

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157568 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/67 (2006.01) *C07C 271/28* (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01) *C07C 271/34* (2006.01)
A61K 6/06 (2006.01) *C07C 271/36* (2006.01)
C07C 271/08 (2006.01) *C07C 271/38* (2006.01)
C07C 271/24 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062172
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 11 日(11.05.2012)
- (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 2011-109602 2011 年 5 月 16 日(16.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 成瀬 洋 (NARUSE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦

市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田辺 良満 (TANABE, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 宮里 将敬 (MIYASATO, Masataka) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

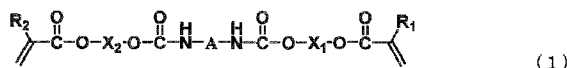
(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: NOVEL COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING SAID COMPOUND, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 新規な化合物、該化合物を含む組成物および硬化物



(1)

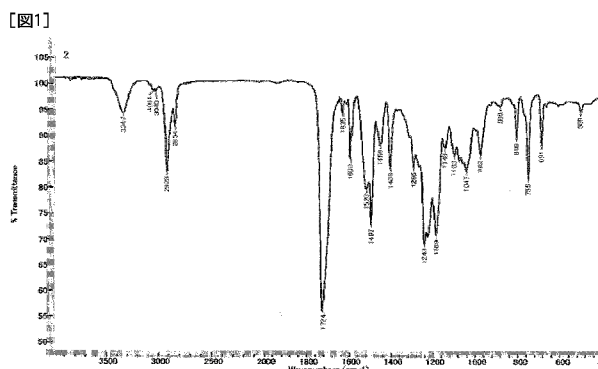


図1 製造例1で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

AA

AA Figure 1 FT-IR spectrum of a product containing the urethane (meth)acryl compound obtained by means of production example 1

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel compound which has little polymerization shrinkage especially during the curing process and which can be inexpensively produced even on an industrial scale. Another purpose of the present invention is to provide a composition containing said compound. This compound is characterized by being represented by general formula (1).

(57) 要約: 本発明は、特に硬化時の重合収縮が小さく、工業的にも安価に製造できる新規な化合物および該化合物を含む組成物の提供を目的とする。本発明の化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：新規な化合物、該化合物を含む組成物および硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、新規な化合物、該化合物を含む組成物、および該化合物または該組成物を硬化してなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来、（メタ）アクリレートに代表されるラジカル重合性単量体は、良好な硬化性および透明性等の特性を利用して、塗料、印刷製版、光学材料および歯科材料等のさまざまな分野で広く使用されている。

[0003] 中でも、歯科材料の分野においては、天然歯牙の齲蝕や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、さらには人工歯や義歯床材料等に幅広く用いられている。

[0004] 歯科用コンポジットレジンとは、一般に重合性単量体、重合開始剤およびフィラーから構成されるが、重合性単量体としては、生体内における安全性、硬化物の機械的強度や耐磨耗性および審美性などの観点から、ラジカル重合性の多官能性（メタ）アクリレートが用いられている。多官能性（メタ）アクリレートとしては、2，2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称、Bis-GMAと称する）や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（通称、UDMAと称する）が用いられている。

[0005] しかしながら、一般的に、ラジカル重合性単量体は、その硬化機構に由来して重合収縮率が大きく、粘性が高いため、特に硬化時の操作性に問題がある。

[0006] また、歯科用コンポジットレジンについて、臨床現場からは、硬化物の曲げ強度、弾性率および耐磨耗性の向上、吸水および変着色の低減、硬化時の

重合収縮の低減、天然歯と同様の透明性と審美性などに改良の余地が大きいと指摘されている。

[0007] 重合収縮の低減については、一般にアクリル化合物よりも重合収縮の少ない開環重合性のエポキシ化合物やオキセタン化合物を用いることが提案されている（特許文献1および特許文献2）。これらの化合物を用いることで重合収縮は低減できる傾向にあるが、硬化系が異なるため、専用のプライマーが必要になるなどの課題も多い。また、透明性、操作性、さらには、たとえば、歯科分野に適用した場合には審美性などの観点からも課題を有する。

[0008] また、フィラーの充填量を向上させ、重合収縮を低減することも提案されている（特許文献3および特許文献4）。しかしながら、使用するモノマーの収縮率が大きいため、その効果には限界がある。

[0009] さらに、ケイ素含有（メタ）アクリレートを用いた、低収縮性材料の提案がなされている（特許文献5）。しかしながら、この材料は合成が煩雑であり、工業的な製造に課題を残している。また、硬化物の機械的強度の観点からも課題を有する。

[0010] また、光学材料においても光ディスクの透明カバー層に使用するラジカル重合性単量体の重合収縮率が大きいと反りが発生しやすくなるなどの課題があり、立体障害の大きな脂環構造を有する（メタ）アクリレートが提案されている（特許文献6）。しかしながら、この材料においても合成が煩雑であり、操作性や工業的な製造に課題を残している。

[0011] したがって、硬化時の重合収縮が小さく、工業的にも安価に製造できる重合性単量体および硬化物が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2007-15946号公報

特許文献2：特開2005-187385号公報

特許文献3：特表2007-526270号公報

特許文献4：特開2005-89312号公報

特許文献5：特開2009-179596号公報

特許文献6：特開2008-24724号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、特に硬化時の重合収縮が小さく、適度な粘度を有し、工業的にも安価に製造できる新規な化合物、該化合物を含む組成物、および該化合物または該組成物を硬化してなる硬化物の提供を目的とする。

[0014] なお、本発明において、新規な化合物をウレタン（メタ）アクリル化合物と、新規な組成物をウレタン（メタ）アクリル化合物組成物と称することもある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、分子内に少なくとも1つの脂環構造または芳香環構造を有する新規なウレタン（メタ）アクリル化合物が上記課題を達成することを見出し、本発明を完成した。

[0016] 本発明の化合物は、後述する一般式（1）で表されることを特徴とする。

[0017] 本発明の組成物は、本発明の化合物を含むことを特徴とする。

[0018] 本発明の硬化物は、本発明の化合物または本発明の組成物を硬化させてなることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、硬化物の機械的強度や耐摩耗性、透明性、操作性、安全性に加えて、特に重合硬化時の重合収縮率が小さく、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有する。したがって、たとえば、透明性が必要な光学材料や歯科材料用途に好適であり、特に、齲蝕窩洞を治療するための充填修復用コンポジットレジンなどの歯科修復材料に好適である。歯科修復材料として用いた場合、硬化時の重合収縮が小さいため、歯牙の接着面との間にコントラクションギャップが発生しにくく、二次齲蝕、歯髄刺激、修復物の脱落といった懸念が低減されたものとなる。

[0020] また、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、比較的、屈折率が高く、透明性に優れているため、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物を含んでなる硬化物においても、比較的、屈折率が高く、透明性に優れる。また、たとえば、歯科用に応用した時、該硬化物は、審美性に優れる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、製造例1で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図2]図2は、製造例2で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図3]図3は、製造例3で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図4]図4は、製造例4で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図5]図5は、製造例5で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図6]図6は、製造例6で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図7]図7は、製造例7で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図8]図8は、製造例8で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図9]図9は、製造例9で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図10]図10は、製造例10で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図11]図11は、製造例11で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のF T－I Rスペクトルを示す。

[図12]図12は、製造例12で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を

含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図13]図13は、製造例13で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図14]図14は、製造例14で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図15]図15は、製造例15で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図16]図16は、製造例16で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図17]図17は、製造例17で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図18]図18は、製造例18で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図19]図19は、製造例19で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図20]図20は、製造例20で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図21]図21は、製造例21で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図22]図22は、製造例22で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図23]図23は、製造例23で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図24]図24は、製造例24で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図25]図25は、製造例25で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

[図26]図26は、製造例26で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を

含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

[図27]図27は、製造例27で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

[図28]図28は、製造例28で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

[図29]図29は、製造例29で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

[図30]図30は、製造例30で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

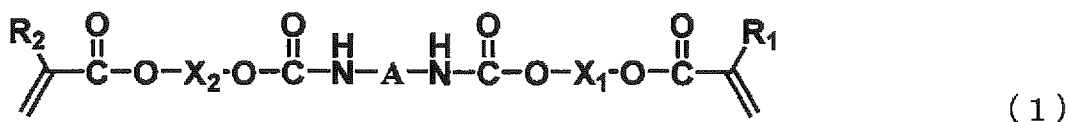
[図31]図31は、製造例31で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFTIRスペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0022] [新規な化合物（ウレタン（メタ）アクリル化合物）]

本発明にかかる新規なウレタン（メタ）アクリル化合物は、分子内に少なくとも1つの脂環構造もしくは芳香環構造を有し、一般式（1）で表される。このような特定のウレタン（メタ）アクリル化合物は、重合収縮率が小さく、透明性に優れ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有する。また、操作性に優れ、たとえば、コンポジットレジンなどの歯科修復材料に好適である。また、本発明では、本発明の目的を損なわない限り、該ウレタン（メタ）アクリル化合物を1種、または2種以上含んで用いることができる。

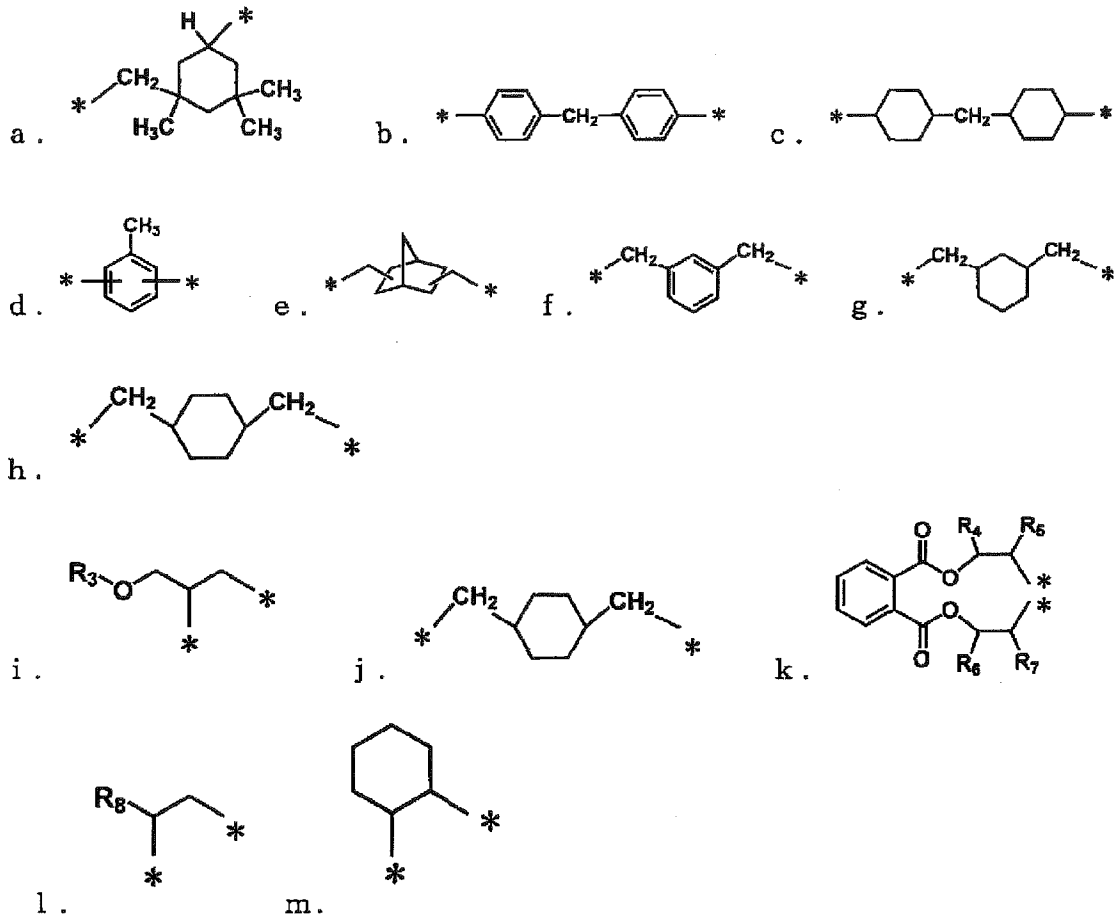
[0023] [化1]



[0024] 式（1）中、R₁およびR₂はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、Aは下記a～hからなる群より選択される2価の有機基を表し、X₁およびX₂は2価の有機基を表し、少なくともX₁およびX₂のいずれか一方が下記i～mからなる群より選択される2価の有機基を表す。なお、下記a～mのうち、

結合部位を「*」で表わす。

[0025] [化2]



[0026] ここで、上記 a～m の有機基のうち、R₃ は置換基を有してよいアリール基、またはシクロアルキル基を表し、R₄、R₅、R₆ および R₇ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₈ は炭素数 4～20 のアルキル基を表す。

