

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6726276号
(P6726276)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年6月30日 (2020.6.30)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 20/38 (2006.01)
A 6 1 P 1/02 (2006.01)
A 6 1 K 6/30 (2020.01)
A 6 1 L 24/02 (2006.01)
A 6 1 L 24/06 (2006.01)

請求項の数 21 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-518717 (P2018-518717)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月11日 (2016.10.11)
 (65) 公表番号 特表2019-501230 (P2019-501230A)
 (43) 公表日 平成31年1月17日 (2019.1.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/074305
 (87) 国際公開番号 W02017/064042
 (87) 国際公開日 平成29年4月20日 (2017.4.20)
 審査請求日 令和1年10月10日 (2019.10.10)
 (31) 優先権主張番号 15189615.6
 (32) 優先日 平成27年10月13日 (2015.10.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501151539
 イフォクレール ヴィヴァデント アクチ
 エンゲゼルシャフト
 I v o c l a r V i v a d e n t A G
 リヒテンシュタイン公国 シャーアン エ
 フエルー 9 4 9 4 ベンデレルストラッセ
 2
 B e n d e r e r s t r . 2 F L - 9 4
 9 4 S c h a a n L i e c h t e n s
 t e i n
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

早期審査対象出願

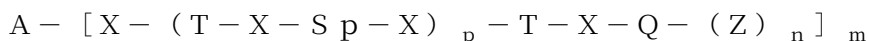
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱的に切断可能な化合物をベースとした重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の熱不安定性重合性化合物：



式 I

(式中、

A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよい m 個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{30}$ 基を表すか、または $200 \sim 2000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

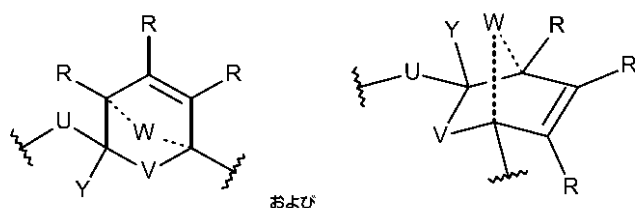
Q は、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{20}$ 基を表し、

S p は、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{30}$ 基を表すか、または $200 \sim 2000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

10

20

Tは、それぞれの場合独立に、
【化21】



10

から選択され、

Rは、それぞれの場合独立に、Hまたは $C_1 \sim C_7$ アルキル基を表し、

UはSを表し、

VはSを表し、

Wは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または CH_2 、O、SもしくはNHを表し、

Xは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ もしくは $-NR^3-CO-NR^3-$ を表し、

Yは、それぞれの場合独立に、H、 R^4 、アリール、ヘテロアリール、 $-CN$ 、 $-OR^4$ 、 $-N(R^4)_2$ または $-P(O)(OR^4)_2$ を表し、

Zは、それぞれの場合独立に、ビニル基、 $CH_2=CR^1-CO-O-$ および $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ から選択される重合性基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれの場合独立に、Hまたは直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、

R^4 は、それぞれの場合独立に、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_9$ アルキル基を表し、

mは、値2～6と想定することができ、

nは、それぞれの場合独立に、値1、2または3と想定することができ、

pは、値0～10と想定することができる)

を含む重合性組成物。

30

【請求項2】

Aが、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよいm個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{20}$ 基を表すか、または $400 \sim 1000 g/mol$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Qが、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{15}$ 基を表し、

Sp が、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{20}$ 基を表すか、または $400 \sim 1000 g/mol$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Xが、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ もしくは $-NR^3-CO-O-$ を表し、

Zが、それぞれの場合独立に、 $CH_2=CR^1-CO-O-$ および $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ から選択される重合性基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 が、それぞれの場合独立に、Hまたは $C_1 \sim C_7$ アルキル基を表し、

50

R^4 が、それぞれの場合独立に、 $C_1 \sim C_7$ アルキル基を表し、
 m は、値 2、3 または 4 と想定することができ、
 n は、それぞれの場合独立に、値 1 または 2 と想定することができ、
 p は、値 0、1、2 または 3 と想定することができる、
 請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

A が、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、
 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい m 価
 の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_8 \sim C_{16}$ 基を表すか、または $400 \sim$
 1000 g/mol のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

10

Q が、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$
 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 価の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族
 または芳香族 $C_3 \sim C_{12}$ 基を表し、

S_p が、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、
 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割
 り込まれていてもよい直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_8 \sim C_{16}$ 基を表す
 か、または $400 \sim 1000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

X が、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$
 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ もしくは $-NR^3-CO-O-$ を表し、

20

Z が、それぞれの場合独立に、 $CH_2=CR^1-CO-O-$ および $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ から選択される重合性基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 が、それぞれの場合独立に、 H または $C_1 \sim C_5$ アルキル基を表
 し、

R^4 が、それぞれの場合独立に、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、

m は、2 であり、

n は、1 であり、

p は、0 または 1 と想定することができる、

請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 4】

A が、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、
 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい m 価
 の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_{10} \sim C_{14}$ 基を表すか、または 400
 $\sim 1000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Q が、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$
 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 価の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族
 または芳香族 $C_5 \sim C_{10}$ 基を表し、

S_p が、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、
 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割
 り込まれていてもよい直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_{10} \sim C_{14}$ 基を表
 すか、または $400 \sim 1000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

40

X が、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$
 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ もしくは $-NR^3-CO-O-$ を表し、

Z が、それぞれの場合独立に、 $CH_2=CR^1-CO-O-$ および $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ から選択される重合性基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 が、それぞれの場合独立に、 H または $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表
 し、

50

R⁴が、それぞれの場合独立に、メチル、エチルまたはイソプロピルを表し、
mは、2であり、
nは、1であり、
pは、0である、
請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

Qが、 $-\text{CH}_2-\text{フェニレン}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を表す、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

Rが、それぞれの場合独立に、HまたはC₁～C₅アルキル基を表す、
 請求項1から5の一項に記載の組成物。

10

【請求項7】

Wが、存在しないかまたはCH₂を表し、
 Yが、それぞれの場合独立に、ヘテロアリアルまたは $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ を表す、
 請求項1から6の一項に記載の組成物。

【請求項8】

Yが、それぞれの場合独立に、ピリジルまたは $-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ を表す、
 請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートもしくはイソボルニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、bis-GMA、UDMA、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)アクリレートもしくはテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(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、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、

20

および/または

30

1つまたは複数のN-もしくはN-二置換アクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、1つまたは複数のN-置換メタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、1つまたは複数の架橋性アリルエーテル、

および/または

1つまたは複数の架橋性ピロリドン、1,6-ビス(3-ビニル-2-ピロリドニル)-ヘキサン、1つまたは複数の架橋性ビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドもしくはエチレンビスアクリルアミド、1つまたは複数の架橋性ビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジエチル-1,3-ビス(アクリルアミド)-プロパン、1,3-ビス(メタクリルアミド)-プロパン、1,4-ビス(アクリルアミド)-ブタン、1,4-ビス(アクリロイル)-ピペラジン、

40

またはそれらの混合物から選択される1つまたは複数の追加のラジカル重合性モノマーを含む、請求項1から8の一項に記載の組成物。

【請求項10】

マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10-メタクリロイルオキシデシルマロン酸、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-N-フェニルグリシン、4-ビニル安息香酸、

および/または

50

ビニルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリルアミドエチルホスホン酸、4-メタクリルアミド-4-メチル-ペンチル-ホスホン酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸エチルエステルまたは2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸-2, 4, 6-トリメチルフェニルエステル、

および/または

リン酸一水素2-メタクリロイルオキシプロピルもしくはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシプロピル、リン酸水素2-メタクリロイルオキシエチルフェニル、ジペンタエリスリトール-ペンタメタクリロイルオキシホスフェート、リン酸二水素10-メタクリロイルオキシデシル、リン酸モノ-(1-アクリロイル-ピペリジン-4-イル)、リン酸二水素6-(メタクリルアミド)ヘキシル、リン酸二水素1, 3-ビス-(N-アクリロイル-N-プロピル-アミノ)-プロパン-2-イル、

および/または

ビニルスルホン酸、4-ビニルフェニルスルホン酸、3-(メタクリルアミド)プロピルスルホン酸、

またはそれらの混合物から選択される1つまたは複数のラジカル重合性の酸基含有モノマーを含む、請求項1から9の一項に記載の組成物。

【請求項11】

ラジカル重合のための開始剤を含む、請求項1から10の一項に記載の組成物。

【請求項12】

熱によりガスを放出する添加剤を含む、請求項1から11の一項に記載の組成物。

【請求項13】

放射された電磁放射線を熱に変換できる添加剤を含む、請求項1から12の一項に記載の組成物。

【請求項14】

有機および/または無機充填材を含む、請求項1から13の一項に記載の組成物。

【請求項15】

- a) 0.1~50wt%の式Iの化合物、
- b) 0.01~10wt%の開始剤、
- c) 0~80wt%のコモノマー、
- d) 0~80wt%の充填材、
- e) 0~70wt%の溶媒、および
- f) 0~10wt%の添加剤

を含む、請求項1から14の一項に記載の組成物。

【請求項16】

0~20wt%の充填材を含む、請求項14または15に記載の組成物。

【請求項17】

20~80wt%の充填材を含む、請求項14または15に記載の組成物。

【請求項18】

歯科材料としての使用のための、請求項1から17の一項に記載の組成物。

【請求項19】

接着剤、複合材料もしくはステレオリソグラフィック材料としての、または成形部品、熱硬化性樹脂、装着もしくは固定用要素の調製のための、請求項1から17の一項に記載の組成物の使用。

【請求項20】

歯科材料の調製のための、請求項1から8の一項に記載の式Iの化合物の使用。

【請求項21】

接着剤、複合材料、ステレオリソグラフィック材料、成形部品、熱硬化性樹脂または装着

10

20

30

40

50

もしくは固定用要素の調製のための、請求項 1 から 6 の一項に記載の式 I の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱的に切断可能な化合物、ならびに特に重合樹脂および重合物、例えば接着剤、複合材料、ステレオリソグラフィック材料、成形部品、熱硬化性樹脂ならびに化学的に可逆性の装着および固定用要素、特に歯科材料、例えば接着剤、セメントおよび充填用複合材料における架橋性モノマー成分としてのその使用に関する。

【背景技術】

10

【0002】

再度剥離させることができる接着性結合剤は、様々な技術分野でますます重要になってきている。その例は、自動製造工程の骨格内の部品の離脱、接着剤で結合された従属部品を有する複合部品の修理、または製品寿命の最後でそうした部品を再利用する場合の材料の分離の簡略化である。接着性結合剤の剥離は、例えば加熱により接着性結合剤層の強度を大幅に低下させることによって、オンデマンドで達成することができる。

【0003】

したがって、独国特許出願公開第 1 9 8 3 2 6 2 9 A 1 号は、接着剤成分の分解が起こるようにエネルギーを導入することによって追加の成分を活性化することができるポリウレタン、ポリ尿素またはエポキシ樹脂をベースとした可逆性の接着性結合剤を形成するための接着剤系を記載している。例えば、接着剤樹脂を分解する有機塩基または有機酸は、熱または放射線エネルギーを導入することによって、ブロックされた前駆体から放出させることができる。

20

【0004】

国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 8 0 4 2 A 1 号は、慣用的な接着剤マトリックス、および例えばアゾジカルボンアミドなどの微粒子状膨張材料からなる航空機または自動車用の構造物のための剥離可能な接着性結合剤用の工業用接着剤組成物を記載している。これらの部品は、少なくともその膨張材料の膨張温度まで接着性結合剤を加熱することによって剥離される。

【0005】

30

歯科では、接着性結合剤の剥離は、とりわけ、歯列矯正において重要であり、不正咬合を矯正するために歯の表面に接着剤で結合されているブラケットを、首尾よく矯正した後に歯のエナメル質に損傷を与えることなく再度取り外さなければならない。さらに、機械的に取り外すのに骨が折れる高強度セラミック修復材またはクラウンの修理または完全な取り換えの場合、容易に軟化させるまたは分離することができるセメント結合剤は有利である。

【0006】

歯列矯正用途に関連して、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 4 2 4 9 8 A 1 号は、例えば熱可塑性ポリマーなどの熱的に制御可能な添加剤を含有する歯科用組成物を記載している。

40

【0007】

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 4 2 4 9 7 A 1 号は、酸不安定性の第 3 級カーボネート基を有するジメタクリレートおよび光酸、例えばトリアリールスルホニウム塩などをベースとした歯科用組成物を記載している。これらの組成物は、例えばビスアシルホスフィンオキシド I r g a c u r e 8 1 9 などの適切な開始剤で可視域の光を用いて光化学的に硬化させることができ（光結合）、高温で紫外線を照射することによって再度軟化させることができる（光熱剥離）。

【0008】

国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 4 7 7 7 A 2 号は、熱不安定性基または光不安定性基、例えば熱不安定性ディールスアルダー基を含有する重合性化合物を含む歯科材料を記載してい

50

る。しかし、十分に速い軟化をもたらすために、これらの材料を、典型的には100℃を超える比較的高温に曝露しなければならないことが見出された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 独国特許出願公開第19832629A1号明細書

【特許文献2】 国際公開第2010/128042A1号

【特許文献3】 米国特許出願公開第2007/0142498A1号明細書

【特許文献4】 米国特許出願公開第2007/0142497A1号明細書

【特許文献5】 国際公開第2013/034777A2号

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

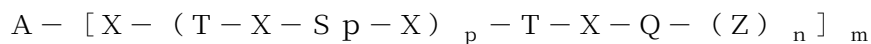
【0010】

本発明の目的は、室温で貯蔵安定性があり、ネットワークポリマーを形成するように重合可能であり、特に100℃未満の比較的低い温度でさえも、重合した状態で、可逆的な様式で熱的に軟化させることができ、したがって、とりわけ、オンデマンドでの自己回復または剥離特性を有する材料、例えば化学的に可逆性の装着および固定用要素ならびに歯科材料、例えば接着剤、セメントおよび充填用複合材料の調製に適した組成物を提供することである。

【0011】

20

この目的は、式Iの熱不安定性重合性化合物をベースとした重合性組成物：



式I

(式中、

Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよいm個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{30}$ 基を表すか、または200~2000g/molのモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Qは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよい(n+1)個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{20}$ 基を表し、

