

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/122059 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*A61K 6/887* (2020.01)    *C08F 299/02* (2006.01)  
*A61K 6/891* (2020.01)    *C08K 5/3442* (2006.01)  
*C08F 290/06* (2006.01)    *C08K 5/521* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2019/048264
- (22) 国際出願日:                    2019年12月10日(10.12.2019)

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

- (25) 国際出願の言語:                    日本語    添付公開書類:  
(26) 国際公開の言語:                    日本語    一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-232722    2018年12月12日(12.12.2018) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柿沼 直志 (KAKINUMA, Naoyuki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** MONOMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, RAW MATERIAL COMPOSITION, CURABLE COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: モノマー組成物及びその製造方法、原料組成物、硬化性組成物、並びに成形体

(57) **Abstract:** The present invention provides a monomer composition containing an acidic phosphoric acid ester (A), an amine catalyst (B), and a (meth)acrylate (E) having a urethane bond and/or a -NHC(=S)O- bond.

(57) 要約: 酸性リン酸エステル (A)、アミン系触媒 (B)、並びに、ウレタン結合及び-NHC(=S)O-結合の少なくとも一方を有する(メタ)アクリレート (E) を含有するモノマー組成物。



WO 2020/122059 A1

## 明 細 書

発明の名称：

モノマー組成物及びその製造方法、原料組成物、硬化性組成物、並びに成形体

### 技術分野

[0001] 本開示は、モノマー組成物及びその製造方法、原料組成物、硬化性組成物、並びに成形体に関する。

### 背景技術

[0002] 硬化性組成物に含有されるモノマーの例として、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物である、ウレタン（メタ）アクリレートが知られている。

従来、ウレタン（メタ）アクリレートは、Sn（錫）系触媒を用いて合成されていた。

例えば、特許文献1には、微細不活性無機充填剤粉末と、有機ジイソシアネートとアクリル酸オキシアルキル又はメタクリル酸オキシアルキルとの反応生成物と、の混合物である歯科用複合充填剤が開示されている。この特許文献1の実施例では、ジラウリン酸ジブチル錫を触媒として用い、メタクリル酸オキシプロピルと2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとを反応させてジウレタンジメタクリレートを形成している。

[0003] 特許文献1：特開昭51-36960号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、重金属の使用量低減等の観点から、ウレタン（メタ）アクリレートの形成に用いる触媒として、Sn系触媒（例えば、ジラウリン酸ジブチル錫（DBTDL））に代わる触媒が求められている。

また、ウレタン（メタ）アクリレートの安定性をより向上させることが求められる場合がある。

ウレタン（メタ）アクリレート（即ち、ウレタン結合（ $-NHC(=O)$   $O$ -結合）を有する（メタ）アクリレート）におけるこれらの事情は、 $-NHC(=S)O$ -結合を有する（メタ）アクリレートにおいても同様である。

[0005] 本開示の一態様の課題は、ウレタン結合及び $-NHC(=S)O$ -結合の少なくとも一方を有する（メタ）アクリレート（E）を含有し、含有される（メタ）アクリレート（E）の安定性に優れるモノマー組成物及びその製造方法、上記モノマー組成物の原料である原料組成物、上記モノマー組成物を含有する硬化性組成物、並びに、上記硬化性組成物の硬化物である成形体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段は以下のとおりである。

<1> 酸性リン酸エステル（A）、

アミン系触媒（B）、並びに、

ウレタン結合及び $-NHC(=S)O$ -結合の少なくとも一方を有する（メタ）アクリレート（E）

を含有するモノマー組成物。

<2> 前記（メタ）アクリレート（E）が、イソ（チオ）シアネート基を二つ以上有するイソ（チオ）シアネート（C）とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（D）との反応生成物である<1>に記載のモノマー組成物。

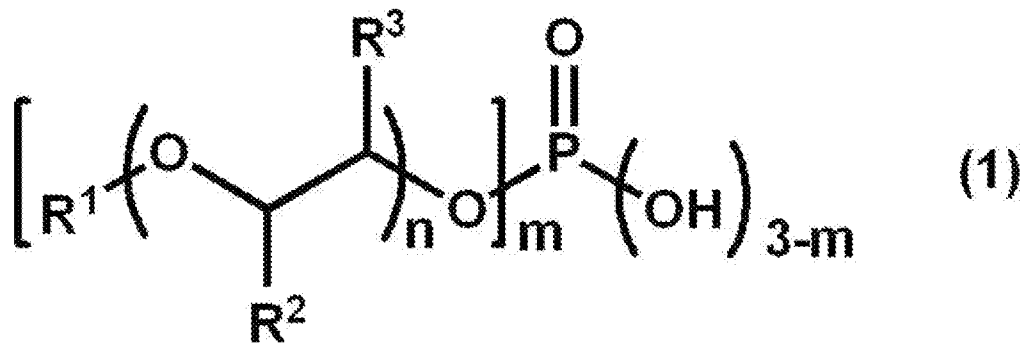
<3> 前記イソ（チオ）シアネート（C）が、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアネートシクロヘキシル）メタン、2, 5-ビス（イソシアネートメチル）ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘ

プタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロー[2. 2. 1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である<2>に記載のモノマー組成物。

<4> 前記(メタ)アクリレート(D)が、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種である<2>又は<3>に記載のモノマー組成物。

<5> 前記酸性リン酸エステル(A)が、下記式(1)で表される化合物である<1>~<4>のいずれか1つに記載のモノマー組成物。

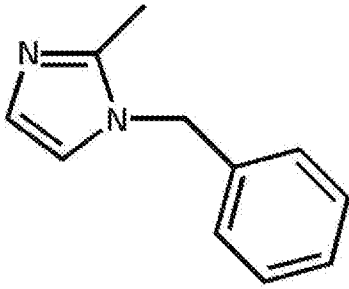
[0007] [化1]



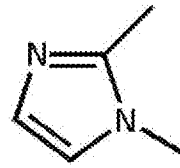
[0008] 式(1)中、mは、1又は2を表し、nは、0~18の整数を表し、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。但し、R<sup>1</sup>が、水素原子である場合、nは、1~18の整数である。

[0009] <6> 前記アミン系触媒(B)が、下記化合物(b-1)、下記化合物(b-2)、下記化合物(b-3)及び下記化合物(b-4)からなる群から選択される少なくとも1種である<1>~<5>のいずれか1つに記載のモノマー組成物。

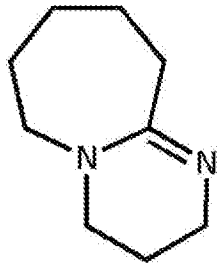
[0010] [化2]



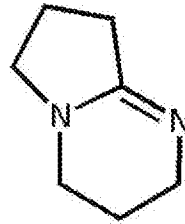
(b-1)



(b-2)



(b-3)



(b-4)

[0011] <7> 前記アミン系触媒 (B) に対する前記酸性リン酸エステル (A) の質量比が、0.7以上である<1>~<6>のいずれか1つに記載のモノマー組成物。

<8> E型粘度計によって測定された65℃における粘度が、400000 mPa・s以下である<1>~<7>のいずれか1つに記載のモノマー組成物。

<9> モノマー組成物の全量に対するSn系触媒の含有量が、1000質量ppm未満である<1>~<8>のいずれか1つに記載のモノマー組成物。

[0012] <10> <1>~<9>のいずれか1つに記載のモノマー組成物を製造する方法であって、

前記酸性リン酸エステル (A) と、前記アミン系触媒 (B) と、イソ (チオ) シアネート基を二つ以上有するイソ (チオ) シアネート (C) と、ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (D) と、を混合する工程を有するモノマー組成物の製造方法。

<11> <1>~<9>のいずれか1つに記載のモノマー組成物の原料であって、

前記酸性リン酸エステル（A）と、前記アミン系触媒（B）と、イソ（チオ）シアネート基を二つ以上有するイソ（チオ）シアネート（C）と、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（D）と、を含有する原料組成物。