[0027] ただし、式 (1) 中、A が c または d であり、かつ、X₁ および X₂ が同時に R₃ がフェニル基である i である化合物、ならびに、A が a であり、かつ、R₁ および R₂ が同時にメチル基であり、かつ、X₁ および X₂ が同時に R₃ がフェニル基である i である化合物を除く。

[0028] 式 (1) において、A、X₁ および X₂ の内、重合収縮率の低減の観点から、環構造を 2 つ以上有することが好ましく、環構造を 3 つ以上有することがより好ましい。

[0029] 式 (1) において、A が、上記 a、b、c、d、e および h からなる群よ

り選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られる点で好ましい。

[0030] 式(1)において、Aが、上記a、c、e、f、gおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあるため、好ましい。

[0031] 式(1)において、Aが、上記a、d、e、f、gおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、組成物の調製時に好適なより適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

[0032] 式(1)において、Aが、上記a、d、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られ、かつ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、より好ましい。

[0033] 式(1)において、Aが、上記a、c、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られ、かつ、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあるためより好ましく、Aが、上記a、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、さらに、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

[0034] また、式(1)において、Aが、上記aであることが、上記効果を有するほか、透明性に優れるため、たとえば、光学材料に適し、また、歯科用としての審美性にも優れる点で、最も好ましい。

[0035] また、式(1)において、 X_1 および X_2 の少なくともいずれか一方が、上記i、j、lおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることが、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

[0036] 式(1)において、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、上記i、j、kおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることが、比較的、屈折率が高く、たとえば、該ウレタン(メタ)アクリル化合物とフィラー成分を含有

するウレタン（メタ）アクリル化合物組成物を硬化物にしたときに、透明性や審美性を確保しやすくなるため、光学材料用や歯科用として、好ましく、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、上記 i 、 j および m からなる群より選択される2価の有機基であることが、さらに、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、より好ましい。

[0037] また、式（1）において、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることが、さらに小さい重合収縮率を得られる傾向にあるため、好ましい。

[0038] 式（1）において、 A が、上記 a 、 b 、 c または e のいずれかであり、 X_1 および X_2 が同時に上記 i であり、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることが、さらに小さい重合収縮率を得られるため、好ましい。

[0039] 式（1）において、 A が上記 d であり、 X_1 および X_2 が同時に上記 i であり、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であることが、さらに小さい重合収縮率を得られるため、好ましい。

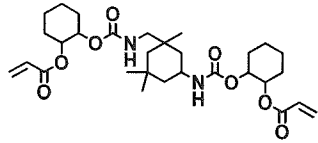
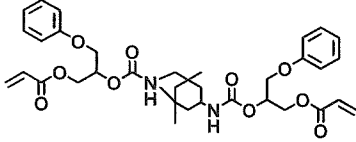
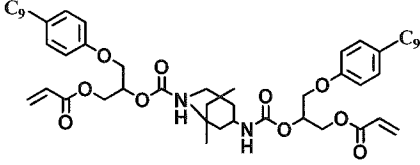
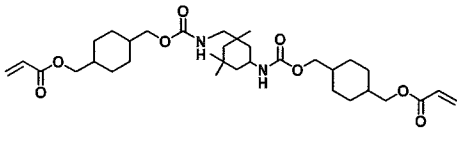
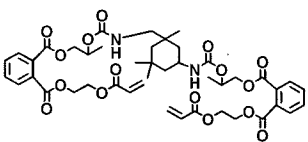
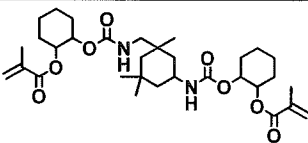
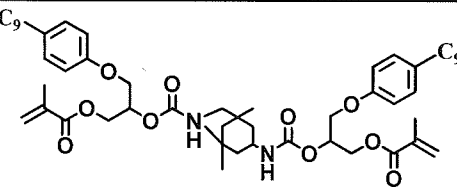
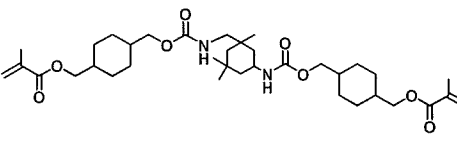
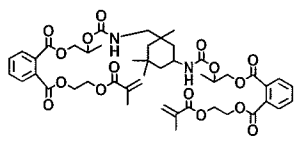
[0040] なお、式（1）において、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、メチレン基、エチレン基などの炭素数1～4のアルキレン基であると、硬化時の重合収縮が比較的高くなる傾向にあり、好ましくない。

[0041] 本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物としては、一般式（1）を満たす限り特に限定されないが、たとえば、表1～9に示す化合物番号1-1～9-6が例示される。また、式中の記載の化合物では、全ての異性体を含む。なお、式中の C_9 は、異性体を含むノニル基を表す。

[0042]

[表1]

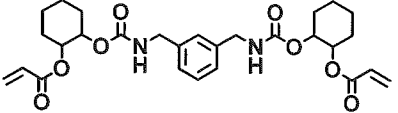
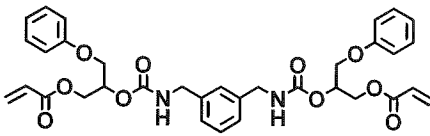
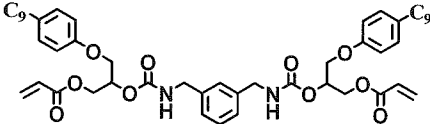
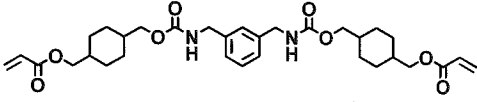
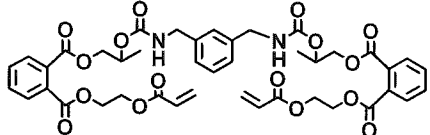
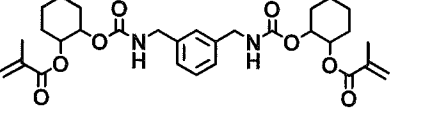
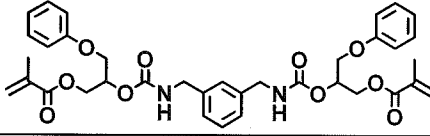
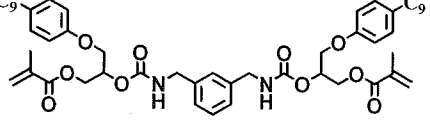
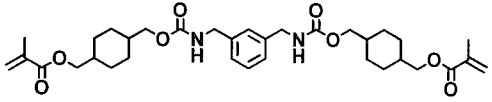
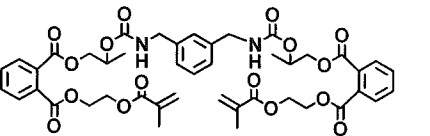
表1

化合物番号	構造式
1-1	
1-2	
1-3	
1-4	
1-5	
1-6	
1-7	
1-8	
1-9	

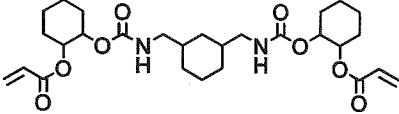
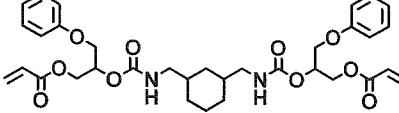
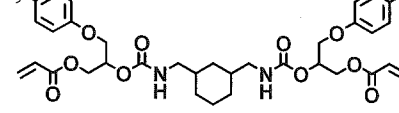
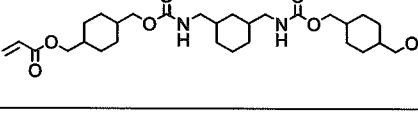
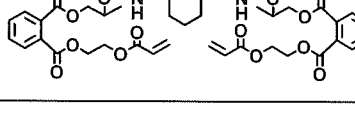
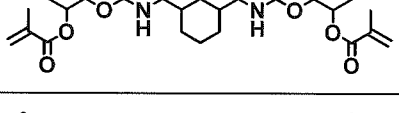
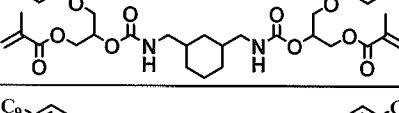
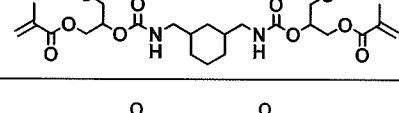
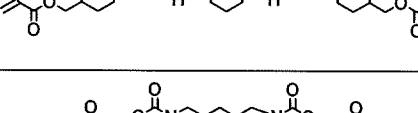
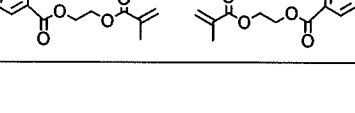
[0043]

[表2]

表2

化合物番号	構造式
2-1	
2-2	
2-3	
2-4	
2-5	
2-6	
2-7	
2-8	
2-9	
2-10	

[0044] [表3]

化合物番号	構造式
3-1	
3-2	
3-3	
3-4	
3-5	
3-6	
3-7	
3-8	
3-9	
3-10	

[0045]

[表4]

表4

化合物番号	構造式
4-1	
4-2	
4-3	
4-4	
4-5	
4-6	
4-7	
4-8	
4-9	
4-10	

[0046] [表5]

表5

化合物番号	構造式
5-1	
5-2	
5-3	
5-4	
5-5	
5-6	
5-7	
5-8	
5-9	

[0047]

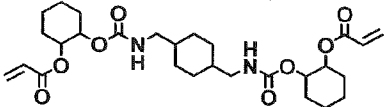
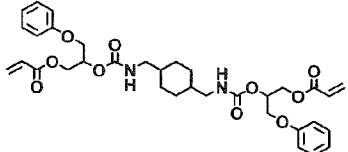
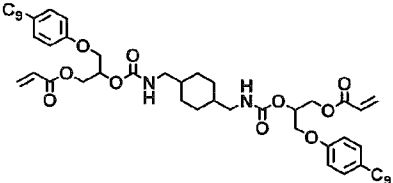
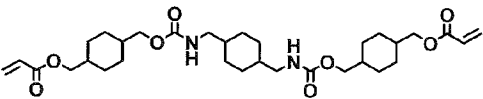
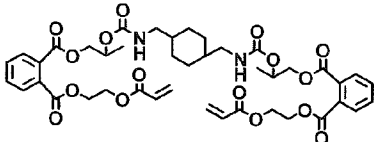
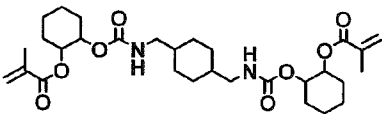
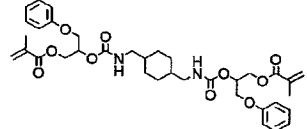
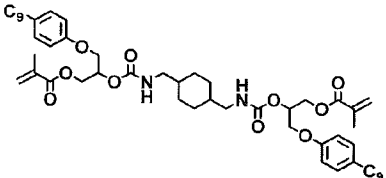
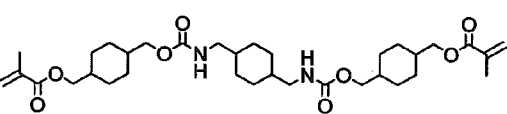
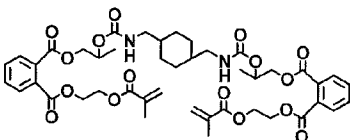
[表6]

表6

化合物番号	構造式
6-1	
6-2	
6-3	
6-4	
6-5	
6-6	
6-7	
6-8	
6-9	

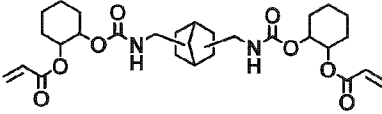
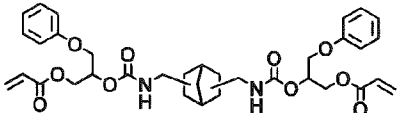
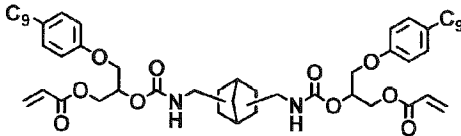
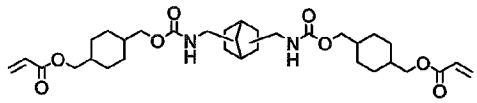
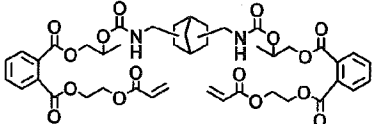
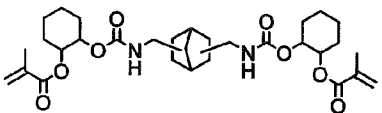
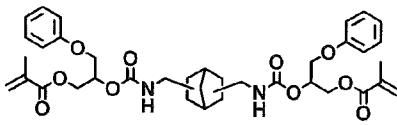
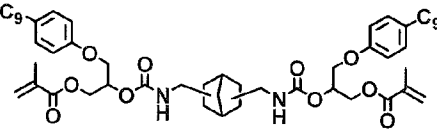
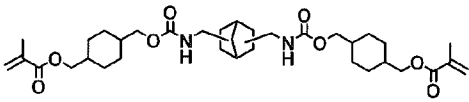
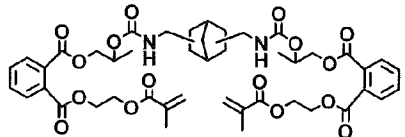
[0048]

