窒素原子と結合している炭素原子上（飽和脂肪族基の1位）又はその隣の炭素原子上（同2位）で置換していることが好ましい。

30

【 0 1 1 8 】

このような電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を具体的に例示すると、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシブチル基、2 , 3 - ジヒドロキシプロピル基等の水酸基により置換されたもの；アリル基（エチニルメチル基）、2 - プロピニル基（エチニルメチル基）、2 - ブテニル基等の不飽和脂肪族基により置換されたもの；ベンジル基等のアリール基により置換されたもの等が挙げられる。

40

【 0 1 1 9 】

本発明の光重合性組成物における光重合開始剤においてB4)成分としては、窒素原子に結合している3つの飽和脂肪族基のうち少なくとも2つは、このような電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基であることが必要である。

【 0 1 2 0 】

また、電子吸引性基により置換されていない飽和脂肪族基も特に制限されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖状又は分枝状の炭素数1~6のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。

【 0 1 2 1 】

このような、電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を少なくとも2つの有す

50

第三級脂肪族アミン化合物を具体的に例示すると、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン、N - エチルジアリルアミン、N - エチルジベンジルアミン等の電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を2つ有す化合物；トリエタノールアミン、トリ（イソプロパノール）アミン、トリ（2 - ヒドロキシブチル）アミン、トリアリルアミン、トリベンジルアミン等の電子吸引性基により置換されている飽和脂肪族基を3つ有す化合物が挙げられる。

【0122】

これらB4)成分の第三級脂肪族アミン化合物は、1種または2種以上を混合して用いても構わない。また、その一般的な配合量は、(A)ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.005~5重量部であり、より好ましくは0.01~3重量部である。

10

【0123】

さらに、本発明の歯科用硬化性組成物の光重合開始剤において、前記B3)成分の芳香族アミン化合物と、上記B4)成分の第三級脂肪族アミン化合物は、両者の合計で、重合性単量体100質量部に対して0.015~10質量部の範囲で配合することが好ましく、0.03~6質量部とすることがより好ましく、さらにその質量比がB3)成分：B4)成分=3：97~97：3の範囲とすることが好適である。

【0124】

特に好ましくは、光重合開始剤の量、即ち、光重合開始剤の成分として配合される全成分の合計量を、重合性単量体100質量部に対して0.03~20質量部、さらには0.05~10質量部、特に好ましくは0.1~3質量部の範囲とする。

20

【0125】

さらに、歯牙の色調に合わせるために顔料、蛍光顔料、染料、紫外線に対する変色防止のために紫外線吸収剤を添加してもよいし、その他、歯科用硬化性組成物の成分として公知の添加剤を、本発明の効果に影響のない範囲で配合しても良い。

【0126】

本発明の歯科用硬化性組成物には、フィラーを添加することも好適である。フィラーを用いることで、重合収縮の抑制効果をより大きくすることができる。また、フィラーを用いることにより、硬化前の組成物あるいは硬化性組成物の操作性を改良したり、あるいは、硬化後の機械的物性の向上を図ることができる。フィラーとしては、歯牙修復材料の充填材として公知の無機充填材が何ら制限なく用いられる。

30

【0127】

無機充填材の材質は、特に制限が無く、従来の歯牙修復材料に充填材として使用されているものは、何れも用いることができる。具体的には、周期律第I、II、III、IV族、遷移金属から選ばれる金属の単体；これらの金属の酸化物や複合酸化物；これら金属のフッ化物、炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩、水酸化物、塩化物、亜硫酸塩、磷酸塩等からなる金属塩；これらの金属塩の複合物等が挙げられる。好適には、非晶質シリカ、石英、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化イッテルビウム等の金属酸化物；シリカ ジルコニア、シリカ チタニア、シリカ チタニア 酸化バリウム、シリカ チタニア ジルコニア等のシリカ系複合酸化物、ホウ珪酸ガラス、アルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等のガラス；フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の無機炭酸塩；硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩等が採用される。

40

【0128】

上記例示した、シリカ ジルコニア、シリカ チタニア、シリカ チタニア 酸化バリウム、シリカ チタニア ジルコニア等の粒子は、強いX線造影性を有しているので、好適である。更には、より耐摩耗性に優れた硬化体が得られるので、シリカ - ジルコニア粒子が最も好ましい。

【0129】

50

これら充填材の粒径は特に限定されず、一般的に歯牙修復材料として使用されている 0.01 μm ~ 100 μm (特に好ましくは 0.01 ~ 5 μm) の平均粒径の充填材が目的に応じて適宜使用できる。また、該充填材の屈折率も特に制限されず、一般的な歯科用の無機充填材が有する 1.4 ~ 1.7 の範囲のものが制限なく使用でき、目的に合わせて適宜設定すればよい。粒径範囲や、屈折率の異なる複数の無機充填材を併用しても良い。

【0130】

さらに、上記充填材の中でもとりわけ球状の無機充填材を用いると、得られる硬化体の表面滑沢性が増し、優れた歯牙修復材料となり得る。

【0131】

上記無機充填材は、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理することが、
重合性単量体とのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。表面
処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、メチルトリメト
キシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシ
ラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、
ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロイルオキシプロピルトリ
メトキシシラン、 -クロロプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルト
リメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。

【0132】

これらの充填材の割合は、使用目的に応じて、重合性単量体と混合したときの粘度(操
作性)や硬化体の機械的物性を考慮して適宜決定すればよいが、一般的には重合性単量体
100重量部に対して50~1500重量部、好ましくは70~1000重量部の範囲で
用いられる。

【0133】

さらに、歯牙の色調に合わせるために顔料、蛍光顔料、染料、紫外線に対する変色防止
のために紫外線吸収剤を添加してもよいし、その他、歯科用硬化性組成物の成分として公
知の添加剤を、本発明の効果に影響のない範囲で配合しても良い。

【0134】

また、本発明の歯科用硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の公知の
重合開始剤を配合しても良い。当該他の重合開始剤成分としては、過酸化ベンゾイル、ク
メンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物類；酸化バナジウム(IV)アセチルアセト
ナート、ビス(マルトラート)オキソバナジウム(IV)等の+IV価又は+V価のバナジウ
ム化合物類；テトラフェニルホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ素トリエタノールア
ミン塩、テトラフェニルホウ素ジメチル-p-トルイジン塩、テトラキス(p-フルオロ
フェニル)ホウ素ナトリウム、ブチルトリ(p-フルオロフェニル)ホウ素ナトリウム等
のアリールポレート化合物類；3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリ
ン、7-ヒドロキシ-4-メチル-クマリン等のクマリン系色素類；ビス(2,4,6-
トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベ
ンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルフォスフ
フィンオキシド類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン
プロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2,4-ジエトキシチオキサンソ
ン、2-クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン誘導体；ベン
ゾフェノン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ジメトキシ
ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体類等が挙げられる。但し、高い環境光安定性を
得るためには、アリールポレート化合物類及び有機過酸化物はできる限り少量にした方が
良い。また、クマリン系色素類等の色素類は、重合開始剤として作用するほどの量を配合
すると、光重合性組成物の色調に大きな影響を与え、高い審美性を要求される歯科用コン
ポジットレジンにおいては、歯と異なる色調となってしまう傾向がある。

【0135】

また、本発明の歯科用硬化性組成物には、目的に応じその性能を低下させない範囲で水
、有機溶媒や増粘剤等を添加することも可能である。当該有機溶媒としては、ヘキサン、

10

20

30

40

50

ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等があり、増粘剤としてはポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や高分散性シリカが例示される。

【0136】

本発明の歯科用硬化性組成物を硬化させる際には、 α -ジケトン系の光重合開始剤を硬化させるために用いられるのと同じ公知の光源を用いればよいが、低強度の光照射に対しては比較的安定で、他方、ある一定以上の高強度の光照射により急速に硬化するという本発明の光重合開始剤の特徴を生かすため、カーボンアーク、キセノンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ、LED、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー等の可視光線の光源が何ら制限なく使用される。照射時間は、光源の波長、強度、硬化体の形状や材質によって異なるため、予備的な実験によって予め決定しておけばよい。

10

【実施例】

【0137】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらにより何等制限されるものではない。以下に、各実施例および比較例のサンプルの作製に用いた物質の略称・略号およびその構造式または物質名と、各種サンプルの調整方法と、各種の評価方法とについて説明する。

【0138】

(1) 略称・略号およびその構造式または物質名

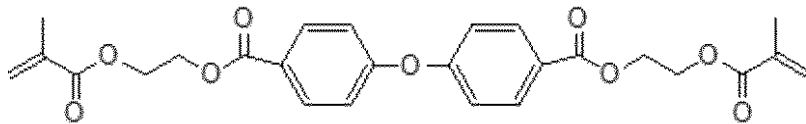
20

(A) 重合性単量体

【0139】

【化27】

4-DPEHE:

