

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176682 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 30/02 (2006.01) A61K 6/15 (2020.01)
C08F 216/12 (2006.01) A61K 6/887 (2020.01)
C08F 220/36 (2006.01) A61K 6/893 (2020.01)
C07F 9/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/004742
- (22) 国際出願日: 2022年2月7日(07.02.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-023669 2021年2月17日(17.02.2021) 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: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2022/176682 A1

(54) Title: MONOMER COMPOSITION PRODUCTION METHOD AND MONOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: モノマー組成物の製造方法及びモノマー組成物

(57) Abstract: A method for producing a monomer composition containing a polymerizable group-containing phosphate compound, the method comprising causing, in the presence of an urethane compound, a reaction between diphosphorus pentoxide and a polymerizable group-containing alcohol compound which is a compound not including an urethane bond, to obtain a monomer composition containing a polymerizable group-containing phosphate compound.

(57) 要約: 重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物の製造方法であって、ウレタン化合物の存在下、ウレタン結合を含まない化合物である重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程を含むモノマー組成物の製造方法。

明 細 書

発明の名称：モノマー組成物の製造方法及びモノマー組成物

技術分野

[0001] 本開示は、モノマー組成物の製造方法及びモノマー組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、アリル化合物に代表される重合性モノマーは、良好な硬化性、透明性等の特性を利用して、塗料、印刷製版、光学材料、歯科材料等のさまざまな分野で広く使用されている。

[0003] 重合性モノマーは、中でも、歯科材料の分野においては、天然歯牙の齲蝕、破折等の修復に用いられる歯科用コンポジットレジンなどの歯科修復材料、歯科用コンポジットレジンと歯牙とを接着させるために用いられる種々の歯科用接着剤、さらには人工歯、義歯床材料等に幅広く用いられている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ジアリルフタレートプレポリマー、ジアリルフタレートモノマーおよび重合開始剤を含有するクラウンおよびブリッジ用組成物が開示されている。

[0005] 特許文献1：特開昭62-149608号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 歯科分野において、重合性モノマーを含むモノマー組成物は、透明性を求められる場合がある。例えば、歯科修復材料等の用途において、モノマー組成物に含まれる重合性モノマーを硬化させる際にモノマー組成物の透明性が低い場合、重合性モノマーを光により硬化させることが困難となる場合がある。

例えば、アリル基含有アルコール化合物等の重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて得られる重合性基含有リン酸化合物を重合性モノマーとして用いる場合、重合性基含有リン酸化合物を含む組成物は透明性が低下する場合がある。

特許文献 1 に係る組成物は、透明性の点で改善の余地がある。

[0007] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、透明性の低下を抑制できるモノマー組成物を製造することができるモノマー組成物の製造方法、及びモノマー組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段は以下の態様を含む。

<1> 重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物の製造方法であって、ウレタン化合物の存在下、ウレタン結合を含まない化合物である重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程を含むモノマー組成物の製造方法。

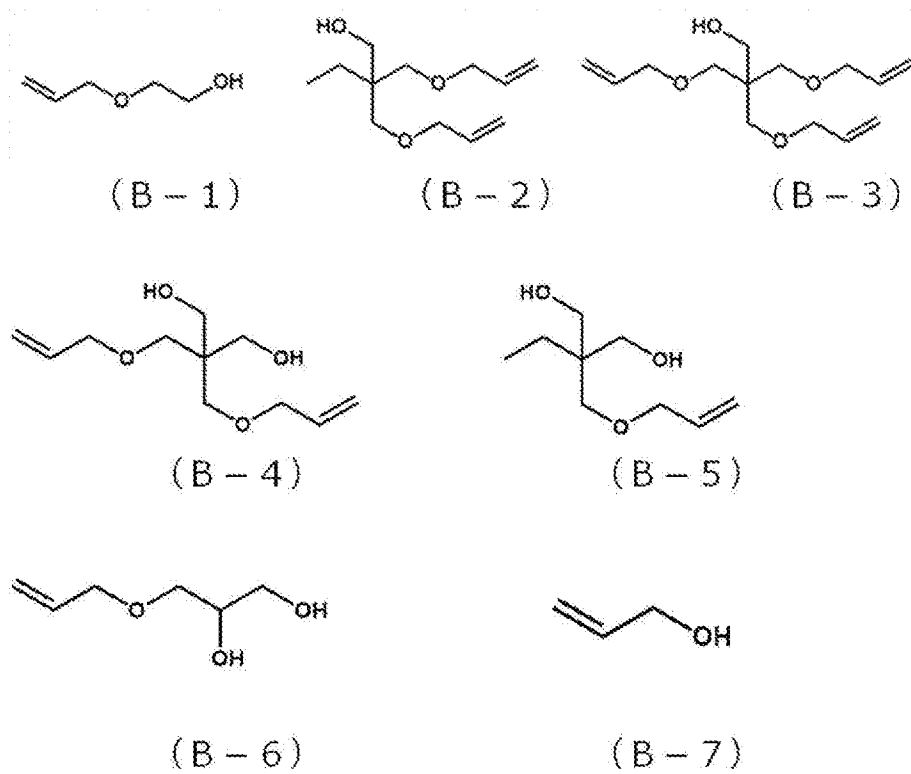
<2> 前記ウレタン化合物は、ウレタン結合 1 つあたりの分子量が 700 以下である<1>に記載のモノマー組成物の製造方法。

