

【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3区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2004-534901(P2004-534901A)

【公表日】平成16年11月18日(2004.11.18)

【年通号数】公開・登録公報2004-045

【出願番号】特願2003-512329(P2003-512329)

【国際特許分類】

C 08 F	20/30	(2006.01)
C 07 C	65/21	(2006.01)
C 07 C	67/14	(2006.01)
C 07 C	69/92	(2006.01)
C 07 C	205/57	(2006.01)

【F I】

C 08 F	20/30	
C 07 C	65/21	D
C 07 C	67/14	
C 07 C	69/92	
C 07 C	205/57	

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月5日(2005.7.5)

【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】

重合性メソゲンの製造方法であって、二官能性ハロゲン化アシルを、ビス1,4[4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ]-R²-フェニレン及び重合性基を含むヒドロキシアルキルと反応させ、モノエステル、ジエステル、ハロゲン化アシル及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる複数の生成物を含む樹脂混合物を製造することを含み、その反応が、エステル結合により結合される少なくとも3つの芳香環を含む複数の重合性メソゲンを含む樹脂混合物を製造するのに有効な条件下で生じ、ここでヒドロキシアルキルの炭素数が、約2～約12であり、前記複数の重合性メソゲンが少なくとも第1の重合性メソゲン及び第2の重合性メソゲンを含有することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】

前記条件が、複数の生成物を含む中間体混合物を製造するのに有効な条件であり、かつ前記反応が、中間体混合物をビス1,4[4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ]-R²-フェニレン及びヒドロキシアルキルと反応させることを含む請求項1記載の方法。

【請求項3】

ビス1,4[4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ]-R²-フェニレンが、異なるR²基を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記条件が、第1の条件を含み、

前記反応が、複数の重合性メソゲンを含む反応生成物を製造するの有効な第二の条件下で、1,4ビス(4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ)t-ブチルフェニレン、1,4ビス(4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ)メチルフェニレン及びそれらの組み合わせからなる群より選ば

れる全量のメソゲンと、前記中間体混合物を反応させる工程を含む、請求項1又は2記載の方法。

【請求項5】

樹脂混合物が第一の重合性メソゲンを所定量の第二の重合性メソゲンを含み、樹脂混合物の硬化温度(T_c)が約40℃以下であって、また、樹脂混合物が第一の $T_{n \rightarrow i}$ より十分に高い $T_{n \rightarrow isotropic}$ を含み、 T_c と樹脂混合物 $T_{n \rightarrow isotropic}$ との十分な差異(ΔT)を維持し、約3体積%以下の変化の重合収縮を生じる、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

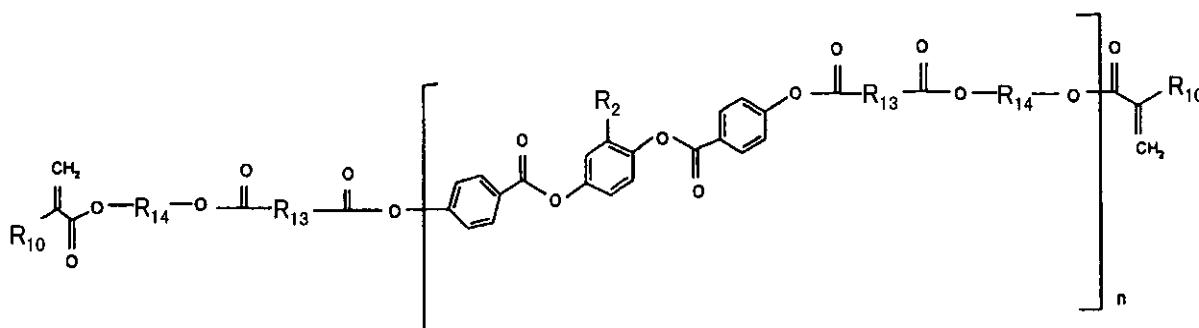
【請求項6】

第二の重合性メソゲンが、デカンニ酸ビス-(4-{2-tert-ブチル-4-[4-(2-メチル-アクリロイルオキシ)-ベンゾイルオキシ]-フェノキシカルボニル}-フェニル)エステル{CO[H,TB,H] (MeAcry)(0)}₂(seb)を含む、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