[表7]

化合物番号	構造式
7-1	
7-2	
7-3	
7-4	
7-5	
7-6	
7-7	
7-8	
7-9	
7-10	

[0049] [表8]

表8

化合物番号	構造式
8-1	
8-2	
8-3	
8-4	
8-5	
8-6	
8-7	
8-8	
8-9	
8-10	

[0050]

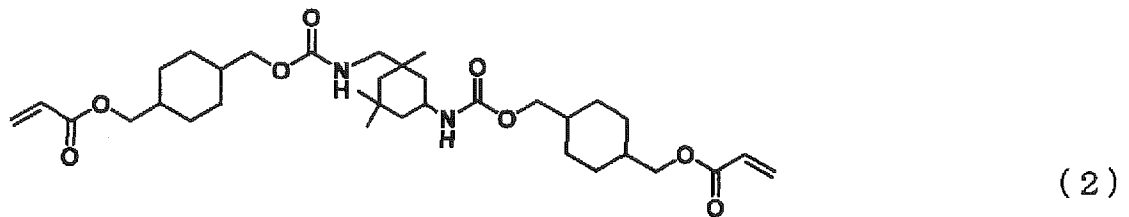
[表9]

化合物番号	構造式
9-1	
9-2	
9-3	
9-4	
9-5	
9-6	

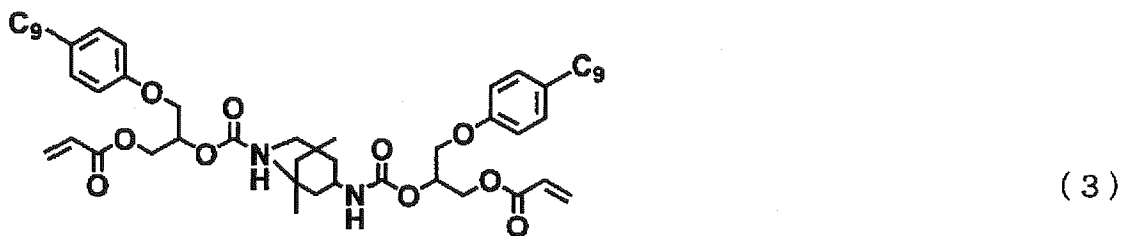
[0051] 本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物としては、下記式（2）～（5

）からなる群より選択されることが、より小さい重合収縮率を得られ、透明性に優れ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れ、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあり、かつ、比較的、屈折率が高いため、硬化物にしたときに、透明性を確保することができることから最も好ましい。また、硬化物は、歯科用として審美性に優れるため、好ましい。硬化物は、透明性が必要な光学材料や歯科材料用途などに好適である。

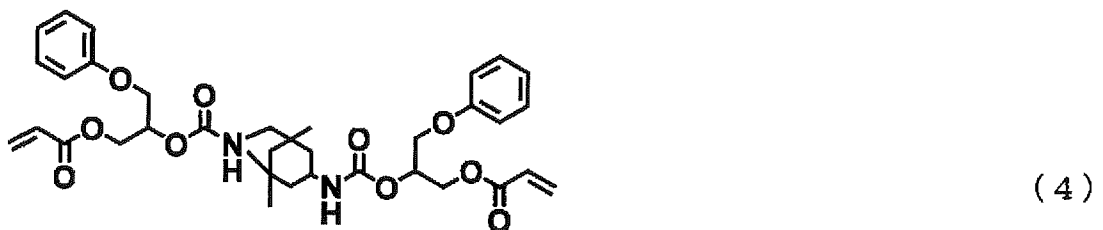
[0052] [化3]



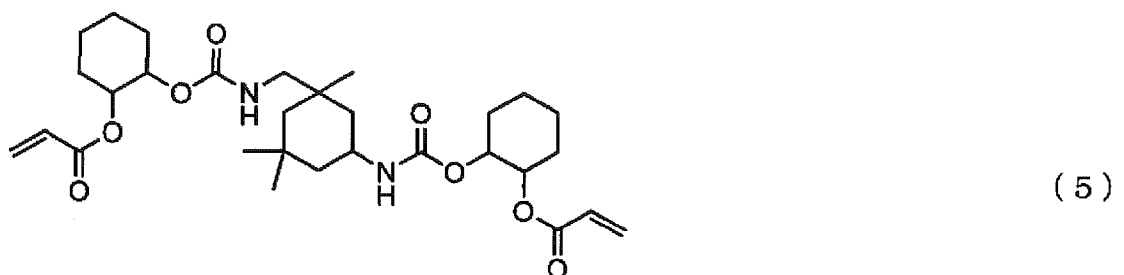
[0053] [化4]



[0054] [化5]



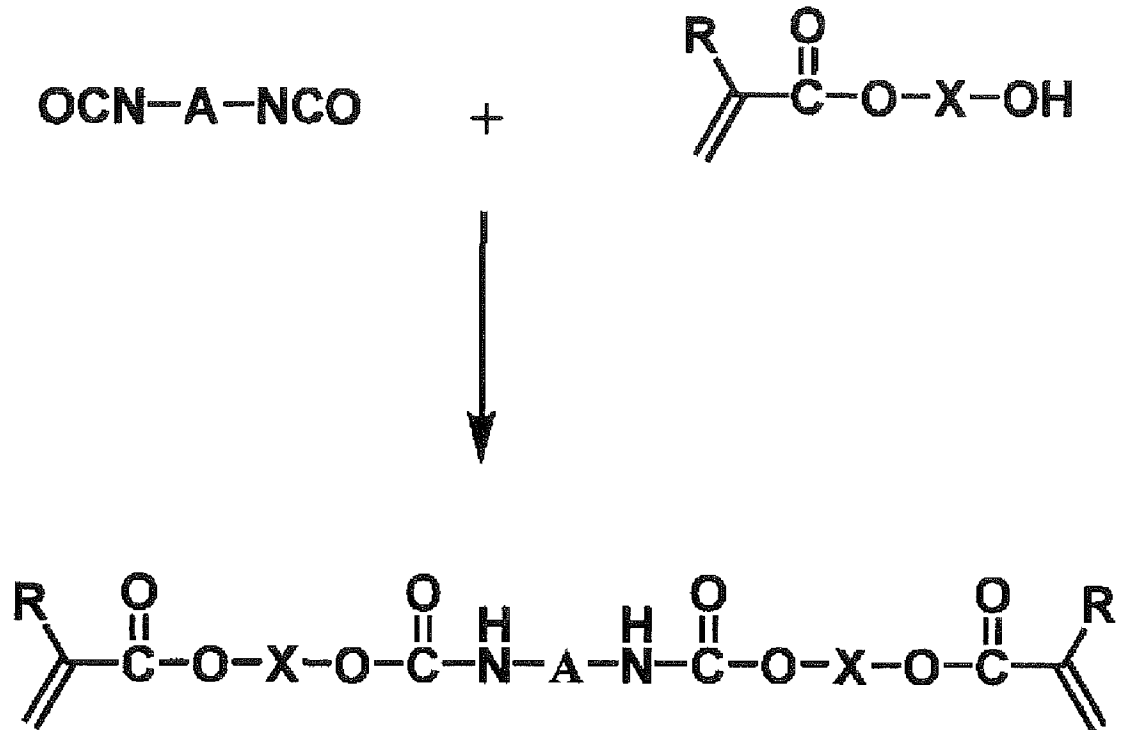
[0055] [化6]



[0056] [ウレタン（メタ）アクリル化合物の製造方法]

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物の製造方法は特に限定されないが、通常下記スキーム 1 に示されるジイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル化合物との付加反応により製造される。

[0057] [化7]



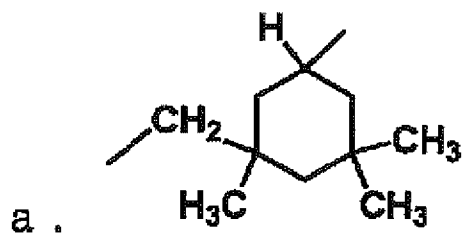
[スキーム 1]

[0058] ここで、スキーム 1 中の A、R および X は、それぞれ一般式（1）中の A、 R_1 または R_2 、および X_1 または X_2 に相当する。

[0059] スキーム 1 において、構造の異なる水酸基含有（メタ）アクリル化合物を用いて、一般式（1）中の X_1 と X_2 が異なる化合物を製造することもできる。通常、 X_1 と X_2 とが異なる化合物のみを製造することは困難であるため、一般式（1）中の、 X_1 の構造のみを有する化合物、 X_2 の構造のみを有する化合物、および X_1 と X_2 の構造を有する化合物の混合物として得られる。混合物には、異性体も含む。必要に応じて、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、このような混合物を精製することにより得ることもできる。

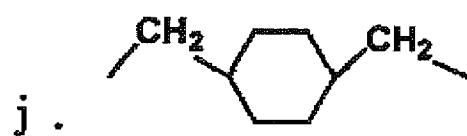
[0060] たとえば、一般式（1）中、 R_1 および R_2 が水素原子、A が

[0061] [化8]



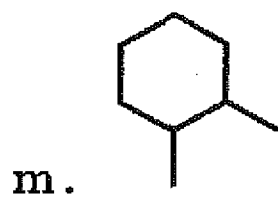
[0062] X_1 が

[0063] [化9]



[0064] X_2 が

[0065] [化10]

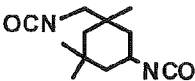
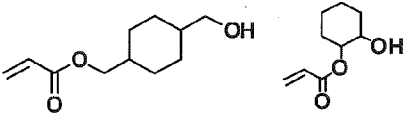
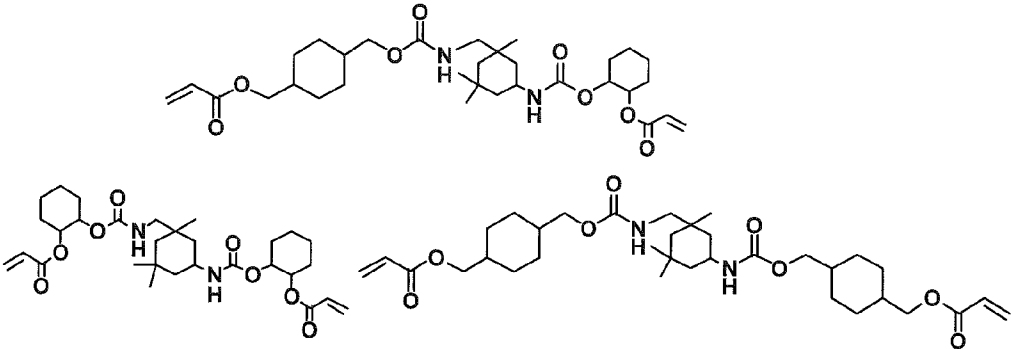


[0066] の場合の原料のジイソシアネート化合物、水酸基含有アクリル化合物および混合物（一部）を表 10 に例示する。

[0067]

[表10]

表10

ジイソシアネート化合物	水酸基含有アクリル化合物
	
生成物	
	

[0068] (水酸基含有(メタ)アクリル化合物)

本発明に係る水酸基含有(メタ)アクリル化合物は、工業的に入手可能な化合物も多いが、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との開環エステル化により得ることもできる。

[0069] 開環エステル化の反応は、無溶媒中で行なってもよく、あるいは溶媒中で行なってもよい。かかる溶媒としては反応に不活性な溶媒であれば、公知の溶媒を用いることができ、たとえば、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素系溶媒、

アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、

酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル系溶媒、

ジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン等のエーテル系溶媒、

ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンお

よびパークレン等のハロゲン系溶媒、

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシドおよびスルホランなどの極性溶媒が挙げられる。

これらの溶媒は1種単独で、または2種類以上を併用して用いることができる。

[0070] また、該反応では必要に応じて触媒を使用することもできる。触媒は、公知の触媒を用いることができ、例えば、トリフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン化合物、

トリエチルアミンおよびトリエタノールアミン等の3級アミン類、

トリメチルアンモニウムクロライドおよびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、

テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等の有機リン塩類および2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、オクテン酸コバルト等の有機金属化合物類が挙げられる。

