

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-514338(P2005-514338A)

【公表日】平成17年5月19日(2005.5.19)

【年通号数】公開・登録公報2005-019

【出願番号】特願2003-537581(P2003-537581)

【国際特許分類】

A 6 1 K	6/00	(2006.01)
C 0 7 C	231/02	(2006.01)
C 0 7 C	233/09	(2006.01)
C 0 7 C	233/20	(2006.01)
C 0 7 C	303/02	(2006.01)
C 0 7 C	309/15	(2006.01)
C 0 7 F	9/38	(2006.01)
C 0 8 F	20/56	(2006.01)

【F I】

A 6 1 K	6/00	A
C 0 7 C	231/02	
C 0 7 C	233/09	Z
C 0 7 C	233/20	
C 0 7 C	303/02	
C 0 7 C	309/15	
C 0 7 F	9/38	B
C 0 7 F	9/38	D
C 0 8 F	20/56	

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月25日(2005.10.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

最大でpH2を有する水性ワン・パック式自己エッティングかつ自己下塗り歯科用接着剤組成物であって、

(i) ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、および

(i i) 硬化システム、
を含む組成物。

【請求項2】

50 の保存温度で少なくとも1週間、加水分解に安定であって、このような保存後、エナメル質および/または象牙質に対するこのような接着剤組成物から調製された接着剤の接着強さが、少なくとも8MPa、好ましくは少なくとも10MPaである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

(i i i) ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーをさらに含む請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

有機酸または無機酸を含む請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

有機酸が、メタクリル酸、アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クエン酸、イタコン酸、およびギ酸からなる群から選択され、無機酸がリン酸、硫酸およびフッ化水素酸から選択される請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

水の他に、好ましくはアルコール類およびケトン類から選択される水溶性有機溶媒を含有する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

水溶性有機溶媒が、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトンおよびメチルエチルケトンから選択される請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー (i) が、以下の試験により加水分解に安定であり、すなわち 1.5 ミリモルの重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー (i) および、前記モノマーが酸性部分を含有しない場合は、アルキルアクリルアミド基またはアクリルアミド基 1 つあたり 1 当量のエタンスルホン酸を、50 重量 % のエタノールおよび 50 重量 % の水からなる 5 g の溶媒混液に溶解させて混合物を得、この混合液を 50 のオープン内で密閉バイアル中に保存し；

2 週間このように保存した後、被験モノマーの加水分解が HPLC 分析によって、被験モノマーの加水分解によって形成されたアルキルアクリル酸またはアクリル酸の絶対量の 50 % 未満である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー (i i i) が、以下の試験により加水分解に安定であり、すなわちホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する 1.5 ミリモルの重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー (i i i) を、50 重量 % のエタノールおよび 50 重量 % の水からなる 5 g の溶媒混液に溶解させて混合物を得、この混合物を 50 のオープン内で密閉バイアル中に保存し；

2 週間このように保存した後、被験重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーの加水分解が HPLC 分析によって、被験重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーの加水分解によって形成されたアルキルアクリル酸またはアクリル酸の絶対量の 50 % 未満である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記モノマーが、上記の試験によって加水分解に安定であって、1 週間このように保存した後、前記被験モノマーの加水分解が HPLC 分析によって、被験モノマーの加水分解によって形成されたアルキルアクリル酸またはアクリル酸の絶対量の 10 % 未満である請求項 8 または 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、または少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、少なくとも 2 つの重合性基

を含有する請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記少なくとも 2 つの重合性基が、アミド結合により直接的または間接的に結合される請求項 11 に記載の組成物。