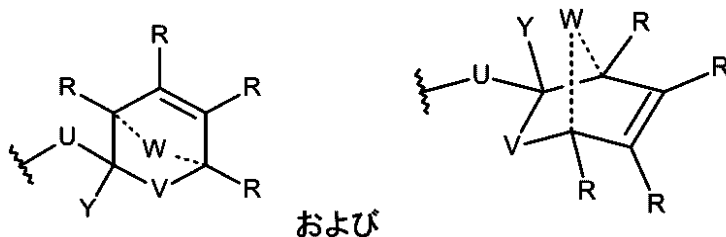
30

S_pは、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$ または $-NR^3-CO-NR^3-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $C_1 \sim C_{30}$ 基を表すか、または200~2000g/molのモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Tは、それぞれの場合独立に、

【化1】

40



から選択され、

Uは、それぞれの場合独立に、 CH_2 、S、NH、Oを表し、

Vは、それぞれの場合独立に、 CH_2 、S、NH、Oを表し、

50

Wは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または CH_2 、O、SもしくはNHを表し、

Xは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ もしくは $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ を表し、

Yは、それぞれの場合独立に、H、 R^4 、アリール、ヘテロアリール、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ または $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ を表し、

Zは、それぞれの場合独立に、ビニル基、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ および $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-$ から選択される重合性基を表し、

基Rの1つは結合を表し、残りの基Rは独立にHまたは直鎖状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれの場合独立に、Hまたは直鎖状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基を表し、

R^4 は、それぞれの場合独立に、直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基を表し、

mは、値2～6と想定することができ、

nは、それぞれの場合独立に、値1、2または3と想定することができ、

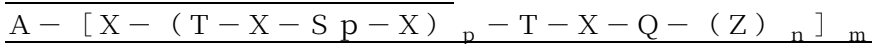
pは、値0～10と想定することができる)

によって、本発明に従って達成することができる。

本発明の実施形態の例として、以下の項目が挙げられる。

(項目1)

式Iの熱不安定性重合性化合物：



式I

(式中、

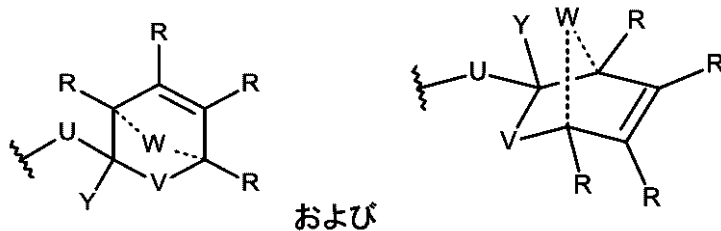
Aは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ によって割り込まれていてもよいm個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 基を表すか、または $200 \sim 2000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Qは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 個の直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基を表し、

S_p は、それぞれの場合独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状、分枝状もしくは環状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 基を表すか、または $200 \sim 2000 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Tは、それぞれの場合独立に、

【化19】



から選択され、

Uは、それぞれの場合独立に、 CH_2 、S、NHまたはOを表し、

10

20

30

40

50

Vは、それぞれの場合独立に、 CH_2 、S、NHまたはOを表し、
Wは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または CH_2 、O、SもしくはNHを表し、
Xは、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ もしくは $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{NR}^3-$ を表し、
Yは、それぞれの場合独立に、H、 R^4 、アリール、ヘテロアリール、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ または $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ を表し、
Zは、それぞれの場合独立に、ビニル基、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ および $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-$ から選択される重合性基を表し、
基Rの1つは結合を表し、残りの基Rは独立にHまたは直鎖状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_9$ アルキル基を表し、
 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれの場合独立に、Hまたは直鎖状もしくは分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_9$ アルキル基を表し、
 R^4 は、それぞれの場合独立に、直鎖状または分枝状 $\text{C}_1\sim\text{C}_9$ アルキル基を表し、
mは、値2～6と想定することができ、
nは、それぞれの場合独立に、値1、2または3と想定することができ、
pは、値0～10と想定することができる)
を含む重合性組成物。
(項目2)
Uが、それぞれの場合独立に、S、NHまたはOを表し、
Vが、それぞれの場合独立に、S、NHまたはOを表す、
項目1に記載の組成物。
(項目3)
Aが、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ によって割り込まれていてもよいm個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 基、特に $\text{C}_4\sim\text{C}_{18}$ 基、好ましくは $\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$ 基、特に好ましくは $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{14}$ 基を表すか、または $400\sim1000\text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、
Qが、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_2\sim\text{C}_{15}$ 基、特に $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$ 基、好ましくは $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 基を表し、特に好ましくは $-\text{CH}_2$ -フェニレン- $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を表し、
 S_p が、それぞれの場合独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ または $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 基、特に $\text{C}_4\sim\text{C}_{18}$ 基、好ましくは $\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$ 基、特に好ましくは $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{14}$ 基を表すか、または $400\sim1000\text{ g/mol}$ のモル質量を有するオリゴマー基を表し、
Xが、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^3-$ もしくは $-\text{NR}^3-\text{CO}-\text{O}-$ を表し、
Zが、それぞれの場合独立に、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-$ および $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{NR}^2-$ から選択される重合性基を表し、
 R^1 、 R^2 および R^3 が、それぞれの場合独立に、Hまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ アルキル基、特にHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ アルキル基、好ましくはHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキル基を表し、
 R^4 が、それぞれの場合独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ アルキル基、特に $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ アルキル基、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキル基を表し、特に好ましくはメチル、エチルまたはイソプロピルを表し、
mは、値2、3または4と想定することができ、好ましくは2であり、

10

20

30

40

50

nは、それぞれの場合独立に、値1または2と想定することができ、好ましくは1であり、

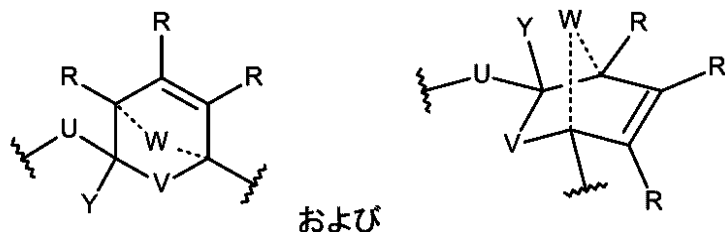
pは、値0、1、2または3、特に0または1と想定することができ、好ましくは0である、

項目1または2に記載の組成物。

(項目4)

Tが、それぞれの場合独立に、

【化20】



10

から選択され、

Rが、それぞれの場合独立に、HまたはC₁~C₇アルキル基、特にHまたはC₁~C₅アルキル基、好ましくはHまたはC₁~C₃アルキル基を表し、特に好ましくはHを表す、項目1から3の一項に記載の組成物。

(項目5)

UがSを表し、

VがSを表し、

Wが、存在しないかまたはCH₂を表し、

Yが、それぞれの場合独立に、ヘテロアリールまたは-P(O)(OR⁴)₂を表し、特にピリジルまたは-P(O)(OEt)₂を表す、

項目1から4の一項に記載の組成物。

(項目6)

1つまたは複数の追加のラジカル重合性モノマー、好ましくは、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートもしくはイソボルニル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、bis-GMA、UDMA、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)アクリレートもしくはテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(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、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート

30

および/または

1つまたは複数のN-もしくは二置換アクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N, N-ジメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、1つまたは複数のN-置換メタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、1つまたは複数の架橋性アリルエーテル、

40

および/または

1つまたは複数の架橋性ピロリドン、1,6-ビス(3-ビニル-2-ピロリドニル)-ヘキサン、1つまたは複数の架橋性ビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドもしくはエチレンビスアクリルアミド、1つまたは複数の架橋性ビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジエチル-1,3-ビス(アクリルアミド)-プロパン、1,3-ビス(メタクリルアミド)-プロパン、1,4-ビス(アクリルアミド)-ブタン、1,4-ビ

50

ス（アクリロイル）ーピペラジン、
またはそれらの混合物を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 7）

1 つまたは複数のラジカル重合性の酸基含有モノマー、好ましくは、
マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2－（ヒドロキシルメチル）アクリル酸、4－
（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10－メタクリロイルオキシ
デシルマロン酸、N－（2－ヒドロキシ－3－メタクリロイルオキシプロピル）－N－フ
ェニルグリシン、4－ビニル安息香酸、
および／または

ビニルホスホン酸、4－ビニルフェニルホスホン酸、4－ビニルベンジルホスホン酸、2
－メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2－メタクリルアミドエチルホスホン酸、4
－メタクリルアミド－4－メチル－ペンチル－ホスホン酸、2－〔4－（ジヒドロキシホ
スホリル）－2－オキサ－ブチル〕－アクリル酸、2－〔4－（ジヒドロキシホスホリル
）－2－オキサ－ブチル〕－アクリル酸エチルエステルまたは2－〔4－（ジヒドロキシ
ホスホリル）－2－オキサ－ブチル〕－アクリル酸－2，4，6－トリメチルフェニルエ
ステル、

および／または

リン酸一水素2－メタクリロイルオキシプロピルもしくはリン酸二水素2－メタクリロイ
ルオキシプロピル、リン酸水素2－メタクリロイルオキシエチルフェニル、ジペンタエリ
スリトール－ペンタメタクリロイルオキシホスフェート、リン酸二水素10－メタクリロ
イルオキシデシル、リン酸モノ－（1－アクリロイルーピペリジン－4－イル）－エステ
ル、リン酸二水素6－（メタクリルアミド）ヘキシル、リン酸二水素1，3－ビス－（N
－アクリロイル－N－プロピル－アミノ）－プロパン－2－イル、

および／または

ビニルスルホン酸、4－ビニルフェニルスルホン酸、3－（メタクリルアミド）プロピル
スルホン酸、

またはそれらの混合物を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 8）

ラジカル重合のための開始剤を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 9）

熱によりガスを放出する添加剤を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 10）

放射された電磁放射線を熱に変換できる添加剤を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 11）

有機および／または無機充填材を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 12）

a）0．1～50wt％、特に1～40wt％、好ましくは2～30wt％、特に好ま
しくは5～30wt％の式Iの化合物、

b）0．01～10wt％、特に0．1～3．0wt％、好ましくは0．2～2wt％
の開始剤、

c）0～80wt％、特に1～60wt％、好ましくは5～50wt％のコモノマー、

d）0～80wt％の充填材、

e）0～70wt％の溶媒、および

f）0～10wt％、特に0．1～5wt％、好ましくは0．2～3wt％の添加剤
を含む、前記項目の一項に記載の組成物。

（項目 13）

0～20wt％の充填材を含む、項目11または12に記載の組成物。

（項目 14）

20～80wt％の充填材を含む、項目11または12に記載の組成物。

（項目 15）

歯科材料として、特に接着剤、セメントまたは充填用複合材料としての、項目 1 から 1 4 の一項に記載の組成物の使用。

(項目 1 6)

重合樹脂として、特に接着剤、複合材料もしくはステレオリソグラフィック材料としての、または重合物、特に成形部品、熱硬化性樹脂、装着もしくは固定用要素の調製のための、項目 1 から 1 4 の一項に記載の組成物の使用。

(項目 1 7)

歯科材料の調製のため、特に接着剤、セメントまたは充填用複合材料の調製のため、好ましくは、自己エッチング性接着剤、セメントまたは充填用複合材料の調製のための、項目 1 から 5 の一項に記載の式 I の化合物の使用。

(項目 1 8)

重合樹脂または重合物の調製のため、特に接着剤、複合材料、ステレオリソグラフィック材料、成形部品、熱硬化性樹脂または装着もしくは固定用要素の調製のための、項目 1 から 5 の一項に記載の式 I の化合物の使用。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】記載なし

【図 2】記載なし

【図 3】記載なし

【発明を実施するための形態】

【0013】

ある基が、例えば $-O-$ などの基によって割り込まれていてもよいという表示は、その基が、上記ある基の炭素鎖中に挿入されている、すなわち、両側が炭素原子と接していると理解されるものとする。したがって、これらの基の数は、炭素原子の数より少なくとも 1 個少なく、それらの基は末端にあってはならない。本発明によれば、挙げられている基によって割り込まれていない基が好ましい。

【0014】

化学的原子価理論に適合するこれらの化合物だけが考慮される。

【0015】

本発明によれば、式 I の化合物は、互いに独立に、
U が、それぞれの場合独立に、S、NH または O を表し、
V が、それぞれの場合独立に、S、NH または O を表す
ことが好ましい。

【0016】

それぞれの場合、互いに独立に、

A が、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい m 個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{20}$ 基、特に $C_4 \sim C_{18}$ 基、好ましくは $C_8 \sim C_{16}$ 基、特に好ましくは $C_{10} \sim C_{14}$ 基 を表すか、または $400 \sim 1000$ g/mol のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

Q が、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい $(n+1)$ 個の直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{15}$ 基、特に $C_3 \sim C_{12}$ 基、好ましくは $C_5 \sim C_{10}$ 基 を表し、特に好ましくは $-CH_2-$ フェニレン $-CO-O-CH_2-CH_2-$ を表し、

S_p が、それぞれの場合独立に、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ または $-NR^3-CO-O-$ によって割り込まれていてもよい直鎖状もしくは分枝状の脂肪族または芳香族 $C_2 \sim C_{20}$ 基、特に $C_4 \sim C_{18}$ 基、好ましくは $C_8 \sim C_{16}$ 基、特に好ましくは $C_{10} \sim C_{14}$ 基 を表すか、または $400 \sim 1000$ g/mol のモル質量を有するオリゴマー基を表し、

10

20

30

40

50

Xが、それぞれの場合独立に、存在しないか、または $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ もしくは $-NR^3-CO-O-$ を表し、

Zが、それぞれの場合独立に、 $CH_2=CR^1-CO-O-$ および $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ から選択される重合性基を表し、

R^1 、 R^2 および R^3 が、それぞれの場合独立に、Hまたは $C_1 \sim C_7$ アルキル基、特にHまたは $C_1 \sim C_5$ アルキル基、好ましくはHまたは $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、