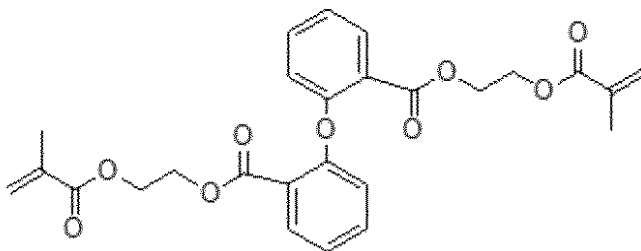


30

【0140】

【化28】

2-DPEHE:

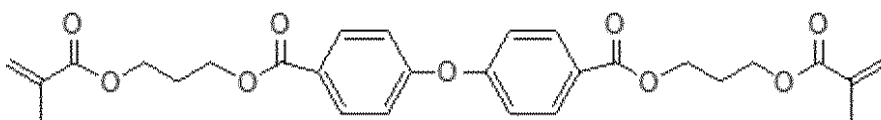


40

【0141】

【化29】

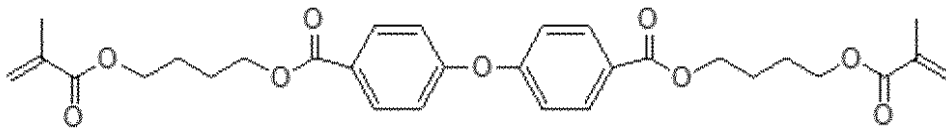
4-DPEHF:



【0142】

【化30】

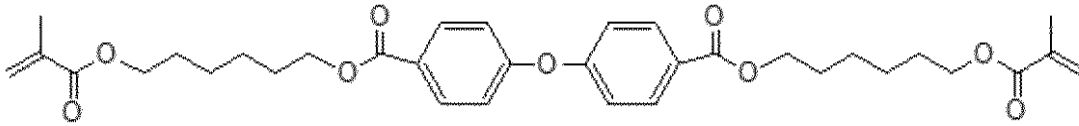
4-DPEHB:



【0143】

【化31】

4-DPEHH:

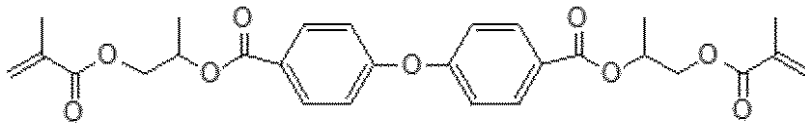


10

【0144】

【化32】

4-DPEHIP:

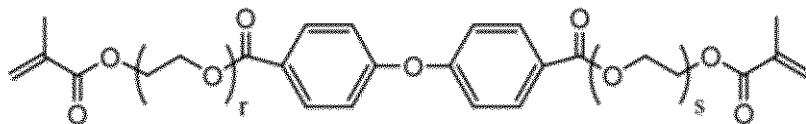


20

【0145】

【化33】

4-DPEPE:

 $r, s = \text{約 } 2.0$

30

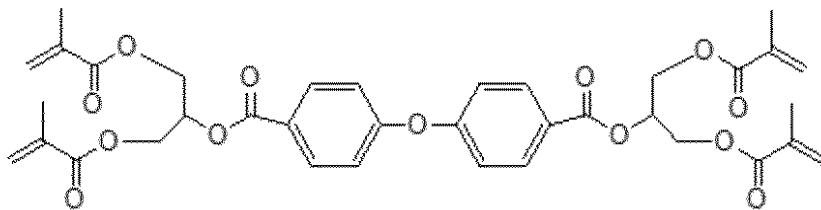
【0146】

なお、上記構造式中、単位構造の繰り返し数 r 、 s は個々の分子においては 0 以上の整数値を取り得るものであり、上記構造式は、整数値 (r 、 s) の組み合わせが異なる 2 種類以上の重合性単量体分子の混合物である。

【0147】

【化34】

4-DPEGAM (分子量 678):

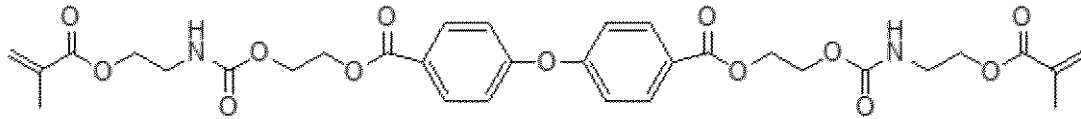


40

【0148】

【化35】

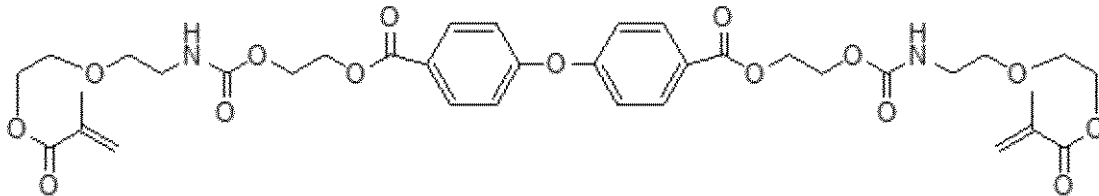
4-DPEU:



【0149】

【化36】

4-DPEUE:

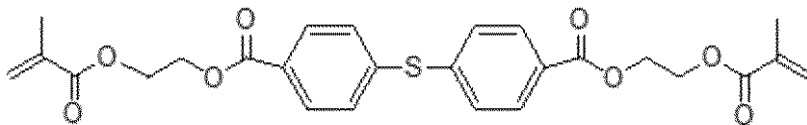


10

【0150】

【化37】

4-DPSHE:

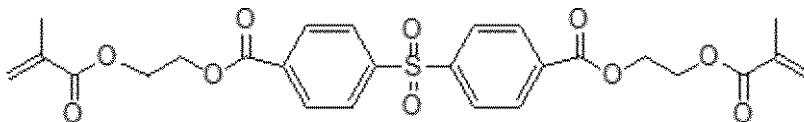


20

【0151】

【化38】

4-DPSOHE:

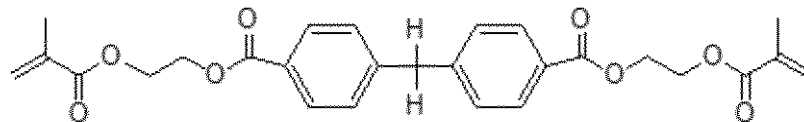


30

【0152】

【化39】

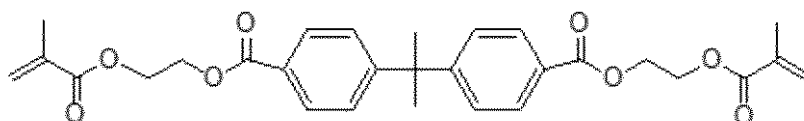
4-DPFHE:



【0153】

【化40】

4-DPAHE:

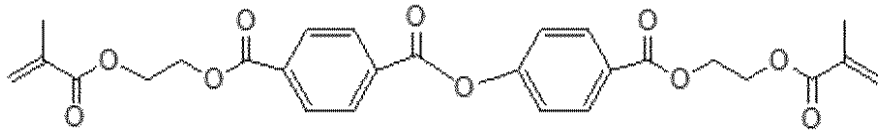


40

【0154】

【化41】

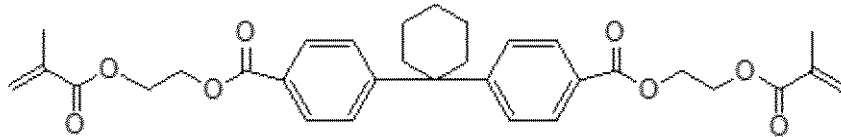
4-DPBHE :



【0155】

【化42】

4-DPALHE :

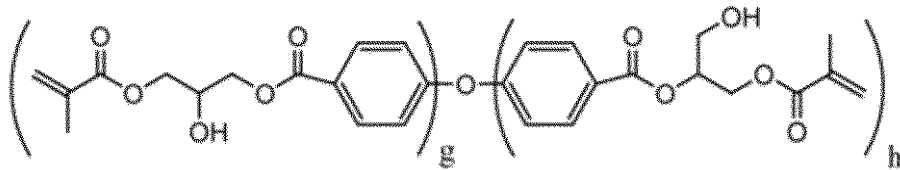


10

【0156】

【化43】

4-DPEGMA :



20

g=1.6(平均値), h=0.4(平均値)