<3> 前記重合性基含有アルコール化合物が、アリル基含有アルコール化合物及び（メタ）アクリロイル基含有アルコール化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つである<1>又は<2>に記載のモノマー組成物の製造方法。

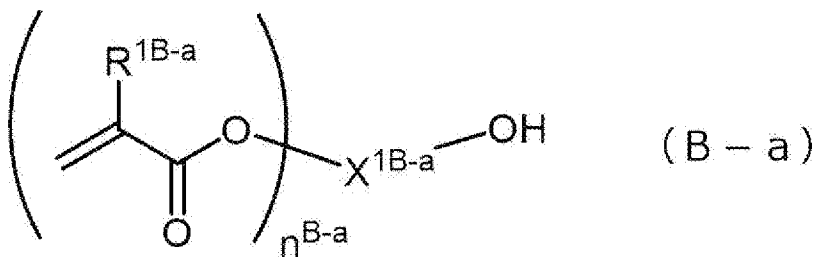
<4> 前記重合性基含有アルコール化合物が、下記式（B-1）で表される化合物～下記式（B-7）で表される化合物、及び下記式（B-a）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む<1>～<3>に記載のモノマー組成物の製造方法。

[0009]

[化1]



[0010] [化2]



[0011] 式 (B-a) 中、 R^{1B-a} は、水素原子又はメチル基を表し、 X^{1B-a} は、炭素数 2 ~ 20 の $n^{B-a} + 1$ 価の有機基を表し、 n^{B-a} は、1 又は 2 の整数を表す。

<5> 前記ウレタン化合物及び前記重合性基含有アルコール化合物の合計添加質量に対して、前記ウレタン化合物の添加質量が、20質量%以上である<1>~<4>のいずれか1つに記載のモノマー組成物の製造方法。

<6> 重合性基含有リン酸化合物と、ウレタン化合物と、を含むモノマー組成物。

<7> 25℃、光路長10mmの条件における400nm～800nmの範囲の分光透過率が、40%以上である<6>に記載のモノマー組成物。

<8> 歯科材料用に用いられる<6>又は<7>に記載のモノマー組成物。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、透明性の低下を抑制できるモノマー組成物を製造することができるモノマー組成物の製造方法、及びモノマー組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

本開示において、「ウレタン結合」は、例えば、イソシアネート基と水酸基とが反応することで形成される結合、及び、イソチオシアネート基と水酸基とが反応することで形成される結合を包含する。

本開示において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

[0014] <<モノマー組成物の製造方法>>

本開示のモノマー組成物の製造方法は、重合性基含有リン酸化合物を含む

モノマー組成物の製造方法であって、ウレタン化合物の存在下、ウレタン結合を含まない化合物である重合性基含有アルコール化合物（本開示中、単に「重合性基含有アルコール化合物」ともいう。）と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程（本開示中、モノマー組成物製造工程ともいう）を含む。

[0015] 本開示のモノマー組成物の製造方法は、上記構成を含むことで、得られるモノマー組成物の透明性の低下を抑制できる。

[0016] 上述の通り、重合性モノマーである重合性基含有リン酸化合物を製造する際に、重合性基含有アルコール化合物をリン酸化するために五酸化ニリンを用いる場合、得られる重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物は透明性が低下する場合がある。

これに対して、本開示のモノマー組成物の製造方法は、ウレタン化合物の存在下において、重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させる。即ち、本開示のモノマー組成物の製造方法において、単に重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させるのではなく、重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させる際に、ウレタン化合物が存在する。

これによって、得られる重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物は透明性の低下を抑制できる。

本開示のモノマー組成物の製造方法によって得られる重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物は、重合性基含有リン酸化合物に加えて、さらに上記ウレタン化合物、ウレタン結合を含有するリン酸基含有ウレタン化合物等を含んでもよい。

[0017] <モノマー組成物製造工程>

モノマー組成物製造工程は、ウレタン化合物の存在下、重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程である。

つまり、モノマー組成物製造工程は、ウレタン化合物の存在下、五酸化ニ

リンによって重合性基含有アルコール化合物をリン酸化して重合性基含有リン酸化化合物を含むモノマー組成物を得る工程である。

[0018] モノマー組成物製造工程において、反応の温度は、特に制限はないが、10℃～50℃であることが好ましく、20℃～40℃であることがより好ましく、20℃～30℃であることがさらに好ましい。

[0019] 透明性の低下を抑制する観点から、ウレタン化合物及び重合性基含有アルコール化合物の合計添加量に対して、ウレタン化合物の添加量が、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。