重合性メソゲンが以下の一般構造を有する、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【化1】



(式中、nは、1～5であり；

R^2 は、かさ高い有機基であり；

R^{10} は、独立して、水素及びメチル基からなる群より選ばれ；

R^{14} は、炭素数約2～約6の置換及び非置換アルキル基からなる群より独立して選ばれ、ここで置換アルキル基は、一つ以下のメチル置換基から本質的になることを条件とし； R^{13} は、炭素数約2～約12のアルキレン基からなる群より独立して選ばれる。)

【請求項8】

ヒドロキシアルキルの炭素数が約2～約9である、請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

ヒドロキシアルキルの炭素数が約2～約6である、請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

二官能性ハロゲン化アシルが、ジカルボン酸アシルクロライドである、請求項1～9のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

R^2 が、メチル基、t-ブチル基、イソプロピル基、フェニル基及び二級ブチル基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

R^2 が、t-ブチル基、メチル基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

条件が、ハロゲン化アルキル、エーテル及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる溶媒を含む、請求項1～12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】

条件又は第一の条件が、ヒンダードアミンをそれぞれ含む、請求項1～13のいずれか

1 項記載の方法。

【請求項 1 5】

混合物の残りから重合性メソゲンを分離する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 1_4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

重合性メソゲンを重合する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 1_5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

反応生成物又は樹脂混合物が、芳香環を含む二官能性モノマー、二官能性ダイマー及び二官能性トリマーをさらに含み、該方法が反応生成物からモノマーを抽出する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 1_6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 8】

重合性メソゲンが、第一のネマチックから等方性への転移温度($T_{n \rightarrow isotropic}$)を含み、また、抽出を第一の $T_{n \rightarrow isotropic}$ より高い、最終の $T_{n \rightarrow isotropic}$ を有する最終混合物を達成するまで続ける、請求項 1_7 記載の方法。

【請求項 1 9】

樹脂混合物が、歯科処置の間の不快感を避けるのに十分低い硬化温度(T_c)を有する、請求項 1 ~ 1_8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 0】

樹脂混合物の硬化温度(T_c)が、それぞれ、20 ~ 40 である、請求項 1 ~ 1_8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 1】

樹脂混合物が、約 2 体積%以下の変化の重合収縮を生じる、請求項 1 ~ 2_0 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 2】

重合性基がエポキシ基を含む、請求項 1 ~ 2_1 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 3】

重合性基が、末端の不飽和炭素 - 炭素結合を含む、請求項 1 ~ 2_2 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】

条件又は第二の条件が、ピリジン、ジメチルアミノピリジン及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる、所定濃度の触媒をそれぞれ含む、請求項 1 ~ 2_3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 5】

第二の重合性メソゲンが、他の非メソゲン性ジアクリレート及びジメタクリレートからなる群より選ばれる、請求項 1 ~ 2_4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 6】

第二の重合性メソゲンが、2,2-ビス[p-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリルオキシプロポキシ)フェニレン]プロパン、等方性ジメタクリレートベース樹脂、ウレタンジアクリレート及びウレタンジメタクリレートからなる群より選ばれる、請求項 1 ~ 2_4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 7】

第二の重合性メソゲンが、第一の重合性メソゲンとは構造上異なる分子末端を有する一つ以上の重合性メソゲンを含む、請求項 1 ~ 2_6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 8】