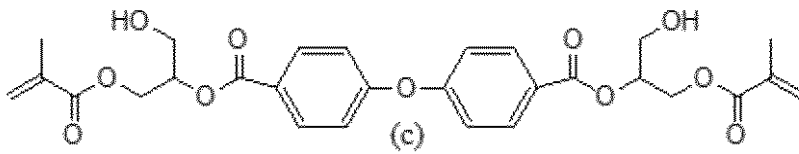
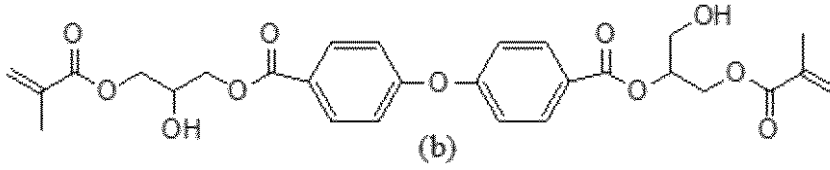
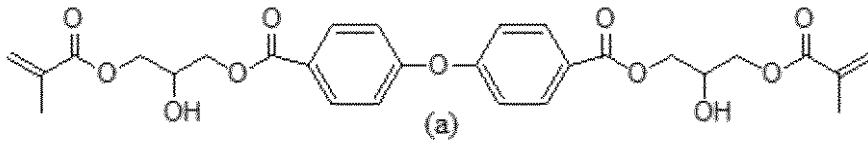
【0157】

なお、4-DPEGMAは下記化合物(a)、(b)、(c)の混合物として得られ、その比率はモル比で65:30:5である。また、上記構造式と共に示す値g、hは化合物(a)、(b)、(c)の混合物の平均値である。なお、上記構造式および以下に示す構造式と共に示す値g、hは平均値を意味するが、個々の分子においてはg、hの値は0、1または2の整数値を取り得るものである。また、値gおよびhの平均値が0または2である場合を除き、値g、hの平均値が示される構造式は、整数値(g、h)の組み合わせが異なる2種類または3種類の構造異性体の混合物を意味する。さらに、一般式(3)において、 $Ar^1 = Ar^2 =$ フェニレン基である場合、値gは、一般式(3)中に示す値jに対応する値であり、値hは、一般式(3)中に示す値kに対応する値である。

30

【0158】

【化44】

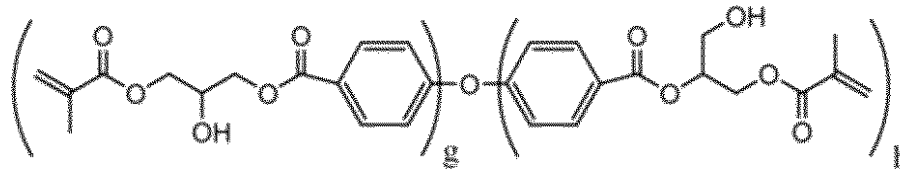


10

【0159】

【化45】

4-DPEGMA I :



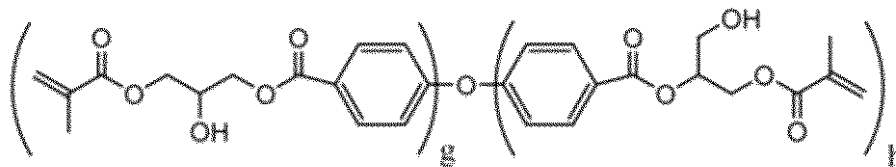
g=1.9(平均值), h=0.1(平均值)

20

【0160】

【化46】

4-DPEGMA II :



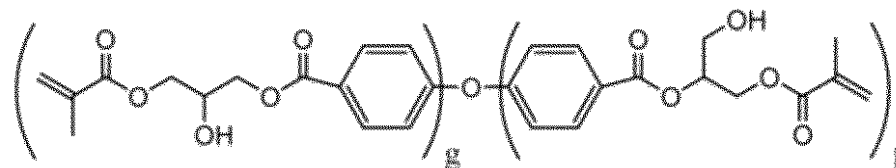
g=1.8(平均值), h=0.2(平均值)

30

【0161】

【化47】

4-DPEGMA III :



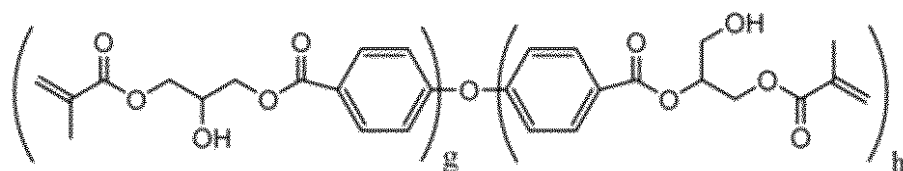
g=2.0(平均值), h=0(平均值)

40

【0162】

【化48】

4-DPEGMA IV :

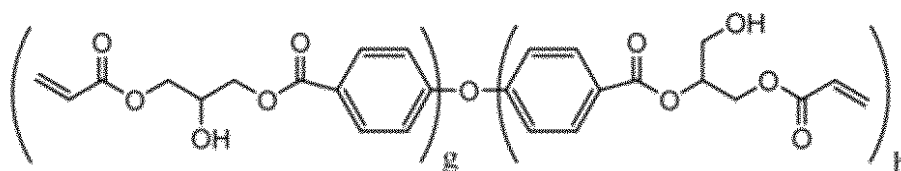


g=0.4(平均值), h=1.6(平均值)

【0163】

【化49】

4-DPEGA :

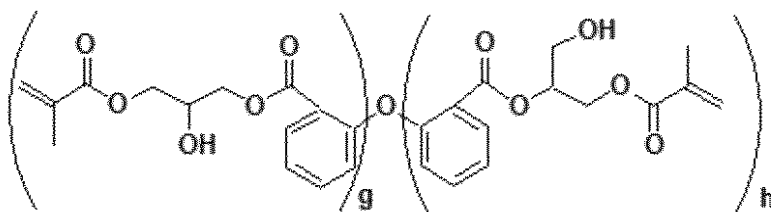


g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

【0164】

【化50】

2-DPEGMA :

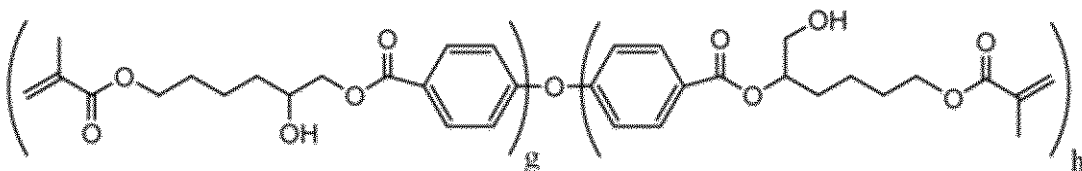


g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

【0165】

【化51】

4-DPEHGMA :

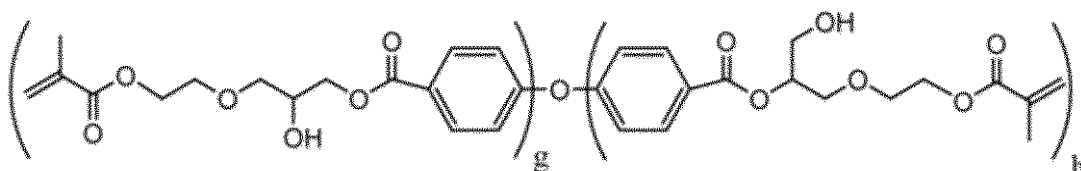


g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

【0166】

【化52】

4-DPEEGMA :



g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

10

20

30

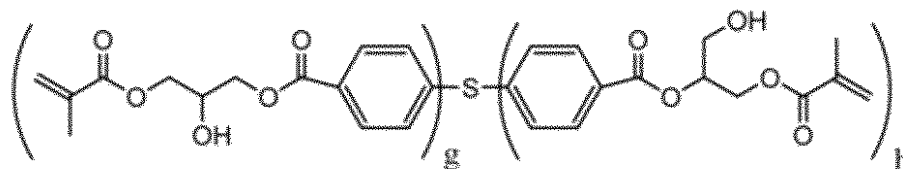
40

50

【0167】

【化53】

4-DPSGMA :



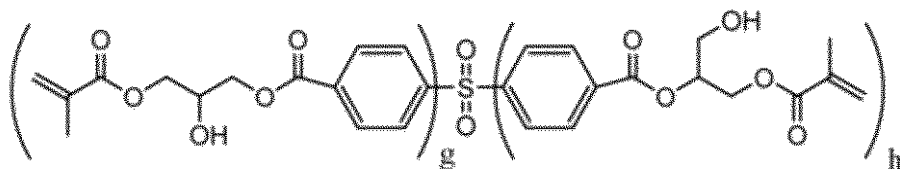
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

10

【0168】

【化54】

4-DPSOGMA :



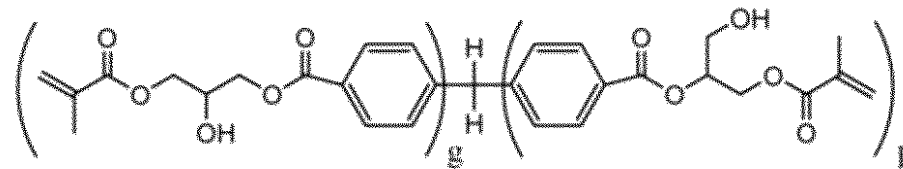
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

20

【0169】

【化55】

4-DPFGMA :