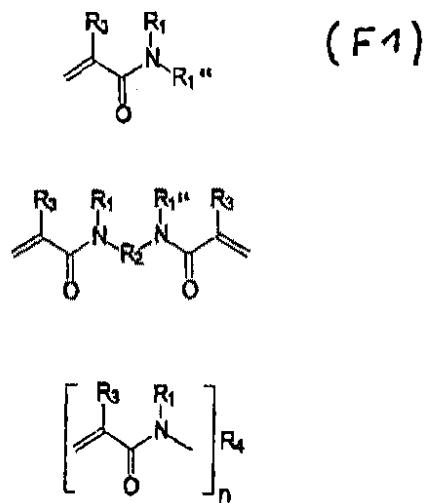
【請求項 13】

ナノフィラーをさらに含有する請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化 1】



によって表される化合物からなる群から選択され、

式中、

R₁ および R_{1''} の 1 つが、式 (F1) において水素である場合、その他が水素でないという条件で；

R₁、R_{1''} および R₃ は独立して、水素または置換または非置換の C₁ から C₁₈ アルキル基、置換または非置換シクロアルキル基、置換または非置換の C₅ から C₁₈ アリール基またはヘテロアリール基、置換または非置換の C₅ から C₁₈ アルキルアリール基またはアルキルヘテロアリール基、置換または非置換の C₇ から C₃₀ アラルキル基であり、

R₂ は、二官能性置換または非置換の C₁ から C₁₈ アルキレン基、二官能性置換または非置換シクロアルキレン基、二官能性置換または非置換の C₅ から C₁₈ アリール基またはヘテロアリール基、二官能性置換または非置換の C₅ から C₁₈ アルキルアリール基またはアルキルヘテロアリール基、二官能性置換または非置換の C₇ から C₃₀ アラルキル基であり、

R₄ は、単官能性または多官能性置換または非置換の C₁ から C₁₈ 炭素鎖基、単官能性または多官能性置換または非置換シクロアルキル基、単官能性または多官能性置換または非置換の C₅ から C₁₈ アリール基またはヘテロアリール基、単官能性または多官能性置換または非置換の C₅ から C₁₈ アルキルアリール基またはアルキルヘテロアリール基、単官能性または多官能性置換または非置換の C₇ から C₃₀ アラルキル基であり、および

n は、好ましくは 1 から 10、より好ましくは 3 から 4 の整数である請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

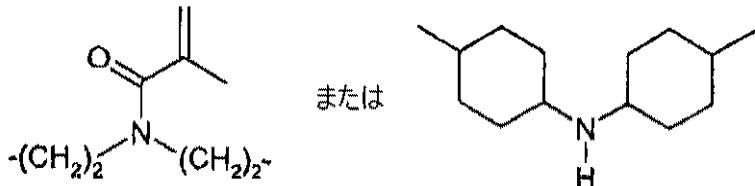
R₂ および R₄ は独立して、二官能性または多官能性置換または非置換の C₁ から C₁

8. 炭素鎖基、あるいは二官能性または多官能性置換または非置換シクロアルキレン基であり、エーテル、チオエーテル、エステル、チオカルボニル、アミド、カルボニル、スルホニル、ウレタン、または置換または非置換アミン結合の少なくとも1つの結合を有することを特徴とする請求項13に記載の組成物。