第二の重合性メソゲンが、一つ以上のメソゲンダイマーを含む、請求項 1 ~ 2_7 のいずれか 1 項記載の方法。

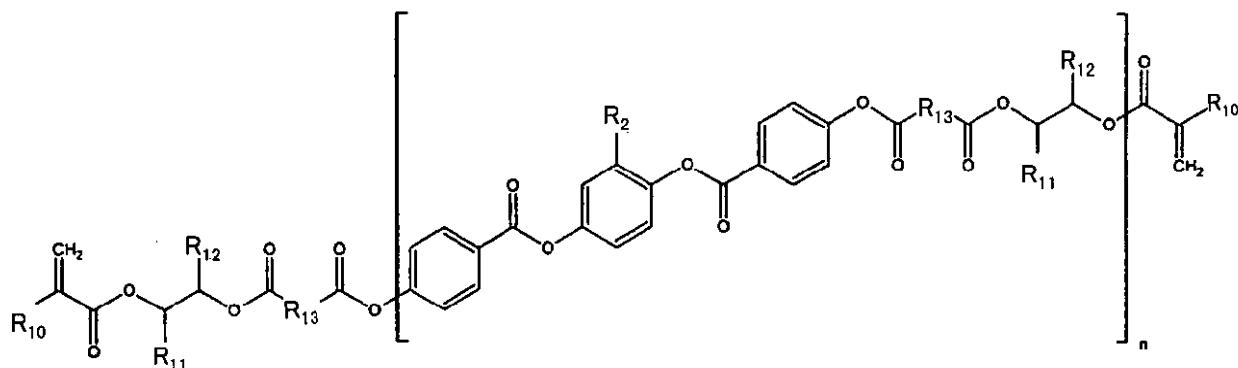
【請求項 2 9】

第二の重合性メソゲンが、それぞれ、一つ以上の伸長された重合性メソゲンを含む、請求項 1 ~ 2_8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 0】

第二の重合性メソゲンが、それぞれ、以下の一般構造を有する一つ以上のメソゲンを含む、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項記載の方法：

【化 2】



(式中、n は、約 2 ~ 約 5 であり；

R² は、かさ高い有機基であり；

R¹⁰ は、独立して、水素及びメチル基からなる群より選ばれ；

R¹³ は、炭素数約 2 ~ 約 12 のアルキレン基からなる群より独立して選ばれ；

ここで R¹¹ 及び R¹² は、水素及びメチル基からなる群より独立して選ばれ、但し、R¹¹ 及び R¹² のわずか一つがメチル基であることを条件とする。)

【請求項 3 1】

条件又は第一の条件が、それぞれ、おおよそ第一の量のトリベンジルアミンを含む、請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項記載の方法。

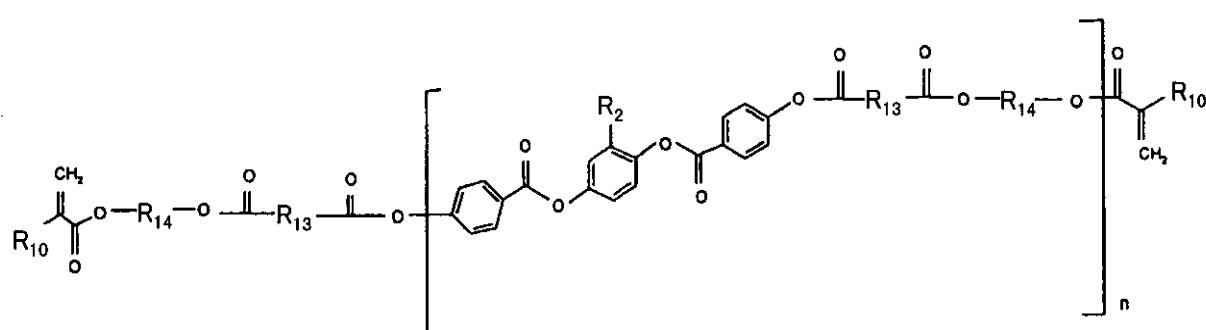
【請求項 3 2】

樹脂混合物の粘度が、約 20 ~ 約 40 で、約 50 ~ 約 100 ポアズである、請求項 1 ~ 3 1 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 3】

重合性メソゲンが以下の一般構造を有する、請求項 1 ~ 2 7 及び 3 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 3】



(式中、n は、1 ~ 2 であり；

R² は、かさ高い有機基であり；

R¹⁰ は、独立して、水素及びメチル基からなる群より選ばれ；

R^{14} は、炭素数約2～約6の置換及び非置換アルキル基からなる群より独立して選ばれ、ここで置換アルキル基は、一つ以下のメチル置換基から本質的になることを条件とし； R^{13} は、炭素数約2～約12のアルキレン基からなる群より独立して選ばれる。）

【請求項34】

二官能性ハロゲン化アシルが、塩化アジポイル、塩化セバコイル及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる請求項1～33のいずれか1項記載の方法。