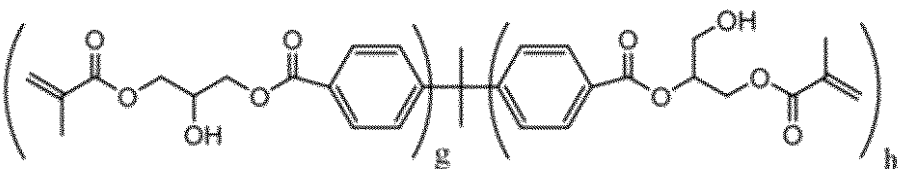
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

30

【0170】

【化56】

4-DPAGMA :



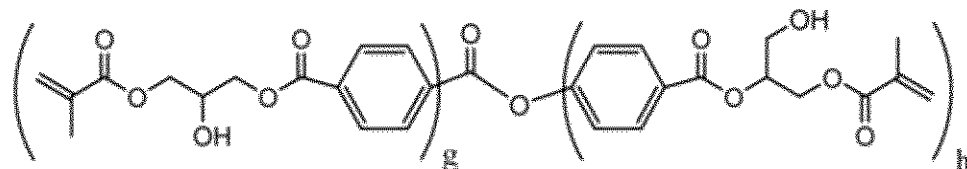
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

40

【0171】

【化57】

4-DPEGMA :



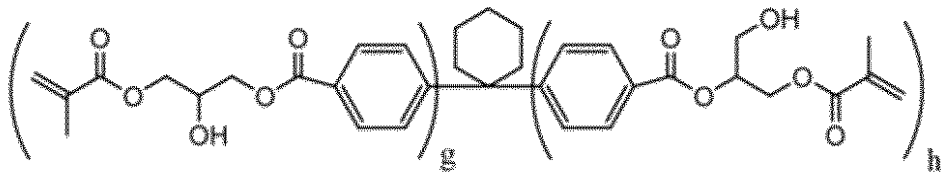
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

50

【0172】

【化58】

4-DPALGMA:



g=1.6(平均値), h=0.4(平均値)

10

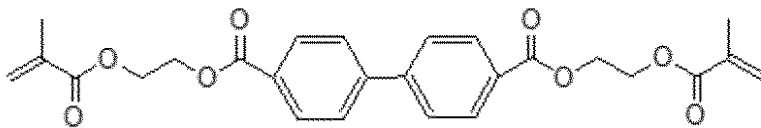
【0173】

[(A) 重合性単量体(一般式(1)以外の分子構造を持つ重合性単量体)]

【0174】

【化59】

4-BPDM:

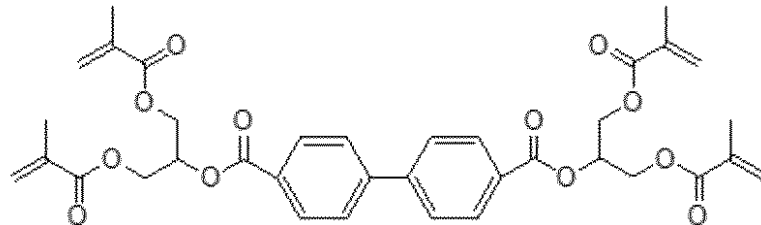


20

【0175】

【化60】

4-BPGD:

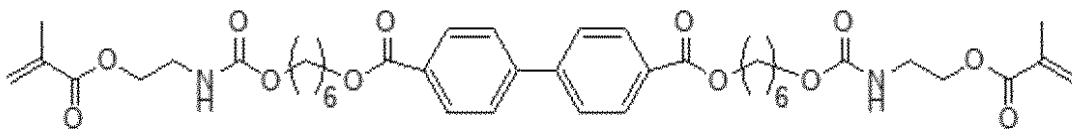


30

【0176】

【化61】

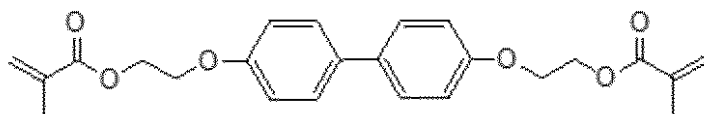
4-DPHU



【0177】

【化62】

4-BPEHE:

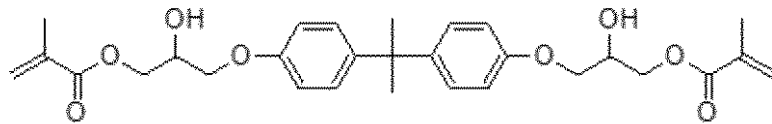


40

【0178】

【化63】

Bis-GMA:



【0179】

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

【0180】

(B) 光重合開始剤

B1)

CQ: カンファーキノン

B2)

TCT: 2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン

IP: ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸

IB: 4 - イソプロピル - 4' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート

B3)

DMBE: p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチル

DMBI: p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル

DMPT: N, N - ジメチル - p - トルイジン

B4)

TEOA: トリエタノールアミン

MDEOA: N - メチルジエタノールアミン

[重合禁止剤]

HQME: ハイドロキノンモノメチルエーテル

[無機フィラー]

F1: 球状シリカジルコニアフィラー; 一次粒子の平均粒子径 = 0.4 μm、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物

F2: 球状シリカジルコニアフィラー; 一次粒子の平均粒子径 = 0.07 μm、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物

【0181】

(2) 粘度測定

重合性単量体の粘度は、CSレオメーターを用いて測定した。測定装置としてはコーン/プレートジオメトリ4cm/2°及び温度制御システムを具備した粘弾性測定装置CSレオメーター「CVO120HR」(ボーリン社製)を用いた。そして、測定温度(プレート温度)25、ずり速度1 rpsの測定条件にて、3回の測定を行い、3回の測定値の平均値を粘度とした。

【0182】

(3) 歯科用硬化性組成物の調製方法

重合性単量体に対し各々所定量の光重合開始剤と無機充填材、及びその他の配合成分を加え、赤色光下で均一になるまで攪拌、脱泡して調整した。

【0183】

(4) 曲げ強さ

ステンレス製型枠に硬化性組成物を充填し、ポリプロピレンで圧接した状態で、一方の面から10秒×3回、全体に光が当たるように場所を変えて可視光線照射器「トクソーパーライト 株式会社トクヤマ社製」の照射口をポリプロピレンに密着させて光照射を行なった。ついで、反対の面からも同様にポリプロピレンに密着させて10秒×3回光照射を行ない硬化体を得た。#800の耐水研磨紙にて、硬化体を2×2×25mmの角柱状

10

20

30

40

50

に整え、この試料片を試験機（島津製作所製、オートグラフAG5000D）に装着し、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ破壊強度を測定した。

【0184】

（5）環境光安定性試験

ペースト状の硬化性組成物試料の表面が10000ルクスになるように光源と試料との距離を設定した。光源にはデンタルライト（光源：ハロゲン光、タカラベルモント社製）を用い、照度計にて測定される照度が上記照度になるように距離を調整した。作製した歯科用硬化性組成物のペーストをポリプロピレンフィルムに0.03g量り採り、上記の光を所定時間時間照射した後、試料を押しつぶし、試料内部が固まり始めた時間を計測した。なお、照射時間は5秒間隔とした。この時間が長いほど環境光安定性に優れ、よって

10

【0185】

（6）重合性単量体の合成手順

マトリックスモノマーサンプルの調整に際して用いた、一般式（1）に示される重合性単量体に該当するものについては、以下の手順で合成した。

【0186】

< 酸クロライド物（A）の合成 >

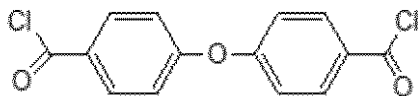
4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3g（0.096mol）、ジメチルホルムアミド0.85g（0.012mol）およびトルエン80mlの第一の混合液を作製した。攪拌状態の第一の混合液に対して、塩化チオニル58.4g（0.46mol）およびトルエン20mlからなる第二の混合液を室温下で徐々に滴下した。滴下終了後に得られた液体を95に昇温し、3h還流した。そして加温・還流後に得られた黄色透明液体を放冷することで、下記に示す分子構造を有する4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド（以下、「酸クロライド物（A）」と称す場合がある）のトルエン溶液を得た。さらに、このトルエン溶液をロータリーエバポレーターにかけ、40でトルエン、塩化チオニルおよび塩化水素を除去し、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライドの固体26.9g（0.091mol、収率95%）を得た。

20

【0187】

【化64】

酸クロライド物（A）



30

【0188】

< 4-DPEHEの合成 >

酸クロライド物（A）15.3g（0.052mol）に塩化メチレン120mlを加えることで、酸クロライド物（A）を含む分散液を得た。2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9g（0.13mol）、トリエチルアミン7.7g（0.13mol）、4-ジメチルアミノピリジン0.16g（0.0013mol）、BHT0.002gおよび塩化メチレン10mlを混合した混合液を滴下ポートを利用して上記の酸クロライド物（A）の分散液に-78で徐々に滴下し、さらに5時間攪拌した。滴下・攪拌後に得られた液体に水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを100mlのトルエンに溶解し、0.5規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたる液をロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4-DPEHE（収量19.0g、収率76%、HPLC純度97%）を得た。なお、得られた4-DPEHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