<12> <1>~<9>のいずれか1つに記載のモノマー組成物を含有する硬化性組成物。

<13> 更に、重合開始剤を含有する<12>に記載の硬化性組成物。

<14> 更に、フィラーを含有する<12>又は<13>に記載の硬化性組成物。

<15> 歯科材料用組成物である<12>~<14>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<16> <12>~<15>のいずれか1つに記載の硬化性組成物の硬化物である成形体。

### 発明の効果

[0013] 本開示の一態様によれば、ウレタン結合及び-NHC (=S) O-結合の少なくとも一方を有する（メタ）アクリレート（E）を含有し、含有される（メタ）アクリレート（E）の安定性に優れるモノマー組成物及びその製造方法、上記モノマー組成物の原料である原料組成物、上記モノマー組成物を含有する硬化性組成物、並びに、上記硬化性組成物の硬化物である成形体が提供される。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本開示において「~」を用いて示された数値範囲には、「~」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「(メタ) アクリロイル」とはアクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ) アクリレート」とはアクリレート又はメタクリレートを意味する。

本開示において、「イソ (チオ) シアネート」とはイソシアネート又はイソチオシアネートを意味する。

[0015] [モノマー組成物]

本開示のモノマー組成物は、酸性リン酸エステル (A)、アミン系触媒 (B)、並びに、ウレタン結合及び-NHC (=S) O-結合の少なくとも一方を有する (メタ) アクリレート (E) を含有する。

[0016] 本開示のモノマー組成物では、含有されるモノマー (具体的には、(メタ) アクリレート (E)) の安定性に優れる。

詳細には、本開示のモノマー組成物では、(メタ) アクリレート (E) が、酸性リン酸エステル (A) 及びアミン系触媒 (B) とともに存在することにより、(メタ) アクリレート (E) の分解、重合等が抑制され、その結果、(メタ) アクリレート (E) が安定的に維持される。

[0017] < (メタ) アクリレート (E) >

本開示のモノマー組成物は、モノマーとして、(メタ) アクリレート (E) を含有する。

本開示のモノマー組成物に含有される (メタ) アクリレート (E) は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

本開示のモノマー組成物は、例えば、後述する硬化性組成物中の成分として (具体的には、後述する硬化性組成物に対するモノマーの供給源として) 用いることができる。また、本開示のモノマー組成物自身を、硬化性組成物

として用いることもできる。

[0018] (メタ) アクリレート (E) は、ウレタン結合及び  $-NHC(=S)O-$  結合の少なくとも一方を有する (メタ) アクリレートである。

(メタ) アクリレート (E) において、ウレタン結合及び  $-NHC(=S)O-$  結合の総数は、例えば二つ以上である。

また、(メタ) アクリレート (E) は、当然に (メタ) アクリロイル基を含む。(メタ) アクリレート (E) における (メタ) アクリロイル基の総数は、例えば二以上である。

[0019] (メタ) アクリレート (E) の一例として、例えば、イソ (チオ) シアネート基を二つ以上有するイソ (チオ) シアネート (C) と、ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (D) と、の反応生成物が挙げられる。

上記一例に係る (メタ) アクリレート (E) の生成反応では、イソ (チオ) シアネート (C) 中のイソシアネート基 (即ち、 $-N=C=O$  基) 又はイソチオシアネート基 (即ち、 $-N=C=S$  基) と、(メタ) アクリレート (D) 中のヒドロキシ基と、の反応により、ウレタン結合 ( $-NHC(=O)O-$  結合) 又は  $-NHC(=S)O-$  結合が形成され、(メタ) アクリレート (E) が生成される。

[0020] 上記一例に係る (メタ) アクリレート (E) の原料は、イソ (チオ) シアネート基を二つ以上有するイソ (チオ) シアネート (C) 及びヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (D) である。

以下、これらの原料について説明する。

[0021] (イソ (チオ) シアネート (C) )

イソ (チオ) シアネート (C) は、イソ (チオ) シアネート基を二つ以上有する。

上記一例に係る (メタ) アクリレート (E) の原料としてのイソ (チオ) シアネート (C) は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

イソ (チオ) シアネート (C) におけるイソ (チオ) シアネート基の数は

、好ましくは二つ又は三つであり、より好ましくは二つである。

[0022] イソ（チオ）シアネート（C）として、

好ましくは、イソシアネート基を二つ以上（より好ましくは二つ又は三つ、更に好ましくは二つ）有するイソシアネート化合物であり、

より好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアネートシクロヘキシル）メタン、2, 5-ビス（イソシアネートメチル）ピシクロ- [2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアネートメチル）ピシクロ- [2, 2, 1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0023] イソ（チオ）シアネート（C）のうち、チオイソシアネート化合物としては、例えば、

ヘキサメチレンジイソチオシアネート、リジンジイソチオシアネートメチルエステル、リジントリイソチオシアネート、m-キシリレンジイソチオシアネート、ビス（イソチオシアネートメチル）スルフィド、ビス（イソチオシアネートエチル）スルフィド、ビス（イソチオシアネートエチル）ジスルフィド等の脂肪族ポリイソチオシアネート化合物；

イソホロンジイソチオシアネート、ビス（イソチオシアネートメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソチオシアネート、シクロヘキサンジイソチオシアネート、メチルシクロヘキサンジイソチオシアネート、2, 5-ビス（イソチオシアネートメチル）ピシクロ- [2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソチオシアネートメチル）ピシクロ- [2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス（イソチオシアネートメチル）トリシクロデカン、3, 9-ビス（イソチオシアネートメチル）トリシクロデカン、4, 8

ービス（イソチオシアネートメチル）トリシクロデカン、4，9ービス（イソチオシアネートメチル）トリシクロデカン等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物；

トリレンジイソチオシアネート、4，4ージフェニルメタンジイソチオシアネート、ジフェニルジスルフィドー4，4ージイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物；

2，5ージイソチオシアネートチオフエン、2，5ービス（イソチオシアネートメチル）チオフエン、2，5ーイソチオシアネートテトラヒドロチオフエン、2，5ービス（イソチオシアネートメチル）テトラヒドロチオフエン、3，4ービス（イソチオシアネートメチル）テトラヒドロチオフエン、2，5ージイソチオシアネート1，4ージチアン、2，5ービス（イソチオシアネートメチル）ー1，4ージチアン、4，5ージイソチオシアネート1，3ージチオラン、4，5ービス（イソチオシアネートメチル）ー1，3ージチオラン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物；

等が挙げられる。

[0024] （（メタ）アクリレート（D））

（メタ）アクリレート（D）は、前述のとおり、ヒドロキシ基を有する。

上記一例に係る（メタ）アクリレート（E）の原料としての（メタ）アクリレート（D）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0025] （メタ）アクリレート（D）として、好ましくは、2ーヒドロキシエチル

（メタ）アクリレート、2ーヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2ーヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピル（メタ）アクリレート、4ーヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び1，4ーシクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0026] 本開示のモノマー組成物が上記一例に係る（メタ）アクリレート（E）（即ち、反応生成物）を含有する場合、上記一例に係る（メタ）アクリレート（E）以外に、未反応の原料として、イソ（チオ）シアネート（C）及び（

メタ) アクリレート (D) の少なくとも一方を含有していてもよい。

[0027] 本開示のモノマー組成物において、(メタ) アクリレート (E) の含有量は、モノマー組成物の全量に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

[0028] 本開示のモノマー組成物において、(メタ) アクリレート (E)、イソ(チオ) シアネート (C)、及び(メタ) アクリレート (D) の総含有量は、モノマー組成物の全量に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

[0029] <酸性リン酸エステル (A) >

本開示のモノマー組成物は、酸性リン酸エステル (A) を含有する。

本開示のモノマー組成物に含有される酸性リン酸エステル (A) は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