ウレタン化合物及び重合性基含有アルコール化合物の合計添加量に対して、ウレタン化合物の添加量は、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよい。

[0020] (ウレタン化合物)

本開示におけるウレタン化合物は、ウレタン結合を含む化合物であれば、特に制限なく用いることができる。

本開示におけるウレタン化合物は、ウレタン結合を1つ含んでいることが好ましく、2つ以上含んでいることも好ましい。

[0021] 本開示におけるウレタン化合物は、アシル基を1つ含んでいてもよく、2つ以上含んでいてもよい。

本開示におけるウレタン化合物は、(メタ)アクリロイルオキシ基を1つ含んでいてもよく、2つ以上含んでいてもよい。

本開示におけるウレタン化合物は、水酸基を1つ含んでいてもよく、2つ以上含んでいてもよい。

モノマー組成物製造工程において、本開示におけるウレタン化合物が水酸基を含む場合、ウレタン化合物中の水酸基を五酸化二リンによってリン酸化して、リン酸基含有ウレタン化合物を得てもよい。

[0022] 本開示におけるウレタン化合物としては、例えば、重合性基を含むウレタン化合物が挙げられる。

重合性基を含むウレタン化合物としては、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを含みアリル基を含まないウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）（以下、「ウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）」と呼称する場合がある。）、ウレタン結合とアリルオキシ基とを含むウレタンアリル化合物（B）（以下、「ウレタンアリル化合物（B）」と呼称する場合がある。）等が挙げられる。

[0023] ウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）としては、例えば、2つ以上の水酸基を含むアルコール化合物と1つ以上のイソシアナート基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むイソシアネート化合物との反応生成物（a-1）、2つ以上のイソシアナート基を含むイソシアネート化合物と1つ以上の水酸基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むアルコール化合物との反応生成物（a-2）等が挙げられる。

[0024] ウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）は、水酸基を含んでいてもよく、水酸基を含まなくてもよい。

水酸基を含むウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）は、1つのイソシアナート基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むイソシアネート化合物と、3つ以上の水酸基を含むアルコール化合物との反応生成物（a-3）のうち、水酸基を含むもの（すなわち、アルコール化合物に含まれる水酸基のうち、未反応の水酸基が残っているもの）であってもよく、1つの水酸基を含むものであることが好ましい。

[0025] 反応生成物（a-2）における2つ以上のイソシアナート基を含むイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、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、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、2,5-ビス（イソシアナトメチル）ピシクロ[2.2.1]ヘプタンと2,6-ビス（イソシアナトメチル）ピシクロ[2.2.1]ヘプタンとの混合物、及び、イソホロンジイソシアネートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

- [0026] 反応生成物 (a-2) における1つ以上の水酸基及び(メタ)アクリロイルオキシ基を含むアルコール化合物としては、特に限定されないが、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、4-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、及び1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0027] 反応生成物 (a-1) における1つ以上のイソシアナート基及び(メタ)アクリロイルオキシ基を含むイソシアネート化合物としては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)が挙げられる。
- [0028] 反応生成物 (a-1) における2つ以上の水酸基を含むアルコール化合物としては、例えば、水酸基を2つ含むジオール化合物、水酸基を3つ以上含むアルコール化合物(トリメチロールプロパン、グリセリンなど)等が挙げられる。
- [0029] 反応生成物 (a-3) における1つのイソシアナート基及び(メタ)アクリロイルオキシ基を含むイソシアネート化合物としては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)等が挙げられる。
- [0030] 反応生成物 (a-3) における3つ以上の水酸基を含むアルコール化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。
- [0031] ウレタン(メタ)アクリレート化合物のより具体的な例示としては、例えば、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(UDMA)、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)とグリセリン(GLY)との反応生成物、MOIとトリメチロールプロパン(TMP)との反応生成物等が挙げられる。
- [0032] ウレタンアリル化合物(B)としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基を含まないウレタンアリル化合物(X)、(メタ)アクリロイル基を含むウレタンアリル(メタ)アクリレート化合物(Y)が挙げられる。

ウレタンアリル化合物（X）としては、イソシアネート基を2個以上含むイソシアネート化合物と、アリルオキシ基を含むアルコール化合物との反応生成物（X1）が挙げられる。

[0033] 反応生成物（X1）におけるイソシアネート基を2個以上含むイソシアネート化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレート化合物の原料に用いられるイソシアネート基を2個以上含むイソシアネート化合物と同様のものを用いることができる。

[0034] 反応生成物（X1）におけるアリルオキシ基を含むアルコール化合物としては、後述の重合性基含有アルコール化合物の項において示される化合物中、重合性基がアリルオキシ基である化合物と同様のものを用いることができる。

（メタ）アクリロイル基を含むウレタンアリル（メタ）アクリレート化合物（Y）としては、イソシアネート基を二つ以上含むイソシアネート化合物と、アリルオキシ基を含むアルコール化合物と、1つ以上の水酸基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むアルコール化合物との反応生成物（Y1）が挙げられる。