【請求項16】

R_2 または R_4 が $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、

【化2】



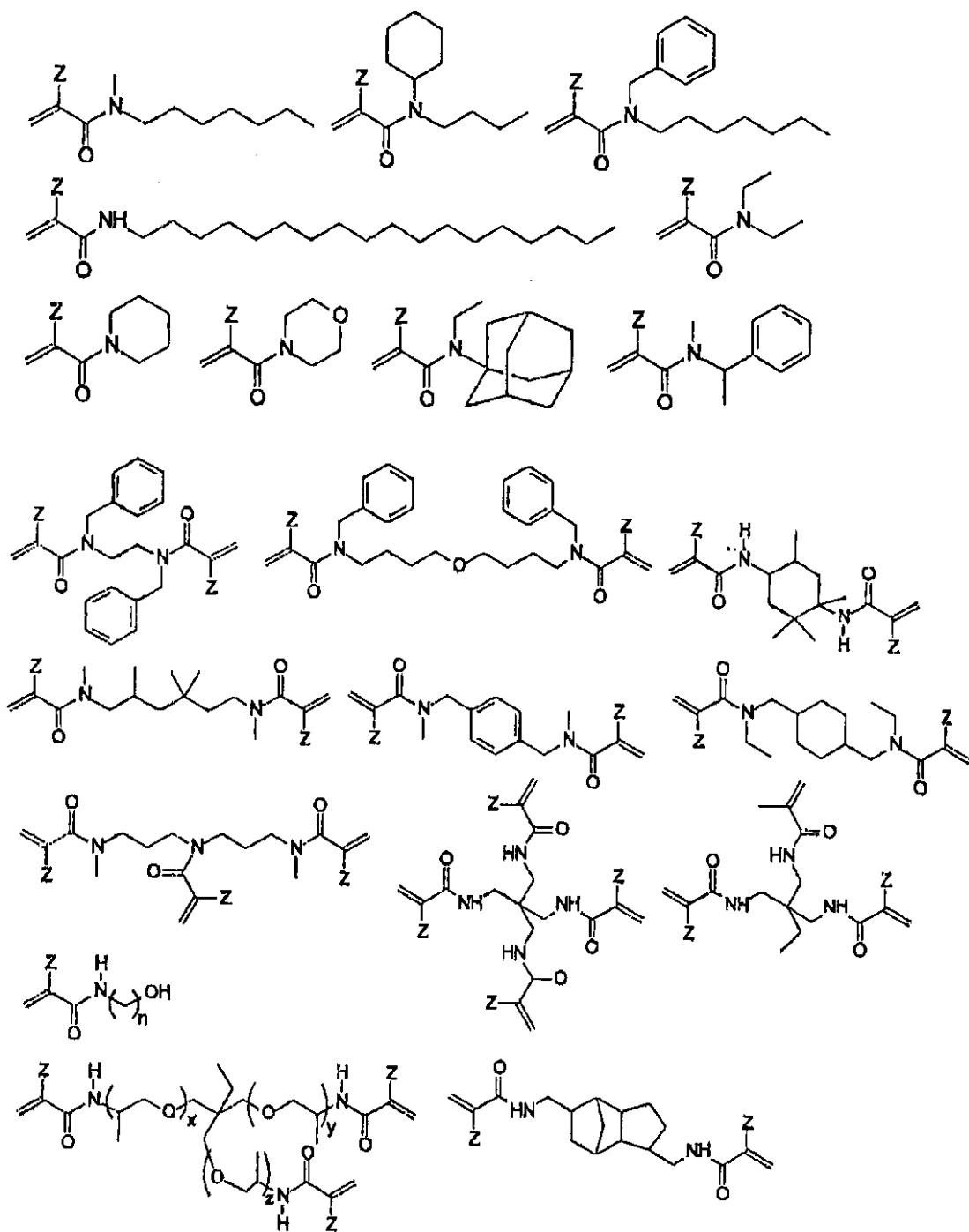
であり、

n は2であることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化 3】



によって表される化合物からなる群から選択され、

式中、

n は、2 から 6 の整数であり；

x 、 y および z は独立して、1 から 10 の整数であり；

Z は、H または置換または非置換の C₁ から C₁₈ アルキル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の組成物。