[0071] 触媒の添加量は、反応物の全重量100重量%に対して、通常0.01～10.0重量%、好ましくは0.01～5.0重量%である。触媒の添加量が上記範囲内であれば、反応に際して十分な反応速度を得られるため好ましい。

[0072] 反応温度は、特に制限されないが、通常0～200℃、好ましくは0～150℃の範囲である。

[0073] 反応時間は、反応温度等の条件に依存するため特に限定されないが、通常、数分から数10時間である。また、公知の分析手段（例えば、液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、赤外分光法など）により反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を停止することも可能である。

[0074] (ジイソシアネート化合物)

本発明に係るジイソシアネート化合物は、工業的に入手可能な化合物も多く、それらをそのまま使用できるが、たとえば、対応するジアミン化合物

とホスゲンとの反応により合成して得ることもできる。

[0075] (工程)

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、たとえば、下記の（Ｂ）工程を含み、好ましくは、下記の（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を含む工程で製造される。また、得られたウレタン（メタ）アクリル化合物に微量の異物が混入することもあるため、このような異物を濾過により除去する工程を含むことも好ましい。

[0076] (Ａ) 水酸基含有（メタ）アクリル化合物を 20～90℃で脱水を行う工程、

(Ｂ) 脱水工程後の水酸基含有（メタ）アクリル化合物、または未脱水の水酸基含有（メタ）アクリル化合物に、ジイソシアネート化合物を滴下により投入して、ウレタン反応を行う工程および

(Ｃ) 20～90℃で脱臭を行う工程。

[0077] <工程Ａ>

工程（Ａ）は、酸素存在下、水酸基含有（メタ）アクリル化合物に、必要に応じて重合禁止剤やウレタン化触媒などを混合し、20～90℃の温度にて脱水を行う工程である。工程Ａは、水酸基含有（メタ）アクリル化合物中に水分が含まれていると次の工程（Ｂ）のウレタン反応時、水分によりジイソシアネート化合物が分解する可能性があるため、行うことが好ましい。

[0078] 工程（Ａ）では、重合禁止剤を添加することが好ましい。本発明では、公知の重合禁止剤を用いることができ、特に限定されないが、たとえば、ヒドロキノン（HQ）、ヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（BHT）およびフェノチアジン（PTZ）が挙げられる。BHTは、他のフェノール性重合禁止剤と比較するとイソシアネート基と反応することによって消費されることが少なく、アミン系の重合禁止剤で見られるような着色が少ないことから好ましい。重合禁止剤の使用量は、水酸基含有（メタ）アクリル化合物とジイソシアネート化合物の合計重量100重量%に対して、0.001～0.5重量%であるこ

とが好ましい。重合禁止剤の添加時期は、水酸基含有（メタ）アクリル化合物に予め混合することなど、ジイソシアネート化合物を滴下する前ならいつ添加しても良いが、脱水前の方が熱履歴による重合性基の損失を軽減できるため好ましい。

[0079] 工程（A）では、ウレタン化触媒を添加することが好ましい。本発明では、公知のウレタン化触媒を用いることができ、特に限定されないが、たとえば、

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテートおよびオクタン酸錫などの有機錫化合物、

ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトナトジルコニウム、アセチルアセトナト鉄およびアセチルアセトナトゲルマニウムなどの錫以外のその他の有機金属化合物、

トリエチルアミン、1，4－ジアザビシクロ〔2．2．2〕オクタン、2，6，7－トリメチルー1－ジアザビシクロ〔2．2．2〕オクタン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、N－メチルモルホリン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルー1，3－ブタンジアミン、N，N，N'，N'－ペンタメチルジエレントリアミン、N，N，N'，N'－テトラ（3－ジメチルアミノプロピル）－メタンジアミン、N，N'－ジメチルピペラジンおよび1，2－ジメチルイミダゾールなどのアミン化合物およびそれらの塩、

トリーn－ブチルホスフィン、トリーn－ヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンおよびトリーn－オクチルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン化合物が挙げられる。

[0080] これらの中で、少量にて反応が進行し、ジイソシアネート化合物に対して選択性が高い、ジブチル錫ジラウレートおよびオクタン酸錫が好適に用いられる。ウレタン化触媒を使用する場合には、水酸基含有（メタ）アクリル化合物とジイソシアネート化合物の合計重量100重量%に対して、0．00

1～0.1重量%を添加することが好ましい。0.001重量%より少ないと触媒の効果が小さく反応時間が長くなり、0.1重量%より多いと触媒効果が大きくなり多量の反応熱が発生し温度制御が困難になることがある。ウレタン化触媒の添加時期は、水酸基含有（メタ）アクリル化合物に予め混合するなど、ジイソシアネート化合物を滴下する前ならいつでもよい。

[0081] 酸素は、水酸基含有（メタ）アクリル化合物や、本発明に係るウレタン（メタ）アクリル化合物の重合禁止剤として有効である。酸素としては、乾燥空気または酸素ガス、好ましくは乾燥空気を用い、反応容器の底部から気泡状で供給される。乾燥空気としては、凝縮型エアドライヤー等によって乾燥させたものが好ましい。乾燥が不十分であると反応系中に水分が混入し、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、得られたウレタン（メタ）アクリル化合物の粘度の増加を引き起こすおそれがある。また、乾燥空気の供給量は、反応容器の大きさに依存し特に限定されないが、たとえば、反応容器が1 Lの場合、1～500 ml/分、好ましくは1～300 ml/分である。1 ml/分より少ないと十分な量が供給できず、重合禁止剤として作用しない可能性があり、500 ml/分より多いと反応時にジイソシアネート化合物の揮発を増加させ、ウレタン（メタ）アクリル化合物の硬化後の物性を低下させるおそれがある。

[0082] 脱水時の温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度で通常20～90℃、好ましくは30～80℃の範囲である。20℃より低いと脱水が不十分となり、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、ウレタン（メタ）アクリル化合物の粘度が増加するおそれがある。一方、90℃より高いと重合反応が起こるおそれがあり、ウレタン（メタ）アクリル化合物が着色するおそれがある。

[0083] 脱水時の圧力は、特に限定されないが、通常0.133～13.3 kPa（1～100 mmHg）、好ましくは0.133～6.67 kPa（1～50 mmHg）の範囲である。0.133 kPaより低いとエネルギー消費が多くなり、環境に付加を与えるため好ましくない。一方、13.3 kPaよ

り高いと脱水が不十分となり、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、ウレタン（メタ）アクリル化合物の粘度が増加するおそれがある。

[0084] 脱水時間は、特に規定されないが、適宜系内の水分を測定し、水酸基含有（メタ）アクリル化合物、重合禁止剤およびウレタン化触媒の合計重量 100 重量%に対して、0.15 重量%以下、好ましくは 0.10 重量%以下に到達した時点を終了とする。水分測定は、水分測定装置を利用し、JIS K 0068 に準じて行うことが可能であり、例えばカールフィッシャー試薬を用いた自動滴定装置による容量滴定法が挙げられる。具体的には、真空下にて脱水を行った後、常圧に戻し、水酸基含有（メタ）アクリル化合物、重合禁止剤とウレタン化触媒の混合物を採取して測定できる。

[0085] <工程 B>

工程（B）は、脱水工程後の水酸基含有（メタ）アクリル化合物、または未脱水の水酸基含有（メタ）アクリル化合物に、ジイソシアネート化合物を滴下により投入して、ウレタン反応を行う工程である。

[0086] 本発明において、水酸基含有（メタ）アクリル化合物とジイソシアネート化合物の使用割合は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基 1.0 当量に対して、水酸基含有（メタ）アクリル化合物の水酸基が 1.0～1.3 当量、より好ましくは 1.0～1.1 当量である。水酸基含有（メタ）アクリル化合物の水酸基の量が 1.0 当量より少ないと、イソシアネート基が未反応のまま残り、製造後に固形物の析出、粘度の増加を引き起こす可能性がある。一方、1.3 当量より多いと、未反応の水酸基含有（メタ）アクリル化合物が多くなるため、硬化後の物性低下を招く恐れがある。

[0087] また、滴下とは、所定のジイソシアネート化合物を、反応容器に接続された滴下容器に入れ、流量を調節することにより、一定時間にて一定量のジイソシアネート化合物を反応容器に加えていく方法である。これに対し、所定のジイソシアネート化合物を、短時間に全量仕込む一括仕込み方法では、水酸基含有（メタ）アクリル化合物やジイソシアネート化合物の構造、分子量、反応容器の構造、攪拌羽根の形状、攪拌速度などによっては、温度が著し

く上昇し、温度制御が困難になる可能性があり、ジイソシアネート化合物の架橋反応が促進され、得られるウレタン（メタ）アクリル化合物の粘度の増加、場合によっては重合性基の重合を引き起こしゲル化するおそれがある。

[0088] 水酸基含有（メタ）アクリル化合物を、ジイソシアネート化合物に滴下することも可能である。この場合、ジイソシアネート化合物より、多量の水酸基含有（メタ）アクリル化合物を使用する機会が多いため、ジイソシアネート化合物を滴下するより滴下時間が長くなり、また、ウレタン（メタ）アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こし、生産効率が悪くなる場合がある。

[0089] 反応系中の温度は、反応容器の大きさ、構造等に依存し、特に限定されないが、通常20～120℃、好ましくは30～100℃である。120℃を超えると重合反応が起こるおそれがあり、所望の効果を有するウレタン（メタ）アクリル化合物が得られないおそれがある。20℃より低いと反応時間が長くなり、生産効率が悪くなるおそれがある。

[0090] 滴下開始時点の温度は、特に限定されないが、通常20～90℃、好ましくは30～80℃である。20℃より低いと、反応に多くの時間が必要になり生産効率の低下を招くおそれがある。一方、90℃より高いと、重合反応が起こる可能性や反応（滴下）温度が上昇し反応が制御できなくなるおそれがある。

[0091] 滴下速度は、上記の反応系中の温度を維持する速度であればよい。

[0092] 滴下時間は、上記の温度を満たす時間であれば良いが、通常0.1～30時間、好ましくは0.1～5時間である。0.1時間より短いと、温度が著しく上昇し温度制御が困難になるおそれがある。また、5時間より長いと、ウレタン（メタ）アクリル化合物の生産効率が悪くなる傾向にある。

[0093] 工程（B）において、上記滴下時間によって反応が終了しない場合、必要に応じて滴下終了後に反応を継続することができる。この反応時間は、反応温度、反応容器の大きさ、構造、滴下時間等によるため、特に限定されないが、滴下時間との合計が、通常1～30時間、好ましくは1～20時間であ

る。１時間より短いと反応が完結しない可能性があり、３０時間より長いとウレタン（メタ）アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こすおそれがあり、生産効率が悪くなり製品価格の上昇に繋がるおそれがある。

[0094] 滴下終了後の反応温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度であれば限定されず、通常は２０～１２０℃、好ましくは３０～１００℃の範囲である。２０℃より低いと、反応時間が長くなるおそれがあり、生産効率の低下を招くおそれがある。また、１２０℃より高いと、重合反応が起こるおそれやウレタン（メタ）アクリル化合物が着色するおそれがある。

[0095] 反応の終点の確認方法としては、ＪＩＳ Ｋ １５５６ ５．５に準拠した測定方法にて、反応生成物中のジイソシアネート化合物の含有量を測定する方法やＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）による分析などが挙げられる。具体的には、反応容器より反応生成物を抜き取り、ジ－ｎ－ブチルアミンと反応させ、未反応のアミンを塩酸で滴定することにより、反応生成物中のジイソシアネート化合物の含有量を測定する方法が挙げられる。この方法によりジイソシアネート化合物の含有量を算出し、ジイソシアネート化合物の含有量が、反応生成物の重量１００重量％に対して、０．５重量％以下、好ましくは０．１重量％以下になった時を終点とする。

[0096] <工程Ｃ>

前記工程（Ｂ）の終了後、必要に応じて、脱臭を行う工程（Ｃ）を有することが好ましい。脱臭することで、良好なウレタン（メタ）アクリル化合物を得ることができる。

[0097] 工程（Ｃ）の温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度が好ましく、通常２０～１２０℃、好ましくは３０～１００℃の範囲である。２０℃より低いと脱臭が不十分となり、臭気が強く、かつ保存安定性の悪いウレタン（メタ）アクリル化合物が得られるおそれがある。また、１２０℃より高いと、重合反応が起こるおそれやウレタン（メタ）アクリル化合物が着色するおそれがある。

[0098] 工程 (C) の圧力は、特に限定されないが、通常 0.133～13.3 kPa (1～100 mmHg)、好ましくは 0.133～6.67 kPa (1～50 mmHg) の範囲である。0.133 kPa より低いと、工業的に行うには難しくコストアップに繋がるため好ましくない。また、13.3 kPa より高いと、脱臭が不十分となり、臭気が強く保存安定性の悪いウレタン (メタ) アクリル化合物が得られるおそれがある。