[0035] 反応生成物（Y1）におけるイソシアネート基を2個以上含むイソシアネート化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレート化合物の原料に用いられるイソシアネート基を2個以上含むイソシアネート化合物と同様のものを用いることができる。

[0036] 反応生成物（Y1）におけるアリルオキシ基を含むアルコール化合物としては、後述の重合性基含有アルコール化合物の項において示される化合物中、重合性基がアリルオキシ基である化合物と同様のものを用いることができる。

反応生成物（Y1）における1つ以上の水酸基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むアルコール化合物としては、反応生成物（a-2）における1つ以上の水酸基及び（メタ）アクリロイルオキシ基を含むアルコール化合物と同様のものを用いることができる。

[0037] ウレタンアリル化合物（B）のより具体的な例としては、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及び2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの混合物（TMHDI）とエチレングリコールモノアリルエーテル（EGMA）との反応生成物（UDAR）が挙げられる。

[0038] 本開示におけるウレタン化合物としては、例えば、重合性基を含まないウレタン化合物（C）が挙げられる。

重合性基を含まないウレタン化合物（C）としては、カルバミン酸エチル等が挙げられる。

[0039] 本開示におけるウレタン化合物としては、上記の中でも、ウレタン結合と（メタ）アクリル基とを含みアリル基を含まないウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）、ウレタン結合とアリルオキシ基とを含むウレタンアリル化合物（B）、及び重合性基を含まないウレタン化合物（C）からなる群から選択される少なくとも1つを含むことがより好ましい。

[0040] 本開示におけるウレタン化合物は、透明性の低下を抑制する観点から、ウレタン結合1つあたりの分子量（以下、「ウレタン結合当量」ともいう。）が、700以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、400以下であることがさらに好ましく、300以下であることが特に好ましい。

本開示におけるウレタン化合物は、ウレタン結合当量が、50以上であってもよく、60以上であってもよく、70以上であってもよい。

[0041] 本開示におけるウレタン化合物は、分子量が、2000以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましい。

本開示におけるウレタン化合物は、分子量が、70以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、150以上であることがさらに好ましい。

[0042] （重合性基含有アルコール化合物）

重合性基含有アルコール化合物は、重合性基を含有するアルコール化合物である。

本開示における重合性基含有アルコール化合物は、ウレタン結合を含まない化合物である。

重合性基含有アルコール化合物における重合性基は、エチレン性不飽和結合を含む基であることが好ましく、アリル基、アリルオキシ基、(メタ)アクリロイル基及び(メタ)アクリロイルオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を含むことがより好ましい。

重合性基含有アルコール化合物は、重合性基として、アリル基又は(メタ)アクリロイル基を含むことが好ましく、アリルオキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を含むことがより好ましい。

[0043] 重合性基含有アルコール化合物としては、好ましくは、B価の連結基に1個の水酸基及びB-1個のアリルオキシ基を含む化合物である。ここで、Bは、2以上の整数であり、得られる硬化物の破断エネルギーにより優れ、重合収縮率がより小さい点から、2~4であることがより好ましい。

[0044] B価の連結基としては、特に限定されず、例えば、アルカンからB個の水素原子を除いた基、アレーンからB個の水素原子を除いた基、これらの基に $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (Rは水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表し、水素原子が好ましい)等が1個以上結合した基、前述の基の組み合わせからなる基などが挙げられる。アルカンからB個の水素原子を除いた基は、炭化水素基の一部が $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (Rは水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表し、水素原子が好ましい)等に置換されていてもよい。B価の連結基としては、中でもアルカンからB個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0045] アルカンの炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、1~6がさらに好ましい。アルカンは、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルカンは、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。環状のアルカンは、単環、多環のいずれであってもよい。アルカンとしては、

具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ヘプタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン等が挙げられる。

[0046] アレーンの炭素数は、6~18が好ましく、6~14がより好ましく、6~10がさらに好ましい。アレーンとしては、具体的には、ベンゼン、2以上の芳香環が縮合した縮合多環芳香族化合物等が挙げられる。

[0047] 重合性基含有アルコール化合物は、特に限定されず、エチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル等が挙げられる。