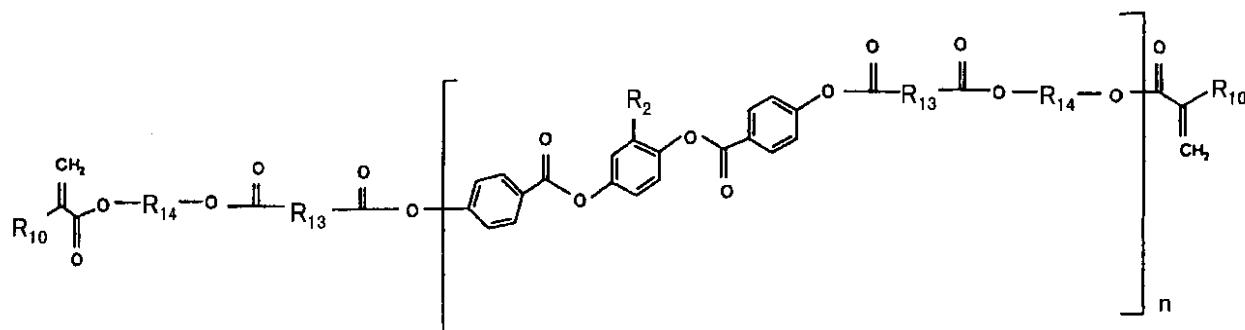
【請求項35】

ヒドロキシアルキルが、ヒドロキシエチルメタクリレートを含む請求項1～34のいずれか1項記載の方法。

【請求項36】

以下の一般構造を有する重合性メソゲン：

【化4】



(式中、nは、2～5であり；

R^2 は、かさ高い有機基であり；

R^{10} は、独立して、水素及びメチル基からなる群より選ばれ；

R^{14} は、炭素数約2～約12の置換及び非置換アルキル基からなる群より独立して選ばれ、但し、置換アルキル基が一つ以下のメチル置換基から本質的になることを条件とする。)

【請求項37】

アルキル基が、炭素数約2～約6である請求項36記載の重合性メソゲン。

【請求項38】

R^{13} が、炭素数約2～約12のアルキレン基からなる群より独立して選ばれる、請求項36記載の重合性メソゲン。

【請求項39】

R^2 が、メチル基、t-ブチル基、イソプロピル基、フェニル基及び二級ブチル基からなる群より選ばれる、請求項36～38のいずれか1項記載の重合性メソゲン。

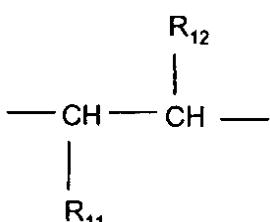
【請求項40】

R^2 が、t-ブチル基及びメチル基からなる群より選ばれる、請求項36～39のいずれか1項記載の重合性メソゲン。

【請求項41】

R_{14} が以下の一般構造を有する、請求項36～40のいずれか1項記載の重合性メソゲン：

【化5】



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、水素及びメチル基からなる群より独立して選ばれ、但し、 R^{11} 及

びR¹²のわずか一つがメチル基であることを条件とする。)

【請求項 4 2】

重合性モノマーに対して、所定の割合で少なくとも一つの液晶モノマーを含み、重合性モノマー及びその割合が、無機充填剤の添加の後、20°で、約30分間以上、ネマチック液晶状態に樹脂混合物を維持し、かつ3体積%以下の重合収縮を維持するのに適合されている請求項41記載の重合性モノマーを含む樹脂混合物。

【請求項 4 3】

重合性モノマー及び割合が、無機充填剤の添加後、20°の温度で約3ヶ月以上、ネマチック液晶状態に樹脂混合物を維持するように適合されている、請求項42記載の樹脂混合物。

【請求項 4 4】

重合収縮が、約2体積%以下である、請求項42又は43記載の樹脂混合物。

【請求項 4 5】

実質的に同量の質量%の液晶モノマー及び重合性モノマーを含む、請求項42～44のいずれか1項記載の樹脂混合物。

【請求項 4 6】

最終混合物の粘度が、約20°～約40°で、約50～約100ポアズである、請求項42～45のいずれか1項記載の樹脂混合物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

発明の概要

本出願は、重合性メソゲンの製造方法を提供するものであり、それは二官能性ハロゲン化アシルを、ビス1,4-[4'-ヒドロキシベンゾイルオキシ]-R²-フェニレン及び重合性基を含むヒドロアルキルと反応させ、モノエステル、ジエステル、ハロゲン化アシル及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる複数の(a plurality of:多くの)生成物を含む混合物を製造することを含み、その反応はエステル結合により結合される少なくとも3つの芳香環を含む重合性メソゲンを含む最終混合物を製造するのに有効な条件下で行われ、ここでヒドロキシアルキルの炭素数は、約2～約12である。