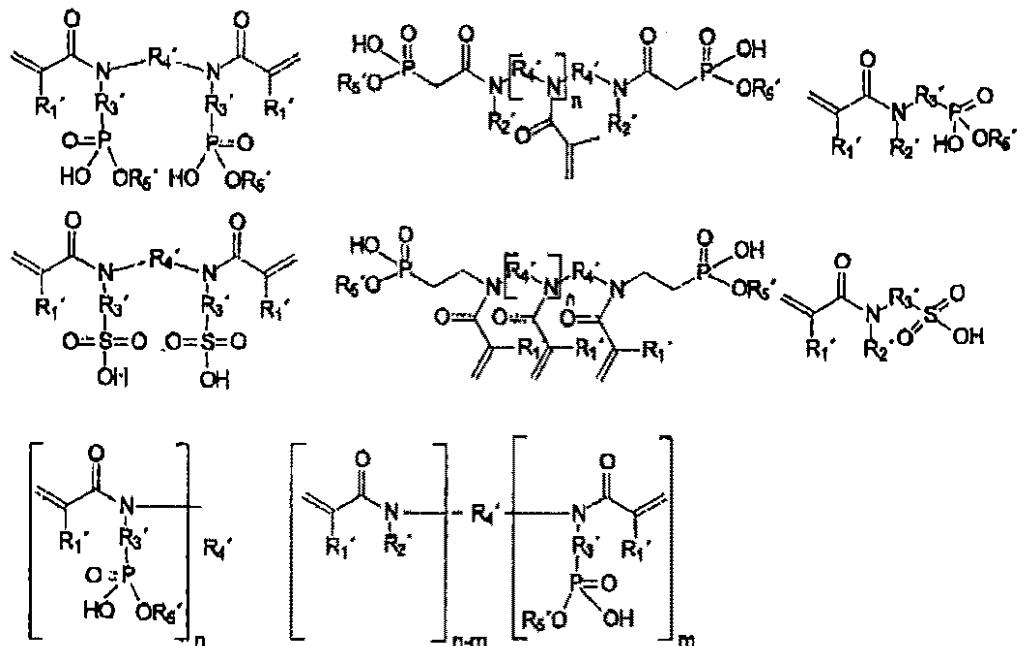
【請求項18】

ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、(メタ)アクリルアミドモノマー類、好ましくは第二級アミド類の種類から選択されることを特徴とする請求項1乃至17のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 19】

少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化 4】



によって表される化合物からなる群から選択され、

式中、

R_1' および R_2' は互いに独立して、水素原子または置換または非置換の C_1 から C_{18} アルキル基、置換または非置換シクロアルキル基、置換または非置換の C_5 から C_{18} アリール基またはヘテロアリール基、置換または非置換の C_5 から C_{18} アルキルアリール基またはアルキルヘテロアリール基、置換または非置換の C_7 から C_{30} アラルキル基を表し、

R_3' および R_4' は互いに独立して、二官能性置換または非置換の C_1 から C_{18} 炭素鎖基、二官能性置換または非置換シクロアルキレン基、二官能性置換または非置換の C_5 から C_{18} アリール基またはヘテロアリール基、二官能性置換または非置換の C_5 から C_{18} アルキルアリール基またはアルキルヘテロアリール基、二官能性置換または非置換の C_7 から C_{30} アラルキル基を表し、

R_5' は、H または置換または非置換の C_1 から C_{18} アルキル基を表し、

n は、好ましくは 1 から 18 または 1 から 4 の整数であり、および

m は、好ましくは 1 から 3 の整数であることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の組成物。

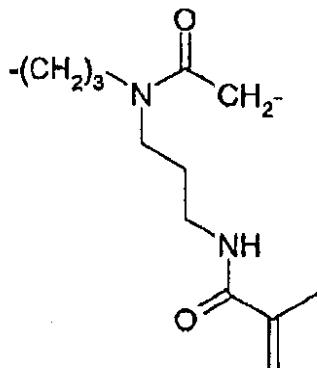
【請求項 20】

R_3' および R_4' は互いに独立して、二官能性置換または非置換の C_1 から C_{18} 炭素鎖基または二官能性置換または非置換シクロアルキレン基であり、エーテル、チオエーテル、エステル、チオカルボニル、アミド、カルボニル、スルホニル、ウレタン、または置換または非置換アミン結合の少なくとも 1 つの結合を有することを特徴とする請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