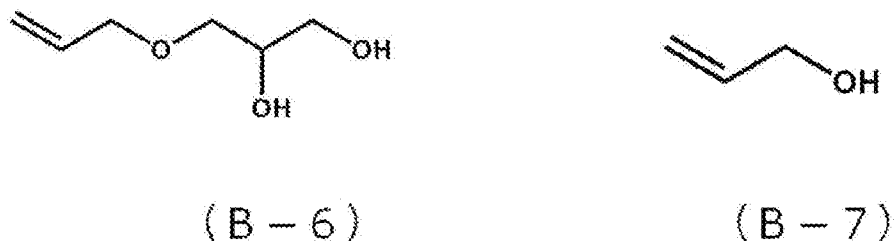
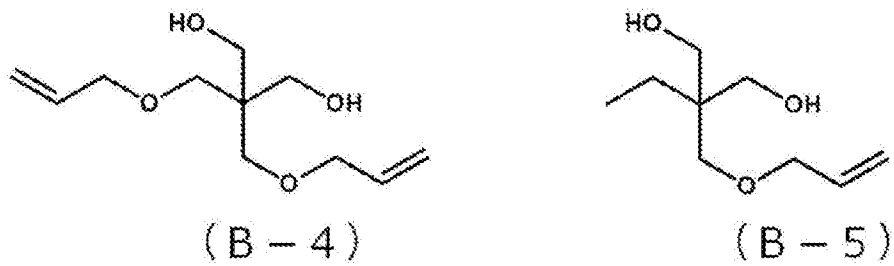
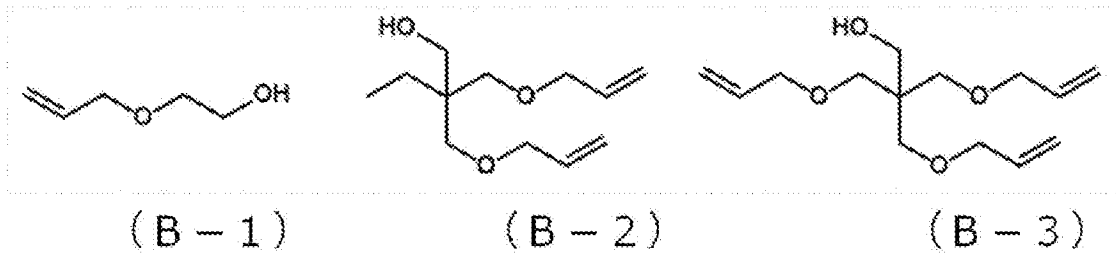
重合性基含有アルコール化合物は、一種を用いてもよく、二種を組み合わせてもよい。

[0048] 重合性基含有アルコール化合物は、アリル基含有アルコール化合物及び（メタ）アクリロイル基含有アルコール化合物からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

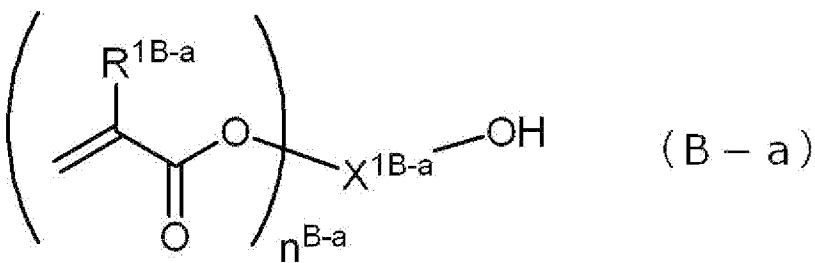
[0049] 重合性基含有アルコール化合物は、下記式（B-1）で表される化合物～下記式（B-7）で表される化合物、及び下記式（B-a）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0050]

[化3]



[0051] [化4]



[0052] 式 (B-a) 中、 R^{1B-a} は、水素原子又はメチル基を表し、 X^{1B-a} は、炭素数 2~20 の $n^{B-a} + 1$ 価の有機基を表し、 n^{B-a} は、1 又は 2 の整数を表す。

[0053] 式 (B-a) 中、 X^{1B-a} は、炭素数 2~20 の $n^{B-a} + 1$ 価の有機基であれば特に限定されず、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を含む炭素数 2~20 の $n^{B-a} + 1$ 価の有機基等であってもよい。

X^{1B-a} は、炭素数2～20の $n^{B-a} + 1$ 価の炭化水素基であることが好ましい。

炭素数2～20の $n^{B-a} + 1$ 価の炭化水素基としては、例えば、炭素数が2～20の直鎖状又は分岐状である2価又は3価の非環状炭化水素基、炭素数が3～20の2価又は3価の環状炭化水素基等が挙げられる。

X^{1B-a} の炭素数は、2～16であることが好ましく、2～14であることがより好ましい。

[0054] ≪モノマー組成物≫

本開示のモノマー組成物は、重合性基含有リン酸化合物と、ウレタン化合物と、を含む。

本開示のモノマー組成物は、上記構成を含むことで、透明性の低下を抑制できる。

本開示のモノマー組成物は、本開示のモノマー組成物の製造方法によって製造されてもよい。重合性基含有リン酸化合物は、上述の重合性基含有アルコール化合物と上述の五酸化ニリンとを反応させて得られる。

[0055] 本開示のモノマー組成物は、透明性の低下を抑制する観点から、25℃、光路長10mmの条件における400nm～800nmの範囲の分光透過率が、40%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、75%以上であることがさらに好ましい。

本開示のモノマー組成物は、25℃、光路長10mmの条件における400nm～800nmの範囲の分光透過率が、100%未満であってもよく、95%以下であってもよい。

[0056] 本開示のモノマー組成物は、重合性基含有リン酸化合物とウレタン化合物との合計含有量に対して、ウレタン化合物の含有量が、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。