40

50

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.58 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.96 (d, 4H)

【0189】

< 2 - D P E H E の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) を用いた以外は酸クロライド物 (A) を合成する場合と同様の方法で、2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 27.8 g (0.094 mol、収率 98%) を得た。

【0190】

酸クロライド物 (A) 15.3 g (0.052 mol) の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 15.3 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - D P E H E を合成する場合と同様の方法で、2 - D P E H E (19.5 g、収率 78%、H P L C 純度 97%) を得た。なお、得られた 2 - D P E H E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.54 (t, 4H), 4.62 (t, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.45 (d, 2H), 7.96 (d, 2H)。

【0191】

< 4 - D P E H P の合成 >

メタクリル酸 8.6 g (0.1 mol)、1, 3 - プロパンジオール 15.2 g (0.2 mol)、p - トルエンスルホン酸 0.86 g (0.005 mol)、および、重合禁止剤として B H T 0.1 g をガラス容器に入れ、85 に加熱、攪拌する。この加熱攪拌状態の反応系中を減圧状態にし、反応系中から水分を除去しながら 5 時間攪拌を続けた。その後、得られた液体を冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製、濃縮後、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 6.3 g (収率 44%) を得た。

【0192】

次に、別のガラス容器に酸クロライド物 (A) 3.0 g (0.01 mol)、塩化メチレン 70 ml、ジ - t e r t ブチルメチルフェノール 0.001 g を入れた溶液を攪拌しながら、この溶液に対して、上記の 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 3.2 g (0.022 mol)、トリエチルアミン 2.0 g (0.02 mol) および 4 - ジメチルアミノピリジン 0.025 g (0.0002 mol) を 10 ml 塩化メチレンに溶解させた溶液を 1 時間かけて、ゆっくり滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で 1 時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを 100 ml のトルエンに溶解し、0.5 規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたる液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4 - D P E H P を得た (収量 4.1 g、収率 76%、H P L C 純度 97%) を得た。なお、得られた 4 - D P E H B の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 2.10 (m, 4H), 4.18 (t, 4H), 4.27 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 7.05 (d, 4H), 7.93 (d, 4H)。

【0193】

< 4 - D P E H B の合成 >

- プロセス 1 -

メタクリル酸 8.6 g (0.1 mol)、1, 4 - ブタンジオール 18.0 g (0.2 mol)、p - トルエンスルホン酸 0.86 g (0.005 mol)、および、重合禁止剤として B H T 0.1 g をガラス容器に入れ、85 に加熱、攪拌した。次に、この加熱攪拌状態の反応系中を減圧状態にし、反応系中から水分を除去しながら 5 時間攪拌を続けた。その後、得られた液体を冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製

10

20

30

40

50

、濃縮後、4-ヒドロキシブチルメタクリレート6.7g(収率42%)を得た。

- プロセス2 -

次に、別のガラス容器に酸クロライド物(A)3.0g(0.01mol)、塩化メチレン70ml、ジ-tertブチルメチルフェノール0.001gを入れた溶液を攪拌しながら、この溶液に対して、上記の4-ヒドロキシブチルメタクリレート3.5g(0.022mol)、トリエチルアミン2.0g(0.02mol)、4-ジメチルアミノピリジン0.025g(0.0002mol)を10ml塩化メチレンに溶解させた溶液を1時間かけて、ゆっくり滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で1時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを100mlのトルエンに溶解し、0.5規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたる液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4-DPEHBを得た(収量4.1g、収率76%、HPLC純度97%)を得た。なお、得られた4-DPEHBの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.52-1.63(m, 8H), 1.93(s, 6H), 4.14(t, 4H), 4.27(t, 4H), 5.59(s, 2H), 6.13(s, 2H), 7.05(d, 4H), 7.93(d, 4H)。

【0194】

< 4-DPEHHの合成 >

1, 4-ブタンジオール18.0gの代わりに1, 6-ヘキサンジオール23.6gを用いた以外は< 4-DPEHBの合成 >のプロセス1に示す合成方法に従って、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート19.7g(収率53%)16.0g(収率43%)を得た。

【0195】

次いで4-ヒドロキシブチルメタクリレートの代わりに6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート4.1gを用いた以外は、< 4-DPEHBの合成 >のプロセス2に示す合成方法に従い、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレートと酸クロライド物(A)との反応により、4-DPEHHを得た(収量4.6g、収率78%、HPLC純度98%)を得た。なお、得られた4-DPEHHの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.29(m, 8H), 1.57(t, 4H), 1.77(t, 4H), 1.93(s, 6H), 4.16(t, 4H), 4.22(t, 4H), 5.58(s, 2H), 6.14(s, 2H), 7.04(d, 4H), 7.96(d, 4H)。

【0196】

< 4-DPEHIP >

2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9gの代わりに2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを18.7g(0.13mol)を用いた以外は、4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPEHP(収量19.9g、収率75%、HPLC純度97%)を合成した。なお、得られた4-DPEHPの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.40(d, 6H), 1.93(s, 6H), 4.61(d, 4H), 4.74(t, 2H), 5.56(s, 2H), 6.13(s, 2H), 7.01(d, 4H), 7.92(d, 4H)。

【0197】

< 4-DPEPE >

2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9gの代わりにポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコール鎖(-CH₂CH₂O-)nの繰り返し数nの平均2)を22.6g(0.13mol)を用いた以外は、4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPEPE(収量22.5g、収率78%、HPLC純度97%)を合成した。なお、得られた4-DPEPEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通

10

20

30

40

50

りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.64 - 3.82 (m, 8H), 4.36 - 4.42 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.04 (d, 4H), 7.99 (d, 4H)。

【0198】

< 4 - D P E G A M の合成 >

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 16.9 g の代わりにグリセロールジメタクリレート 29.6 g (0.13 mol) を用いた以外は、4 - D P E H E の合成方法と同様の方法で、4 - D P E G A M (収量 25.7 g、収率 73%、H P L C 純度 92%) を合成した。なお、得られた 4 - D P E G A M の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通り

10

であった。
 ^1H NMR 1.93 (s, 12H), 4.58 (d, 8H), 5.20 (m, 2H), 5.52 (s, 4H), 6.10 (s, 4H), 7.01 (d, 4H), 7.92 (d, 4H)。

【0199】

< 4 - D P E U の合成 >

エチレングリコール 50.0 g (0.8 mol)、トリエチルアミン 40.5 g (0.4 mol)、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.49 g (4 mmol) を 100 ml 塩化メチレンに溶解して得られた溶液を攪拌しながら、0 に冷却した。次に、この溶液に対して、酸クロライド物 (A) 44.8 g (0.2 mol) を塩化メチレン (200 ml) に溶解した溶液を 2 時間かけてゆっくり滴下した。滴下後に得られた溶液をさらに 1 時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを 100 ml のトルエンに溶解し、0.5 規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたろ液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで 4, 4' - ビス (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) ジフェニルエーテル 41.6 g (収率 60%) を得た。

20

【0200】

得られた 4, 4' - ビス (2 - ヒドロキシエトキシカルボニル) ジフェニルエーテル 34.6 g (0.1 mol) およびジブチルチンジラウレート 3.2 g (5 mmol) を 100 ml の無水ジメチルホルムアミドに溶解して得られた溶液に、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 31.0 g (0.2 mol) をさらに加え、室温で 3 時間攪拌した。攪拌後の溶液に、塩化メチレン 100 ml を加えて、分液ロートを用いて蒸留水で 3 回洗浄し、塩化メチレン層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮物をさらに真空乾燥して、4 - D P E U (収量 63.7 g、収率 97%、H P L C 純度 94%) を得た。なお、得られた 4 - D P E U の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

30

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.30 (t, 4H), 4.40 - 4.56 (m, 12H), 5.60 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 8.03 (s, 2H)。

40

【0201】

< 4 - D P E U E の合成 >

2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 31.0 g の代わりに 2 - (2 - メタクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート 39.8 g (0.2 mol) を用いた以外は、4 - D P E U の合成方法と同様の方法で、4 - D P E U E (収量 70.3 g、収率 95%、H P L C 純度 96%) を得た。なお、得られた 4 - D P E U E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.10 (m, 4H), 3.66 (m, 8H), 4.33 (t, 4H), 4.54 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 8.02 (s, 2H)。

50

【0202】

< 4 - DP S H E の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2005 - 154379 号公報に記載の合成方法により合成した 4, 4 - ジホルミルジフェニルスルフィド 48.4 g (0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml および 2 - メチル - 2 - プテン 140 g (2 mol) 加え、さらに亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引る過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルフィド (収量 45.5 g, 収率 83%) を得た。

10

【0203】

次に、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) の代わりに 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルフィド 26.4 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド物 (A) の合成方法と同様の方法で、4, 4' - ジフェニルスルフィドジカルボン酸クロライド 28.4 g (0.091 mol) を合成した。