R^4 が、それぞれの場合独立に、 $C_1 \sim C_7$ アルキル基、特に $C_1 \sim C_5$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、特に好ましくはメチル、エチルまたはイソプロピルを表し、

mは、値2、3または4と想定することができ、好ましくは2であり、

nは、それぞれの場合独立に、値1または2と想定することができ、好ましくは1であり、

pは、値0、1、2または3、特に0または1と想定することができ、好ましくは0である、

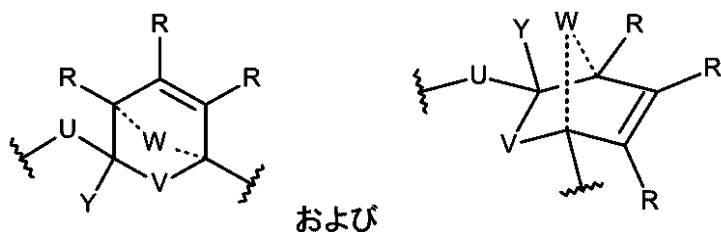
これらの式Iの化合物が特に好ましい。

【0017】

特に、それぞれの場合、互いに独立に、

Tが、それぞれの場合独立に、

【化2】



から選択され、

Rが、それぞれの場合独立に、Hまたは $C_1 \sim C_7$ アルキル基、特にHまたは $C_1 \sim C_5$ アルキル基、好ましくはHまたは $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表し、特に好ましくはHを表す

そうした式Iの化合物が好ましい。

【0018】

非常に特別に、それぞれの場合、互いに独立に、

UがSを表し、

VがSを表し、

Wが、存在しないか、または CH_2 もしくはOを表し、

Yが、それぞれの場合独立に、ヘテロアリールまたは $-P(O)(OR^4)_2$ を表し、特に、ピリジルまたは $-P(O)(OEt)_2$ を表す

そうした式Iの化合物が好ましい。

【0019】

それぞれの場合、すべての変数が上記で定義した好ましい意味の1つを有する基が、特に好ましい。

【0020】

驚くべきことに、少なくとも1つの式Iの熱不安定性重合性化合物を含む本発明による組成物は、ラジカル重合して、室温で貯蔵安定性があるが、特に $100^\circ C$ 未満の中程度に高い温度でさえも、相当な可逆性の熱切断を示すネットワークポリマーを非常にうまく形成できることが見出された。したがって、これらの組成物は、オンデマンドでの自己回復または剥離特性を有する材料の調製に、とりわけ、重合樹脂および重合物、例えば接着剤、複合材料、ステレオリソグラフィック材料、成形部品、熱硬化性樹脂、ならびに装着お

10

20

30

40

50

よび固定用要素の調製に、ならびに歯科材料、例えば接着剤、セメントおよび充填用複合材料の調製に、特に適している。

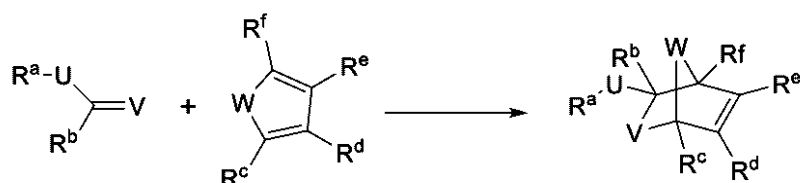
【0021】

本発明による組成物は、120℃未満、特に110℃未満、好ましくは100℃未満、特に好ましくは90℃未満の半値温度を有する重合物の調製に特に適している。半値温度という用語は、試料中に含まれる熱不安定性基Iの半分が切断された形態で存在する温度を表す。半値温度は、特に、温度調整可能な試料ホルダーを備えた分光計によって、10K／分の加熱速度で、レトロディールスアルダー反応を分光学的に監視することによって決定することができる。

【0022】

本発明による式Iの熱不安定性重合性化合物は、容易に調製することができる。したがって、本発明によるヘテロディールスアルダー付加体基（HDA付加体基）の合成は、以下の一般式：

【化3】

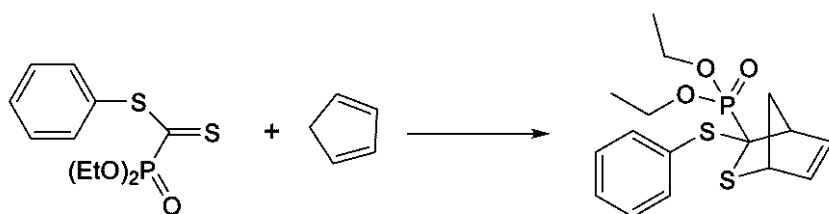


に従って実施することができる。

【0023】

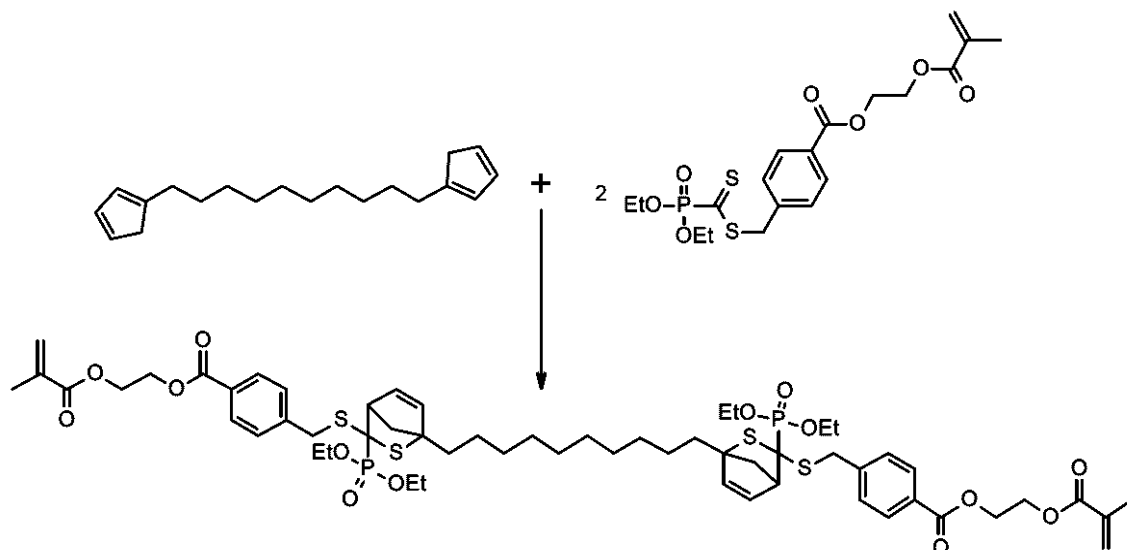
具体例：ジチオエステルとシクロペンタジエンの反応：

【化4】



ビス（ジエン）単位を有する化合物を、重合性基を含むジエノフィルと反応させると、例えば：

【化5】

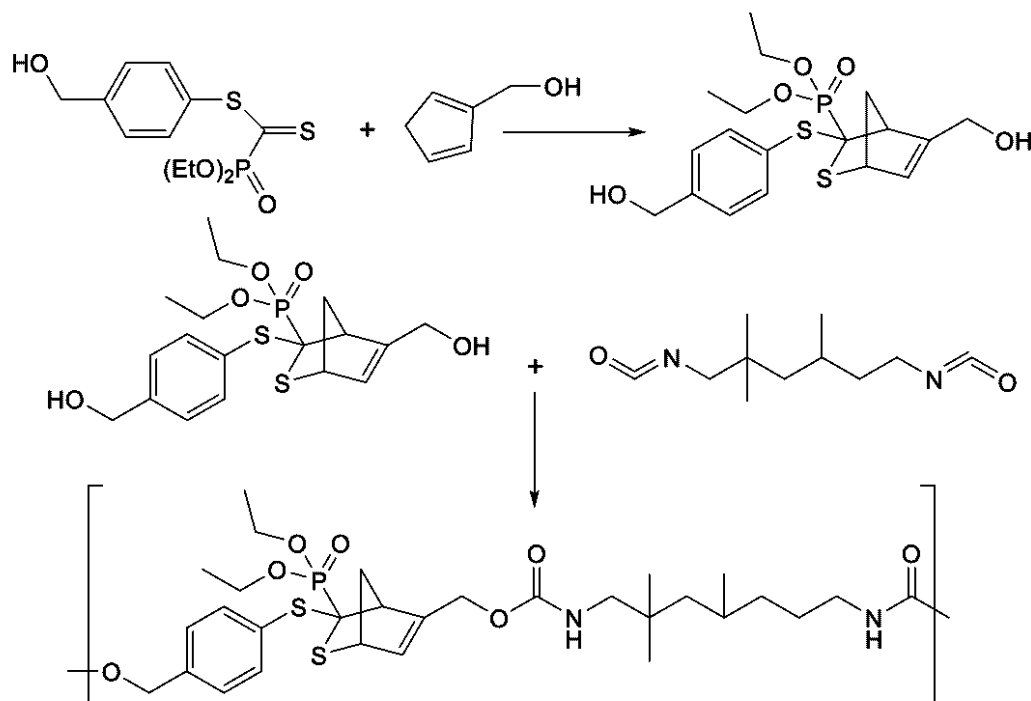


などの一般式 I の化合物が直接もたらされる。

【0024】

例えば、OH基で官能化されているジエン単位（例えば、フラン誘導体）をジエノフィル（例えば、ジチオエステル）と反応させると、HDA付加体が直接もたらされ、これは、適切な二官能性化合物での、例えばOH官能化HDA付加体の場合、ジイソシアネートまたはジカルボン酸誘導体での反応によってオリゴマー化することができ、ここでは、過剰なHDA付加体が、OH末端オリゴマーのために使用される：

【化6】



【0025】

続く、多官能性OH末端HDA付加体オリゴマーの重合性基による末端基官能化によって、次いで式 I の化合物を得ることができる。

【0026】

一般式 I の重合性二官能性もしくは多官能性のディールスアルダーまたはヘテロディールスアルダー付加体の合成のための適切な出発材料は、置換されたブタジエン-1, 3, シクロペンタジエン (Cp) またはフラン誘導体から特に誘導できる適切なジエン誘導体である。フォトエノール誘導体は、ここでジエン種がインサイチュだけで形成されるような特定の部類を表す。フォトエノールは、酸化 (D. M. Bauer, A. Rogge, L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, Chem. Commun. 2013年、49巻、8626～8628頁)、エーテル切断 (K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, N. B. Heinke, M. Glassner, N. K. Guimard, G. Delaittre, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, Angew. Chem. Int. Ed. 2013年、52巻、762～766頁)、ウィリアムソンエーテル合成 (D. M. Bauer, A. Rogge, L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, Chem. Commun. 2013年、49巻、8626～8628頁) および鹼化 (T. Pauloehrl, G. Delaittre, V. Winkler, A. Welle, M. Bruns, H. G. Boerner, A. M. Greiner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, Angew. Chem. Int. Ed. 2012年、51巻、1071～1074頁) を含む多段階の合成によって調製することができる。2, 4-ヘキサジエン-1-オールまたはソルビン酸などの多くの1, 3-ブタジエン誘導体が市販されている。さらなる誘導体は、例えば2-メチレンブター-3-エン-1-オールの場合、付加反応 (W. M. Gramlich, G. Theryo, M. A. Hillmyer, Polym. Chem. 2012年、3巻、1510～1516頁) によって、または例えば3-メチレン-4-ペンテンニトリルの場合、置換反応 (Y. Jing, V. V. Sheares, Macro

molecules 2000年、33巻、6255～6261頁)によって合成することができる。適切なCp誘導体は、例えば、対応する臭素置換された誘導体とNaCp(S. Bian、A. M. Scott、Y. Cao、Y. Liang、S. Osuna、K. N.Houk、A. B. Braunschweig、J. Am. Chem. Soc. 2013年、135巻、9240～9243頁)またはNiCp₂(M. Langer、J. Brandt、A. Lederer、A. S. Goldmann、F.H. Schacher、C. Barner-Kowollik、Polym. Chem. 2014年、5巻、5330～5338頁)での置換反応によって調製することができる。(1-メチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)メタノールなどのCp誘導体は市販されている。商業的に入手可能なフラン誘導体は、例えばフルフラール、フルフリルアルコールまたはピロ粘液酸である(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、5版、A12巻、VCH、Weinheim等、1989年、119頁以降を参照のこと)。置換フラン誘導体は、対応する1,4-ジケト化合物を加熱することによってパール・クノール合成により調製することができる(W. Walter、W. Francke、Beyer-Walter Lehrbuch der Organischen Chemie、S.Hirzel Verlag、Stuttgart and Leipzig 2004年、24版、769頁を参照のこと)。

【0027】

式Iの重合性の二官能性または多官能性のヘテロディールスアルダー付加体の合成のために、置換反応または塩メタセシスによって調製できる(A. Alberti、M. Benaglia、M. Laus、K. Sparnacci、J. Org. Chem. 2002年、67巻、7911～7914頁)、例えば4-((ジエトキシホスホリル)カルボノチオイル)チオ)メチル)-安息香酸または4-((ピリジン-2-カルボノチオイル)チオ)メチル)-安息香酸などのジエノフィルチオエステル誘導体は特に適している。フェナシル硫化物の光化学的切断によって形成されるチオアルデヒドは、同様に、ジエノフィルとして使用することができる(M. Glassner、K. K. Oehlenschlaeger、A. Welle、M. Bruns、C. Barner-Kowollik、Chem. Commun. 2013年、49巻、633～635頁)。それらは、フェナシル臭化物のチオールとの反応によって調製することができる(G. A.-N. Gohar、S. N. Khattab、O. O. Farahat、H.H. Khalil、J. Phys. Org. Chem. 2012年、25巻、343～350頁)。一般に、例えば置換マレイミドなどの、二重結合と共役した電子求引基を有するジエノフィル(A. S. Quick、H. Rothfuss、A. Welle、B. Richter、J. Fischer、M. Wegener、C. Barner-Kowollik、Adv. Funct. Mater. 2014年、24巻、3571～3580頁)は、(ヘテロ)ディールスアルダー反応に適している。