R_3' は、 $- (CH_2)_2 -$ または

【化5】

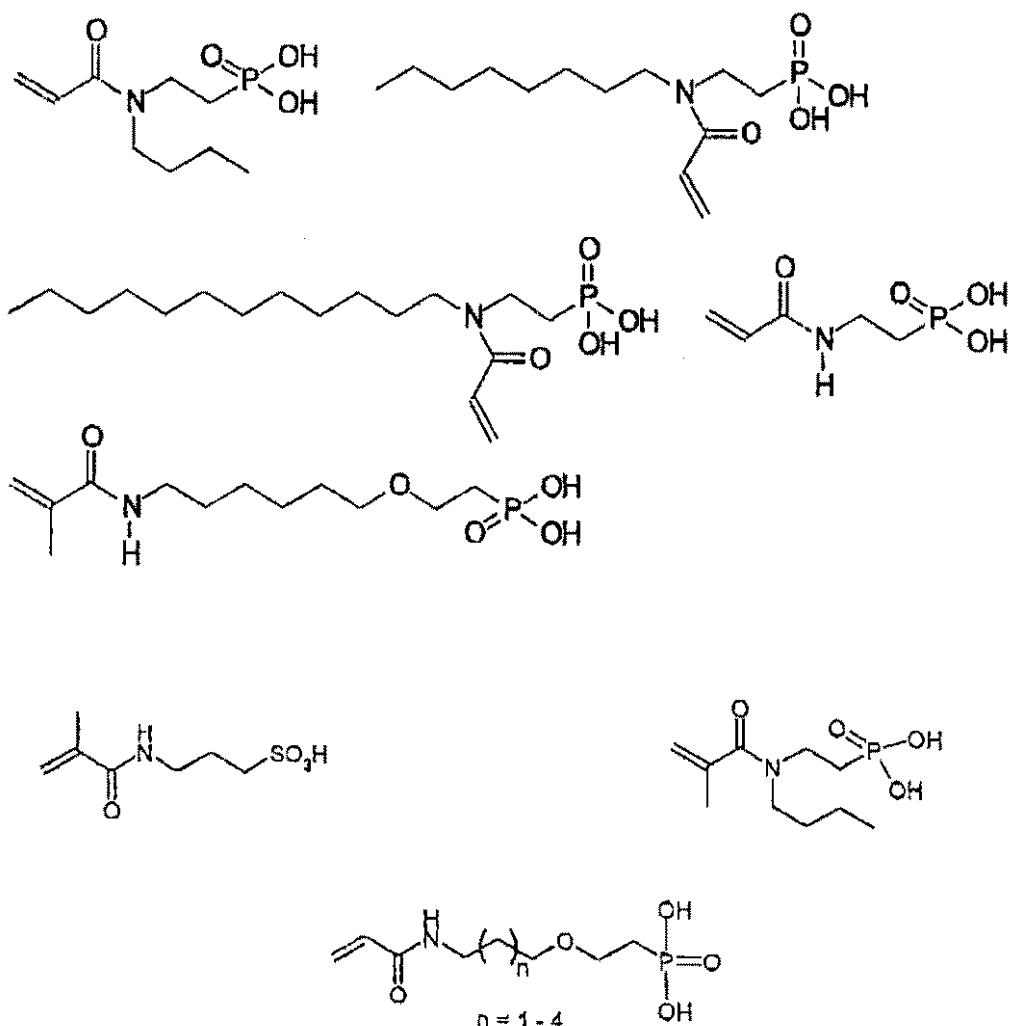


であり、およびR₄は、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-であることを特徴とする請求項20に記載の組成物。

【請求項22】

少なくとも1つの無機酸性部分を含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化6】



によるモノマー類の1つから選択されることを特徴とする請求項1乃至19のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 2 3】

少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、(メタ)アクリルアミドモノマー類、好ましくは第二級アミド類の種類、より好ましくは第二級アミド類の種類のアクリルアミドモノマー類から選択されることを特徴とする請求項 1 乃至 2 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 4】

前記硬化システムが、重合開始剤、阻害剤または安定化剤を含み、好ましくは前記硬化性システムが光硬化性システムであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 5】