【0204】

次いで、酸クロライド物 (A) 15.3 g の代わりに 4, 4' - ジフェニルスルフィドジカルボン酸クロライド 16.1 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - DP E H E の合成方法と同様の方法で、4 - DP S H E (収量 18.9 g, 収率 73%、HPLC 純度 91%) を得た。なお、得られた 4 - DP S H E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

20

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.52 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.11 (s, 2H), 7.30 (d, 4H), 7.81 (d, 4H)。

【0205】

< 4 - DP S O H E の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) の代わりに 4, 4' - ジカルボキシジフェニルスルホン 29.4 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド物 (A) の合成方法と同様の方法で、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸クロライド 31.6 g (0.092 mol) を合成した。

30

【0206】

次いで、酸クロライド物 (A) 15.3 g の代わりに 4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸クロライド 17.8 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - DP E H E の合成方法と同様の方法で、4 - DP S O H E (収量 20.4 g, 収率 74%、HPLC 純度 92%) を得た。なお、得られた 4 - DP S O H E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.58 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 8.06 (d, 4H), 8.20 (d, 4H)。

40

【0207】

< 4 - DP F H E の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2005 - 154379 号公報に記載の合成方法により合成された 4, 4' - ジホルミルジフェニルメタン 44.8 g (0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml および 2 - メチル - 2 - プテン 140 g (2 mol) 加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引る過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、4, 4' - ジカルボキシジフェニルメタン 39.8 g

50

(収率83%)を得た。

【0208】

次に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3g(0.096mol)の代わりに4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン23.0g(0.096mol)を用いた以外は、酸クロライド物(A)の合成方法と同様の方法で、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド25.2g(0.091mol)を合成した。

【0209】

次いで、酸クロライド物(A)15.3gの代わりに4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド14.4g(0.052mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPFHE(収量18.7g、収率75%、HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPFHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.85(s, 2H), 4.52-4.63(m, 8H), 5.58(s, 2H), 6.12(s, 2H), 7.15(d, 4H), 7.86(d, 4H)。

【0210】

<4-DPAHEの合成>

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3gの代わりに英国特許GB753384に記載の合成方法により合成された2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン27.2g(0.096mol)を用いた以外は、酸クロライド(A)の合成方法と同様の方法で2,2'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)プロパン29.6g(収率96%)を得た。

【0211】

次いで、酸クロライド物(A)15.3gの代わりに2,2'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)プロパン16.7g(0.052mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPAHE(収量19.3g、収率73%、HPLC純度92%)を得た。なお、得られた、4-DPAHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.64(s, 6H), 1.93(s, 6H), 4.53-4.64(m, 8H), 5.59(s, 2H), 6.12(s, 2H), 7.22(d, 4H), 7.90(d, 4H)。

【0212】

<4-DPBHEの合成>

t-ブタノール200mlおよび水50mlに対して、特開2007-106779号公報に記載の合成方法により合成された4-ホルミルフェニル-4'-ホルミルベンゾエート50.8g(0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50mlおよび2-メチル-2-ブテン140g(2mol)を加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引る過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4-カルボキシフェニル-4'-カルボキシベンゾエート45.4g(収率84%)を得た。

【0213】

次に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3gの代わりに、上記の4-カルボキシフェニル-4'-カルボキシベンゾエート25.9g(0.096mol)を用いた以外は、酸クロライド(A)の合成方法と同様の方法で4-クロロカルボニルフェニル-4'-クロロカルボニルフェニルベンゾエート29.8g(収率96%)を得た。

【0214】

次いで、酸クロライド物(A)15.3gの代わりに4-クロロカルボニルフェニル-4'-クロロカルボニルフェニルベンゾエート16.8g(0.052mol)を用いた

10

20

30

40

50

以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPBE(収量20.2g、収率76%、HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPBEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(d, 6H), 4.51(m, 4H), 4.61(t, 4H), 5.58(d, 2H), 6.13(d, 2H), 7.25(d, 2H), 8.02(d, 2H), 8.12(d, 2H), 8.272(d, 2H)。

【0215】

<4-DPALEの合成>

t-ブタノール200mlおよび水50mlに対して、特許第3076603号に記載の合成方法により合成された1,1-ビス(4-ホルミルフェニル)シクロヘキサン58.4g(0.2mol)を溶解させた後に、リン酸水素ナトリウム水溶液50mlおよび2-メチル-2-ブテン140g(2mol)を加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、1,1-ビス(4-カルボキシルフェニル)シクロヘキサン54.4g(収率84%)を得た。

10

【0216】

次に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3gの代わりに、上記の1,1-ビス(4-カルボキシルフェニル)シクロヘキサン31.1g(0.096mol)を用いた以外は、酸クロライド(A)の合成方法と同様の方法で1,1-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)シクロヘキサン33.3g(収率96%)を得た。

20

【0217】

次いで、酸クロライド物(A)15.3gの代わりに1,1-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)シクロヘキサン18.8g(0.052mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPALE(収量24.3g、収率85%、HPLC純度92%)を得た。なお、得られた4-DPALEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.45(m, 6H), 1.93(s, 6H), 2.01(m, 4H), 4.53-4.64(m, 4H), 5.58(s, 2H), 6.13(s, 2H), 7.23(d, 4H), 7.90(d, 4H)。

30

【0218】

<4-DPEGMAの合成>

12.8gのメタクリル酸グリシジル(0.09mol)に4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9g(0.05mol)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.02g(0.00009mol)、BHT0.02g(0.00009mol)、ジメチルホルムアミド20gを加えた混合液を、100℃で4時間反応させた。反応により得られた液体に酢酸エチル40mlを加えて、均一な溶液にした。次に、この溶液を分液ロートに移し、10wt%炭酸カリウム水溶液40mlで3回洗浄し、さらに蒸留水で3回洗浄した後、酢酸エチル層を回収した。その後、回収した酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを加えて、酢酸エチル層中に含まれる水分を除去した。続いて、酢酸エチル層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。この濃縮物を更に真空乾燥して、4-DPEGMA(収量22.8g、収率84%、HPLC純度95%)を得た。なお、得られた4-DPEGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

40

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.90(d, 0.8H), 4.30~4.70(m, 9.2H), 5.59(s, 2H), 6.16(s, 2H), 7.07(d, 4H), 8.07(d, 4H)。

【0219】

<4-DPEGMAIの合成>

50

固体状の酸クロライド物(A) 15.3 g (0.052 mol) を塩化メチレン 30 ml に溶解させた塩化メチレン溶液を作製した。

【0220】

別途モノメタクリル酸グリセロール-1-イル 33.3 g (0.208 mol) テトラメチルエチレンジアミン 12.1 g (0.104 mol)、BHT 0.002 g と塩化メチレン 20 ml を混合した溶液を作製した。この溶液を上記の酸クロライドAを溶解させた塩化メチレン溶液に -78 で徐々に滴下し、さらに5時間攪拌した。滴下・攪拌後に得られた液体を 0.4 mol/L 塩酸水 60 ml で3回洗浄し、次に、10 wt% 炭酸カリウム水溶液 60 ml で3回洗浄し、さらに蒸留水で3回洗浄した後、塩化メチレン層を回収した。その後、回収した塩化メチレン層に硫酸マグネシウムを加え、塩化メチレン層中に含まれる水分を除去した。次に、塩化メチレン層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-DPEGMAI (収量 25.9 g、収率 92%、HPLC 純度 97%) を得た。なお、得られた 4-DPEGMAI の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 0.2H), 4.30~4.70 (m, 9.8H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0221】

< 4-DPEGMAII の合成 >

12.8 g のメタクリル酸グリシジル (0.09 mol) に 4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.02 g (0.00009 mol)、BHT 0.02 g (0.00009 mol)、ジメチルアセトアミド 20 g を加えた混合液を、100 で4時間反応させた。反応により得られた液体に酢酸エチル 40 ml を加えて、均一な溶液にした。次に、この溶液を分液ロートに移し、10 wt% 炭酸カリウム水溶液 40 ml で3回洗浄し、さらに蒸留水で3回洗浄した後、酢酸エチル層を回収した。その後、回収した酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを加えて、酢酸エチル層中に含まれる水分を除去した。続いて、酢酸エチル層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。この濃縮物を更に真空乾燥して、4-DPEGMAII (収量 25.3 g、収率 90%、HPLC 純度 95%) を得た。なお、得られた 4-DPEGMAII の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 0.4H), 4.30~4.70 (m, 9.6H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0222】

< 4-DPEGMAIII の合成 >

上記の方法で 4-DPEGMAII を合成後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (充填剤: SiO₂、展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 3/1 ~ 2/1) によって、精製することで、4-DPEGMAIII (収量 18.7 g、収率 69%、HPLC 純度 99%) を得た。なお、得られた 4-DPEGMAIII の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 4.30~4.41 (m, 10H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0223】