酸性リン酸エステル (A) は、言い換えれば、リン酸の部分エステルであり、弱酸性の化合物である。

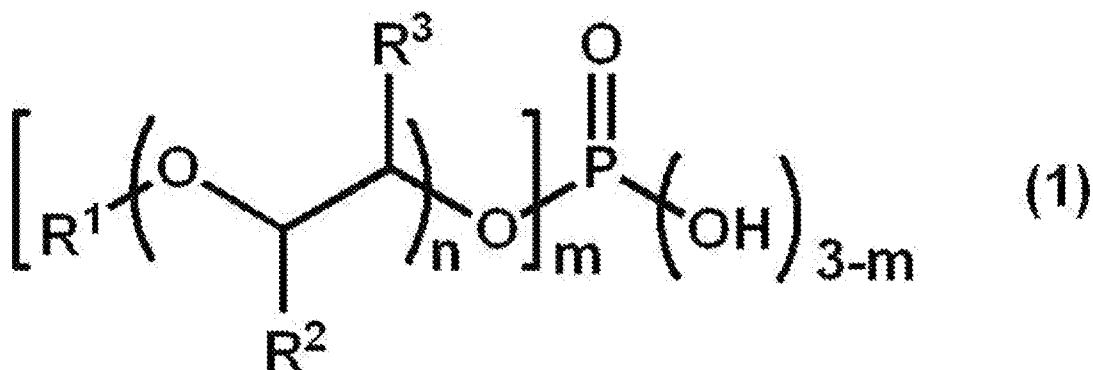
本開示のモノマー組成物では、かかる酸性リン酸エステル (A) を、アミン系触媒 (B) とともに含有することにより、(メタ) アクリレート (E) の安定性が向上する。

[0030] 酸性リン酸エステル (A) としては、下記式 (1) で表される化合物が好ましい。

本開示のモノマー組成物が、式 (1) で表される化合物を含有する場合、含有される式 (1) で表される化合物は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0031]

[化3]



[0032] 式(1)中、 $m$ は、1又は2を表し、 $n$ は、0～18の整数を表し、 $R^1$ は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。但し、 $R^1$ が、水素原子である場合、 $n$ は、1～18の整数である。

[0033] 式(1)中、 $n$ は、好ましくは0～12の整数であり、より好ましくは0～6の整数であり、更に好ましくは0～3の整数であり、更に好ましくは0～2の整数である。

式(1)中、 $R^1$ が、水素原子である場合の $n$ は、好ましくは1～12の整数であり、より好ましくは1～6の整数であり、更に好ましくは1～3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。

[0034] 式(1)中、 $R^1$ は、炭素数1～20の炭化水素基を示す。

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキルアリール基、アルケニルアリール基、アルキニルアリール基、アリールアルキル基(別名：アラルキル基)、アリールアルケニル基、アルキニルアリール基等が挙げられる。

中でも、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアリールアルキル基が好ましい。

[0035]  $R^1$ で表される炭化水素基における炭素数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは3～20であり、更に好ましくは4～18である。

[0036] 式(1)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子又はメチル基であり、更に好ましくは水素原子である。

[0037] <アミン系触媒 (B)>

本開示のモノマー組成物は、アミン系触媒 (B) を含有する。

本開示のモノマー組成物に含有されるアミン系触媒 (B) は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

本開示のモノマー組成物において、アミン系触媒 (B) は、上述した酸性リン酸エステル (A) と協働し、(メタ)アクリレート (E) の安定性向上に寄与する。

また、アミン系触媒 (B) は、上記一例に係る(メタ)アクリレート (E) の生成(即ち、イソ(チオ)シアネート (C) と(メタ)アクリレート (D) との反応) に使用された触媒であってもよい。

[0038] アミン系触媒 (B) としては、公知のアミン系触媒を用いることができる。

アミン系触媒 (B) として、例えば、  
トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、2, 6, 7-トリメチル-1-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のアミン化合物及びそれらの塩；  
トリーn-ブチルホスフィン、トリーn-ヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリーn-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン化合物；

等が挙げられる。

[0039] アミン系触媒 (B) として、特に好ましくは、下記化合物 (b-1)、下記化合物 (b-2)、下記化合物 (b-3) 及び下記化合物 (b-4) からなる群から選択される少なくとも 1 種である。

ここで、

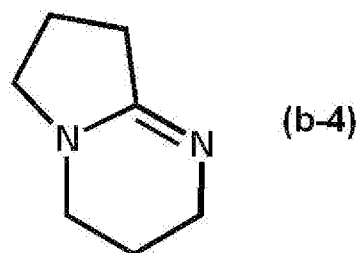
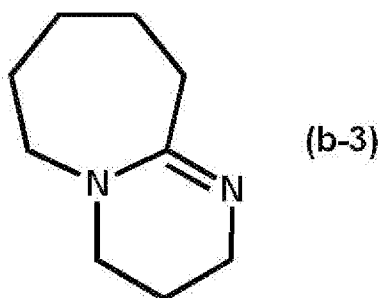
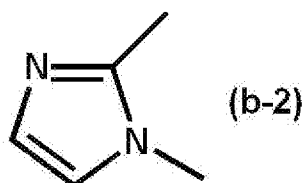
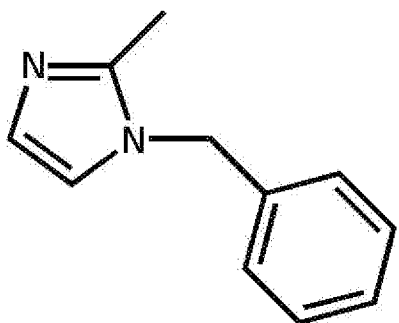
化合物 (b-1) は、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (略称: BMIM) であり、

化合物 (b-2) は、1,2-ジメチルイミダゾール (略称: DMIM) であり、

化合物 (b-3) は、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン (略称: DBU) であり、

化合物 (b-4) は、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] -5-ノネン (略称: DBN) である。

[0040] [化4]



[0041] 本開示のモノマー組成物における、アミン系触媒 (B) に対する酸性リン酸エステル (A) の質量比 (以下、「質量比 [A/B] 」ともいう) には特

に制限はない。

質量比〔A/B〕は、好ましくは0.7以上であり、より好ましくは0.7~1.0であり、更に好ましくは0.7~5であり、更に好ましくは1~3である。

質量比〔A/B〕が0.7以上である場合には、(メタ)アクリレート(E)の安定性がより向上する。

質量比〔A/B〕が1.0以下である場合には、上記一例に係る(メタ)アクリレート(E)の生成段階において、イソ(チオ)シアネート(C)と(メタ)アクリレート(D)との反応速度(即ち、(メタ)アクリレート(E)の生成速度)がより向上する。

[0042] また、本開示のモノマー組成物における酸性リン酸エステル(A)及びアミン系触媒(B)の総含有量は、酸性リン酸エステル(A)、アミン系触媒(B)、イソ(チオ)シアネート(C)、(メタ)アクリレート(D)、及び(メタ)アクリレート(E)の総含有量に対し、好ましくは0.1質量%~1.0質量%であり、より好ましくは0.3質量%~5質量%であり、更に好ましくは0.3質量%~3質量%であり、更に好ましくは0.5質量%~2質量%である。

[0043] <重合禁止剤>

本開示のモノマー組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

本開示のモノマー組成物が重合禁止剤を含有する場合、含有される重合禁止剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

重合禁止剤としては、特に限定されず、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ヒドロキノン(HQ)、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)、フェノチアジン(PTZ)等が挙げられる。

[0044] 重合禁止剤の含有量としては、酸性リン酸エステル(A)、アミン系触媒(B)、イソ(チオ)シアネート(C)、(メタ)アクリレート(D)、及び(メタ)アクリレート(E)の総含有量に対し、0.001質量%~0.5質量%であってもよく、0.002質量%~0.3質量%であっ

てもよく、0.005質量%~0.3質量%であってもよく、0.01質量%~0.2質量%であってもよい。

[0045] <その他のモノマー>

本開示のモノマー組成物は、イソ（チオ）シアネート（C）、（メタ）アクリレート（D）、及び（メタ）アクリレート（E）以外にも、その他のモノマーを少なくとも1種含有していてもよい。

その他のモノマーとしては、（メタ）アクリレート（E）及び（メタ）アクリレート（D）以外の（メタ）アクリレート（以下、「（メタ）アクリレート（F）」ともいう）が挙げられる。