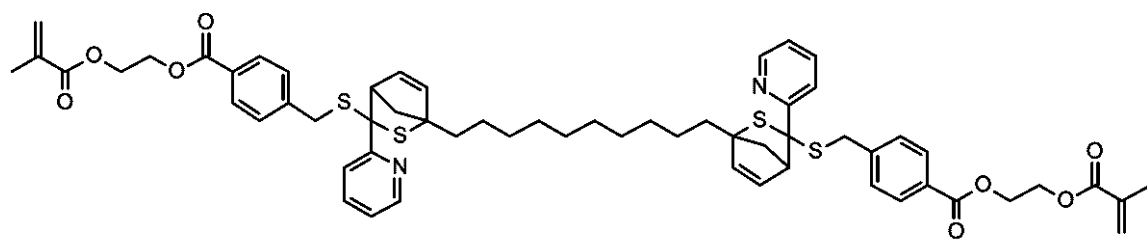
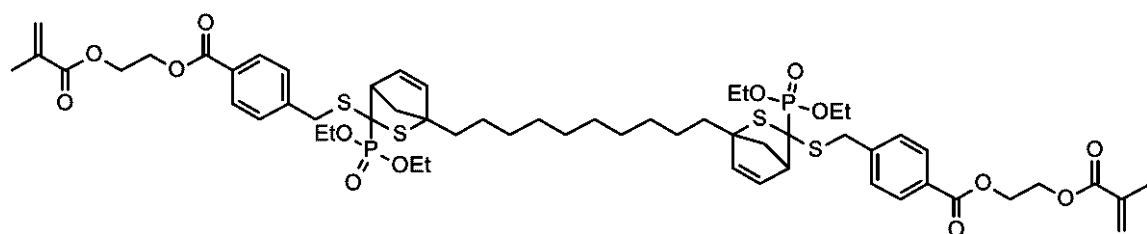
【0028】

ヘテロディールスアルダー反応は、典型的には、例えばZnCl₂(M. Langer、J. Brandt、A. Lederer、A. S. Goldmann、F. H. Schacher、C. Barner-Kowollik、Polym. Chem. 2014年、5巻、5330～5338頁を参照のこと)またはTFA(A. J. Inglis、L. Nebhani、O. Altintas、F. G. Schmidt、C. Barner-Kowollik、Macromolecules 2010年、43巻、5515～5520頁)などの触媒を用いて行われ、また、触媒なしでも行われる(M. Glassner、G. Delaittre、M. Kaupp、J. P. Blinco、C. Barner-Kowollik、J. Am. Chem. Soc. 2012年、134巻、7274～7277頁)。有機溶媒と水の両方を反応媒体として使用することができる。

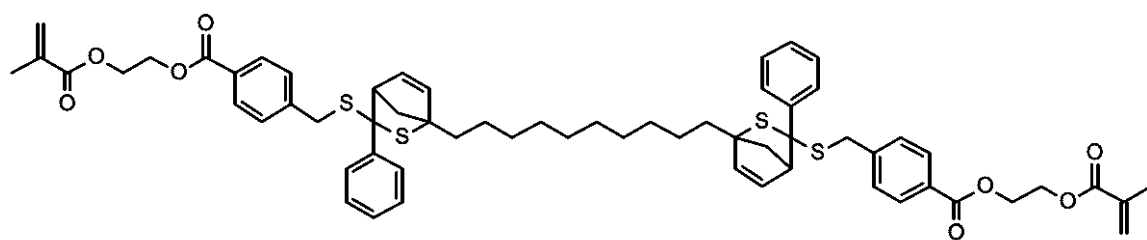
【0029】

本発明による式Iの熱不安定性重合性化合物の例は：

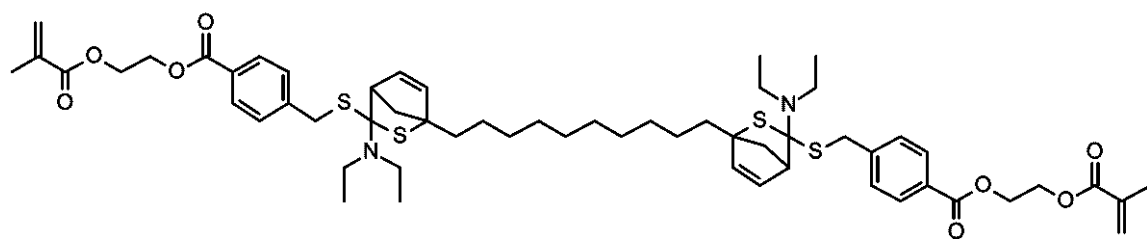
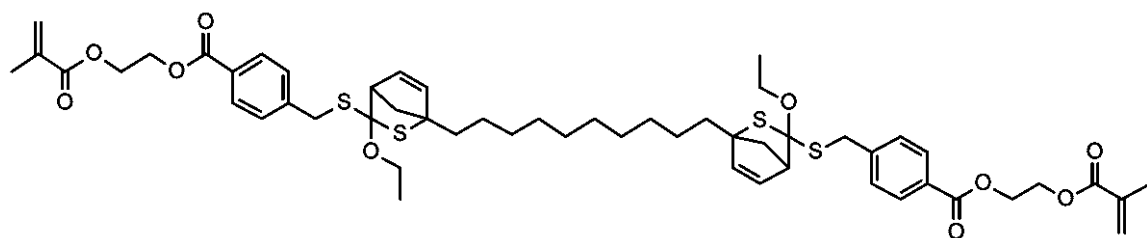
【化 7】