< 4-DPEGMIV の合成 >

上記の方法で 4-DPEGMA を合成後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (充填剤: SiO₂、展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 3/1 ~ 2/1) によって、精製することで、4-DPEGMAIV (収量 2.2 g、収率 8%、HPLC 純度 99%) を得た。なお、得られた 4-DPEGMAIV の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通り

であった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 3.2H), 4.30~4.70 (m, 7.8H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0224】

< 4 - D P E G A の合成 >

メタクリル酸グリシジル 12.8 g (0.09 mol) の代わりにアクリル酸グリシジル 11.5 g (0.09 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で、4 - D P E G A (収量 21.8 g、収率 85%、H P L C 純度 96%) を得た。なお、得られた 4 - D P E G A の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった

10

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.84 (d, 2H), 4.00~4.65 (m, 8H), 5.83 (t, 2H), 6.12 (d, 2H), 6.43 (d, 2H), 7.09 (d, 4H), 7.99 (d, 4H)。

【0225】

< 2 - D P E G M A の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol) の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で、2 - D P E G M A (収量 23.0 g、収率 85%、H P L C 純度 95%) を得た。なお、得られた 2 - D P E G M A の ^1H N

20

M R スペクトルのデータは、次の通りであった。
 ^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.80 (d, 1.8H), 4.00~4.65 (m, 8.2H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 8.17 (d, 2H)。

【0226】

< 4 - D P E H G M A の合成 >

5 - ヘキセン - 1 - オール (30.1 g, 0.3 mol) を塩化メチレン 100 ml に溶解後、トリエチルアミン 33.4 g (0.33 mol)、N, N - ジメチルアミノピリジン 1.8 g (0.015 mol) を加えた溶液を調整し、さらにこの溶液を氷冷した。次に、氷冷した溶液に対して、メタクリル酸クロライド 31.4 g (0.3 mol) を塩化メチレン (50 ml) に溶解させた塩化メチレン溶液を滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で 3 時間攪拌した後に、蒸留水 100 ml を加え、さらに塩化メチレンで 3 回抽出した。抽出により得られた塩化メチレン層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去することで残さを得た。さらに、得られた残さを 100 ml トルエンで溶解した。得られたトルエン溶液を 0.5 規定塩酸溶液で 3 回洗浄後、飽和食塩水溶液で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウム溶液で乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウム溶液をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮、濃縮物をさらに真空乾燥して、メタクリル酸 5 - ヘキセン - 1 - イル 46.4 g (収率 92%) を得た。

30

【0227】

得られたメタクリル酸 5 - ヘキセン - 1 - イル 45.4 g (0.27 mol) を塩化メチレン 100 ml に溶解後、60 質量% メタクロロ過安息香酸 / 水混合物 196 g (0.675 mol 相当) を加え、室温で 10 時間攪拌した。攪拌後、副生成物のメタクロロ安息香酸をろ別し、ろ液を 15 質量% 亜硫酸ナトリウム水溶液 150 ml で還元処理を行った。還元処理後のろ液から分液した塩化メチレン層を、5 質量% 炭酸カリウム水溶液で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。そしてこの濃縮物をさらに真空乾燥して、メタクリル酸 5, 6 - エポキシヘキサン - 1 - イル 44.8 g (収率 90%) を得た。

40

【0228】

得られたメタクリル酸 5, 6 - エポキシヘキサン - 1 - イル 23.0 g (0.125 mol)、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol)、ペ

50

ンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.045 g (0.2 mmol)、及び p-メトキシフェノール 0.03 g を混合した混合液を 90 で 4 時間攪拌した。加熱攪拌後の混合液を、室温まで放冷した後、水 50 ml を加え、塩化メチレンで抽出した。得られた塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥することで、4-DPEHGMA (収量 29.0 g, 0.046 mol, 収率 93%、HPLC 純度 95%) を得た。なお、得られた 4-DPEHGMA の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.29 (t, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.57 (t, 4H), 1.93 (s, 6H), 3.85 (d, 1.9H), 4.15 ~ 4.70 (m, 8.1H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.05 (d, 4H), 7.95 (d, 4H)。

【0229】

< 4-DPEEGMA の合成 >

塩化メチレン 100 ml に、アリルオキシエタノール 30.6 g (0.3 mol) を溶解した後、さらに トリエチルアミン 33.4 g (0.33 mol) および N,N-ジメチルアミノピリジン 1.8 g (0.015 mol) を加えた溶液を準備した。次に、得られた溶液を氷冷し、この溶液に、メタクリル酸クロライド 31.4 g (0.3 mol) を塩化メチレン 50 ml に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で 3 時間攪拌した後に、蒸留水 100 ml を加え、塩化メチレンで 3 回抽出した。次に、得られた塩化メチレン層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去することにより得られた残渣を 100 ml のトルエンに溶解することでトルエン溶液を得た。そして、このトルエン溶液を 0.5 規定塩酸溶液で 3 回洗浄後、飽和食塩水溶液で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウム溶液で乾燥した。乾燥後硫酸マグネシウム溶液をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥して、メタクリル酸-アリルオキシエチル 46.0 g (収率 90%) で得た。

【0230】

塩化メチレン 100 ml に、得られたメタクリル酸アリルオキシエチル 46.0 g (0.27 mol) を溶解させ、さらに 60 質量%メタクロロ安息香酸/水混合物 196 g (0.675 mol 相当) を加えて調製した溶液を、室温で 10 時間攪拌した。攪拌後の溶液から、副生成物のメタクロロ安息香酸をろ別し、ろ液を 15 質量%亜硫酸ナトリウム水溶液 150 ml で還元処理を行った。続いて還元処理されたろ液から分液した塩化メチレン層を、5 質量%炭酸カリウム水溶液で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターにより濃縮することで濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥して、メタクリル酸グリシジルオキシエチル 47.3 g (収率 94%) を得た。

【0231】

得られたメタクリル酸-グリシジルオキシエチル 23.3 g (0.125 mol)、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.045 g (0.2 mmol)、及び p-メトキシフェノール 0.03 g を混合した混合液を 90 で 4 時間攪拌した。加熱攪拌後の混合液を、室温まで放冷し、水 50 ml を加え、塩化メチレンで抽出した。得られた塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。最後に、この濃縮物を真空乾燥して、4-DPEEGMA (収量 29.0 g, 収率 92%、HPLC 純度 94%) を得た。なお、得られた 4-DPEHGMA の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 3.50 ~ 4.50 (m, 18H), 4.15 ~ 4.70 (m, 8.1H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.02 (d, 4H), 8.02 (d, 4H)。

【0232】

< 4-DPSGMA の合成 >

t-ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2005-154379 号

10

20

30

40

50

公報に記載の合成方法により合成された4,4'-ジホルミルジフェニルスルフィド48.4g(0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50ml、2-メチル-2-ブテン140g(2mol)に加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド45.5g(収率83%)を得た。

【0233】

次いで、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに、上記の4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド13.7g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法により4-DPSGMA(収量22.3g、収率80%、HPLC純度95%)を得た。なお、得られた4-DPSGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.62(d, 2H), 3.90~4.70(m, 8H), 5.58(s, 2H), 6.14(s, 2H), 7.33(d, 4H), 7.78(d, 4H)。

【0234】

<4-DPSOGMAの合成>

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン15.3g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で、4-DPSOGMA(収量24.5g、収率83%、HPLC純度97%)を得た。なお、得られた4-DPSOGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.70(d, 2H), 3.90~4.70(m, 8H), 5.58(s, 2H), 6.14(s, 2H), 8.04(d, 4H), 8.20(d, 4H)。

【0235】

<4-DPFGMAの合成>

t-ブタノール200mlと水50mlに対して、特開2005-154379号公報に記載の合成方法により合成された4,4'-ジホルミルジフェニルメタン44.8g(0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50ml、2-メチル-2-ブテン140g(2mol)に加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン39.8g(収率78%)を得た。

【0236】

次いで、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに、上記で得た4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン12.8g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で4-DPFGMA(収量22.1g、収率82%、HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPFGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.78(s, 2H), 3.90(d, 2H), 4.00~4.70(m, 8H), 5.58(s, 2H), 6.14(s, 2H), 7.20(d, 4H), 7.87(d, 4H)。

【0237】

<4-DPAGMAの合成>

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに英国特許GB753

10

20

30

40

50

384に記載の合成方法により合成された2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン14.2(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で、4-DPAGMA(収量22.7g、収率80%、HPLC純度93%)を得た。なお、得られた4-DPAGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.65(s, 6H), 1.93(s, 6H), 3.85(d, 2H), 3.90~4.65(m, 8H), 5.57(s, 2H), 6.12(s, 2H), 7.23(d, 4H), 7.90(d, 4H)。

【0238】

<4-DPBGMAの合成>

t-ブタノール200mlおよび水50mlに対して、特開2007-106779号公報に記載の合成方法により合成された4-ホルミルフェニル-4'-ホルミルベンゾエート50.8g(0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50ml、2-メチル-2-ブテン140g(2mol)加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4-カルボキシフェニル-4'-カルボキシベンゾエート45.4g(収率79%)を得た。