[0046] （メタ）アクリレート（F）としては、例えば、ネオペンチルジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス〔4-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0047] 本開示のモノマー組成物がその他のモノマー（例えば（メタ）アクリレート（F））を含有する場合、その他のモノマーの含有量は、（メタ）アクリレート（E）及びその他のモノマーの総含有量に対し、好ましくは1質量%~70質量%であり、より好ましくは5質量%~50質量%であり、更に好

ましくは10質量%~40質量%であり、更に好ましくは20質量%~40質量%である。

[0048] <その他の成分>

本開示のモノマー組成物は、上述した成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

本開示のモノマー組成物に含有され得るその他の成分としては、後述する硬化性組成物中の成分が挙げられる。

[0049] 本開示のモノマー組成物は、DBTDL（ジラウリン酸ジブチル錫）等のSn系触媒を含有していても構わない。

重金属であるSnの使用量低減の観点から見た場合、本開示のモノマー組成物は、Sn系触媒を実質的に含有しないか、又は、含有する場合でも、Sn系触媒の含有量が極力低減されていることが好ましい。

上記観点から、本開示のモノマー組成物の全量に対するSn系触媒の含有量は、好ましくは1000質量ppm未満である（本開示のモノマー組成物が、Sn系触媒を含有しない場合も包含する）。

本開示のモノマー組成物の全量に対するSn系触媒の含有量は、より好ましくは100質量ppm未満であり、更に好ましくは10質量ppm未満である。

[0050] 本開示のモノマー組成物の粘度には特に制限はない。

モノマー組成物の取り扱い性（ハンドリング性）の観点から見た場合、本開示のモノマー組成物の粘度は、好ましくは400000mPa・s以下であり、より好ましくは100000mPa・s以下であり、更に好ましくは10000mPa・s以下であり、更に好ましくは300mPa・s以下である。

本開示のモノマー組成物の粘度の下限にも特に制限はないが、粘度の下限として、例えば、1mPa・s、10mPa・s、100mPa・s等が挙げられる。

[0051] 本開示において、モノマー組成物の粘度は、E型粘度計によって測定され

た65℃における粘度を意味する。

後述する硬化性組成物の粘度も同様である。

[0052] [モノマー組成物の製造方法の一例（製法A）]

本開示のモノマー組成物を製造する方法には特に制限はない。

以下、本開示のモノマー組成物を製造する方法の一例を、製法Aとして説明する。

製法Aは、酸性リン酸エステル（A）と、アミン系触媒（B）と、イソ（チオ）シアネート（C）と、（メタ）アクリレート（D）と、を混合する工程（以下、「混合工程」ともいう）を含む。

製法Aは、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0053] 混合工程では、酸性リン酸エステル（A）、アミン系触媒（B）、イソ（チオ）シアネート（C）、及び（メタ）アクリレート（D）の各成分を混合することにより、イソ（チオ）シアネート（C）と（メタ）アクリレート（D）との反応が進行し、反応生成物として、（メタ）アクリレート（E）が生成される。

[0054] 混合工程において、各成分を混合する態様については特に制限はない。

各成分を混合する態様として、好ましくは、まず、酸性リン酸エステル（A）とアミン系触媒（B）とを混合して触媒組成物を調製し、得られた触媒組成物に対しイソ（チオ）シアネート（C）を加えて混合してイソ（チオ）シアネート含有組成物を調製し、得られたイソ（チオ）シアネート含有組成物に対し、（メタ）アクリレート（D）を加えて混合する態様である。

[0055] 混合工程における上記反応の反応温度として、好ましくは40℃～90℃であり、より好ましくは50℃～90℃であり、更に好ましくは60℃～90℃である。

[0056] 混合工程における上記反応の反応時間は、イソ（チオ）シアネート（C）と（メタ）アクリレート（D）との反応をより進行させる観点から、好ましくは5時間以上であり、より好ましくは10時間以上であり、更に好ましくは15時間以上であり、更に好ましくは20時間以上である。

反応時間としては、(メタ)アクリレート(E)の分解及び/又は重合をより抑制する観点から、好ましくは50時間以下であり、より好ましくは40時間以下であり、更に好ましくは30時間以下である。

[0057] 混合工程において、アミン系触媒(B)に対する酸性リン酸エステル(A)の質量比(以下、「質量比[A/B]」ともいう)は、好ましくは0.7以上であり、より好ましくは0.7~1.0であり、更に好ましくは0.7~5であり、更に好ましくは1~3である。

質量比[A/B]が0.7以上である場合には、生成される(メタ)アクリレート(E)の安定性がより向上する。

質量比[A/B]が1.0以下である場合には、イソ(チオ)シアネート(C)と(メタ)アクリレート(D)との反応速度(即ち、(メタ)アクリレート(E)の生成速度)がより向上する。

[0058] 混合工程における酸性リン酸エステル(A)及びアミン系触媒(B)の総使用量は、酸性リン酸エステル(A)、アミン系触媒(B)、イソ(チオ)シアネート(C)、及び(メタ)アクリレート(D)の総使用量に対し、好ましくは0.1質量%~1.0質量%であり、より好ましくは0.3質量%~5質量%であり、更に好ましくは0.5質量%~5質量%である。

[0059] 混合工程における、イソ(チオ)シアネート(C)中のイソ(チオ)シアネート基に対する(メタ)アクリレート(D)中のヒドロキシ基のモル比(即ち、モル比[ヒドロキシ基/イソ(チオ)シアネート基])は、好ましくは0.3~2であり、より好ましくは0.5~1.5であり、更に好ましくは0.8~1.2であり、更に好ましくは0.9~1.1である。

[0060] 混合工程におけるイソ(チオ)シアネート(C)及び(メタ)アクリレート(D)の総使用量は、酸性リン酸エステル(A)、アミン系触媒(B)、イソ(チオ)シアネート(C)、及び(メタ)アクリレート(D)の総使用量に対し、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上である。

イソ(チオ)シアネート(C)及び(メタ)アクリレート(D)の総使用

量の上限は、酸性リン酸エステル（A）及びアミン系触媒（B）の総使用量に応じて適宜定まる。イソ（チオ）シアネート（C）及び（メタ）アクリレート（D）の総使用量の上限としては、例えば、99.9質量%、99.7質量%、99.5質量%等が挙げられる。

[0061] 混合工程では、酸性リン酸エステル（A）、アミン系触媒（B）、イソ（チオ）シアネート（C）、及び（メタ）アクリレート（D）の各成分だけでなく、その他の成分を加えて混合してもよい。

その他の成分として、好ましくは重合禁止剤である。重合禁止剤については、「モノマー組成物」の項を適宜参照できる。

混合工程において、重合禁止剤を加えて各成分を混合した場合には、（メタ）アクリレート（D）の重合をより抑制でき、イソ（チオ）シアネート（C）と（メタ）アクリレート（D）との反応をより効果的に進行させることができる。

重合禁止剤の使用量としては、酸性リン酸エステル（A）、アミン系触媒（B）、イソ（チオ）シアネート（C）、及び（メタ）アクリレート（D）の総使用量に対し、0.001質量%～0.5質量%であってもよく、0.002質量%～0.3質量%であってもよく、0.005質量%～0.3質量%であってもよい。

[0062] [原料組成物]

本開示の原料組成物は、本開示のモノマー組成物の原料として用いられる組成物であって、酸性リン酸エステル（A）と、アミン系触媒（B）と、イソ（チオ）シアネート（C）と、（メタ）アクリレート（D）と、を含有する。

本開示の原料組成物は、前述した製法Aの混合工程における反応前の原料である。

酸性リン酸エステル（A）、アミン系触媒（B）、イソ（チオ）シアネート（C）、及び（メタ）アクリレート（D）の各成分の好ましい含有量等については、「モノマー組成物の製造方法の一例（製法A）」の項を適宜参照

できる。

[0063] [硬化性組成物]

本開示の硬化性組成物は、上述した本開示のモノマー組成物を含有する。

即ち、本開示の硬化性組成物は、上述した本開示のモノマー組成物中の各成分を含有する。

本開示の硬化性組成物は、上述した本開示のモノマー組成物からなるもの（即ち、本開示のモノマー組成物自体）であってもよい。

[0064] 本開示の硬化性組成物は、硬化物（例えば、後述する成形体）の製造に好適に用いられる。ここでいう硬化物は、本開示の硬化性組成物を硬化させたものを意味する。