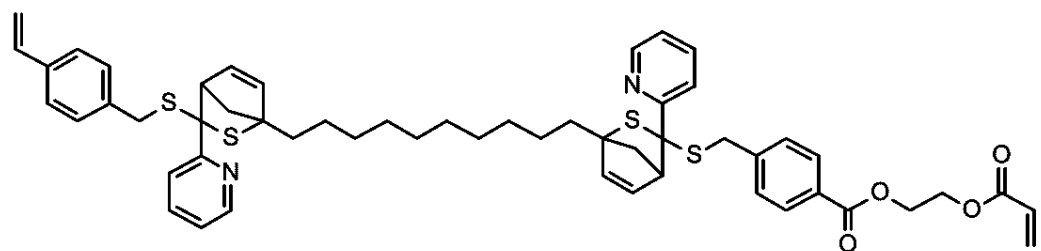
10



20

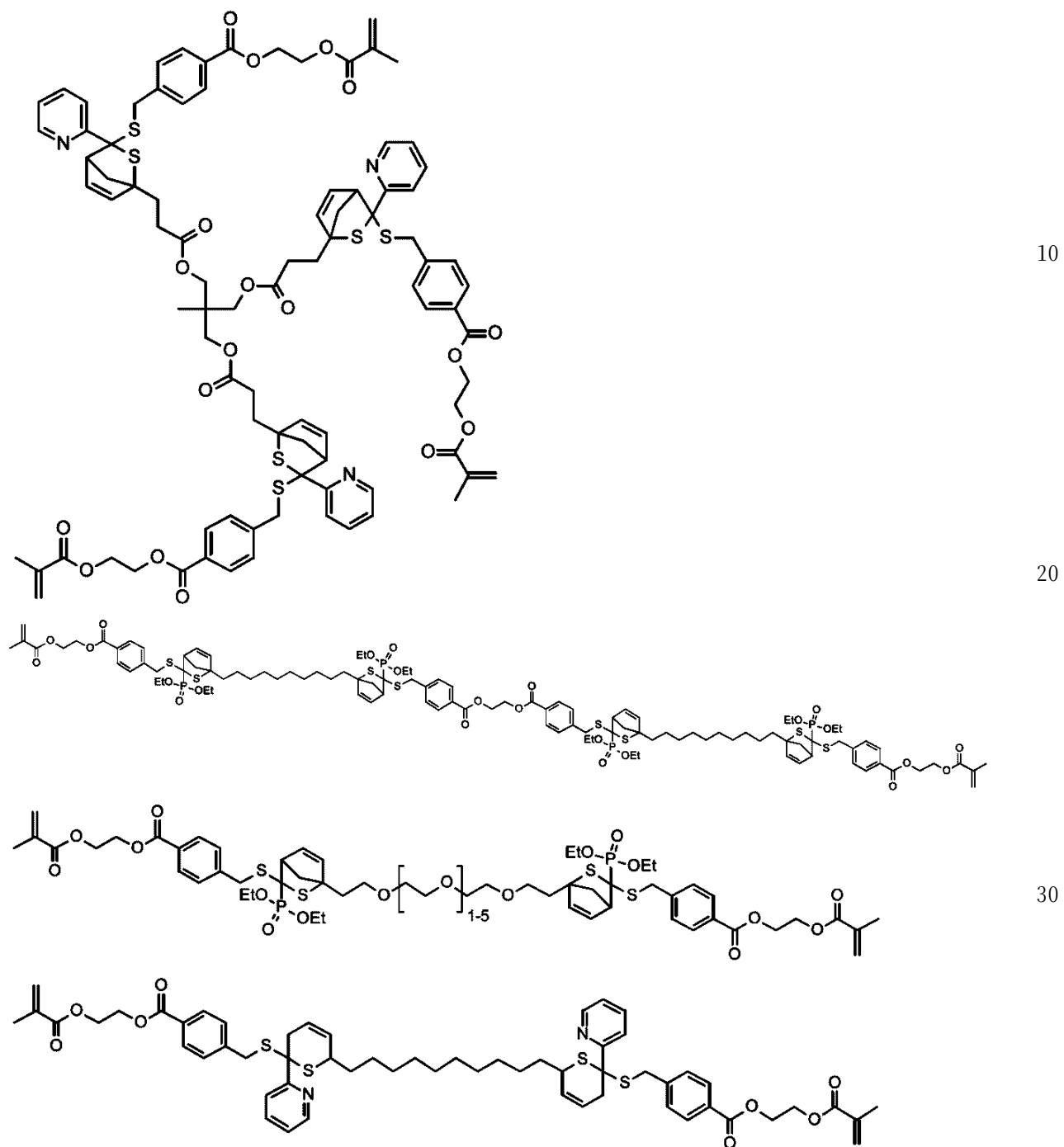


30

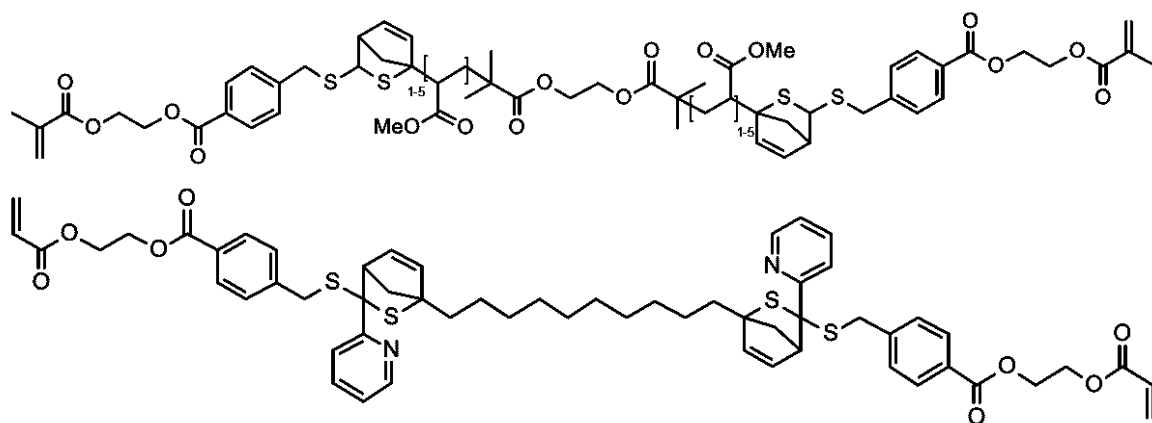
C=C(C)OCOC(=O)CCSP1C=CC=C(S1P(=O)(OCC)OCC)CCCCCCCCCCC2C=CC=C(S2P(=O)(OCC)OCC)CCSC(=O)CCOC(=O)C=CC=CC1=CC=C(C=C1)CS[C@H]2C=C[C@@H](SCCCCCCCCCCC[S@H]3C=C[C@@H](SCC4=CC=C(C=C4)/C=C/C5=CC=CC=C5N=C6C=CC=CC=C6N=C7C=CC=CC=C7)C3)[C@H]8C=CC(=C9C=CC(=C8)N=C9)C=C8CC(=C)C(=O)OCCOC(=O)c1ccc(cc1)SC23C=CC4C(C=CC5C4(C=CC=C5N)S2)S3C(=O)OCCOC(=O)c6ccc(cc6)SC78C=CC9C(C=CC=C8N)S7)S8C(=O)OCCOC(=O)c10ccc(cc10)SC12C=CC13C(C=CC=C12N)S1)S13C(=O)OCCOC(=O)c14ccc(cc14)SC15C=CC16C(C=CC=C15N)S1)S16C(=O)OCCOC(=O)c17ccc(cc17)SC18C=CC19C(C=CC=C18N)S1)S19C(=O)OCCOC(=O)c20ccc(cc20)SC21C=CC22C(C=CC=C21N)S2)S22C(=O)OCCOC(=O)c23ccc(cc23)SC24C=CC25C(C=CC=C24N)S2)S25C(=O)OCCOC(=O)c26ccc(cc26)SC27C=CC28C(C=CC=C27N)S2)S28C(=O)OCCOC(=O)c29ccc(cc29)SC30C=CC31C(C=CC=C30N)S3)S31C(=O)OCCOC(=O)c32ccc(cc32)SC33C=CC34C(C=CC=C33N)S3)S34C(=O)OCCOC(=O)c35ccc(cc35)SC36C=CC37C(C=CC=C36N)S3)S37C(=O)OCCOC(=O)c38ccc(cc38)SC39C=CC40C(C=CC=C39N)S3)S40C(=O)OCCOC(=O)c41ccc(cc41)SC42C=CC43C(C=CC=C42N)S4)S43C(=O)OCCOC(=O)c44ccc(cc44)SC45C=CC46C(C=CC=C45N)S4)S46C(=O)OCCOC(=O)c47ccc(cc47)SC48C=CC49C(C=CC=C48N)S4)S49C(=O)OCCOC(=O)c50ccc(cc50)SC51C=CC52C(C=CC=C51N)S5)S52C(=O)OCCOC(=O)c53ccc(cc53)SC54C=CC55C(C=CC=C54N)S5)S55C(=O)OCCOC(=O)c56ccc(cc56)SC57C=CC58C(C=CC=C57N)S5)S58C(=O)OCCOC(=O)c59ccc(cc59)SC60C=CC61C(C=CC=C60N)S6)S61C(=O)OCCOC(=O)c62ccc(cc62)SC63C=CC64C(C=CC=C63N)S6)S64C(=O)OCCOC(=O)c65ccc(cc65)SC66C=CC67C(C=CC=C66N)S6)S67C(=O)OCCOC(=O)c68ccc(cc68)SC69C=CC70C(C=CC=C69N)S6)S70C(=O)OCCOC(=O)c71ccc(cc71)SC72C=CC73C(C=CC=C72N)S7)S73C(=O)OCCOC(=O)c74ccc(cc74)SC75C=CC76C(C=CC=C75N)S7)S76C(=O)OCCOC(=O)c77ccc(cc77)SC78C=CC79C(C=CC=C78N)S7)S79C(=O)OCCOC(=O)c80ccc(cc80)SC81C=CC82C(C=CC=C81N)S8)S82C(=O)OCCOC(=O)c83ccc(cc83)SC84C=CC85C(C=CC=C84N)S8)S85C(=O)OCCOC(=O)c86ccc(cc86)SC87C=CC88C(C=CC=C87N)S8)S88C(=O)OCCOC(=O)c89ccc(cc89)SC89C=CC90C(C=CC=C89N)S8)S90C(=O)OCCOC(=O)c91ccc(cc91)SC92C=CC93C(C=CC=C92N)S8)S93C(=O)OCCOC(=O)c94ccc(cc94)SC95C=CC96C(C=CC=C95N)S8)S96C(=O)OCCOC(=O)c97ccc(cc97)SC98C=CC99C(C=CC=C98N)S8)S99C(=O)OCCOC(=O)c100ccc(cc100)SC101C=CC102C(C=CC=C101N)S8)S102C(=O)OCCOC(=O)c103ccc(cc103)SC104C=CC105C(C=CC=C104N)S8)S105C(=O)OCCOC(=O)c106ccc(cc106)SC107C=CC108C(C=CC=C107N)S8)S108C(=O)OCCOC(=O)c109ccc(cc109)SC110C=CC111C(C=CC=C110N)S8)S111C(=O)OCCOC(=O)c112ccc(cc112)SC113C=CC114C(C=CC=C113N)S8)S114C(=O)OCCOC(=O)c115ccc(cc115)SC116C=CC117C(C=CC=C116N)S8)S117C(=O)OCCOC(=O)c118ccc(cc118)SC119C=CC120C(C=CC=C119N)S8)S120C(=O)OCCOC(=O)c121ccc(cc121)SC122C=CC123C(C=CC=C122N)S8)S123C(=O)OCCOC(=O)c124ccc(cc124)SC125C=CC126C(C=CC=C125N)S8)S126C(=O)OCCOC(=O)c127ccc(cc127)SC128C=CC129C(C=CC=C128N)S8)S129C(=O)OCCOC(=O)c130ccc(cc130)SC131C=CC132C(C=CC=C131N)S8)S132C(=O)OCCOC(=O)c133ccc(cc133)SC134C=CC135C(C=CC=C134N)S8)S135C(=O)OCCOC(=O)c136ccc(cc136)SC137C=CC138C(C=CC=C137N)S8)S138C(=O)OCCOC(=O)c139ccc(cc139)SC140C=CC141C(C=CC=C140N)S8)S141C(=O)OCCOC(=O)c142ccc(cc142)SC143C=CC144C(C=CC=C143N)S8)S144C(=O)OCCOC(=O)c145ccc(cc145)SC146C=CC147C(C=CC=C146N)S8)S147C(=O)OCCOC(=O)c148ccc(cc148)SC149C=CC150C(C=CC=C149N)S8)S150C(=O)OCCOC(=O)c151ccc(cc151)SC152C=CC153C(C=CC=C152N)S8)S153C(=O)OCCOC(=O)c154ccc(cc154)SC155C=CC156C(C=CC=C155N)S8)S156C(=O)OCCOC(=O)c157ccc(cc157)SC158C=CC159C(C=CC=C158N)S8)S159C(=O)OCCOC(=O)c160ccc(cc160)SC161C=CC162C(C=CC=C161N)S8)S162C(=O)OCCOC(=O)c163ccc(cc163)SC164C=CC165C(C=CC=C164N)S8)S165C(=O)OCCOC(=O)c166ccc(cc166)SC167C=CC168C(C=CC=C167N)S8)S168C(=O)OCCOC(=O)c169ccc(cc169)SC169C=CC170C(C=CC=C169N)S8)S170C(=O)OCCOC(=O)c171ccc(cc171)SC172C=CC173C(C=CC=C172N)S8)S173C(=O)OCCOC(=O)c174ccc(cc174)SC175C=CC176C(C=CC=C175N)S8)S176C(=O)OCCOC(=O)c177ccc(cc177)SC178C=CC179C(C=CC=C178N)S8)S179C(=O)OCCOC(=O)c180ccc(cc180)SC181C=CC182C(C=CC=C181N)S8)S182C(=O)OCCOC(=O)c183ccc(cc183)SC184C=CC185C(C=CC=C184N)S8)S185C(=O)OCCOC(=O)c186ccc(cc186)SC187C=CC188C(C=CC=C187N)S8)S188C(=O)OCCOC(=O)c189ccc(cc189)SC190C=CC191C(C=CC=C190N)S8)S191C(=O)OCCOC(=O)c192ccc(cc192)SC193C=CC194C(C=CC=C193N)S8)S194C(=O)OCCOC(=O)c195ccc(cc195)SC196C=CC197C(C=CC=C196N)S8)S197C(=O)OCCOC(=O)c198ccc(cc198)SC199C=CC200C(C=CC=C199N)S8)S200C(=O)OCCOC(=O)c201ccc(cc201)SC202C=CC203C(C=CC=C202N)S8)S203C(=O)OCCOC(=O)c204ccc(cc204)SC205C=CC206C(C=CC=C205N)S8)S206C(=O)OCCOC(=O)c207ccc(cc207)SC208C=CC209C(C=CC=C208N)S8)S209C(=O)OCCOC(=O)c210ccc(cc210)SC211C=CC212C(C=CC=C211N)S8)S212C(=O)OCCOC(=O)c213ccc(cc213)SC214C=CC215C(C=CC=C214N)S8)S215C(=O)OCCOC(=O)c216ccc(cc216)SC217C=CC218C(C=CC=C217N)S8)S218C(=O)OCCOC(=O)c219ccc(cc219)SC220C=CC221C(C=CC=C220N)S8)S221C(=O)OCCOC(=O)c222ccc(cc222)SC223C=CC224C(C=CC=C223N)S8)S224C(=O)OCCOC(=O)c225ccc(cc225)SC226C=CC227C(C=CC=C226N)S8)S227C(=O)OCCOC(=O)c228ccc(cc228)SC229C=CC230C(C=CC=C229N)S8)S230C(=O)OCCOC(=O)c231ccc(cc231)SC232C=CC233C(C=CC=C232N)S8)S233C(=O)OCCOC(=O)c234ccc(cc234)SC235C=CC236C(C=CC=C235N)S8)S236C(=O)OCCOC(=O)c237ccc(cc237)SC238C=CC239C(C=CC=C238N)S8)S239C(=O)OCCOC(=O)c240ccc(cc240)SC241C=CC242C(C=CC=C241N)S8)S242C(=O)OCCOC(=O)c243ccc(cc243)SC244C=CC245C(C=CC=C244N)S8)S245C(=O)OCCOC(=O)c246ccc(cc246)SC247C=CC248C(C=CC=C247N)S8)S248C(=O)OCCOC(=O)c249ccc(cc249)SC250C=CC251C(C=CC=C250N)S8)S251C(=O)OCCOC(=O)c252ccc(cc252)SC253C=CC254C(C=CC=C253N)S8)S254C(=O)OCCOC(=O)c255ccc(cc255)SC256C=CC257C(C=CC=C256N)S8)S257C(=O)OCCOC(=O)c258ccc(cc258)SC259C=CC260C(C=CC=C259N)S8)S260C(=O)OCCOC(=O)c261ccc(cc261)SC262C=CC263C(C=CC=C262N)S8)S263C(=O)OCCOC(=O)c264ccc(cc264)SC265C=CC266C(C=CC=C265N)S8)S266C(=O)OCCOC(=O)c267ccc(cc267)SC268C=CC269C(C=CC=C268N)S8)S269C(=O)OCCOC(=O)c

40

【化 9】



【化 10】



である。

【0030】

本発明による組成物は、式 I の熱不安定性重合性化合物に加えて、1つまたは複数の追加のラジカル重合性モノマー（コモノマー）、特に単官能性（メタ）アクリル酸誘導体または多官能性（メタ）アクリル酸誘導体を好ましくは含む。単官能性（メタ）アクリル酸誘導体は1個の（メタ）アクリル酸基を有する化合物を意味し、多官能性（メタ）アクリル酸誘導体は2個またはそれより多い、好ましくは2～4個の（メタ）アクリル酸基を有する化合物を意味する。多官能性モノマーは架橋効果を有する。

【0031】

本発明による好ましい単官能性（メタ）アクリル酸誘導体または多官能性（メタ）アクリル酸誘導体は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートもしくはイソボルニル（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ジ（メタ）アクリレート、bis-GMA（メタアクリル酸とビスフェノール A ジグリシジルエーテルの付加生成物）、UDMA（2-ヒドロキシエチルメタアクリレート（HEMA）と2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの付加生成物）、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）アクリレートもしくはテトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（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、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレートおよび1,12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレートである。

【0032】

特に好ましい単官能性（メタ）アクリル酸誘導体または多官能性（メタ）アクリル酸誘導体は、N-置換アクリルアミドもしくはN-二置換アクリルアミド、例えばN-エチルアクリルアミド、N,N-ジメタクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドまたはN-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド、N-置換メタクリルアミド、例えばN-エチルメタクリルアミドまたはN-（2-ヒドロキシエチル）-メタクリルアミドならびにN-ビニルピロリドンおよびアリルエーテルである。これらのモノマーは、高い加水分解安定性によって特徴づけられ、それらの相対的に低い粘度のため、モノマーを希釈するのに特に適している。

【0033】

高い加水分解安定性を有する好ましい多官能性（メタ）アクリル酸誘導体は、架橋性ピロリドン、例えば1,6-ビス（3-ビニル-2-ピロリドン）-ヘキサン、ビスアクリルアミド、例えばメチレンビスアクリルアミドもしくはエチレンビスアクリルアミド、

および対応するジアミンと（メタ）アクリル酸クロリドを反応させることによって合成できる、ビス（メタ）アクリルアミド、例えばN，N'-ジエチル-1，3-ビス（アクリルアミド）-プロパン、1，3-ビス（メタクリルアミド）-プロパン、1，4-ビス（アクリルアミド）-ブタンまたは1，4-ビス（アクリロイル）-ピペラジンである。

【0034】

本発明による組成物は、モノマーとしてさらなる熱不安定性架橋性モノマーを含むこともできる。熱不安定性架橋性モノマーは、2つ重合性基の間に少なくとも1つの熱不安定性基を有する。その例は、2つ（メタ）アクリル基の間に少なくとも1つの熱不安定性基を有する多官能性（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリルアミドである。特に、熱不安定性アルコキシアミン、オキシム-エステル、オキシム-ウレタンまたはアゾ基、過氧化物およびジスルホンは熱不安定性基として考慮される。その例は、N-ヒドロキシ-（メタ）アクリルアミドと、ジイソシアネートまたはトリイソシアネート、例えばヘキサメチレン-1，6-ジイソシアネート（HDI）、2，2，4-トリメチルヘキサメチレン-1，6-ジイソシアネートまたはHDIトリマーとの反応生成物、ならびに、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートと、1-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、例えば1-ヒドロキシメチルエチルアクリレートとの、またはβ-ケートエステル（メタ）アクリレート、例えば2-アセトアセトキシエチルメタクリレートとの化学量論反応によって得られる生成物である。ガスを放出する熱不安定性架橋性モノマーも特に適している。その例は、アゾビス（4-シアノ吉草酸）と、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレートもしくはヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとの、またはN-（ヒドロキシアルキル）（メタ）アクリルアミド、例えばN-（5-ヒドロキシペンチル）メタクリルアミドもしくはN-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドとのエステル化生成物である。

【0035】

式Iの熱不安定性重合性化合物および任意選択で上記モノマーに加えて、本発明による組成物は、好ましくは、重合物の構造、特にモル質量、モル質量分布、ネットワーク密度に影響を及ぼし、ガラス転移温度、ガラス転移の幅、衝撃強度および破壊靱性などの特性を調整できるようにするラジカル連鎖移動活性添加剤を含むこともできる。好ましいラジカル連鎖移動活性添加剤は、ジチオエステル、トリチオカーボネート、アリルスルホン、ビニルスルホンエステルまたは他の公知のRAFT試薬（RAFT=可逆的付加開裂連鎖移動）である。

【0036】

式Iの熱不安定性重合性化合物および任意選択で上記モノマーに加えて、本発明による組成物は、好ましくは、ラジカル重合性の酸基含有モノマー（接着剤モノマー）も含むことができる。好ましい酸性基は、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基およびスルホン酸基である。

【0037】

重合性カルボン酸を有する好ましいモノマーは、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-（ヒドロキシメチル）アクリル酸、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10-メタクリロイルオキシデシルマロン酸、N-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル）-N-フェニルグリシンおよび4-ビニル安息香酸である。

【0038】

重合性ホスホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリルアミドエチルホスホン酸、4-メタクリルアミド-4-メチルペンチルホスホン酸、2-[4-（ジヒドロキシホスホリル）-2-オキサブチル]-アクリル酸、2-[4-（ジヒドロキシホスホリル）-2-オキサブチル]-アクリル酸エチルエステルおよび2-[4-（ジヒドロキシホスホリル）-2-オキサブチル]-アクリル酸-2，4，6-トリメチルフェニルエステルである。

【0039】

重合性リン酸基を有する好ましいモノマーは、リン酸一水素2-メタクリロイルオキシプロピルまたはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシプロピル、リン酸一水素2-メタクリロイルオキシエチルまたはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシエチル、リン酸水素2-メタクリロイルオキシエチルフェニル、ジペンタエリスリトールペンタメタクリロイルオキシホスフェート、リン酸二水素10-メタクリロイルオキシデシル、リン酸モノ-（1-アクリロイル-ピペリジン-4-イル）-エステル、リン酸二水素6-（メタクリルアミド）ヘキシルおよびリン酸二水素1,3-ビス-（N-アクリロイル-N-プロピル-アミノ）-プロパン-2-イルである。