本開示のモノマー組成物は、重合性基含有リン酸化合物とウレタン化合物との合計含有量に対して、ウレタン化合物の含有量が、90質量%以下であ

ってもよく、80質量%以下であってもよい。

[0057] 本開示のモノマー組成物は、モノマー組成物の全量に対して、重合性基含有リン酸化合物とウレタン化合物との合計含有量が、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0058] 本開示のモノマー組成物は、好ましくは歯科材料用に用いることができる。

例えば、齲蝕窩洞充填用コンポジットレジンを使用する場合は、口腔内の窩洞に齲蝕窩洞充填用コンポジットレジンを充填した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させることにより、目的を達成できる。

また、歯冠用コンポジットレジンとして使用する場合は、歯科材料用組成物を適切な形状に加工した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させ、さらに所定の条件で熱処理を行うことで、所望の歯冠材料を得ることができる。

上記の場合、齲蝕窩洞充填用コンポジットレジン、歯冠用コンポジットレジン等として本開示のモノマー組成物を好適に用いることができる。

本開示のモノマー組成物は透明性の低下を抑制できるため光が透過し易く、良好に光硬化させることができる。

本開示のモノマー組成物は、より好ましくは、コンポジットレジン等の歯科修復材料用に用いることができる。

実施例

[0059] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例によって制限されるものではない。本開示の実施例にて使用した化合物の略号を以下に示す。

[0060] MOI : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート

GLY : グリセリン

TMP : トリメチロールプロパン

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

EGMA : エチレングリコールモノアリルエーテル

TMPDA : トリメチロールプロパンジアリルエーテル
PETA : ペンタエリスリトールトリアリルエーテル
HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
HPMA : ヒドロキシプロピルメタクリレート
4HBA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート
GDMA : グリセロールジメタクリレート
DBTDL : ジブチルスズジラウレート
BHT : ジブチルヒドロキシトルエン
DPPO : 五酸化ニリン
UDMA : 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイル
オキシエチル) ジメタクリレート (ウレタン結合当量 : 235)
CAE : カルバミン酸エチル (ウレタン結合当量 : 89)
M-GLY : MOI と GLY の反応生成物 (ウレタン結合当量 : 201)
M-TMP : MOI と TMP の反応生成物 (ウレタン結合当量 : 222)
UDAR : TMHDI と EGMA の反応生成物 (ウレタン結合当量 : 207
)

[0061] [HPLCの測定方法]

各実施例で得られた (メタ) アクリレートの HPLC チャートスペクトルを、株式会社島津製作所製、HPLC 装置 : LC-20AT を用いて測定した。

各実施例で得られた (メタ) アクリレートを CH₃CN に溶解させた後、上記 (メタ) アクリレートについて CH₃CN / H₂O = 90 / 10 の溶離液にて測定を行った。

[0062] [透過率 L の測定]

本開示の実施例および比較例における L は、分光色差計 (日本電色株式会社製 SD-3000) を用い、可視領域 400-800 nm の範囲にて測定した。

測定温度は 25 °C にてコントロールし、光路長は 10 mm とした。

[0063] [透過率の判定]

本開示の実施例および比較例における透過率Lについて、以下の基準で判定した。

A：透過率が60%以上であった。

B：透過率が30%以上60%未満であった。

C：透過率が30%未満であった。

[0064] [製造例：水酸基含有ウレタンメタクリレートM-GLY]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた100mL 4ツ口フラスコ内に、DBTDL 0.05質量部、BHT 0.025質量部、GLY 11.44質量部を装入し、溶解させて均一溶液とした後、この溶液を80℃まで昇温し、さらにMOI 38.56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ため、90℃以下となるように滴下量をコントロールした。MOIを全量滴下した後、反応温度を90℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、M-GLY 50gを得た。

[0065] [製造例：水酸基含有ウレタンメタクリレートM-TMP]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた100mL 4ツ口フラスコ内に、DBTDL 0.05質量部、BHT 0.025質量部、TMP 15.09質量部を装入し、溶解させて均一溶液とした後、この溶液を80℃まで昇温し、さらにMOI 34.91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ため、90℃以下となるように滴下量をコントロールした。MOIを全量滴下した後、反応温度を90℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、M-TMP 50gを得た。

[0066] [製造例：UDAR]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた100mL 4ツ口フラスコ内に、

スコ内に、DBTDL 0.05質量部、BHT 0.025質量部、TMHD 25.36質量部を装入し、溶解させて均一溶液とした後、この溶液を80℃まで昇温し、さらにEGMA 24.64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ため、90℃以下となるように滴下量をコントロールした。EGMAを全量滴下した後、反応温度を90℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。反応器から生成物を排出することにより、UDAR 50gを得た。