本開示の硬化性組成物の硬化は、含有されるモノマーの重合によって実現される。

本開示の硬化性組成物を硬化させる方法としては、硬化性組成物中のモノマーを常温重合させる方法、硬化性組成物中のモノマーを熱重合させる方法、硬化性組成物中のモノマーを光重合させる方法、等が挙げられる。

[0065] 本開示の硬化性組成物では、硬化物とした場合の機械的特性（例えば、弾性率、破断強度、破断エネルギー）に優れる。

かかる効果には、モノマーとしての上述した（メタ）アクリレート（E）（即ち、ウレタン結合（ $-NHC(=O)O-$ 結合）及び $-NHC(=S)O-$ 結合の少なくとも一方を含む（メタ）アクリレート（E））が寄与していると考えられる。

また、本開示の硬化性組成物の硬化に関し、酸性リン酸エステル（A）及びアミン系触媒（B）による影響は少ないと考えられる。

[0066] 本開示の硬化性組成物におけるモノマー組成物の含有量は、硬化性組成物の全量に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上である。

本開示の硬化性組成物におけるモノマー組成物の含有量は、硬化性組成物の全量に対し、100質量%であってもよく、80質量%以下、60質量

%以下、50質量%以下等であってもよい。

[0067] <重合開始剤>

本開示の硬化性組成物は、重合開始剤を含有することが好ましい。

本開示の硬化性組成物が重合開始剤を含有する場合、含有される重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

本開示の硬化性組成物が重合開始剤を含有する場合には、硬化性組成物を硬化させる過程において、モノマー（即ち、（メタ）アクリレート（E）及び必要に応じて含有されるその他のモノマー。以下同じ。）の重合をより促進させることができる。

[0068] モノマーの重合として常温重合を行う場合の重合開始剤としては、例えば、酸化剤及び還元剤を組み合わせたレドックス系の重合開始剤が好ましい。

レドックス系の重合開始剤を使用する場合、例えば、別々に包装された形態の酸化剤と還元剤とを準備し、使用する直前に両者を混合してもよい。

[0069] 酸化剤としては、特に限定されず、例えば、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類等の有機過酸化物が挙げられる。

上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシエステル類；ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類；

メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；  
t-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；  
等が挙げられる。

[0070] 還元剤としては、特に限定されず、通常第三級アミンが用いられる。

第三級アミンとしては、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-i-プロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-i-プロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-i-プロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、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-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N, N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-メチルアミン、N, N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-メタクリロイルオキシエチルアミン、N, N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリス(メタアクリロイルオキシエチル)アミンなどが挙げ

られる。

[0071] これら有機過酸化物／アミン系の他には、クメンヒドロパーオキサイド／チオ尿素系、アスコルビン酸／ $\text{Cu}^{2+}$ 塩系、有機過酸化物／アミン／スルフィン酸（又はその塩）系等のレドックス系重合開始剤を用いることができる。

また、重合開始剤として、トリブチルボラン、有機スルフィン酸等も好適に用いられる。

[0072] モノマーの重合として加熱による熱重合を行う場合、重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系化合物等が好ましい。

過酸化物としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等が挙げられる。

アゾ系化合物としては特に限定されず、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0073] モノマーの重合として可視光線照射による光重合を行う場合の重合開始剤（以下、「光重合開始剤」ともいう）としては、 $\alpha$ -ジケトン／第三級アミン、 $\alpha$ -ジケトン／アルデヒド、 $\alpha$ -ジケトン／メルカプタン等のレドックス系開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、 $\alpha$ -ジケトン／還元剤、ケタール／還元剤、チオキサントン／還元剤等が挙げられる。

$\alpha$ -ジケトンとしては、例えば、カンファーキノン、ベンジル、2, 3-ペンタンジオン等が挙げられる。

ケタールとしては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

チオキサントンとしては、例えば、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

還元剤としては、例えば、

ミヒラーケトン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N, N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、N, N-

ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、ジメチルアミノフェナントール等の第三級アミン；

シトロネラル、ラウリルアルデヒド、フタルジアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド類；

2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトピロトリメトキシシラン、4-メルカプトアセトフェノン、チオサリチル酸、チオ安息香酸等のチオール基を有する化合物；

等を挙げることができる。

更に、これらのレドックス系開始剤に有機過酸化物を添加した $\alpha$ -ジケトン／有機過酸化物／還元剤等の系の開始剤も好適に用いられる。

[0074] 紫外線照射による光重合を行う場合には、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等の光重合開始剤が好ましい。また、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤も好適に用いられる。

[0075] (ビス)アシルフォスフィンオキサイド類のうち、アシルフォスフィンオキサイド類としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネート等が挙げられる。

ビスアシルフォスフィンオキサイド類としては、例えば、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルフォスフィンオキサ

ド、ビスー（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルフォスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチルフォスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビスー（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、（２，５，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

これら（ビス）アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、単独で使用、又は各種アミン類、アルデヒド類、メルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用してもよい。

これら（ビス）アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、上記可視光線の光重合開始剤とも併用してもよい。

[0076] 重合開始剤の含有量は、硬化性組成物に含有されているモノマーの全量に対し、０．０１質量％～２０質量％が好ましく、０．１質量％～５質量％がより好ましい。

[0077] <フィラー>

本開示の硬化性組成物は、フィラーを含有することが好ましい。

本開示の硬化性組成物がフィラーを含有する場合、含有されるフィラーは、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

本開示の硬化性組成物が、フィラーを含有する場合には、硬化物とした場合の機械的特性がより向上する。

[0078] フィラーは、有機フィラーと無機フィラーとに大別される。

有機フィラーとしては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチルーメタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体等の微粉末が挙げられる。

[0079] 無機フィラーとしては、例えば、各種ガラス類（二酸化珪素を主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有する）、各種セラミック類、珪藻土、カオリン、粘土鉱物（モンモリロナイト等）、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイトなどの微粉末が挙げられる。

無機フィラーの具体例としては、例えば、バリウムボロシリケートガラス（キンブルレイソープT3000、ショット8235、ショットGM27884、ショットGM39923等）、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス（レイソープT4000、ショットG018-093、ショットGM32087等）、ランタンガラス（ショットGM31684等）、フルオロアルミノシリケートガラス（ショットG018-091、ショットG018-117等）、ジルコニウム、セシウム等を含むボロアルミノシリケートガラス（ショットG018-307、G018-308、G018-310等）が挙げられる。

[0080] また、フィラーとしては、無機フィラーに重合性化合物を予め添加し、ペースト状にした後、重合硬化させ、粉碎して得られる有機無機複合フィラーを用いてもよい。

また、無機フィラーとしては、粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロフィラーを用いてもよい。

粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロフィラーの材質としては、シリカ（例えば、商品名アエロジル）、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が好ましい。

このような粒径の小さい無機フィラーの含有は、硬化物の研磨滑沢性を得る上で有利である。

[0081] フィラーは、目的に応じて、シランカップリング剤等の表面処理剤により表面処理が施されていてもよい。

表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤、例えば、メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン（メタクリルオキシ基とケイ素原子との

間の炭素数：3～12）、メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数：3～12）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が使用される。

表面処理剤の量は、表面処理前のフィラー100質量%に対して、0.1質量%～20質量%が好ましく、1質量%～10質量%がより好ましい。

[0082] フィラーの含有量は、硬化性組成物に含有されているモノマーの全量を100質量部とした場合に、10質量部～2000質量部が好ましく、50質量部～1000質量部がより好ましく、100質量部～600質量部がさらに好ましい。

[0083] <その他の成分>

本開示の硬化性組成物は、上述した成分以外のその他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、顔料、染料、殺菌剤、消毒剤、安定化剤、保存剤等が挙げられる。

[0084] 本開示の硬化性組成物は、DBTDL（ジラウリン酸ジブチル錫）等のSn系触媒を含有していても構わない。

重金属であるSnの使用量低減の観点から見た場合、本開示の硬化性組成物は、Sn系触媒を実質的に含有しないか、又は、含有する場合でも、Sn系触媒の含有量が極力低減されていることが好ましい。