(a) 少なくとも 2 つの重合性部分を有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、

(b) 少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、および

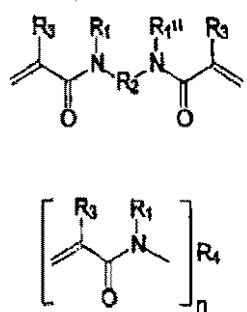
(c) 硬化システム、

を含む水性ワン・パック式自己エッチングかつ自己下塗り歯科用接着剤組成物。

【請求項 2 6】

少なくとも 2 つの重合性部分を有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化 7】



によって表される化合物からなる群から選択され、

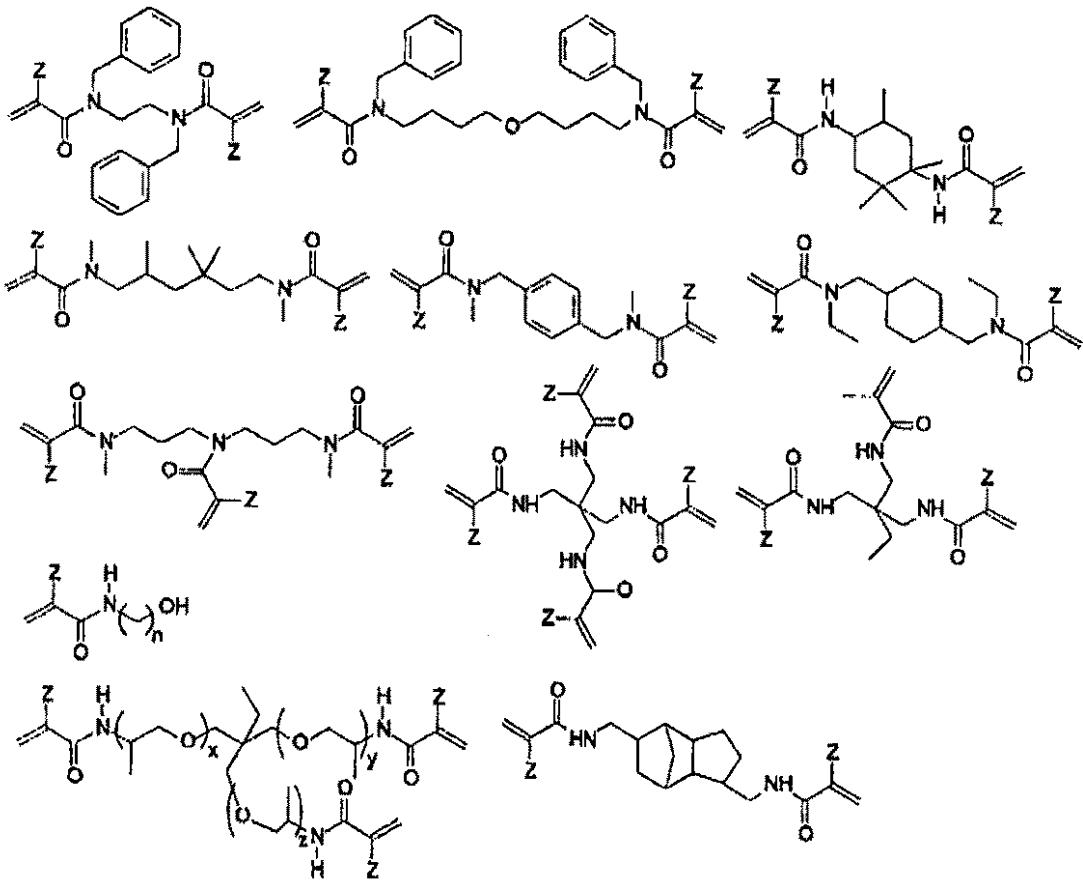
式中、

R₁、R₁''、R₂、R₃ および R₄ および n は、請求項 1 4 乃至 1 6 に定義されるとおりである請求項 2 5 に記載の組成物。

【請求項 2 7】

前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、以下の式：

【化 8】



によって表される化合物からなる群から選択され、式中、

Z は、H または置換または非置換の C₁ から C₁₈ アルキル基であり、n、x、y、z は請求項 17 に定義されるとおりであることを特徴とする請求項 25 または 26 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、(メタ)アクリルアミドモノマー類、好ましくは第二級アミド類の種類から選択されることを特徴とする請求項25乃至27のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 29】

(I) ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によつては含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、

(II) 少なくとも1つの無機酸性部分を含有する重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、および