[0067] [実施例1]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた100mL4ツ口フラスコ内に、PETA 20質量部、UDMA 20質量部、脱水塩化メチレン80mLを装入し、溶解させて均一溶液とした後、この溶液を20℃に温調した。続いて、DPPO 6.65g（理論必要量の1.2倍）を3回に分けて分割装入を行った。20～30℃となるように反応温度を保ち、6時間反応を行った。その後、水150mLをゆっくりと装置に加え入れ、室温に保持したままで未反応の五酸化ニリンを完全に失活させた。有機層を抽出し、揮発成分を留去した。

反応器から生成物を排出することにより、重合性基含有リン酸化合物を含む組成物(1)を35g得た。25℃における透過率は82%であった。

[0068] [実施例2～実施例19]

反応原料を、表1に示す化合物の組み合わせに変更したこと以外は実施例1と同様にして、重合性基含有リン酸化合物を含む組成物(2)～(19)を得た。25℃における透過率は表1に示すとおりである。

なお、実施例3～実施例6、実施例12及び実施例13の組成物には、リン酸基含有ウレタン化合物も含まれていた。

[0069] [比較例1]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた100mL4ツ口フラスコ内に、PETA 40質量部、脱水塩化メチレン80mLを装入し、溶

解させて均一溶液とした後、この溶液を20℃に温調した。続いて、DPP
O 13.29 g（理論必要量の1.2倍）を3回に分けて分割装入を行っ
た。20～30℃となるように反応温度を保ち、6時間反応を行った。その
後、水150 mLをゆっくりと装置に入れ、室温に保持したままで未反応の
五酸化二リンを完全に失活させた。有機層を抽出し、揮発成分を留去した。
反応器から生成物を排出することにより、重合性基含有リン酸化合物を含む
組成物（20）を38 g得た。25℃における透過率5%であった。

[0070] [比較例2～比較例6]

反応原料を、表1に示す化合物の組み合わせに変更したこと以外は実施例
1と同様にして、重合性基含有リン酸化合物を含む組成物（21）～（25）
を得た。25℃における透過率は表1に示すとおりである。

[0071]

[表1]

	モノマー合成			透過率		
	水酸基含有化合物 A	ウレタン基含有化合物 B	比率 A : B	L	判定	
実施例	1	PETA	UDMA	50:50	82	A
	2	PETA	UDMA	70:30	75	A
	3	PETA	M-GLY	50:50	77	A
	4	PETA	M-GLY	70:30	74	A
	5	PETA	M-TMP	50:50	78	A
	6	PETA	M-TMP	70:30	76	A
	7	PETA	UDAR	50:50	83	A
	8	PETA	UDAR	70:30	81	A
	9	PETA	CAE	50:50	74	A
	10	PETA	CAE	70:30	71	A
	11	TMPDA	UDMA	70:30	82	A
	12	TMPDA	M-GLY	70:30	81	A
	13	TMPDA	M-TMP	70:30	83	A
	14	TMPDA	UDAR	70:30	84	A
	15	TMPDA	CAE	70:30	81	A
	16	HEMA	UDMA	70:30	88	A
	17	HPMA	UDMA	70:30	89	A
	18	4HBA	UDMA	70:30	91	A
	19	GDMA	UDMA	70:30	85	A
比較例	1	PETA	-	100:0	5	C
	2	TMPDA	-	100:0	5	C
	3	HEMA	-	100:0	45	B
	4	HPMA	-	100:0	38	B
	5	4HBA	-	100:0	49	B
	6	GDMA	-	100:0	26	B

[0072] 表1に示すように、ウレタン化合物の存在下、重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程を含むモノマー組成物の製造方法を用いた実施例は、得られたモノマー組成物の分光透過率 L 及びその評価に優れていた。そのため、実施例に係るモノマー組成物は、透明性の低下を抑制できていた。

一方、ウレタン化合物が存在しない条件下で、重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得た比較例は、得られたモノマー組成物の分光透過率 L 及びその評価に劣っていた。そのため、比較例に係るモノマー組成物は、透明性の低下を抑制できなかった。

[0073] 2021年2月17日に出願された日本国特許出願2021-023669号の開示は、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、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物の製造方法であつて、
- ウレタン化合物の存在下、ウレタン結合を含まない化合物である重合性基含有アルコール化合物と五酸化ニリンとを反応させて、重合性基含有リン酸化合物を含むモノマー組成物を得る工程を含むモノマー組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記ウレタン化合物は、ウレタン結合1つあたりの分子量が700以下である請求項1に記載のモノマー組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記重合性基含有アルコール化合物が、アリル基含有アルコール化合物及び（メタ）アクリロイル基含有アルコール化合物からなる群から選択される少なくとも1つである請求項1又は請求項2に記載のモノマー組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記重合性基含有アルコール化合物が、下記式（B-1）で表される化合物～下記式（B-7）で表される化合物、及び下記式（B-a）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含む請求項1～請求項3に記載のモノマー組成物の製造方法。