上記観点から、本開示の硬化性組成物の全量に対するSn系触媒の含有量は、好ましくは1000質量ppm未満である（本開示の硬化性組成物が、Sn系触媒を含有しない場合を包含する）。

本開示の硬化性組成物の全量に対するSn系触媒の含有量は、より好ましくは100質量ppm未満であり、更に好ましくは10質量ppm未満である。

[0085] 本開示の硬化性組成物の粘度には特に制限はない。

硬化性組成物の取り扱い性（ハンドリング性）の観点から見た場合、本開

示の硬化性組成物の粘度は、好ましくは400000 mPa・s以下であり、より好ましくは100000 mPa・s以下であり、更に好ましくは10000 mPa・s以下であり、更に好ましくは1000 mPa・s以下であり、更に好ましくは300 mPa・s以下である。

本開示の硬化性組成物の粘度の下限にも特に制限はないが、粘度の下限として、例えば、1 mPa・s、10 mPa・s、100 mPa・s等が挙げられる。

[0086] <好ましい用途>

本開示の硬化性組成物の用途には特に制限はない。

本開示の硬化性組成物は、例えば、塗料、コーティング膜形成用組成物、歯科材料用組成物等として用いることができる。

[0087] 本開示の硬化性組成物は、機械的特性に優れた硬化物を形成できることから、特に、歯科材料用組成物として好適である。

ここで、歯科材料用組成物とは、歯科材料用組成物自体、歯科材料用組成物の硬化物（例えば後述の成形体）、又は、上記硬化物を更に加工したものを、歯科材料として用いることができる組成物を意味する。

歯科材料としては、歯科修復材料、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料（レジンセメント、レジン添加型グラスアイオノマーセメント等）、歯科用接着材（歯列矯正用接着材、窩洞塗布用接着材等）、歯牙裂溝封鎖材、CAD/CAM用レジンブロック、テンポラリークラウン、人工歯材料等が挙げられる。

歯科修復材料としては、歯冠用コンポジットレジン、齶蝕窩洞充填用コンポジットレジン、支台築造用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン等が挙げられる。

[0088] <製法の一例>

本開示の硬化性組成物を製造するための製造方法については特に制限はない。

以下、本開示の硬化性組成物を製造する方法の一例を、製法Bとして説明

する。

製法Bは、本開示のモノマー組成物を準備する工程と、モノマー組成物とその他の成分（例えば、重合開始剤、フィラー等）とを混合する工程と、を含む。

製法Bは、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

#### [0089] 〔成形体〕

本開示の成形体は、上述した本開示の硬化性組成物の硬化物である。

従って、本開示の成形体は、機械的特性に優れる。

成形体は、例えば、本開示の硬化性組成物を所望とする形状に成形した後、硬化させることによって製造される。

本開示の硬化性組成物を硬化させる方法の例については前述したとおりである。

### 実施例

[0090] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

#### [0091] 〔実施例1〕

##### <モノマー組成物Aの製造>

10 mL スクリューバイアル内に、酸性リン酸エステル（A）としてのブトキシエチルアシッドホスフェート（以下、「化合物（a-1）」とする）（2.0 g）、及び、アミン系触媒（B）としての化合物（b-1）（1.0 g）を加え、均一溶液となるまで70℃で混合溶解し、触媒組成物（3.0 g）を得た。

十分に乾燥させた攪拌羽根、及び温度計を備えた100 mL 4ツロフラスコ内に、上記触媒組成物（0.6質量部；以下、「使用量〔A+B〕」ともいう）、重合禁止剤としてのBHT（ジブチルヒドロキシルエン）（0.025質量部）、及び、イソ（チオ）シアネート（C）としてのTMHDI（2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物）（21.35質量

部)を装入し、溶解させて均一な溶液とした。

得られた溶液を80℃まで昇温し、ここに、(メタ)アクリレート(D)としてのHEMA(ヒドロキシエチルメタクリレート)(26.56質量部)を1時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、90℃以下となるように滴下量をコントロールした。

HEMAを全量滴下した後、反応温度を90℃に保って23時間反応を行った。ここでいう反応とは、TMHDIとHEMAとの反応である。この際、高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析によって反応の進行を追跡し、反応の終点を確認した。

以上により、(メタ)アクリレート(E)としてのウレタンジメタクリレート(e-1)を含有するモノマー組成物Aを得た。

ここで、ウレタンジメタクリレート(e-1)は、TMHDIとHEMAとの反応生成物である。

また、モノマー組成物A中には、化合物(a-1)及び化合物(b-1)が残存している。即ち、モノマー組成物Aは、本開示のモノマー組成物の一例である。

#### [0092] <モノマー組成物Aの粘度の測定>

上述した23時間の反応の直後におけるモノマー組成物Aの粘度を測定した。

上記粘度の測定は、モノマー組成物Aの温度を65℃にコントロールした状態で、E型粘度計(東機産業製TVE-22H)を用いて行った。

結果を表1に示す。

#### [0093] <モノマー組成物Aの屈折率の測定>

上述した23時間の反応の直後におけるモノマー組成物Aの屈折率を測定した。

上記屈折率の測定は、モノマー組成物Aの温度を25℃にコントロールした状態で、アッペ式フルデジタル屈折率計(Anton Paar社製Abemat550)を用いて行った。

結果を表1に示す。

[0094] <モノマー組成物A中の(メタ)アクリレート(E)の安定性の確認>

上述した23時間の反応の直後において、HPLC分析により、モノマー組成物A中の(メタ)アクリレート(E)のHPLC純度(area%)を求め、得られた結果を、HPLC1(area%)とした。

次に、上述した23時間の反応後のモノマー組成物Aを、加熱温度100℃にて24時間加熱した。加熱後のモノマー組成物A中の(メタ)アクリレート(E)のHPLC純度(area%)を求め、得られた結果を、HPLC2(area%)とした。

HPLC1及びHPLC2に基づき、下記式により、モノマー組成物A中の(メタ)アクリレート(E)の安定性の指標として、HPLC差を求めた。

$$\text{HPLC差 (area\%)} = \text{HPLC1 (area\%)} - \text{HPLC2 (area\%)}$$

[0095] HPLC1(area%)、HPLC2(area%)、及びHPLC差(area%)を表1に示す。

HPLC差(area%)が小さい程、モノマー組成物A中の(メタ)アクリレート(E)の安定性に優れている。

[0096] なお、HPLC1(area%)及びHPLC2(area%)の測定は、硬化性組成物AをCH<sub>3</sub>CNに溶解させた溶液と、CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O=90/10の割合(体積比)で混合した溶離液を用いて行った。

HPLC装置としては、株式会社島津製作所製の「LC-20AT」を用いた。

[0097] <モノマー組成物Bの製造>

上述した23時間の反応の直後におけるモノマー組成物A(10.5g)と、(メタ)アクリレート(F)としてのトリエチレングリコールジメタクリレート(略称3G)(4.5g)と、を容器に入れ、50℃で攪拌して両者を混合することにより、モノマー組成物Bを得た。

得られたモノマー組成物Bも、本開示のモノマー組成物の一例である。

[0098] <硬化性組成物の製造>

モノマー組成物B（10質量部）に対して、カンファーキノン（略称CQ）（0.05質量部）及び4-ジメチルアミノ安息香酸2-ブトキシエチル（略称DMAB2-BE）（0.05質量部）を添加し、均一になるまで室温で攪拌し、更に、フィラーとしてのシリカガラス（F u s e l e x - X（株式会社 龍森））15重量部を配合し、乳鉢を用いて均一になるまで攪拌した。

得られた混合物を脱泡することにより、硬化性組成物を得た。

なお、CQ及びDMAB2-BEは、重合開始剤である。

[0099] <硬化物（試験片）の製造>

得られた硬化性組成物を、縦25mm×横2mm×貫通長さ2mmのサイズの貫通孔を有するステンレス製の型の貫通孔内に充填した。型に充填された硬化性組成物に対し、可視光照射装置（松風社製 ソリディライトV）を用い、片面3分間ずつ（即ち、両面合わせて6分間）光照射を施すことにより、25mm×2mm×2mmのサイズの硬化物を得た。