[0099] 脱臭時間は、反応容器の大きさ、構造に依存し、特に限定されないが、通常 1～10 時間、好ましくは 1～5 時間である。1 時間より短いと、脱臭が不十分で、臭気が強く保存安定性の悪いウレタン (メタ) アクリル化合物が得られるおそれがある。また、10 時間より長いと、ウレタン (メタ) アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こすおそれや、生産効率が悪く、製品価格の上昇に繋がるおそれがある。

[0100] [新規な組成物 (ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物)]

本発明のウレタン (メタ) アクリル化合物組成物は、本発明のウレタン (メタ) アクリル化合物を 1 種または 2 種以上含む。

[0101] ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物は、特に限定されないが、たとえば、光学材料、接着材料、コーティング材料の用途に好適であり、中でも歯科材料の用途、例えば、歯科修復材料、歯科用コンポジットレジン (支台築造用コンポジットレジン、歯冠用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン)、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料 (レジンセメントやレジン添加型グラスアイオノマーセメント)、歯科用接着材、歯列矯正用接着材、小窩裂溝封鎖材、CAD/CAM 用レジンブロック、テンポラリークラウンや、人工歯材料等に好適である。

[0102] 特に、本発明のウレタン (メタ) アクリル化合物、後述する、重合開始剤 (B) およびフィラー (C) を含むウレタン (メタ) アクリル化合物組成物は、得られる硬化物強度や弾性率を向上させる観点から、好ましい使用形態の一つである。

[0103] また、本発明のウレタン (メタ) アクリル化合物、光重合開始剤 (B) お

よびフィラー（C）を含むウレタン（メタ）アクリル化合物組成物は、光硬化性を有し、効果時間短縮の観点から、好適である。

[0104] また、ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物には、必要に応じて、本発明に係るウレタン（メタ）アクリル化合物以外の公知の重合性単量体（D）を組み合わせて用いることができる。重合性単量体（D）を組み合わせると、該組成物の粘度や屈折率を目的に応じて調整できるため、好ましい。

[0105] なお、歯科修復材料などに用いる場合、通常、本発明の組成物は、フィラー（C）を含むペースト状物となる。該ペーストは、通常、少なくとも、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物、該重合性単量体（D）および光重合開始剤（B）と、フィラー（C）を混合して得られる。該ウレタン（メタ）アクリル化合物および該重合性単量体（D）を含む組成物（I）の粘度が高すぎると、フィラー（C）との混合が困難となり充填量を上げ難くなる。また、粘度が低すぎると、フィラー（C）との混合においてペースト状になり難くなる。該組成物（I）の粘度は、通常50～50000（mPa・s、30℃）であり、好ましくは100～20000（mPa・s、30℃）、より好ましくは100～10000（mPa・s、30℃）である。本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、たとえば、組成物の調製時に好適な粘度を付与でき、一方で、組成物の重合硬化時に、非常に低い重合収縮率を付与できるという、相反する効果を両方有する。

[0106] （重合開始剤または光重合開始剤（B））

（光）重合開始剤は、公知の（光）重合開始剤を使用することができ、通常、重合性単量体の重合性と重合条件を考慮して選択される。

[0107] 常温で重合を行う場合には、たとえば、酸化剤及び還元剤を組み合わせたレドックス系の重合開始剤が好適である。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、酸化剤と還元剤が別々に包装された形態をとり、使用する直前に両者を混合する必要がある。

[0108] 酸化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケ

タール類、ケトンパーオキサイド類およびハイドロパーオキサイド類などの有機過酸化物を挙げることができる。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびm-トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、

t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシエステル類、

ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイドおよびラウロイルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類、

1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類、

メチルエチルケトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、

t-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類が挙げられる。

[0109] また、還元剤としては、特に限定されないが、通常第三級アミンが用いられ、たとえば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-i-プロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-i-プロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ

ー i ープロピルアニリン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 3, 5-ジ- t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸 n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸 (2-メタクリロイルオキシ) エチル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ) エチルメタクリレート、N, N-ビス (メタクリロイルオキシエチル) -N-メチルアミン、N, N-ビス (メタクリロイルオキシエチル) -N-エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -N-メタクリロイルオキシエチルアミン、N, N-ビス (メタクリロイルオキシエチル) -N- (2-ヒドロキシエチル) アミン、トリス (メタアクリロイルオキシエチル) アミン等が挙げられる。

[0110] これら有機過酸化物／アミン系の他には、クメンヒドロパーオキサイド／チオ尿素系、アスコルビン酸／ Cu^{2+} 塩系、有機過酸化物／アミン／スルフィン酸 (又はその塩) 系等のレドックス系重合開始剤を用いることができる。

[0111] また、重合開始剤として、トリブチルボラン、有機スルフィン酸なども好適に用いられる。

[0112] 可視光線照射による光重合を行う場合には、 α -ジケトン／第3級アミン、 α -ジケトン／アルデヒド、 α -ジケトン／メルカプタン等のレドックス系開始剤が好ましい。

[0113] 光重合開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、 α -ジケトン／還元剤、ケタール／還元剤、チオキサントン／還元剤等が挙げられる。 α -ジケトンとしては、カンファーキノン、ベンジルおよび2, 3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタールとしては、ベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントンとしては、2-クロロチオキサントンおよび2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。還元剤としては、ミヒラーケトン等、

2- (ジメチルアミノ) エチルメタクリレート、N, N-ビス [(メタ)

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

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

2－メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、4－メルカプトアセトフェノン、チオサリチル酸およびチオ安息香酸等のチオール基を有する化合物等を挙げることができる。

[0114] これらのレドックス系に有機過酸化物を添加した α －ジケトン／有機過酸化物／還元剤の系も好適に用いられる。

[0115] 紫外線照射による光重合を行う場合には、ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルジメチルケタール等が好適である。また、（ビス）アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤も好適に用いられる。

[0116] （ビス）アシルフォスフィンオキサイド類のうち、アシルフォスフィンオキサイド類としては、例えば、2，4，6－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2，6－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2，6－ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2，4，6－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2，4，6－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、2，3，5，6－テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドおよびベンゾイルジ（2，6－ジメチルフェニル）ホスホネートなどが挙げられる。

[0117] ビスアシルフォスフィンオキサイド類としては、例えば、ビス－（2，6－ジクロロベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、ビス－（2，6－ジクロロベンゾイル）－2，5－ジメチルフェニルフォスフィンオキサ-

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

[0118] これら（ビス）アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、単独もしくは各種アミン類、アルデヒド類、メルカプタン類およびスルフィン酸塩等の還元剤と併用することもできる。

[0119] 上記可視光線の光重合開始剤とも好適に併用することができる。

[0120] 上記重合開始剤または光重合開始剤は単独で又は２種以上を適宜組み合わせ用いることができ、配合量は、ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物１００重量％に対して、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～５重量％の範囲で使用される。

[0121] （フィラー（Ｃ））

フィラーは、公知のフィラーを使用することができ、通常、有機フィラーと無機フィラーに大別される。

[0122] 有機フィラーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチルーメタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、エチレン－酢酸ビニル共重合体およびスチレン－ブタジエン共重合体等が挙げられる。

[0123] 無機フィラーとしては、各種ガラス類（二酸化珪素を主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素およびアルミニウム等の酸化物を含有する）、各種セラミック類、珪藻土、カオリン、粘土鉱物（モンモリロナイト等）、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、

リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。

[0124] また、これら無機フィラーに重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後、重合硬化させ、粉碎して得られる有機無機複合フィラーを用いても差し支えない。

[0125] これらのフィラーは1種単独で又は2種類以上を組み合わせで適宜用いられる。

[0126] フィラーの配合量は、ペーストの操作性（粘稠度）や機械的強度を考慮して適宜決定すればよく、ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物中に含まれるフィラー以外の全成分100重量部に対して、通常10～2000重量部、好ましくは50～1000重量部、より好ましくは100～600重量部である。

[0127] これらのフィラーに対しては、目的に応じて、シランカップリング剤などにより表面処理が施される場合がある。かかる表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤、例えば、 γ -メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン（メタクリルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3～12）、 γ -メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数：3～12）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が使用される。表面処理剤の濃度は、フィラー100重量%に対して、通常0.1～20重量%、好ましくは1～5重量%の範囲で使用される。

[0128] （重合性単量体（D））

重合性単量体は、本発明に係るウレタン（メタ）アクリル化合物以外であって、公知の単量体であれば特に限定されないが、たとえば、 α -シアノアクリル酸、（メタ）アクリル酸、 α -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸およびイタコン酸等のエステル化物、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ- N -ビニル誘導体およびスチレン誘導体等が挙げ

られる。中でも、（メタ）アクリレートが好適に用いられる。かかる重合性単量体の例を以下に示す。なお、本発明において、1つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とする。同様に、オレフィン性二重結合が2つのものは二官能性単量体と、3つのものは三官能性単量体とする。

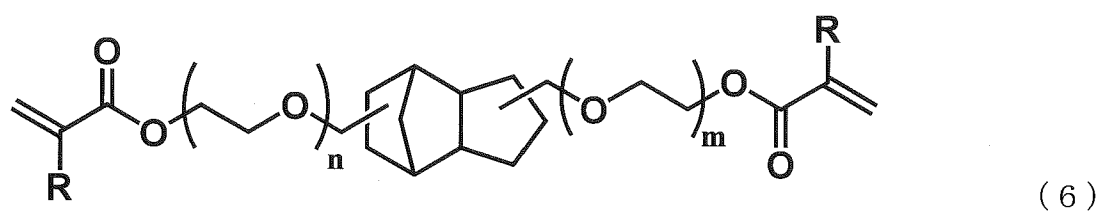
[0129] また、これらの重合性単量体は、1種単独で、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0130] （イ）一官能性単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、i s o oブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、2，3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、エリトリールモノ（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-（ジヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライドおよび（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

[0131] （ロ）二官能性単量体としては、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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート（2，2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン；通称B i s GMA）、2，2-ビス〔4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル〕プロパン、2，2-ビ

ス〔４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、１，２－ビス〔３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ〕エタン、ペンタエリトリトールジ（メタ）アクリレート、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（通称UDMA）等および下記一般式（６）で表される化合物等が挙げられる。

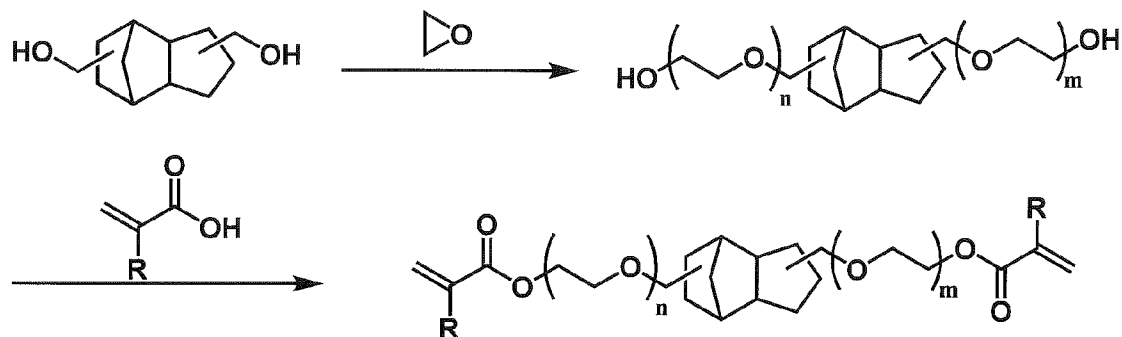
[0132] [化11]



[0133] なお、式（６）中、Rはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、mおよびnはそれぞれ０～１０の整数で、かつ、 $m+n=0\sim10$ である。

[0134] また、一般式（６）については、特開昭５６－２６８０９号公報を参照でき、その製造方法には特に限定されないが、たとえば、 $m+n=0$ でない場合、下記スキーム２に示すように、ジオール化合物とエチレンオキサイドの付加反応後、該反応物と（メタ）アクリル酸との反応により製造される。

[0135] [化12]



[スキーム２]

[0136] （ハ）三官能性以上の単量体としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テト

ラメチロールメタントリ（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、N, N' - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン) ビス [2 - (アミノカルボキシ) プロパン - 1, 3 - ジオール] テトラメタクリレート、1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタン等が挙げられる。

[0137] 本発明においては、比較的低い収縮率と粘度の理由から、重合性単量体（D）として、前記式（6）で表される化合物が好ましく、その中でも前記式（6）中、Rが水素原子で、mおよびnはそれぞれ0～6の整数で、かつ、 $m + n = 2 \sim 6$ の化合物がより好ましい。

[0138] また、共重合する単量体として各種の接着性単量体、特に分子内に酸性基を有する単量体を用いることもできる。このような酸性基を有する単量体としては、酸性基及び重合性基を同一分子内に持つ化合物であって、酸性基として、例えば、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基又はスルホン酸残基等を有し、重合性基として、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等を有する化合物が挙げられる。