【0040】

重合性スルホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルスルホン酸、4-ビニルフェニルスルホン酸および3-（メタクリルアミド）プロピルスルホン酸である。

【0041】

上記のモノマーの混合物を使用することが好ましい。好ましいモノマー混合物は、そのモノマー混合物の全重量に対して：

1～90wt%、好ましくは5～80wt%、特に好ましくは5～70wt%の式Iの化合物、

0～70wt%、好ましくは1～60wt%、特に好ましくは5～50、非常に特別に好ましくは10～30wt%のコモノマー、特に単官能性および/または多官能性（メタ）アクリレート、

0～70wt%、好ましくは1～60wt%、特に好ましくは5～50wt%のさらなる熱不安定性架橋性モノマー、および

0～40wt%、好ましくは1～30wt%、特に好ましくは5～20wt%の接着剤モノマー

を含む。

【0042】

特に好ましいモノマー混合物（それぞれの場合、モノマー混合物の全重量に対して）を以下の表に示す：

【表1】

成分 (wt.-%)	A	B	C	D	E	F
式Iの化合物	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
コモノマー、特に単官能性および/または多官能性(メタ)アクリレート	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
さらなる熱不安定性架橋性モノマー	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
接着剤モノマー	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

【0043】

さらに、本発明による組成物は、好ましくは、ラジカル重合のための開始剤も含む。

【0044】

好ましくは、ベンゾフェノン、ベンゾインおよびそれらの誘導体、または α -ジケトンもしくはそれらの誘導体、例えば9,10-フェナントレンキノン、1-フェニル-プロパン-1,2-ジオン、ジアセチルベンジルまたは4,4'-ジクロロベンジルが、特に式Iの熱不安定性化合物の場合、ラジカル光重合を開始させるために使用される。カンファーキノンおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニル-アセトフェノンが還元剤として特に好ましく使用され、非常に特別に好ましくは、 α -ジケトンは、アミン、例えば4-（ジメチルアミノ）-安息香酸エステル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチル-sym-キシリジンまたはトリエタノールアミンと組み合わせられる。

ノリッシュ I 型光開始剤、特にアシルホスフィン酸化物もしくはビスアシルホスフィン酸化物、モノアシルトリアルキルゲルマニウム化合物またはジアシルジアルキルゲルマニウム化合物、例えばベンゾイルトリメチルゲルマニウム、ジベンゾイルジエチルゲルマニウムまたはビスー（4-メトキシベンゾイル）ジエチルゲルマニウムも特に適している。異なる光開始剤の混合物、例えば、カンファーキノンおよびエチル 4-ジメチルアミノベンゾエートと組み合わせられたジベンゾイルジエチルゲルマニウムなども使用することができる。

【0045】

好ましくは、酸化還元開始剤の組合せ、例えば過酸化ベンゾイルと N, N-ジメチル-sym-キシリジンまたは N, N-ジメチル-p-トルイジンの組合せなどが、室温で実施される重合のための開始剤として使用される。さらに、過酸化物およびそうした還元剤、例えばアスコルビン酸、バルビツレートまたはスルフィン酸などからなる酸化還元系が特に適している。

10

【0046】

本発明による組成物は、熱によりガスを放出する添加剤を追加的に含むことができる。適切な、ガスを放出する添加剤は、例えば、アゾ化合物、例えばアゾジカルボンアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルまたは 2, 2'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）、N-ニトロソ化合物、ヒドラジド、例えばベンゼンスルホニルヒドラジド、過酸化物、例えば過酸化ジクモールまたはアセトンジカルボン酸である。そうした化合物の例は、例えば St. Quinn, Plastics, Additives & Compounding 2001 年、3 巻、16 ~ 21 頁に記載されている。例えばアゾ化合物の場合の分解温度は、それ自体公知の様式で置換基パターンにより調整することができる（D. Braun, R. Jakobi, Monatshefte Chemie 1982 年、113 巻、1403 ~ 1414 頁を参照のこと）。

20

【0047】

さらに、本発明による組成物は、放射された電磁放射線を熱に変換できる添加剤を含むことができる。そうした、いわゆる、放射線から熱への変換物質は、熱不安定性基を切断するために、UV、NIR もしくは IR 放射線、可視光、マイクロ波または電波放射線を熱へ変換することができる有機、無機または有機金属物質またはハイブリッド成分である。その例は、UV、NIR または IR 放射線を吸収する染料および顔料である。IR 域で吸収する染料の例は、アゾ、メチン、アントラキノンまたはポルフィリン染料である。NIR 放射線を吸収する顔料の例は、アンチモンズズ酸化物およびインジウムズズ酸化物、フタロシアニン顔料、すす、Ni ジチオレン錯体および Pt ジチオレン錯体である。UV 域で吸収する化合物の例は、ベンゾトリアゾール、トリアジン、ベンゾフェノン、シアノアクリレート、サリチル酸誘導体およびヒンダードアミン光安定剤（HALS）である。マイクロ波（1 ~ 300 GHz）または電波（10 kHz ~ 1 GHz）の周波数域で吸収する添加剤の例は、鉄酸化物ヘマタイト（Fe₂O₃）または鉄酸化物マグネタイト（Fe₃O₄）およびさらなる酸化物、例えば金属 Zn、Mn または Ni の酸化物からなる強磁性セラミック物質、いわゆるフェライトであり、これらは粉末として市販されている。

30

【0048】

本発明による組成物はさらに、機械的特性を改善するためにまたは粘度を調整するために、有機または無機の充填材粒子を好ましくは含む。好ましい無機粒子状充填材は、酸化物をベースとした非晶質球状材料、例えば 0.005 ~ 2 μm、好ましくは 0.1 ~ 1 μm の平均粒径を有する ZrO₂ および TiO₂ または SiO₂、ZrO₂ および / または TiO₂ の混合酸化物、ナノ粒子状または超微粒状充填材、例えば 5 ~ 200 nm、好ましくは 10 ~ 100 nm の平均粒径を有する焼成シリカまたは沈降シリカ、ミニ充填材、例えば 0.01 ~ 10 μm、好ましくは 0.1 ~ 1 μm の平均粒径を有する石英、ガラスセラミックまたはガラス粉末、ならびに、放射線不透過性充填材、例えば 10 ~ 1000 nm、好ましくは 100 ~ 300 nm の平均粒径を有する三フッ化イッテルビウムまたはナノ粒子状タンタル（V）酸化物または硫酸バリウムである。

40

【0049】

50

さらに、本発明による組成物は、さらなる添加剤、とりわけ、水もしくはエタノールまたは対応する溶媒混合物などの溶媒、ならびに、例えば安定剤、香味剤、染料、微生物学的な活性成分、フッ素イオン放出添加剤、光学的光沢剤または可塑剤を含むことができる。

【0050】

以下の構成要素：

- a) 0.1～50wt%、特に1～40wt%、好ましくは2～30wt%、特に好ましくは5～30wt%の式Iの化合物、
- b) 0.01～10wt%、好ましくは0.1～3.0wt%、特に好ましくは0.2～2wt%の開始剤、
- c) 0～95wt%、好ましくは5～95wt%、特に好ましくは5～90wt%のコモノマー、
- d) 0～10wt%、特に0.1～5wt%、好ましくは0.2～3wt%の添加剤を含む式Iの熱不安定性重合性化合物をベースとした組成物が特に好ましい。

10

【0051】

本発明による式Iの化合物をベースとした充填された重合樹脂および複合材料は、好ましくは以下の構成要素：

- a) 0.1～50wt%、特に1～40wt%、好ましくは1～20wt%の式Iの化合物、
- b) 0.01～10wt%、特に0.1～3wt%の開始剤、
- c) 1～80wt%、特に1～60wt%、好ましくは5～50wt%のコモノマー、
- d) 5～90wt%、特に20～90wt%の充填材、
- e) 0～10wt%、特に0.1～5wt%、好ましくは0.2～3wt%の添加剤を含む。

20

【0052】

本発明による式Iの化合物をベースとした歯科材料は、好ましくは以下の構成要素：

- a) 0.1～50wt%、特に1～40wt%、好ましくは2～30wt%、特に好ましくは5～30wt%の式Iの化合物、
- b) 0.01～10wt%、特に0.1～3.0wt%、好ましくは0.2～2wt%の開始剤、
- c) 0～80wt%、特に1～60wt%、好ましくは5～50wt%のコモノマー、
- d) 0～80wt%の充填材、
- e) 0～70wt%の溶媒、および
- f) 0～10wt%、特に0.1～5wt%、好ましくは0.2～3wt%の添加剤を含む。

30

【0053】

好ましい充填材含量は、所望の用途によって左右される。接着剤は、好ましくは0～20wt%の充填材を含み、セメントおよび複合材料は、好ましくは20～80wt%の充填材を含む。

【0054】

これは溶媒含量にも適用される。接着剤は、好ましくは0～60wt%、特に好ましくは1～50wt%の溶媒を含む。溶媒として水を含む組成物が好ましい。0～20wt%、特に1～10wt%の水を含む組成物が特に好ましい。

40

【0055】

本発明による式Iの化合物をベースとした組成物の剥離特性には、その材料の組成によって標的化した様式で影響を及ぼし得る。特定の目的に適した組成の調整は、当業者の一般的な知見および能力に属する。したがって、加熱によりオンデマンドで剥離させる能力は、接着剤またはセメント中の熱不安定性成分、すなわち式Iの化合物の濃度、および任意選択でさらなる熱不安定性架橋剤またはガスを放出する添加剤の濃度とともに増大する。さらに、剥離特性は、コモノマーの選択によっても改変させることができる。その重合

50

物のガラス転移範囲、したがって軟化範囲には、モノマーの選択によって標的化した様式で影響を及ぼし得る。さらに、架橋密度、したがってまた強度および弾性率も、架橋性モノマーの比により、または単官能性モノマーの添加によって改変させることができる。

【0056】

本発明の対象は、歯科材料としての、または歯科材料、特に接着剤、セメントまたは充填用複合材料の調製のための本発明による重合性組成物の使用、ならびに、歯科材料、好ましくは接着剤、セメントまたは充填用複合材料、および特に好ましくは自己エッチング性接着剤、セメントまたは充填用複合材料の調製のための式 I の熱不安定性重合性化合物の使用でもある。

【0057】

本発明による式 I の化合物は、自己回復特性を有する材料の調製のために使用することもできる。そうした材料の標的化されたテンパリングによって、ポリマーネットワーク構造を変えることができ、応力を緩和するか、または微小クラックを排除することができる。さらに、式 I の化合物を、ステレオリソグラフィック成形体の調製のために使用することができる。したがって、それに基づいたステレオリソグラフィック的に調製されたセラミック素地は、改善された脱結合挙動を示すことができる。本発明による式 I の化合物をベースとしたステレオリソグラフィック的に構成されたポリマーまたは複合材料成形体の場合、内部応力は、熱処理によって制御された様式で緩和させることができる。本発明による式 I の化合物をベースとしたポリマーネットワークを含むステレオリソグラフィック的に調製されよう型は、ポリマーネットワークが高温で分解し、次いでろうが流れ出るので、簡単な様式で再度取り除くことができる。さらに、式 I の化合物は、材料の可逆的なアンカリングのための化学的に可逆性の装着および固定用要素、またはツール、例えば特にダボ、アンカー、スクリュー、ブラケット、または石造物、コンクリート、軽量構造物における他の連結要素、または他の構造要素の調製のために使用することができる。

【0058】

したがって、本発明の対象は、重合樹脂としての、特に接着剤、複合材料またはステレオリソグラフィック材料としての、または重合物、特に成形部品、熱硬化性樹脂、装着または固定用要素の調製のための、本発明による重合性組成物の使用、および重合樹脂または重合物の調製のための、特に接着剤、複合材料、ステレオリソグラフィック材料、成形部品、熱硬化性樹脂または装着もしくは固定用要素の調製のための、式 I の熱不安定性重合性化合物の使用でもある。

【0059】

本発明を、実施例によって以下により詳細に説明する。

【実施例】

【0060】

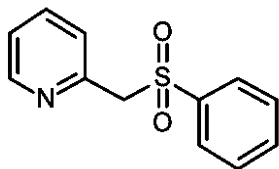
(実施例 1)

ビス-1, 10- {10- (3- {4- [2- (メタクリロイルオキシ) -エトキシカルボニル] -ベンジルスルファニル} -3-ピリジン-2-イル-2-チアービシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-1-イルメチル) } -デカンの合成

【0061】

第 1 のステップ：2-ベンゼンスルホニルメチルピリジン

【化 11】



【0062】

フェニルスルフィン酸ナトリウム (49.24 g, 0.30 mol)、テトラプロピル

10

20

30

40

50

アンモニウムブロミド (10.64 g、40.0 mmol) および 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン (DABCO、30.44 g、0.20 mol) を、アセトニトリル (AN、200 ml) 中の 2-(クロロメチル) ピリジン塩酸塩 (32.81 g、0.20 mol) の懸濁液に加えた。反応混合物を還流下で 16 時間加熱し、次いで、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残留物をジクロロメタン (DCM、200 ml) に取り、NaCl 飽和水溶液 (3 × 100 ml) で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーターでその体積のおよそ半分まで濃縮した。褐色溶液を、シリカゲル層 (SiO₂、酢酸エチル) で濾過した。41.55 g (89% 収率) の 2-ベンゼンスルホニルメチルピリジンを帯黄色固体として得た。

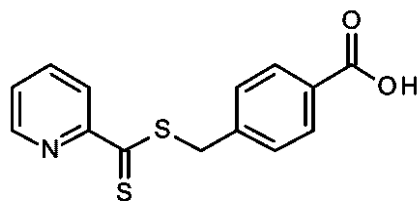
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 4.56 (s, 2H), 7.21-7.24 (m, 1H), 7.42-7.48 (m, 3H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.66-7.70 (m, 3H), 8.41-8.42 (m, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 64.6, 123.4, 125.7, 128.4, 129.0, 133.8, 136.7, 138.2, 148.8, 149.7.