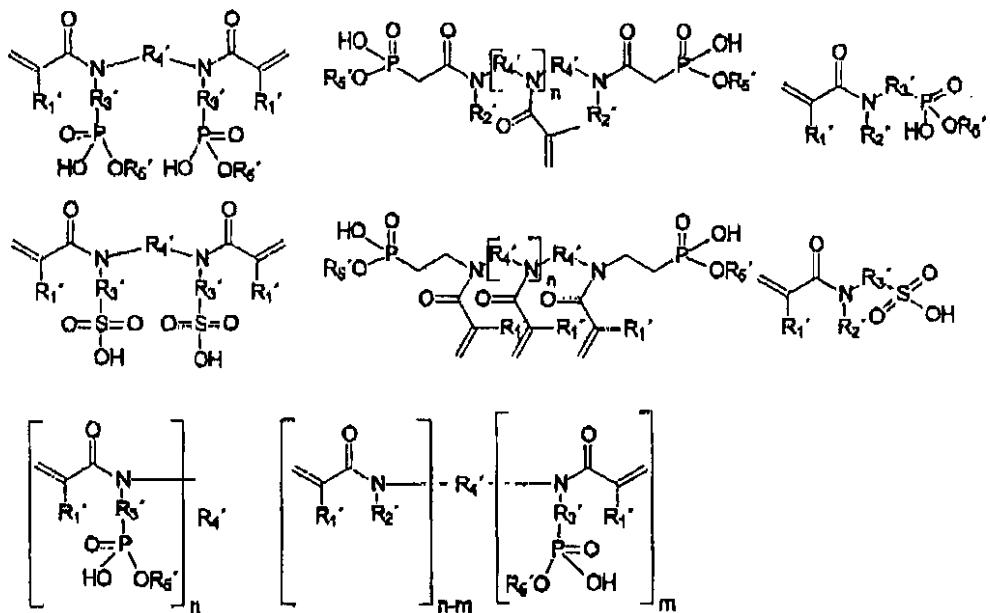
(I I I) 硬化システム、

を含む水性ワニ・パック式自己エッチングかつ自己下塗り歯科用接着剤組成物。

【請求項 30】

少なくとも1つの無機酸性部分を含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、ホスホン酸部分またはスルホン酸部分を有する以下の式：

【化 9】



によって表される化合物からなる群から選択され、式中、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、n および m は、請求項 19 乃至 21 に定義されるとおりであることを特徴とする請求項 29 に記載の組成物。

【請求項 3 1】

少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーが、(メタ)アクリルアミドモノマー類、好ましくは第二級アミド類の種類、より好ましくは第二級アミド類の種類のアクリルアミドモノマー類から選択されることを特徴とする請求項 29 または 30 に記載の組成物。

【請求項 3 2】

光に対して遮蔽された容器内に詰められている請求項1乃至31のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 3 3】

(i) ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によつては含有する前記重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、

(i) 少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、および

(i i i) 硬化システム、

を含む請求項 1 から 3 2 のいずれか 1 項に記載の水性ワン・パック式自己エッチングかつ自己下塗り歯科用接着剤組成物調製のための、ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によっては含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーおよび使用無機酸性部分を含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーの使用。

【請求項 3 4】

(A) ホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される無機酸性部分を場合によつては含有する重合性N-置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー、

(B) 硬化システム、および

(C) 水含有溶媒、

を混合することを特徴とする請求項1乃至33のいずれか1項に記載の水性ワニ・パッ

ク式自己エッチングかつ自己下塗り歯科用接着剤組成物の調製方法。

【請求項 3 5】

請求項 1 乃至 3 2 のいずれか 1 項に記載の組成物から前記組成物の重合により得ることができる歯科用接着剤。

【請求項 3 6】

請求項 1 乃至 3 2 のいずれか 1 項に記載の組成物の塗布を含むヒトまたは動物の歯の治療方法。

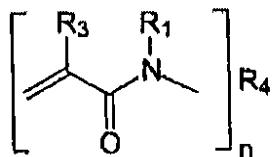
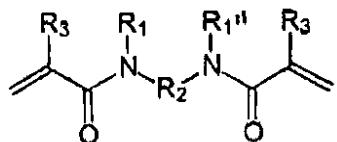
【請求項 3 7】

請求項 1 乃至 3 2 のいずれか 1 項に記載の組成物および使用説明書を含むキット。

【請求項 3 8】

以下の式：

【化 1 0】



によって表される化合物からなる群から選択され、
式中、

R_1 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および n は、請求項 1 4 乃至 1 6 に定義されるとおりである、少なくとも 2 つの重合性部分を有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー。