[0139] リン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、9 - (メタ) アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、20 - (メタ) アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピル - 2 - ジハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル 2' - ブロモエチルリン酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート等、または、これらの酸塩化物が挙げられる。

[0140] ピロリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ（

２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）等、またはこれらの酸塩化物が挙げられる。

[0141] チオリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスフェートおよび１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンジチオホスフェート等、またはこれらの酸塩化物が挙げられる。

[0142] カルボン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、５－（メタ）アクリロイルアミノペンチルカルボン酸および１１－（メタ）アクリロイルオキシ－１，１－ウンデカンジカルボン酸等、またはこれらの酸塩化物や酸無水物等が挙げられる。

[0143] スルホン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸および２－スルホエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0144] これらの酸性基を有する重合性単量体は、１種単独で、または２種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0145] これらの重合性単量体の配合量は、特に限定されないが、本発明に係るウレタン（メタ）アクリル化合物の全量１００重量部に対して、通常１００重量部を超えない範囲で用いられる。

[0146] （その他）

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、重合禁止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、顔料、耐熱安定剤、スリップ防止剤、結晶化助剤、核剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、衝撃改良剤、架橋剤、共架橋剤、架橋助剤、粘着剤、軟化剤、加工助剤、発泡剤、硬化剤等の各種添加剤を含有していてもよい。

[0147] 重合禁止剤としては、例えば、２，６－ジブチルヒドロキシルエン、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノンモノメチ

ルエーテル、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。

[0148] 硬化剤としては、ポリチオール化合物、ポリアミノ化合物等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。

[0149] [硬化物]

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物またはウレタン（メタ）アクリル化合物組成物を硬化させてなる硬化物は、機械的強度や耐磨耗性、透明性、操作性、安全性に加えて、特に重合硬化時の重合収縮率が小さい。そのため、硬化物は、光学材料、接着材料、コーティング材料、歯科用に好適である。さらに、硬化物は、歯科用として審美性にも優れるため、歯科分野に好適である。

[0150] 硬化方法は、特に限定されないが、たとえば、常温硬化、加熱硬化、可視光線や紫外線の照射により光硬化などが挙げられる。

実施例

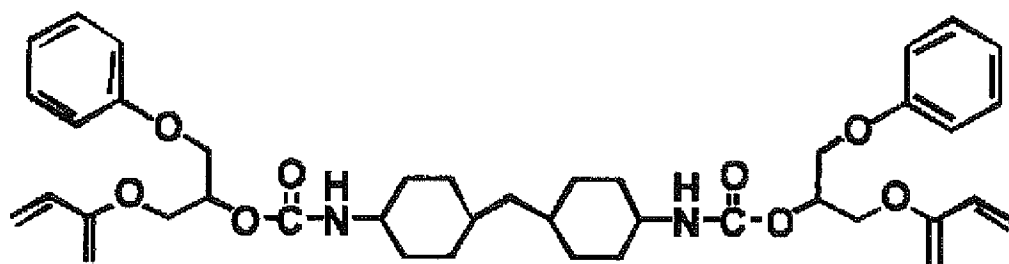
[0151] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0152] [製造例1]

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットル4ツ口フラスコ内に3-フェノキシ-2-ヒドロキシアクリレート111.1g（0.5モル）とジブチル錫ジラウレート0.11g（水酸基含有（メタ）アクリル化合物の重量に対し1000ppm）を添加し、60℃に昇温した。続いて、ビスイソシアナトシクロヘキシルメタン（水添MDI）65.6g（0.25モル）を0.5時間かけて滴下したところ、反応温度は80℃に上昇した。全量滴下後反応温度を80～90℃に保って10時間反応を行った。反応生成物中の水添MDIの重量%を測定したところ0.00重量%であった。

[0153] 反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物170gを得た。

[0154] [化13]



[0155] [製造例 2 ～ 1 4]

製造例 1 に記載の 3-フェノキシ-2-ヒドロキシアクリレートおよび水添MDIの代わりに表 1 1 に示す水酸基含有（メタ）アクリル化合物とジイソシアネートを用いて、製造例 1 と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物を得た。

[0156]

[表11]

表 11

製造例	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			

[0157]

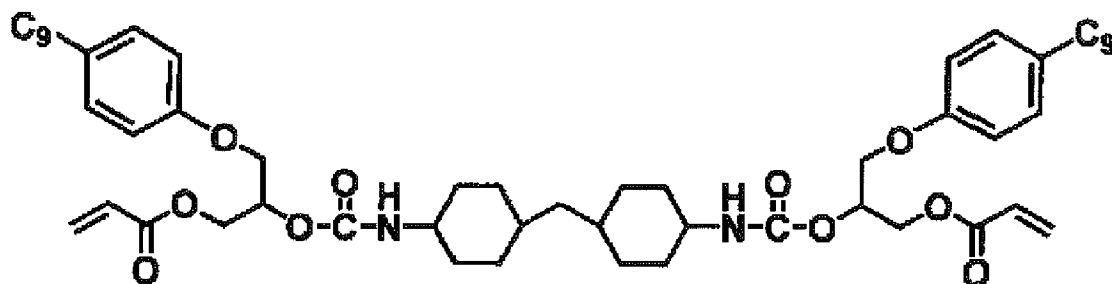
[製造例 15]

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットル4ツ口フラスコ内にアクリル酸14.4g(0.2モル)および触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド0.5g(1.7ミリモル)を添加し、60℃に昇温した。続いて、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル55.3g(0.2モル)を0.7時間かけて滴下したところ、反応温度は65℃に上昇した。全量滴下後反応温度を90～100℃に保って12時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、トルエン200ミリリットルを加えた。得られたトルエン溶液を500ミリリットルの分液ロートに移し、蒸留水を用いて水層のpHは中性になるまで水洗した。水洗後、トルエン層からエバポレーターを用いてトルエンを留去し、2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート60.6g(収率87%)を得た。

[0158] 攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットル4ツ口フラスコ内に先に得られた2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート52.3g(0.15モル)とジブチル錫ジラウレート0.05g(水酸基含有(メタ)アクリル化合物の重量に対し1000ppm)を添加し、60℃に昇温した。続いて、ビスイソシアナトシクロヘキシルメタン(水添MDI)32.8g(0.125モル)を0.5時間かけて滴下したところ、反応温度は80℃に上昇した。全量滴下後反応温度を80～85℃に保って12時間反応を行った。反応生成物中の水添MDIの重量%を測定したところ0.00重量%であった。

[0159] 反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物81gを得た。

[0160] [化14]

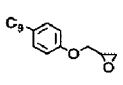
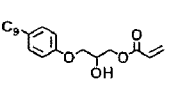
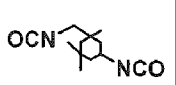
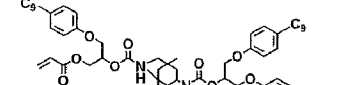
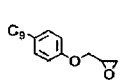
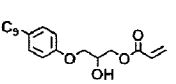
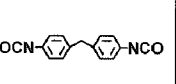
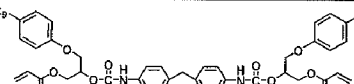
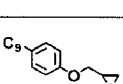
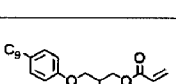
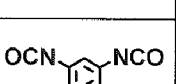
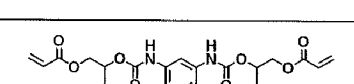
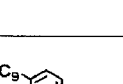
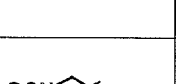
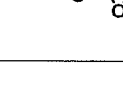
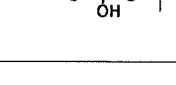
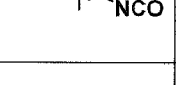
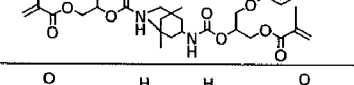
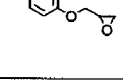
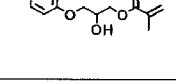
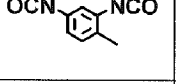
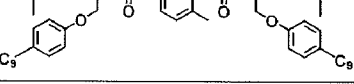
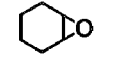
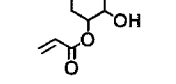
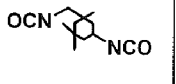
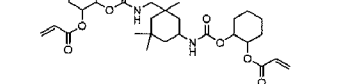
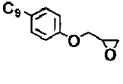
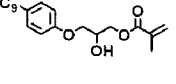
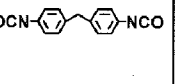
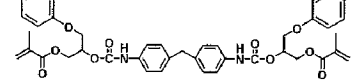
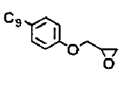
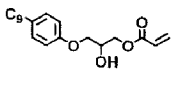
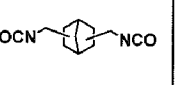
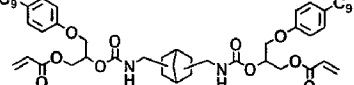
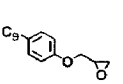
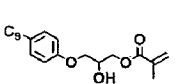
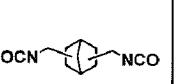
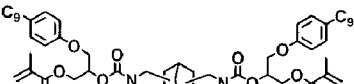


[0161] [製造例 1 6 ～ 2 5]

製造例 1 5 に記載の 4-ノニルフェニルグリシジルエーテルとアクリル酸の代わりに表 1 2 に示すエポキシ化合物とアクリル酸もしくはメタクリル酸を用いて水酸基含有（メタ）アクリル化合物を製造し、さらに HMD I の代わりに表 1 2 に示すジイソシアネートを用いて、製造例 1 5 と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物を得た。

[0162]

[表12]

製造例	エポキシ化合物	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				

[0163] [製造例 26]

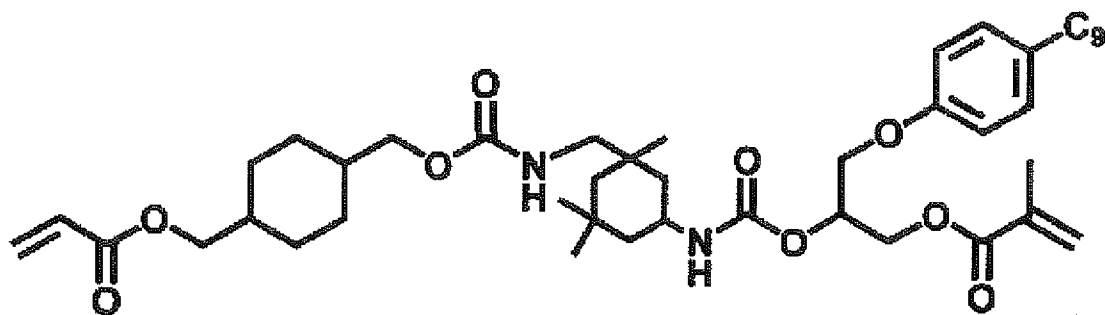
攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットルの4ツロフラスコ内にアクリル酸14.4g(0.2モル)および触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド0.5g(1.7ミリモル)を添加し、60℃に昇

温した。続いて、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル 55.3 g (0.2 モル) を 0.7 時間かけて滴下したところ、反応温度は 65℃ に上昇した。全量滴下後、反応温度を 90～100℃ に保って 12 時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、トルエン 200 ミリリットルを加えた。得られたトルエン溶液を 500 ミリリットルの分液ロートに移し、蒸留水を用いて水層の pH が中性になるまで水洗した。水洗後、トルエン層からエバポレーターを用いてトルエンを留去し、2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート 60.6 g (収率 87%) を得た。

[0164] 攪拌羽根、温度計および還流管を備えた 300 ミリリットルの 4 ツロフラスコ内に先に得られた 2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート 34.8 g (0.1 モル)、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート 19.8 g (0.1 モル) とジブチル錫ジラウレート 0.05 g (水酸基含有(メタ)アクリル化合物の重量に対し 1000 ppm) を添加し、60℃ に昇温した。続いて、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 22.2 g (0.1 モル) を 0.5 時間かけて滴下したところ、反応温度は 75℃ に上昇した。全量滴下後反応温度を 80～90℃ に保って 12 時間反応を行った。反応生成物中の IPDI の重量% を測定したところ 0.00 重量% であった。