【0063】

第2のステップ: 4-(ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル)-安息香酸

【化12】



【0064】

AN (100 ml) 中の DABCO (79.56 g、0.523 mol) の溶液を、氷冷されている AN (500 ml) 中の 2-ベンゼンスルホニルメチルピリジン (40.64 g、0.174 mol) および硫黄 (16.76 g、0.523 mol) の懸濁液に滴下添加した。添加終了後、暗赤色溶液を室温 (RT) で 22 時間攪拌し、次いで、4-(
 ブロモメチル)-安息香酸 (37.46 g、0.174 mol) を少量ずつ添加した。反応混合物を室温でさらに 4 時間攪拌し、次いで塩酸 (2 N; 200 ml) を加えた (pH = 1)。懸濁液を濾過した。濾過残留物を AN (100 ml) で洗浄した。メチル tert-ブチルエーテル (MtBE、200 ml) および NaCl 飽和水溶液 (100 ml) を濾液に加え、相を分離させた。有機相を NaCl 飽和水溶液 (2 × 100 ml) で洗浄した。合わせた水相を MtBE (100 ml) で再抽出した。合わせた有機相を無水 Na₂SO₄ で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。その残留物を、先に得られた濾過残留物と合わせ、AN (200 ml) を加え、混合物を RT で攪拌した。4 時間後、懸濁液を濾過した。濾過残留物を AN (50 ml) で洗浄し、真空乾燥キャビネット (50 °C、125 ミリバール) 中で乾燥した。44.95 g (89% 収率) の 4-(
 ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル)-安息香酸を赤色固体として得た。

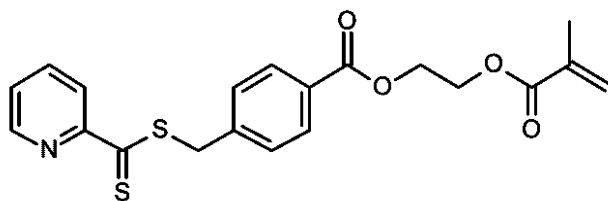
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 4.66 (s, 2H), 7.56-7.58 (m, 2H), 7.70-7.73 (m, 1H), 7.9-7.96 (m, 2H), 7.00-8.03 (m, 1H), 8.26-8.28 (m, 1H), 8.66-8.68 (m, 1H), 13.03 (s, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 39.6, 121.9, 127.8, 129.4, 129.5, 129.9, 137.7, 140.6, 148.3, 155.3, 166.9, 226.0.

【0065】

第3のステップ: 4-(ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル)-安息香酸-2-(メタクリロイルオキシ)-エチルエステル

【化 1 3】



【0066】

DCM (100 ml) 中の 4-(ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル)安息香酸 (10.39 g、35.9 mmol)、ヒドロキシエチルメタクリレート (4.67 g、35.9 mmol) および N,N-ジメチルアミノピリジン (DMAP、0.60 g、5.0 mmol) の懸濁液を 0℃ に冷却した。3-(エチルイミノメチリデンアミノ)-N,N-ジメチルプロパン-1-アミン塩酸塩 (EDC·HCl、8.26 g、43.1 mmol) を加え、反応混合物を 0℃ で 1 時間、RT で 16 時間攪拌した。赤色反応溶液を、シリカゲル層 (SiO₂、DCM) で濾過し、濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。n-ヘキサン (100 ml) を油状赤色固体に加え、混合物を RT で 20 時間攪拌し、濾過した。濾過残留物を n-ヘキサン (50 ml) で洗浄し、真空乾燥キャビネット (50℃、125 ミリバール) 中で乾燥した。11.22 g (78% 収率) の 4-(ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル)安息香酸-2-(メタクリロイルオキシ)-エチルエステルを淡赤色固体 (mp: 80~81℃) として得た。

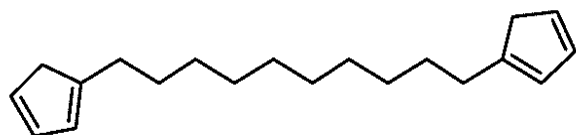
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 1.95 (s, 3H), 4.47-4.50 (m, 2H), 4.54-4.58 (m, 4H), 5.58-5.59 (m, 1H), 6.13-6.14 (m, 1H), 7.46-7.49 (m, 3H), 7.77-7.81 (m, 1H), 7.98-8.00 (m, 2H), 8.31-8.33 (m, 1H), 8.59-8.61 (m, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 18.3, 40.8, 62.4, 62.7, 122.3, 126.2, 127.0, 129.0, 129.5, 130.0, 135.9, 137.0, 141.0, 148.0, 156.1, 166.0, 167.1, 225.4.

【0067】

第 4 のステップ: 1, 10-ビス(シクロペンタジエニル)デカン (DiCp-デカン)

【化 1 4】



【0068】

ナトリウムシクロペンタジエニド溶液 (THF 中 2.0 M、100.0 ml、0.20 mol) を無水 THF (400 ml) 中のジプロモデカン (30.01 g、0.10 mol) の -5℃ で溶液に滴下添加した。添加終了後、濁った褐色溶液を、-5℃ でさらに 1 時間攪拌し、次いで RT で攪拌した。20 時間後、懸濁液をシリカゲル (SiO₂、酢酸エチル) で濾過した。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。残留物を n-ヘキサン (50 ml) に溶解し、シリカゲル層 (SiO₂、n-ヘキサン) で再度濾過し、濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。22.64 g (84% 収率) の 1, 10-ビス(シクロペンタジエニル)デカンの異性体混合物を無色油状物として得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 1.22-1.34 (m, 12H), 1.46-1.58 (m, 4H), 2.29-2.42 (m, 4H), 2.79-2.96 (m, 4H), 5.95-6.46 (m, 6H).

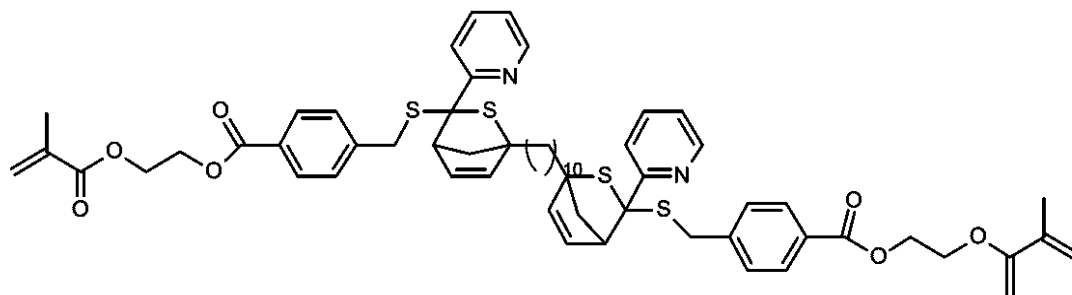
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 29.0, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.8, 41.2, 43.3, 125.7, 126.2, 130.4, 132.5, 133.6, 134.9, 1

47.5, 150.2.

【0069】

第5のステップ：ビス-1, 10- {10- (3- {4- [2- (メタクリロイルオキシ) -エトキシカルボニル] -ベンジルスルファニル} -3-ピリジン-2-イル-2-チア-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-1-イルメチル) } -デカン

【化15】



10

【0070】

塩化水素 (メタノール中に約 1.25 M、32.0 ml、40.0 mmol) を、クロロホルム (80 ml) 中の 4- (ピリジン-2-カルボチオイルスルファニルメチル) -安息香酸-2- (メタクリロイルオキシ) -エチルエステル (16.06 g、40.0 mmol) の溶液に加え、RTで5分撹拌した。クロロホルム (20 ml) 中の 1, 10-ビス (シクロペンタジエニル) -デカン (5.41 g; 20.0 mmol) の溶液を滴下添加し、反応混合物を RTで撹拌した。20時間後、溶液を水 (3×50 ml) および NaHCO₃ 飽和水溶液 (50 ml) で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。カラムクロマトグラフィー (SiO₂、DCM/酢酸エチル) による精製によって、16.82 g (78%収率) のビス-1, 10- {10- (3- {4- [2- (メタクリロイルオキシ) -エトキシカルボニル] -ベンジルスルファニル} -3-ピリジン-2-イル-2-チア-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-1-イルメチル) } -デカンの異性体混合物を帯黄色油状物として得た。

20

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 0.86-1.72 (m, 20H), 1.94 (s, 6H), 2.81-4.22 (m, 10H), 4.35-4.64 (m, 8H), 5.24-6.42 (m, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 6.93-8.57 (m, 16H).

30

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 18.3, 26.9, 28.7, 29.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.8, 29.9, 30.1, 33.5, 36.8, 37.2, 37.3, 49.7, 54.8, 56.5, 62.4, 62.5, 86.4, 121.4, 121.5, 124.9, 126.1, 126.2, 128.1, 128.9, 129.0, 129.0, 129.1, 129.6, 129.6, 135.9, 136.1, 136.3, 136.5, 143.7, 147.3, 152.9, 162.7, 166.1, 167.1.

【0071】

(実施例2)

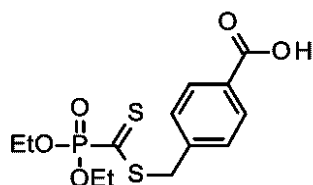
ビス (2- (メタクリロイルオキシ) エチル) 4, 4'- (((1, 1'- (デカン-1, 10-ジイル) ビス (3- (ジエトキシホスホリル) -2-チアビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-3, 1-ジイル)) ビス (スルファンジイル)) ビス (メチレン)) ジベンゾエート (DiHDAリンカー) の合成

40

【0072】

第1のステップ：4- ((((ジエトキシホスホリル) カルボチオイル) チオ) メチル) -安息香酸 (PD TMB A)

【化 1 6】



【0073】

40 ml の無水 THF 中の 5.3 ml の垂リン酸ジエチル (1.0 当量、41 mmol、5.7 g) の溶液を、20 ml の THF (無水) 中の 1.5 g の NaH (1.5 当量、62 mmol) の RT での懸濁液に滴下添加した。H₂ の発生が終了した後、沸騰加熱を 15 分実施した。次いで、反応混合物を -90℃ に冷却し、12.3 ml の二硫化炭素 (CS₂、5.0 当量、205 mmol、15.6 g) を滴下添加した。RT で 2 時間撹拌を実施した。その間、反応混合物は褐色に変色した。750 ml の THF を加えた。次いで、75 ml の THF 中の 10.0 g の 4-ブロモメチル安息香酸 (1.1 当量、46 mmol) の溶液を徐々に滴下添加し、RT で 16 時間撹拌を実施し、反応混合物は紫色に変色した。溶媒を除去した後、残留物を DCM と H₂O (1:1) の混合液に溶解させた。有機相を分離し、水相を DCM で抽出した。合わせた有機相を無水 Na₂SO₄ で乾燥し、溶媒を除去した。次いで、生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 60、シクロヘキサン：酢酸エチル：酢酸 (1:1:0.01)) により精製した。4.3 g (30% 収率) の PD T M B A を紫色固体 (mp: 113℃) として得た。

【数 1】

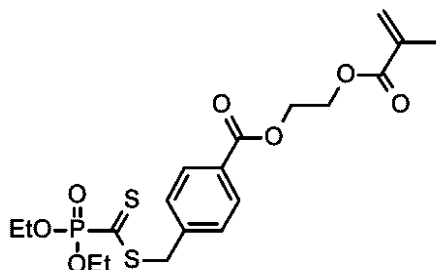
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 1.37 (t, 6H, OCH₂CH₃), 4.22-4.34 (m, 4H, OCH₂CH₃), 4.54 (s, 2H, SCH₂), 7.41 (d, 2H, ArH), 8.05 (d, 2H, ArH), 10.50 (bs, 1H, COOH).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 16.40 (OCH₂CH₃), 40.00 (SCH₂), 65.14 (OCH₂CH₃), 129.34 (C_{ar}), 129.53 (C_{ar}), 130.79 (C_{ar}), 140.04 (C_{ar}), 170.73 (COOH), 226.92 (PC=S), 228.66 (PC=S).

【0074】

第 2 ステップ：2-(メタクリロイルオキシ)エチル-4-(((ジエトキシホスホリル)-カルボノチオイル)チオ)メチル)ベンゾエート (MA-PD T M B A)

【化 1 7】



【0075】

DCM (無水) 中の 2.2 g の EDC·HCl (2.0 当量、11.5 mmol) および 0.14 g の DMAP (0.2 当量、1.15 mmol) の溶液を、DCM (無水) 中の 2.0 g の PD T M B A (1.0 当量、5.74 mmol) および 1.05 ml の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA、1.5 当量、8.61 mmol、1.12 g) の溶液に RT で滴下添加した。20 時間撹拌した後、NaHCO₃ 溶液および生理食塩水で洗浄を実施した。次いで、無水 Na₂SO₄ で乾燥を実施し、溶媒を除去した。生

成物を、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル60、シクロヘキサン：EE（1：1））により精製した。1.85g（70%収率）のMA-PDTMBAを紫色液体として得た。

【数2】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 1.37 (t, 6H, OCH_2CH_3), 1.90 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_{\text{MA}}$), 4.22-4.34 (m, 4H, OCH_2CH_3), 4.42-4.58 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.52 (s, 2H, SCH_2), 5.55 (d, 1H, $\text{CCH}_2_{\text{trans}}$), 6.10 (d, 1H, $\text{CCH}_2_{\text{cis}}$), 7.37 (d, 2H, ArH), 7.98 (d, 2H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 16.40 (OCH_2CH_3), 18.40 ($\text{C}_{\text{MA}}\text{CH}_3$), 40.00 (SCH_2), 62.60 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 65.14 (OCH_2CH_3), 126.27 ($\text{CH}_2\text{C}_{\text{MA}}$), 129.48 (C_{ar}), 129.65 (C_{ar}), 130.28 (C_{ar}), 136.03 (C_{MA}), 139.50 (C_{ar}), 165.90 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{C}=\text{O}$), 167.26 ($\text{C}_{\text{MA}}\text{C}=\text{O}$), 227.18 ($\text{PC}=\text{S}$), 228.93 ($\text{PC}=\text{S}$).