[請求項7] 25℃、光路長10mmの条件における400nm～800nmの範囲の分光透過率が、40%以上である請求項6に記載のモノマー組成物。

[請求項8] 歯科材料用に用いられる請求項6又は請求項7に記載のモノマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/004742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 30/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/36</i> (2006.01)i; <i>C07F 9/09</i> (2006.01)i; <i>A61K 6/15</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/887</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/893</i> (2020.01)i FI: C08F30/02; A61K6/15; A61K6/887; A61K6/893; C07F9/09 K; C08F216/12; C08F220/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F30/02; C08F216/12; C08F220/36; C07F9/09; A61K6/15; A61K6/887; A61K6/893		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-513546 A (3M ESPE AG) 02 April 2009 (2009-04-02) claims, preparation examples	6-8
A	claims, preparation examples	1-5
X	WO 2018/181711 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 04 October 2018 (2018-10-04) claims, manufacturing examples, examples	6-8
A	claims, manufacturing examples, examples	1-5
X	CN 101353545 A (SUZHOU MINGDA MACROMOLECULE TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 28 January 2009 (2009-01-28) claims, examples	6, 7
A	claims, examples	1-5
X	US 2012/0115108 A1 (VOCO GMBH) 10 May 2012 (2012-05-10) claims, examples, paragraph [0320]	6-8
A	claims, examples, paragraph [0320]	1-5
<input 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 22 March 2022		Date of mailing of the international search report 05 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/004742

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2009-513546	A	02 April 2009	US 2006/0270751	A1	
				claims, preparation examples		
				EP 1498098	A1	

WO	2018/181711	A1	04 October 2018	US 2019/0374441	A1	
				claims, manufacturing examples, examples		
				EP 3604318	A1	

CN	101353545	A	28 January 2009	(Family: none)		

US	2012/0115108	A1	10 May 2012	EP 2450025	A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 30/02(2006.01)i; C08F 216/12(2006.01)i; C08F 220/36(2006.01)i; C07F 9/09(2006.01)i; A61K 6/15(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/893(2020.01)i FI: C08F30/02; A61K6/15; A61K6/887; A61K6/893; C07F9/09 K; C08F216/12; C08F220/36</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））</p> <p>C08F30/02; C08F216/12; C08F220/36; C07F9/09; A61K6/15; A61K6/887; A61K6/893</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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-513546 A (スリーエム イーエスピーイー アーゲー) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲、調製例</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、調製例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/181711 A1 (三井化学株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、製造例、実施例</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、製造例、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101353545 A (SUZHOU MINGDA MACROMOLECULE TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 28.01.2009 (2009 - 01 - 28) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>6,7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2012/0115108 A1 (VOCO GMBH) 10.05.2012 (2012 - 05 - 10) 特許請求の範囲、実施例、[0320]</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、実施例、[0320]</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2009-513546 A (スリーエム イーエスピーイー アーゲー) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲、調製例	6-8	A	特許請求の範囲、調製例	1-5	X	WO 2018/181711 A1 (三井化学株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、製造例、実施例	6-8	A	特許請求の範囲、製造例、実施例	1-5	X	CN 101353545 A (SUZHOU MINGDA MACROMOLECULE TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 28.01.2009 (2009 - 01 - 28) 特許請求の範囲、実施例	6,7	A	特許請求の範囲、実施例	1-5	X	US 2012/0115108 A1 (VOCO GMBH) 10.05.2012 (2012 - 05 - 10) 特許請求の範囲、実施例、[0320]	6-8	A	特許請求の範囲、実施例、[0320]	1-5
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 2009-513546 A (スリーエム イーエスピーイー アーゲー) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲、調製例	6-8																											
A	特許請求の範囲、調製例	1-5																											
X	WO 2018/181711 A1 (三井化学株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、製造例、実施例	6-8																											
A	特許請求の範囲、製造例、実施例	1-5																											
X	CN 101353545 A (SUZHOU MINGDA MACROMOLECULE TECHNOLOGY MATERIAL CO., LTD.) 28.01.2009 (2009 - 01 - 28) 特許請求の範囲、実施例	6,7																											
A	特許請求の範囲、実施例	1-5																											
X	US 2012/0115108 A1 (VOCO GMBH) 10.05.2012 (2012 - 05 - 10) 特許請求の範囲、実施例、[0320]	6-8																											
A	特許請求の範囲、実施例、[0320]	1-5																											
<p><input 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>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <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> <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> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <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> <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> <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> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>22.03.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.04.2022</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>谷合 正光 4J 7879</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																												

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/JP2022/004742

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2009-513546	A	02.04.2009	US	2006/0270751	A1	
				特許請求の範囲、調製例			
				EP	1498098	A1	

WO	2018/181711	A1	04.10.2018	US	2019/0374441	A1	
				特許請求の範囲、製造例、 実施例			
				EP	3604318	A1	

CN	101353545	A	28.01.2009	(ファミリーなし)			

US	2012/0115108	A1	10.05.2012	EP	2450025	A1	