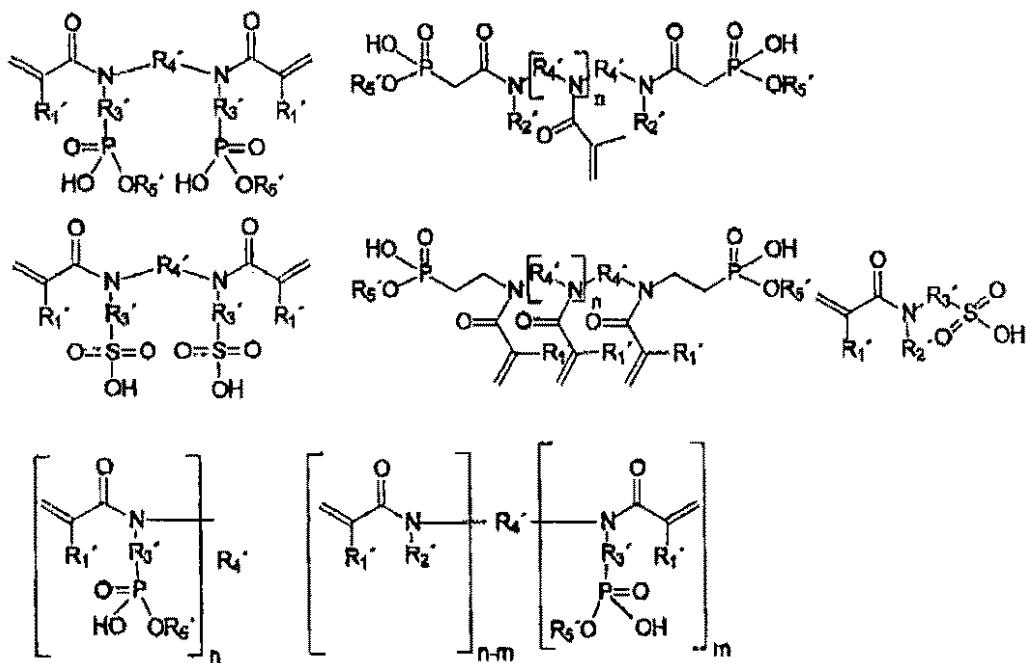
【請求項 3 9】

請求項 3 8 に記載の少なくとも 2 つの重合性部分を有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーの調製方法であって、ジアミンまたはポリアミン化合物を、 R_3 が請求項 1 4 に定義されるとおりであり、 H a 1 がハロゲン化物である式 $\text{C H}_2 = \text{C R}_3 - \text{C O - H a 1}$ のハロゲン化アルキルアクリロイルまたはハロゲン化アクリロイルと反応させることを含む方法。

【請求項 4 0】

以下の式：

【化11】



によって表される化合物からなる群から選択され、
式中、

R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 n および m は、請求項 19 乃至 21 に定義されるとおりであるホスホン酸部分またはスルホン酸部分から選択される少なくとも 1 つの無機酸性部分を含有する重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマー。

【請求項 41】

請求項 40 に記載の少なくとも 1 つの無機酸性部分を有する前記重合性 N - 置換アルキルアクリル酸アミドモノマーまたはアクリル酸アミドモノマーの調製方法であって、

(1) ジアミンまたはポリアミン化合物を、ビニルホスホン酸塩またはビニルスルホン酸塩と反応させること；

(2) (1) で得られた生成物を、 R_1' が請求項 19 に定義されるとおりであり、 H 1 がハロゲン化物である式 $CH_2 = CR_1' - CO - Ha 1$ のハロゲン化アルキルアクリロイルまたはハロゲン化アクリロイルと反応させること；

(3) 工程 (1) においてビニルホスホン酸塩を反応させる場合、場合によっては (2) で得られた生成物をトリアルキルハロゲンシランと反応させること；および

(4) 工程 (2) または (3) で得られた生成物を加水分解すること、
を含む方法。