得られた硬化物を型から取り出し、取り出した硬化物を、オーブン中において、130℃、2時間の条件で熱処理した。熱処理後の硬化物を室温まで冷却し、冷却された硬化物を、密閉できるサンプル瓶中で蒸留水に浸漬し、37℃で24時間保持した。

24時間保持した硬化物を、試験片として使用した。

[0100] <硬化物の機械的特性（曲げ試験）>

上記試験片及び試験機（島津製作所製 オートグラフEZ-S）を用い、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/分の条件で三点曲げ試験を行い、試験片の機械的特性として、弾性率（MPa）、破断強度（MPa）、及び破断エネルギー（mJ）をそれぞれ求めた。

結果を表1に示す。

[0101] [実施例2～15]

モノマー組成物Aの製造において、酸性リン酸エステル（A）の種類、アミン系触媒（B）の種類、及び質量比〔A/B〕（即ち、アミン系触媒（B）に対する酸性リン酸エステル（A）の質量比）の組み合わせを、表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

使用した触媒組成物の量（即ち、酸性リン酸エステル（A）及びアミン系触媒（B）の合計量0.6質量部；使用量〔A+B〕）は、実施例1と同様とした。

結果を表1に示す。

[0102] 〔比較例1〕

モノマー組成物Aの製造において、触媒組成物（0.6質量部）をSn系触媒であるDBTDL（ジラウリン酸ジブチル錫）（0.1質量部）に変更し、TMHDIの量（21.35質量部）を22.34質量部に変更し、HEMAの量（26.56質量部）を27.66質量部に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

[0103] 〔比較例2〕

モノマー組成物Aの製造において、酸性リン酸エステル（A）を使用せず、触媒組成物（0.6質量部）を、アミン系触媒（B）（0.6質量部）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

比較例2では、（メタ）アクリレート（E）の生成反応の途中で重合固化が生じたため、モノマー組成物Aの特性の評価、及び、硬化物の機械的特性の評価を行うことができなかった。

[0104]

[表1]

	E/M-組成物Aの製造条件							E/M-組成物Aの特性					硬化性組成物の硬化物の機械的特性		
	酸性シラン イソジル (A)	アミン系 触媒 (B)	質量比 (A/B)	使用量 (A+B) (質量部)	Sn系触媒 の種類	Sn系触媒 の使用量 (質量部)	粘度 (mPa・s)	屈折率	HPLC1 (area%)	HPLC2 (area%)	HPLC差 (=HPLC1- HPLC2) (area%)	弾性率 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断 エネルギー (mJ)	
実施例 1	a-1	b-1	2.0	0.6	-	0	180	1.48	96.0	95.6	0.4	7940	181	30	
実施例 2	a-1	b-1	3.0	0.6	-	0	170	1.48	95.8	95.6	0.2	7920	181	30	
実施例 3	a-1	b-1	1.0	0.6	-	0	170	1.48	96.2	95.8	0.4	7990	182	31	
実施例 4	a-1	b-2	2.0	0.6	-	0	180	1.48	95.2	95.1	0.1	7900	174	29	
実施例 5	a-1	b-3	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.9	95.6	0.3	8040	179	30	
実施例 6	a-1	b-4	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.7	95.4	0.3	7990	183	31	
実施例 7	a-2	b-1	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.6	95.3	0.3	7960	176	30	
実施例 8	a-2	b-4	2.0	0.6	-	0	180	1.48	95.6	95.2	0.4	7910	173	29	
実施例 9	a-3	b-1	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.0	94.8	0.2	8020	178	31	
実施例 10	a-3	b-4	2.0	0.6	-	0	180	1.48	95.1	94.7	0.4	7880	173	29	
実施例 11	a-4	b-1	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.5	95.3	0.2	7990	181	31	
実施例 12	a-5	b-1	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.6	95.3	0.3	8000	178	30	
実施例 13	a-6	b-1	2.0	0.6	-	0	180	1.48	95.4	95.3	0.1	7960	178	30	
実施例 14	a-7	b-1	2.0	0.6	-	0	170	1.48	95.6	95.4	0.2	7940	176	29	
実施例 15	a-8	b-1	2.0	0.6	-	0	180	1.48	95.5	95.3	0.2	8020	178	30	
比較例 1	-	-	-	0	DBTDL	0.1	170	1.48	96.0	93.0	3.0	7960	178	30	
比較例 2	-	b-1	0	0.6	-	0									

N.D. (反応途中で重合固化)

N.D.

[0105] ー表 1 中の略称等の説明ー

a-1 : ブトキシエチルアシッドホスフェート

a-2 : ジエチレングリコールモノラウリルエーテルアシッドホスフェート

a-3 : ジエチレングリコールモノオレイルエーテルアシッドホスフェート

a-4 : ブチルアシッドホスフェート

a-5 : オクチルアシッドホスフェート

a-6 : 2-エチルヘキシルアシッドホスフェート

a-7 : フェニルアシッドホスフェート

a-8 : ベンジルアシッドホスフェート

(a-1 ~ a-8 は、いずれも式 (1) で表される化合物である)

b-1 : 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (略称: BMIM)

b-2 : 1, 2-ジメチルイミダゾール (略称: DMIM)

b-3 : 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (略称: DBU)

b-4 : 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン (略称: DBN)

N. D. : 測定結果無し。

[0106] 表 1 に示すように、酸性リン酸エステル (A) とアミン系触媒 (B) と (メタ) アクリレート (E) とを含有する実施例 1 ~ 15 のモノマー組成物 A では、比較例 1 のモノマー組成物 A と比較して、HPLC 差 (area%) (=HPLC1 - HPLC2) が低減されていた。即ち、実施例 1 ~ 15 では、比較例 1 と比較して、モノマー組成物 A 中の (メタ) アクリレート (E) の安定性に優れることが確認された。

また、実施例 1 ~ 15 では、モノマー組成物 A の粘度及び屈折率、並びに、硬化物の機械的特性が、比較例 1 におけるこれらの特性とほぼ同等のレベルに維持されていることが確認された。

これに対し、酸性リン酸エステル (A) 及びアミン系触媒 (B) を Sn 系

触媒に変更した比較例 1 では、モノマー組成物 A 中の（メタ）アクリレート（E）の安定性が低下した。

また、酸性リン酸エステル（A）を用いなかった比較例 2 では、（メタ）アクリレート（E）の生成反応の途中で重合固化が生じた。即ち、比較例 2 では、モノマー組成物 A 中の（メタ）アクリレート（E）の安定性が顕著に低下した。

[0107] 2018年12月12日に出願された日本国特許出願2018-232722の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

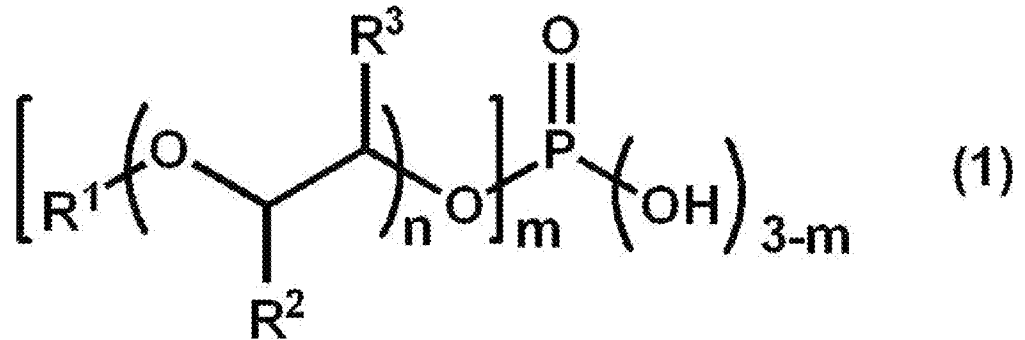
## 請求の範囲

- [請求項1] 酸性リン酸エステル (A)、  
アミン系触媒 (B)、並びに、  
ウレタン結合及び-NHC (=S) O-結合の少なくとも一方を有する (メタ) アクリレート (E)  
を含有するモノマー組成物。
- [請求項2] 前記 (メタ) アクリレート (E) が、イソ (チオ) シアネート基を二つ以上有するイソ (チオ) シアネート (C) とヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (D) との反応生成物である請求項1に記載のモノマー組成物。
- [請求項3] 前記イソ (チオ) シアネート (C) が、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ビス (イソシアネートシクロヘキシル) メタン、2, 5-ビス (イソシアネートメチル) ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプタン、2, 6-ビス (イソシアネートメチル) ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である請求項2に記載のモノマー組成物。
- [請求項4] 前記 (メタ) アクリレート (D) が、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種である