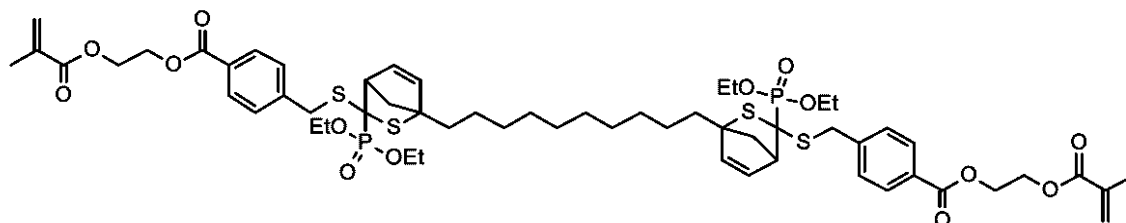
10

【0076】

第4のステップ：ビス（2-（メタクリロイルオキシ）エチル）4,4'-（（（1,1'-（デカン-1,10-ジイル）-ビス（3-（ジエトキシホスホリル）-2-チアピシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-3,1-ジイル））ビス（スルファンジイル））ビス（メチレン））ジベンゾエート（DiHDAリンカー）

20

【化18】



【0077】

30

0.59gの1,10-DiCp-デカン（実施例1、第4のステップから、1.0当量、2.17mmol）、2.0gのMA-PDTMBA（2.0当量、4.34mmol）および30mgの ZnCl_2 （0.1当量、0.22mmol）を酢酸エチルに溶解し、RTで30分撹拌した。次いで、洗浄を水で実施し、溶媒を除去した。2.56g（99%収率）のDiHDAリンカーを無色の高粘性液体として得た。

【数3】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 1.25-1.65 (m, 28H, OCH_2CH_3 , $\text{C}_{\text{HDA}}\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 1.94 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}_{\text{MA}}$), 1.95-2.18 (m, 4H, $\text{CH}_2_{\text{HDA-bridge}}$), 2.18-2.50 (m, 4H, $\text{C}_{\text{HDA}}\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 3.35-3.68 (m, 2H, CH_{HDA}), 4.00-4.25 (m, 8H, OCH_2CH_3), 4.26-4.44 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$), 4.45-4.58 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.52-5.60 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{HDA-Db}}$), 5.58 (d, 2H, $\text{CCH}_2_{\text{trans}}$), 5.95-6.03 (2H, $\text{CH}_{\text{HDA-Db}}$), 6.13 (d, 2H, $\text{CCH}_2_{\text{cis}}$), 6.28-6.33 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{HDA-Db}}$), 7.42 (d, 4H, ArH), 7.95 (d, 4H, ArH).

40

MS: 1190.37 Da.

【0078】

（実施例3）

DiHDAリンカーの光重合物の調製、およびHDA基の可逆性熱切断の分光学的監視

【0079】

50

光開始剤としての0.2wt%のIvocerin(ビス(4-メトキシベンゾイル)−ジエチルゲルマニウム)を、実施例2で調製され、1mmの層厚さを有するUV/Vi sキューベットに充填されたDiHDAリンカーに加え、3個のOsram Dulux青色ランプ(3×18W、>200mW/cm²)での照射(30分)によって重合した。次いで、400~800nmの範囲の吸収スペクトルを、温度調整可能な試料ホルダーを備えたCary300Bio分光計を使用して、25~140℃の形成されたポリマーネットワークの温度で記録した。25~140℃の温度範囲で、530nmにおける最大での吸収から計算されたレトロヘテロディールスアルダー反応(レトロHDA反応)の速度を図1に示す。

【0080】

図1は、ポリマーネットワークの分解を、レトロHDA反応による着色したジチオエステル単位のVi s分光学的に検出された回復をベースとした温度の関数として、定量的に示す。ここで、スペクトルの可視域(Abs. max: 530nm)における吸収は、温度の上昇とともに、130℃で最大に達するまで増大し、これは、レトロHDA反応の過程が完了していることを実証している。25℃で、スペクトルの可視域において吸収を検出することはできない。これは、この温度でのHDA反応の平衡が、完全に、完了したHDA形態の側にあることを表している。室温で完了した形態だけが存在するという事実は、DiHDAリンカーの¹H-NMR分光法によって証明することも可能である。HDA反応の平衡が、25℃でレトロHDA生成物の側の0%にあり、130℃でその100%にある観察のため、この範囲の任意の温度について、レトロ反応の程度を与えることができ、半値温度は約80℃にある(図1を参照のこと)。

【0081】

(実施例4)

DiHDAリンカーの光重合物の調製、およびその動的機械特性評価

【0082】

実施例2で調製したDiHDAリンカーから、光開始剤としての0.2wt%のIvocerinを添加した後、L:25mm、W:5mm、H:1mmの寸法を有する試験片を、3個のOsram Dulux青色ランプ(3×18W、>200mW/cm²)での照射(30分)により調製した。参照試料として、ウレタンジメタクリレートUDMAから作製した同様の試験片を、光開始剤としての0.2wt%のIvocerinの添加および続く照射により調製した。調製した試料の貯蔵弾性率G'を、ひずみ制御を備えた回転式レオメーターであるARES-G2レオメーター(TA Instruments)によって測定した。このレオメーターは、1nN・mの精度で50nN・m~200mN・mのトルクを可能にする、力のリバランストランスデューサーを有する。付加される振動数は、10⁻⁷rad/s~628rad/sで変動させることができる。温度制御のため、窒素供給を備えた対流式オーブンを使用した。温度依存的な測定を、0.3Nの軸力、1Hzの励起周波数、および25~130℃の温度範囲で0.1%の変形(加熱速度:1.5K/分)で実施し、DiHDAリンカーおよびUDMAのポリマーネットワークについてのG'結果を図2に示す。G'は物質の流れ抵抗を表し、したがって、これは物質の堅さについての尺度である。図2に示すように、DiHDAリンカーポリマーネットワークおよびUDMAネットワークは、温度を増大させると非常に異なった挙動を示す。UDMAネットワークの貯蔵弾性率G'は、非熱的応答ネットワークについて期待されるように(25℃で1.1・10³MPa~120℃で3.8・10²MPa)、25~130℃の範囲でわずかな減少しか示していない。他方、同じ温度範囲で、DiHDAリンカーネットワークについてのG'は、25℃で8.5・10²MPaから120℃で5.5MPaへと劇的に減少しており、これは、ネットワークの明らかな切断に対応している。したがって、一般式Iの重合性多官能性のヘテロディールスアルダー付加体をベースとして、明らかに100℃未満の温度で熱的に可逆的に分解することができるポリマーネットワークが入手可能であることを示すことができる。

【0083】

(実施例5)

D i H D A リンカーの光共重合物の調製、およびその動的機械特性評価

【0084】

実施例2で調製したD i H D A リンカー (20mol%) を、イソプロピルメタクリレート (i PMA) と混合した。光開始剤としての0.2wt%のIvocerinを添加した後、L:25mm、W:5mm、H:1mmの寸法を有する試験片を、3個のOsram Dulux青色ランプ (3×18W、>200mW/cm²) での照射 (30分) により調製した。参照試料として、同様の試験片を、市販の架橋剤デカンジオールジメタクリレート (D₃MA) とi PMA (80mol%) の混合物に光開始剤としての0.2wt%のIvocerinを添加し、次いで照射して調製した。貯蔵弾性率G'を実施例4のようにして測定した。図3は、i PMAおよびジメタクリレートD₃MAからのネットワークと、i PMAおよびD i H D A リンカーからのネットワークの貯蔵弾性率G'の比較を示す。D₃MA-i PMAネットワークの貯蔵弾性率G'は、柔軟性のあるモノメタクリレートi PMAの高い割合に起因して、25~130℃の範囲での相当な減少を示している。それにもかかわらず、熱的に可逆性の分解性D i H D A リンカーを20mol%しか含まないD i H D A リンカー-i PMAネットワークについてのG'は、同じ温度範囲で、より明確に大幅に減少している。

10

【0085】

(実施例6)

実施例2からのD i H D A リンカーをベースとした過酸化物-アミン開始2成分セメントでの歯のクラウンのセメント接着

20

【0086】

試験用アバットメント (円錐台型の幾何形状、上面の直径:4mm、ベース面の直径:6mm、高さ:3mm) を二酸化ジルコニウムからミリングした。これらを適合させるために、そのクラウンを試験用アバットメントの肩の上に配置したとき0.2mmのセメントすき間が得られるように、クラウンを二酸化ジルコニウムからミリングした。それぞれの場合、クラウンおよびアバットメントをサンドブラストし (110μmのAl₂O₃、1パール)、脱イオン水で約2分超音波にかけて清浄化し、乾燥し、次いで、Monobond Plusでセメント接着用に調製した (Ivoclar Vivadent AG、使用のための取扱説明書に従って加工する:塗布し、60秒間作用させたままにし、オイルフリーの空気で乾かす)。

30

【0087】

セメント接着のため、20mol% (モノマー混合物に対して) の実施例2からの熱的に切断可能な二官能性架橋剤D i H D Aを含む自己硬化性2成分セメント (混合比1:1w/w) (セメントA) を混合した。第1の成分は、25.06wt%のn-ブチルメタクリレート (BuMA)、0.01wt%の2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、60.35wt%のD i H D A リンカー、および過酸化物として14.58wt%のBP-50-FT (50%の過酸化ジベンゾイル、United Initiators) を含んだ。第2の成分は、33.33wt%のBuMA、63.67wt%のD i H D A リンカーおよび3wt%の3,5-ジ-tert-ブチル-N,N-ジエチルアニリン (DABA) を含んだ。BP-50-FTおよびDABAの量は、約1~5分の加工時間がもたらされるように選択した。

40

【0088】

比較として、20mol% (モノマー混合物に対して) の非熱的に切断可能な二官能性架橋剤ビスフェノールAグリシジルメタクリレート (bisGMA) を含む自己硬化性2成分セメント (混合比1:1w/w) (セメントB) を同様に混合した。第1の成分は、47.90wt%のBuMA、47.10wt%のbisGMAおよび5wt%のBP-50-FTを含んだ。第2の成分は、54.30wt%のBuMA、42.70wt%のbisGMAおよび3wt%のDABAを含んだ。

【0089】

50

それぞれの場合、2滴の混合セメントを、調製した試験用クラウンに置き、同様に作製した試験用アバットメントを頂部に置いた。約2kgの重量で荷重をかけた後、過剰のセメントを綿玉で取り除いた。10分後、試験用クラウンおよび試験用アバットメントへの負荷を取り除き、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で3日間貯蔵した。全部で、10個のクラウンをセメントAでセメント接着させ、10個のクラウンをセメントBでセメント接着させた。

【0090】

離脱性を調査するため、セメントAでセメント接着された10個の試験片およびセメントBでセメント接着された10個の試験片を、それぞれの場合、それぞれ5個の試験片からなる2つの同じサイズの群にランダムに分割し、 23°C （第1の群）または 80°C （第2の群）に調節された水に1分浸漬させた。次いで、試験片を、それぞれの場合、万能引張試験機（Zwick-Roell Z010）に固定し、クラウンを1.0mm/分の一定の移動速度でアバットメントから引き外し、生じたそれぞれの最大力を引き外し力として登録した。このようにして得られた引き外し力の平均を、それぞれの場合、以下の表で示す。

【表2】

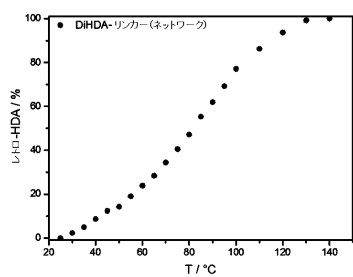
セメント	セメント A (実施例 2 からの 20mol% の DiHDA; 本発明による)	セメント B (20mol% の bis-GMA; 比較)
23°C で 1 分後の引き外し力[N]	663 $\pm$ 184	962 $\pm$ 229
80°C で 1 分後の引き外し力[N]	42 $\pm$ 15	553 $\pm$ 171
温度を 23°C から 80°C へ増大させる ことによる、引き外し力の減少率パー セント	94 %	42 %

【0091】

これらの結果は、実施例 2 からの熱不安定性 DiHDA リンカーをベースとした本発明によるセメント A だけが、 80°C で 1 分後でも達成された、セメント接着されたクラウンの事実上完全な剥離であることを示している。

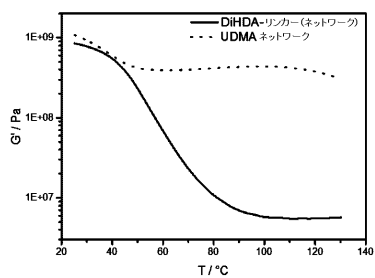
【図 1】

Fig. 1



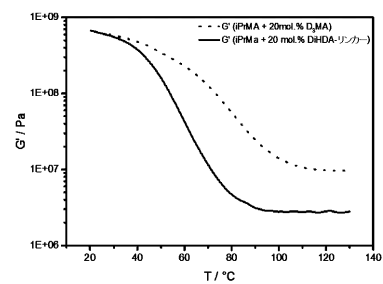
【図 2】

Fig. 2



【図 3】

Fig. 3



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
A 6 1 L 27/44 (2006.01) A 6 1 L 27/44
C 0 9 J 4/02 (2006.01) C 0 9 J 4/02
C 0 9 J 11/04 (2006.01) C 0 9 J 11/04
- (72)発明者 モスツナー, ノルベルト
 リヒテンシュタイン公国 9 4 9 3 マウレン, イム バンリート 5 8
- (72)発明者 ランパース, アイリス
 スイス国 9 4 7 2 グラブス, ファブリクシュトラーセ 8
- (72)発明者 リスト, カイ
 オーストリア国 6 8 0 0 フェルトキルヒ, パートーロイテーウェク 5 デー
- (72)発明者 バルナーーコヴォリク, クリストフ
 ドイツ国 7 6 2 9 7 シュトウッテンゼー, ギュムナージウムシュトラーセ 3 アー
- (72)発明者 シェンツェル, アレクサンダー
 ドイツ国 7 6 1 3 1 カールスルーエ, ルートヴィヒーヴィルヘルムーシュトラーセ 2 0
- (72)発明者 ランガー, マルセル
 ドイツ国 6 9 2 4 2 ミュールハウゼン, フリートホーフシュトラーセ 2

審査官 中根 知大

- (56)参考文献 特表2014-530174 (JP, A)
 特表2014-526454 (JP, A)
 特表2009-520025 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
 C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0 , 3 0 1 / 0 0
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0 ,
 9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 9 0
 A 6 1 L 1 5 / 0 0 - 3 3 / 1 8
 A 6 1 P 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0