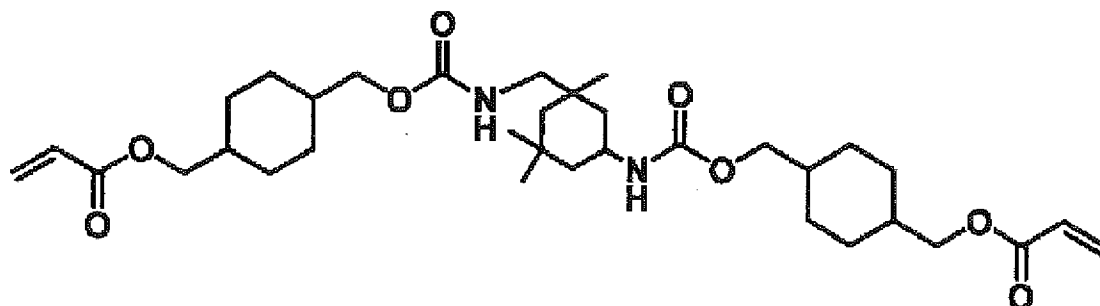
[0165] 反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物 72 g を得た。

[0166] [化15]

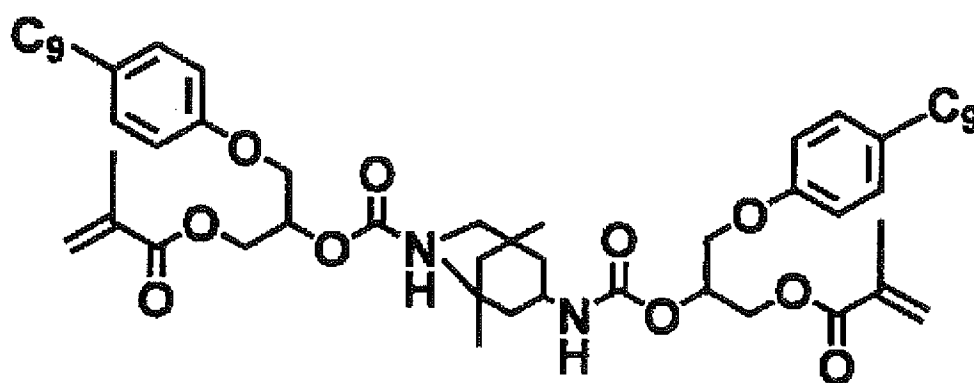


[0167]

[化16]



[0168] [化17]

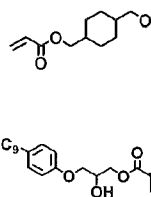
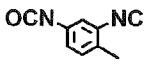
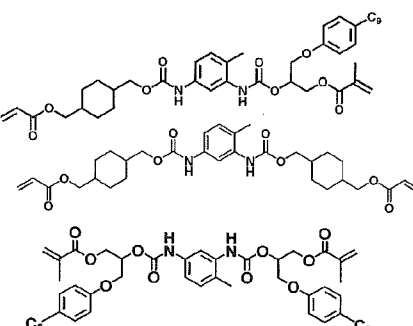
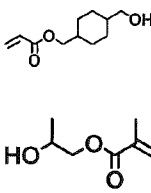
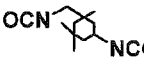
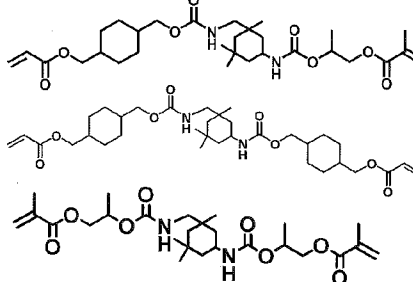
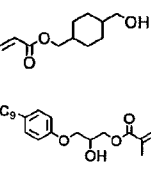
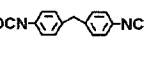
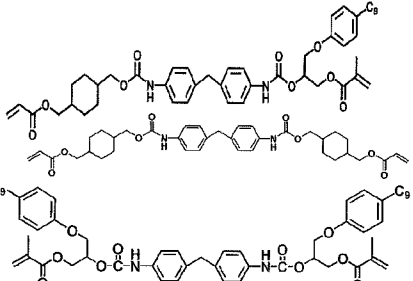
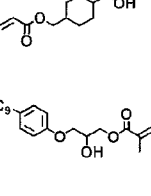
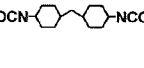
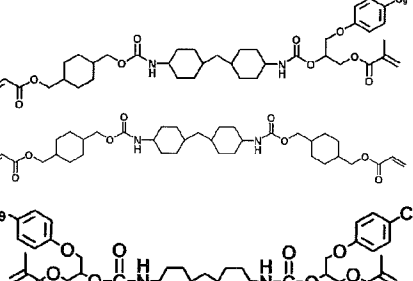
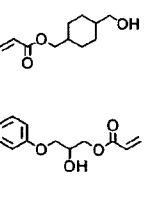
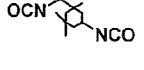
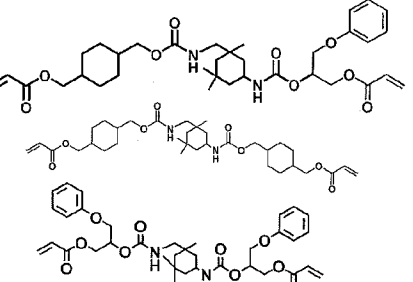


[0169] [製造例 27～31]

製造例 26 に記載の 2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレートと 1, 4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、および IPDI の代わりに、表 13 に示す 2 種の水酸基含有（メタ）アクリル化合物とジイソシアネートを用いて、製造例 26 と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物を得た。

[0170]

[表13]

製造例	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
27			
28			
29			
30			
31			

[0171] [ウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IR測定]

赤外分光光度計（Bio-rad社製FTS-6000）を用いて、製造例1～31で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IR測定を行った。

[0172] 測定結果を図1～31に示す。

[0173] [実施例1～31：重合収縮率の測定]

製造例1～31で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物70重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてトリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業（株）社製NKエステル3G）30重量部を混合したモノマー組成物を調製し、更にこのモノマー組成物100重量部に対して、カンファーキノン（和光純薬（株）社製）を0.3重量部、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチル（和光純薬（株）社製）を0.3重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物（ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物）を調製した。

[0174] この光重合型モノマー組成物を直径10mm、深さ2mmのアルミニウム製金型に充填し、カバーガラスで上下から挟んだ後、歯科用可視光線照射器（（株）松風社製ツイン重合器）で片面に付き3分間、両面から合計6分間照射して光硬化型モノマー組成物を硬化させた。

[0175] 硬化前後の光硬化型モノマー組成物の密度を乾式密度計（（株）島津製作所社製アキュピック1330）を用いて測定し、下記の式（1）より重合収縮率を求めた。

[0176] 式（1）：重合収縮率(%) = ((重合後の密度 - 重合前の密度) / 重合後の密度) × 100

次いで、上記と同様の操作により、トリエチレングリコールジメタクリレート単独の重合収縮率を測定した。その結果、その重合収縮率は13.0%であった。

[0177] 次いで、ウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物とトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合モノマー組成物の重合収縮率(S1)と、

トリエチレングリコールジメタクリレート単独の重合収縮率（S2、13.0%）を用いて、以下の式（2）からウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物の重合収縮率（S3）を求めた。

[0178] 式（2）： $(S3) = ((S1) - ((S2) \times 0.3)) / 0.7$

結果を表14～16に示す。

[0179] [実施例1～24、26～31：粘度の測定]

製造例1～23、28および29で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物60重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてトリエチレングリコールジメタクリレート（NKエステル3G）40重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

[0180] また、製造例24、26、27、30および31で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物40重量部に、トリエチレングリコールジメタクリレート60重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

[0181] 次いで、これらのモノマー組成物を用いて、30℃の粘度をE型粘度計（東機産業社製 TV-22型）にて測定した。なお、コーンロータは、No.4を使用した。また、トリエチレングリコールジメタクリレートの粘度は、10（mPa・s、30℃）であった。

[0182] 結果を表14～16に示す。

[0183] [比較例1および2]

上記実施例のウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物に代えて、メタクリレートモノマーとしてBis-GMA（新中村化学工業（株）社製D-GMA）またはUDMA（根上工業（株）社製SH500S）60重量部に、トリエチレングリコールジメタクリレート（NKエステル3G）40重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

[0184] その後、比較例1においては、上記実施例と同様にして、該組成物における30℃の粘度をE型粘度計（TV-22型）にて測定した。

[0185] その後、上記実施例と同様にして、該モノマー組成物100重量部に対して、カンファーキノン（和光純薬（株）社製）を0.3重量部、N，N-ジ

メチルアミノ安息香酸エチル（和光純薬（株）社製）を0.3重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物（ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物）を調製した。次いで、上記と同様の方法により、該モノマー組成物の重合収縮率（S4）を求めた。

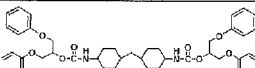
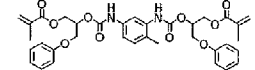
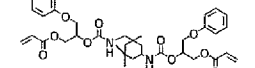
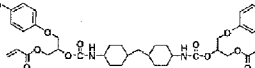
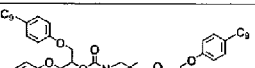
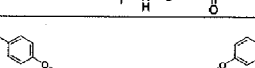
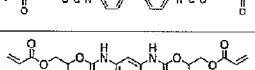
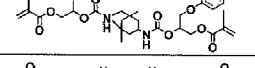
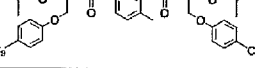
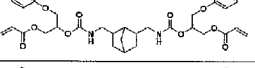
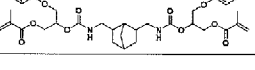
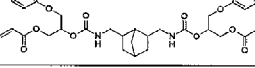
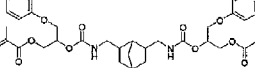
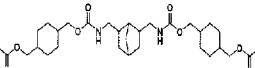
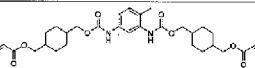
[0186] さらに、該モノマー組成物の重合収縮率（S4）と、トリエチレングリコールジメタクリレート単独の重合収縮率（S2、13.0%）を用いて、以下の式（3）からBis-GMAまたはUDMAの単独の重合収縮率（S5）を求めた。

[0187] 式（3）：
$$(S5) = ((S4) - ((S2) \times 0.4)) / 0.6$$

結果を表16に示す。

[0188]

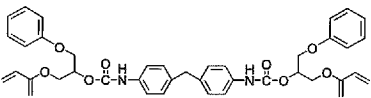
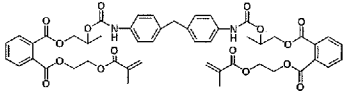
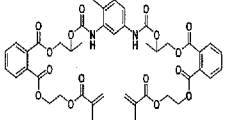
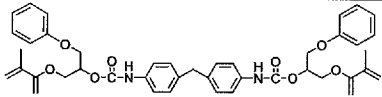
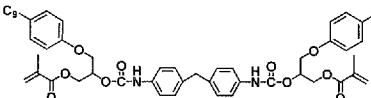
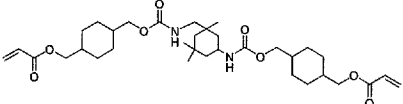
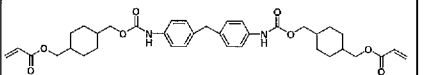
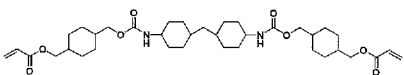
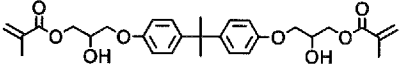
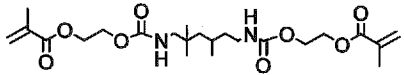
[表14]

表14		構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa・s 30°C)
実施例	対応製造例			
1	1		3.0	888
2	2		3.6	714
3	3		2.5	584
4	15		1.6	1864
5	16		1.9	1121
6	17		1.3	2147
7	18		1.8	1915
8	19		2.5	707
9	20		1.5	1067
10	4		3.6	837
11	5		4.0	696
12	23		2.4	1060
13	24		2.9	881
14	6		3.3	835
15	7		2.7	1272
16	25		2.9	1393

[表15]

表15				
実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa・s, 30°C)
17	26		2.5	988
18	27		2.6	1228
19	28		3.4	924
20	29		1.5	3763
21	30		2.8	1472
22	31		3.2	921
23	21		2.8	1853

[0190] [表16]

表16				
実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa・s 30°C)
24	8		0.8	445 (3G 60%)
25	9		1.9	no data
26	10		3.9	108 (3G 60%)
27	11		2.2	133 (3G 60%)
28	22		1.5	2918
29	12		2.9	806
30	13		2.2	209 (3G 60%)
31	14		3.1	315 (3G 60%)
比較例1	Bis-GMA		5.2	527
比較例2	UDMA		7.2	no data

[0191] [実施例3 2～3 7：重合収縮率および粘度の測定]

製造例3、12および16で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物40重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてDCP-4EO-A（式（6）中、R=水素原子、 $m+n=4$ の化合物）、またはDCP-A（式（6）中、R=水素原子、 $m+n=0$ の化合物）60重量部を混合したモノマー組成物を調製し、上記実施例と同様にして、該組成物における30°Cの粘度をE型粘度計（TV-22型）にて測定した。