【0239】

次いで、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに、上記の4-カルボキシフェニル-4'-カルボキシベンゾエート14.3g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で4-DPBGMA(収量22.8g、収率80%、HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPBGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s, 6H), 3.87(d, 2H), 3.90~4.65(m, 8H), 5.60(s, 2H), 6.14(s, 2H), 7.25(d, 2H), 8.10(d, 2H), 8.15(d, 2H), 8.27(d, 2H)。

【0240】

<4-DPALGMAの合成>

t-ブタノール200mlおよび水50mlに対して、特許第3076603号に記載の合成方法により合成された1,1-ビス(4-ホルミルフェニル)シクロヘキサン(58.4g, 0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50ml、2-メチル-2-ブテン140g(2mol)加え、さらに亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、1,1-ビス(4-カルボキシルフェニル)シクロヘキサン54.4g(収率84%)を得た。

【0241】

次いで、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに、1,1-ビス(4-カルボキシルフェニル)シクロヘキサン16.2g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で4-DPALGMA(収量23.7g、収率78%、HPLC純度92%)を得た。なお、得られた4-DPALGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.42(t, 6H), 1.93(s, 6H), 2.10(t, 4H), 3.77(d, 2H), 3.85~4.60(m, 8H), 5.61(s, 2H), 6.15(s, 2H), 7.24(d, 4H), 7.90(d, 4H)。

【0242】

<実施例1>

4 - D P E H E (6 0 質量部)、3 G (4 0 質量部)、重合禁止剤として H Q M E を 0 . 1 5 質量部、及び表 1 に示す光重合開始剤、フィラーからなる歯科用硬化性組成物を暗所下、メノウ乳鉢を用いて攪拌混合してペースト状の組成物を調製した。上記ペーストについて、前記した曲げ強さ及び環境光安定性の評価方法に従って、曲げ強さと環境光安定性を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 2 4 3 】

< 実施例 2 ~ 5 0 >

重合性単量体及び光重合開始剤を表 2 に示す組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にペーストを調製し、得られたペーストについて、曲げ強さと環境光安定性を測定した。結果を表 1、表 2 に示した。

【 0 2 4 4 】

< 比較例 1 ~ 7 >

重合性単量体及び光重合開始剤を表 3 に示す組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にペーストを調製し、得られたペーストについて、曲げ強さと環境光安定性を測定した。結果を表 3 に示した。

【 0 2 4 5 】

【 表 1 】

	重合性単量体				光重合開始剤						曲げ強さ MPa	環境光安定性 秒			
	略称	粘度 Pa·s	質量部	略称	質量部	α-ジケトン		芳香族アミン		脂肪族アミン			光酸発生剤 略称	質量部	
						略称	質量部	略称	質量部	略称					質量部
実施例1	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35			TCT	0.2	138	75
実施例2	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMPT	0.35			TCT	0.2	143	65
実施例3	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBI	0.35			TCT	0.2	140	70
実施例4	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35			IP	0.2	131	70
実施例5	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	153	65
実施例6	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	TCT	0.2	157	65
実施例7	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	IP	0.2	147	70
実施例8	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	IB	0.2	150	70
実施例9	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBI	0.35	MDEOA	0.35	TCT	0.2	152	70
実施例10	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMPT	0.35	MDEOA	0.35	TCT	0.2	158	60
実施例11	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMPT	0.35	MDEOA	0.35	IP	0.2	146	65
実施例12	2-DPEHE	0.75	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	151	60
実施例13	4-DPEHP	0.65	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	153	60
実施例14	4-DPEHB	0.60	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	148	65
実施例15	4-DPEHH	0.50	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	141	65
実施例16	4-DPEHP	0.65	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	146	60
実施例17	4-DPEPE	0.68	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	143	60
実施例18	4-DPEGAM	0.88	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	140	65
実施例19	4-DPEU	0.80	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	144	60
実施例20	4-DPEUE	0.78	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	138	75
実施例21	4-DPSHE	0.79	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	141	65
実施例22	4-DPSOHE	0.81	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	145	60
実施例23	4-DPFHE	0.78	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	146	60
実施例24	4-DPAHE	0.82	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	145	65
実施例25	4-DPBHE	0.76	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	139	75
実施例26	4-DPALHE	0.80	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	138	75

無機充填材組成: E-1/E-2=105/45(質量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(質量部)

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	重合性単量体				光重合開始剤						曲げ強さ MPa	環境光安定性 秒			
	略称	粘度 Pa·s	質量部	略称	α-ジケトン		芳香族アミン		脂肪族アミン				光酸発生剤		
					質量部	略称	質量部	略称	質量部	略称			質量部	略称	質量部
実施例27	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	DMBE	0.35	TOT	0.2	148	80
実施例28	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMPT	0.35	DMPT	0.35	TOT	0.2	144	75
実施例29	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	DMBE	0.35	IP	0.2	140	70
実施例30	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	159	65
実施例31	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	TOT	0.2	162	65
実施例32	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	IP	0.2	155	70
実施例33	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	MDEOA	0.35	IB	0.2	159	75
実施例34	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBI	0.35	MDEOA	0.35	TOT	0.2	160	70
実施例35	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMPT	0.35	MDEOA	0.35	TOT	0.2	165	65
実施例36	4-DPEGMA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMPT	0.35	MDEOA	0.35	IP	0.2	154	70
実施例37	4-DPEGMAI	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	165	75
実施例38	4-DPEGMAII	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	162	75
実施例39	4-DPEGMAIII	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	163	70
実施例40	4-DPEGMAIV	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	155	75
実施例41	4-DPEGA	11	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	160	75
実施例42	2-DPEGMA	12	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	157	80
実施例43	4-DPEHGMA	7.3	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	149	80
実施例44	4-DPEEGMA	6.3	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	148	80
実施例45	4-DPSGMA	17	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	159	70
実施例46	4-DPSQGMA	19	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	152	70
実施例47	4-DPEGMA	14	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	159	75
実施例48	4-DPAGMA	20	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	152	70
実施例49	4-DPEGMA	19	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	147	85
実施例50	4-DPALGMA	18	60	3G	0.2	CG	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TOT	0.2	146	85

無機充填材組成: E-1/E-2=1.05/45(質量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(質量部)

【 表 3 】

	重合性単量体				光重合開始剤								曲げ強さ MPa	環境光安定性 秒	
	略称	粘度 Pa·s	質量部	略称	質量部	α-ジブトン		芳香族アミン		脂肪族アミン		光酸発生剤			
						略称	質量部	略称	質量部	略称	質量部	略称			質量部
比較例1	4-BPDM	測定不能(固体)	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	118	80
比較例2	4-BPGD	測定不能(固体)	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	112	85
比較例3	4-DPHU	測定不能(固体)	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	108	85
比較例4	4-BPEHE	測定不能(固体)	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	119	80
比較例5	Bis-GMA	>100	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35			TCT	0.2	131	55
比較例6	Bis-GMA	>100	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35			115	55
比較例7	Bis-GMA	>100	60	3G	40	CQ	0.4	DMBE	0.70					138	30
比較例8	Bis-GMA	>100	60	3G	40	CQ	0.2	DMBE	0.35	TEOA	0.35	TCT	0.2	143	70

無機充填材組成: E-1/E-2=105/45(質量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(質量部)

【 0 2 4 8 】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 50 に示した結果から理解されるように、本発明の歯科用硬化性組成物の構成を満足する実施例 1 ~ 50 は、(A)重合性単量体が低粘度であるため混合が容易であり、かつ得られた歯科用硬化性組成物は曲げ強さが高く、さらに環境光に対して安定であった。一方、比較例 1 ~ 8 に示した結果から理解されるように、本発明の(A)重合性単量体以外の重合性単量体は、粘度が高いため混合が困難であった。得られた歯科用硬化性組成物は、比較例 1 ~ 4 に示したように曲げ強さが低い環境光に対して安定である組成物、比較例 5 ~ 7 に示したように環境光に対する安定性が低い組成物であり、曲げ強さと環境光安定性の双方を両立するものではなかった。また、比較例 8 は曲げ強さと環境光安定性の双方を両立しているが、用いている重合性単量体は、粘度が高いため混合が困難であった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 009327 (JP, A)
特開平03 - 007781 (JP, A)
特開2017 - 110162 (JP, A)
特公平02 - 058244 (JP, B2)
国際公開第2014 / 168221 (WO, A1)
国際公開第2016 / 031831 (WO, A1)
米国特許出願公開第2011 / 0275035 (US, A1)
中国特許出願公開第102276468 (CN, A)
特開2005 - 089729 (JP, A)
J.Biomedical Science and Engineering, 2011年, Vol.4, pp.147-157

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6 / 00 - 6 / 10

C A p l u s / R E G I S T R Y / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S / W P I D S
(S T N)