請求項2又は請求項3に記載のモノマー組成物。

[請求項5] 前記酸性リン酸エステル(A)が、下記式(1)で表される化合物である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のモノマー組成物。

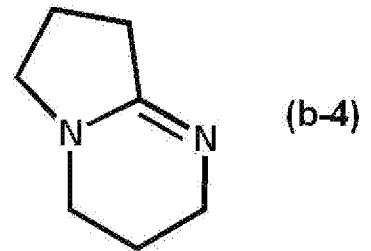
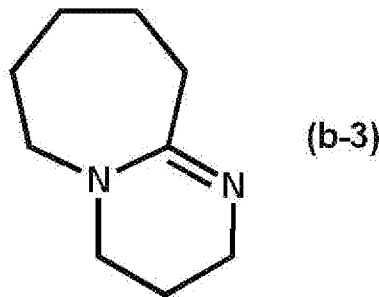
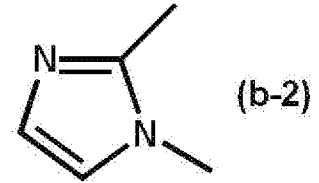
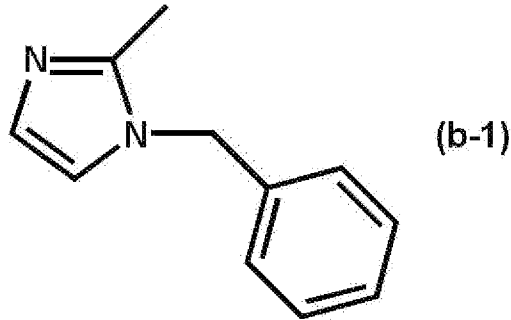
[化1]



[式(1)中、mは、1又は2を表し、nは、0～18の整数を表し、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。但し、R<sup>1</sup>が、水素原子である場合、nは、1～18の整数である。]

[請求項6] 前記アミン系触媒(B)が、下記化合物(b-1)、下記化合物(b-2)、下記化合物(b-3)及び下記化合物(b-4)からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のモノマー組成物。

[化2]



[請求項7] 前記アミン系触媒（B）に対する前記酸性リン酸エステル（A）の質量比が、0.7以上である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のモノマー組成物。

[請求項8] E型粘度計によって測定された65℃における粘度が、400000 mPa・s以下である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のモノマー組成物。

[請求項9] モノマー組成物の全量に対するSn系触媒の含有量が、1000質量ppm未満である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のモノマー組成物。

[請求項10] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のモノマー組成物を製造する方法であって、

前記酸性リン酸エステル（A）と、前記アミン系触媒（B）と、イソ（チオ）シアネート基を二つ以上有するイソ（チオ）シアネート（C）と、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（D）と、を混合する工程を有するモノマー組成物の製造方法。

- [請求項11] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のモノマー組成物の原料であって、  
前記酸性リン酸エステル（A）と、前記アミン系触媒（B）と、イソ（チオ）シアネート基を二つ以上有するイソ（チオ）シアネート（C）と、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（D）と、を含有する原料組成物。
- [請求項12] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のモノマー組成物を含有する硬化性組成物。
- [請求項13] 更に、重合開始剤を含有する請求項12に記載の硬化性組成物。
- [請求項14] 更に、フィラーを含有する請求項12又は請求項13に記載の硬化性組成物。
- [請求項15] 歯科材料用組成物である請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項16] 請求項12～請求項15のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物である成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048264

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. A61K6/887(2020.01)i, A61K6/891(2020.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08K5/3442(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i FI: C08F290/06, C08F299/02, A61K6/083500, A61K6/087, C08K5/521, C08K5/3442 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. A61K6/887, A61K6/891, C08F290/06, C08F299/02, C08K5/3442, C08K5/521		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 55-92707 A (ICI LTD.) 14.07.1980 (1980-07-14), claims, page 5, lower left column, line 20 to lower right column, line 3, examples	1-5, 7-16 6
A	JP 10-36775 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 10.02.1998 (1998-02-10), entire text	1-16
A	JP 2005-221722 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18.08.2005 (2005-08-18), entire text	1-16
A	JP 2010-70697 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 02.04.2010 (2010-04-02), entire text	1-16
A	JP 2012-184323 A (KANEKA CORPORATION) 27.09.2012 (2012-09-27), entire text, all drawings	1-16
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 27.02.2020	Date of mailing of the international search report 10.03.2020	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/048264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-187186 A (DIC CORP.) 29.10.2015 (2015-10-29), entire text	1-16
A	WO 2015/152220 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 08.10.2015 (2015-10-08), entire text	1-16
A	JP 2015-193825 A (PELNOX LTD.) 05.11.2015 (2015-11-05), entire text	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048264

JP 55-92707 A	14.07.1980	US 4374937 A claims, column 4 lines 13-17, examples EP 13491 A1
JP 10-36775 A	10.02.1998	(Family: none)
JP 2005-221722 A	18.08.2005	(Family: none)
JP 2010-70697 A	02.04.2010	(Family: none)
JP 2012-184323 A	27.09.2012	(Family: none)
JP 2015-187186 A	29.10.2015	(Family: none)
WO 2015/152220 A1	08.10.2015	US 2017/0174621 A1 entire text EP 3135270 A1 CN 106132382 A
JP 2015-193825 A	05.11.2015	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/891(2020.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/02(2006.01)i;                  C08K 5/3442(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i                  FI: C08F290/06; C08F299/02; A61K6/083 500; A61K6/087; C08K5/521; C08K5/3442</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  A61K6/887; A61K6/891; C08F290/06; C08F299/02; C08K5/3442; C08K5/521</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）                  CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 55-92707 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド) 14.07.1980 (1980-07-14) 特許請求の範囲, 第5頁左下欄第20行~右下欄第3行, 実施例	1-5, 7-16								
A		6								
A	JP 10-36775 A (鐘淵化学工業株式会社) 10.02.1998 (1998-02-10) 全文	1-16								
A	JP 2005-221722 A (日本合成化学工業株式会社) 18.08.2005 (2005-08-18) 全文	1-16								
A	JP 2010-70697 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 02.04.2010 (2010-04-02) 全文	1-16								
A	JP 2012-184323 A (株式会社カネカ) 27.09.2012 (2012-09-27) 全文全文	1-16								
A	JP 2015-187186 A (DIC株式会社) 29.10.2015 (2015-10-29) 全文	1-16								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p>									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	<p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p>									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	<p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献										
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
27.02.2020	10.03.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	藤井 勲 4J 9121									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/152220 A1 (三井化学株式会社) 08.10.2015 (2015 - 10 - 08) 全文	1-16
A	JP 2015-193825 A (ペルノックス株式会社) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) 全文	1-16

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/048264

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 55-92707 A	14.07.1980	US 4374937 A 特許請求の範囲, 第4欄第 13行~第17行, 実施例 EP 13491 A1	
JP 10-36775 A	10.02.1998	(ファミリーなし)	
JP 2005-221722 A	18.08.2005	(ファミリーなし)	
JP 2010-70697 A	02.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 2012-184323 A	27.09.2012	(ファミリーなし)	
JP 2015-187186 A	29.10.2015	(ファミリーなし)	
WO 2015/152220 A1	08.10.2015	US 2017/0174621 A1 全文 EP 3135270 A1 CN 106132382 A	
JP 2015-193825 A	05.11.2015	(ファミリーなし)	