[0192] その後、上記実施例と同様にして、該モノマー組成物 100 重量部に対して、カンファーキノン（和光純薬（株）社製）を 0.3 重量部、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル（和光純薬（株）社製）を 0.3 重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物（ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物）を調製した。次いで、上記と同様の方法により、式（1）を用いて、硬化前後の該光硬化型モノマー組成物の密度から、該光硬化型モノマー組成物の重合収縮率を求めた。

[0193] また、上記と同様の方法により、DCP-4EO-A および DCP-A 単独の重合収縮率および粘度を測定した結果、DCP-4EO-A の重合収縮率は 8.0%、粘度は 130 (mPa・s、30℃)、DCP-A の重合収縮率は 8.3%、粘度は 110 (mPa・s、30℃) であった。

[0194] 結果を表 17 に示す。

[0195] [比較例 3]

Bis-GMA (D-GMA) 40 重量部に、DCP-4EO-A 60 重量部を混合したモノマー組成物を用いた以外は、実施例 32～37 と同様な操作で、粘度および重合収縮率を求めた。

[0196] 結果を表 17 に示す。

[0197]

[表17]

表17

実施例	対応製造例	希釈モノマー	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa・s 30℃)
32	3	DCP-4EO-A		5.4	1850
33	16	DCP-4EO-A		5.2	2143
34	12	DCP-4EO-A		5.6	1673
35	3	DCP-A		5.7	2281
36	16	DCP-A		5.4	3039
37	12	DCP-A		5.8	2433
比較例3	Bis-GMA	DCP-4EO-A		6.6	1250

[0198] [実施例100～112：光硬化型ペーストの重合収縮率の測定]

実施例1～31で得られた光硬化型モノマー組成物40重量部と、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）社製KBM503）10重量部で表面処理した平均粒径1 μ mのバリウムガラス（NECSCHOTTコンポーネンツ（株）社製GM8235）60重量部を混合し、均一な光硬化型ペースト（ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物）を得た。

[0199] その光硬化型ペーストに関して、実施例1の光硬化型モノマー組成物と同じ方法で重合収縮率を測定した。

[0200] その結果を表18～20に示す。

[0201] [比較例10および11]

上記実施例のウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物に代えて、メ

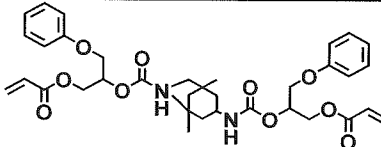
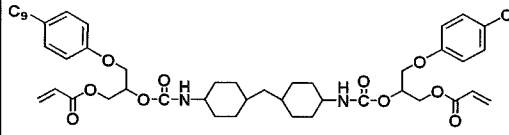
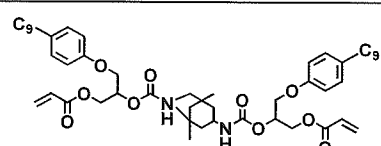
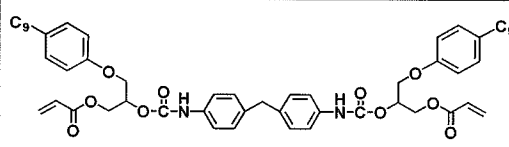
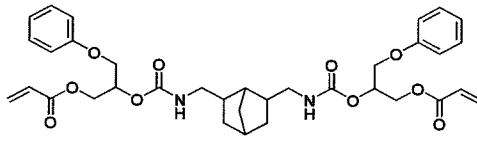
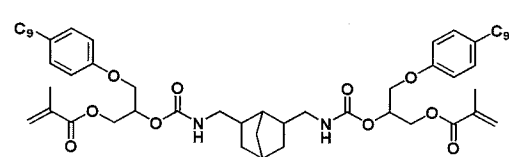
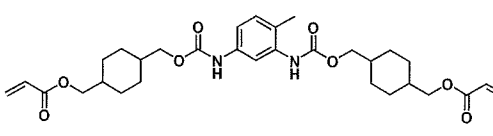
タクリレートモノマーとしてBis-GMA（新中村化学工業（株）社製D-GMA）またはUDMA（根上工業（株）社製SH500S）を使用し、実施例100と同様にして、光硬化型ペーストを調製した。

[0202] その光硬化型ペーストに関して、実施例1の光硬化型モノマー組成物と同じ方法で重合収縮率を測定した。

[0203] 結果を表20に示す。

[0204] [表18]

表18

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)
100	3		2.3
101	15		2.0
102	16		2.1
103	17		1.9
104	4		2.6
105	24		2.4
106	7		2.3

[0205]

[表19]

表19

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率 (%)
107	26		2.3
108	27		2.3
109	28		2.5

[0206]

[表20]

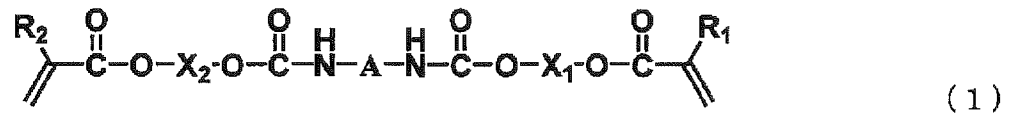
表20

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)
110	21		2.3
111	9		2.1
112	13		2.2
比較例10	Bis-GMA		3.0
比較例11	UDMA		3.6

請求の範囲

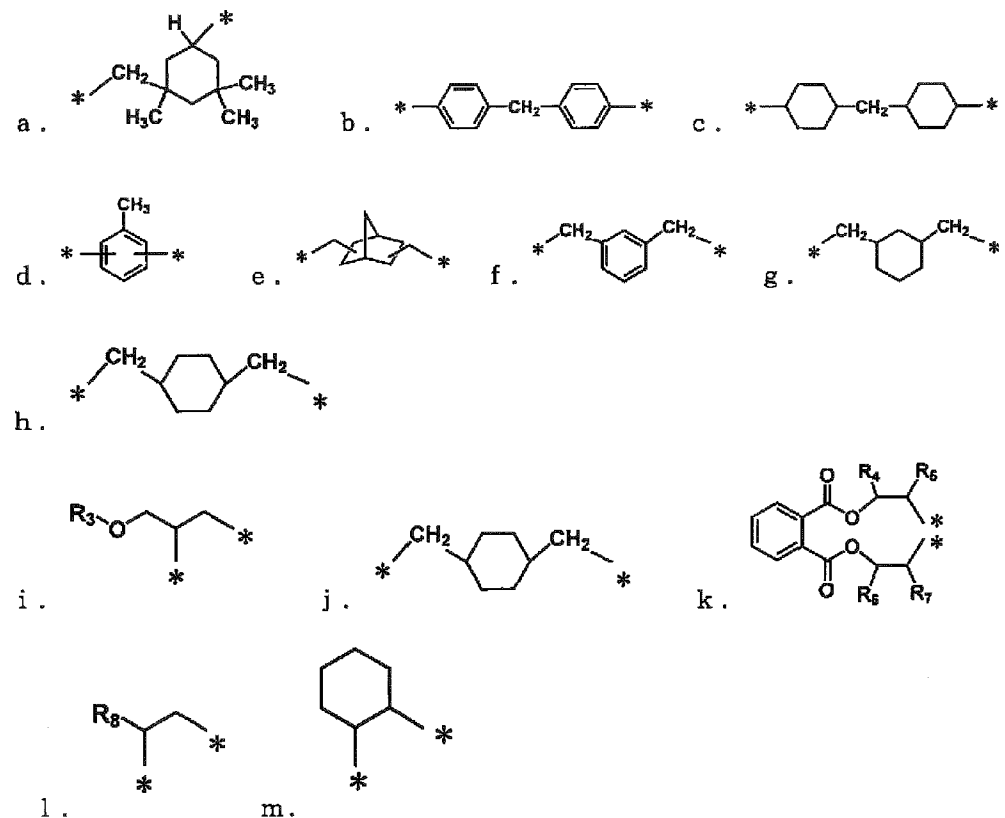
[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]



{式（１）中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 A は下記 a～h からなる群より選択される 2 価の有機基を表し、 X_1 および X_2 は 2 価の有機基を表し、 X_1 および X_2 の少なくともいずれか一方が下記 i～m からなる群より選択される 2 価の有機基を表す（ただし、 A が c または d であり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基である i である化合物、ならびに、 A が a であり、かつ、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基である i である化合物を除く）。

[化2]



(上記 a～m の有機基のうち、 R_3 は置換基を有してよいアリール基、またはシクロアルキル基を表し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 R_8 は炭素数 4～20 のアルキル基を表す) }。

[請求項2] 上記式 (1) で表され、A が上記 a、b、c、d、e および h からなる群より選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項3] 上記式 (1) で表され、A が上記 a、c、e および h からなる群より選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項4] 上記式 (1) で表され、A が上記 a、e および h からなる群より選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項5] 上記式 (1) で表され、A が上記 a の 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項6] 上記式 (1) で表され、 X_1 および X_2 の少なくともいずれか一方が上記 i、j、l および m からなる群より選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項7] 上記式 (1) で表され、 X_1 および X_2 のいずれか一方が上記 i、j および m からなる群より選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

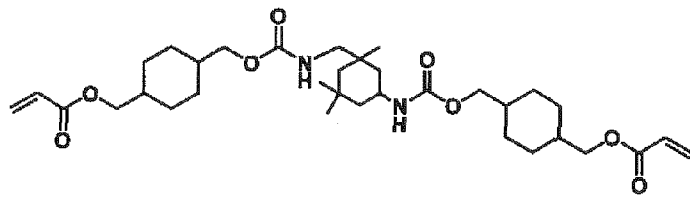
[請求項8] 上記式 (1) で表され、A が上記 a、b、c または e のいずれかであり、 X_1 および X_2 が同時に上記 i であり、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項9] 上記式 (1) で表され、A が上記 d であり、 X_1 および X_2 が同時に上記 i であり、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

[請求項10] 下記式 (2)～(5) からなる群より選択されることを特徴とする

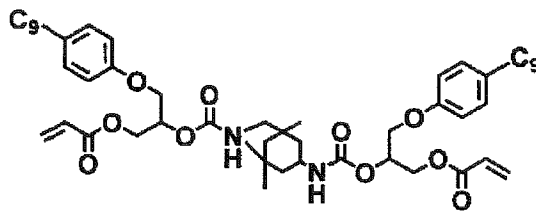
請求項 1 に記載の化合物。

[化3]



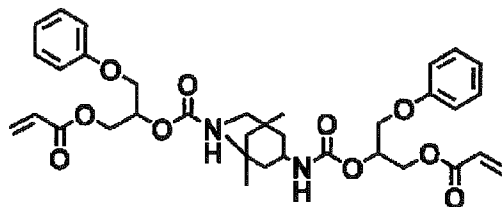
(2)

[化4]



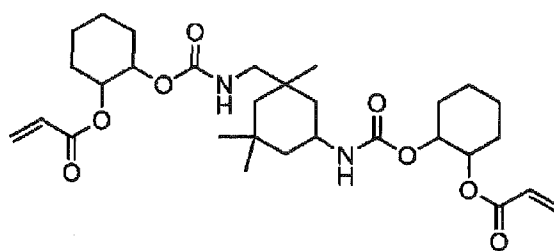
(3)

[化5]



(4)

[化6]



(5)

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする組成物。

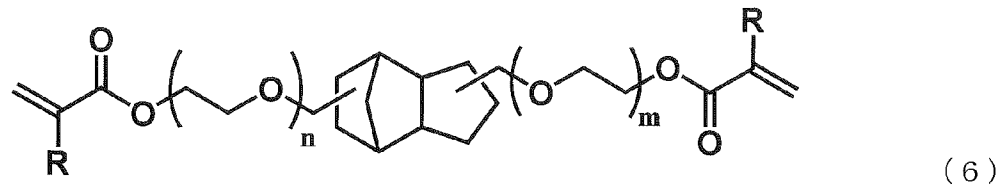
[請求項12] (B) 重合開始剤または光重合開始剤および (C) フィラーを含むことを特徴とする請求項 11 に記載の組成物。

[請求項13] (D) 重合性単量体を含むことを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の組成物。

[請求項14] 上記重合性単量体 (D) が、下記一般式 (6) で表わされる、請求

項 1 3 に記載の組成物。

[化7]



(式(6)中、Rはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、mおよびnはそれぞれ0～10の整数で、かつ、 $m + n = 0 \sim 10$ である)。

[請求項15] 上記一般式(6)中、Rが水素原子を表し、mおよびnはそれぞれ0～6の整数で、かつ、 $m + n = 2 \sim 6$ である、請求項14に記載の組成物。

[請求項16] 請求項1～10のいずれか一項に記載の化合物を硬化させてなる硬化物。

[請求項17] 請求項11～15のいずれか一項に記載の組成物を硬化させてなる硬化物。

[図1]

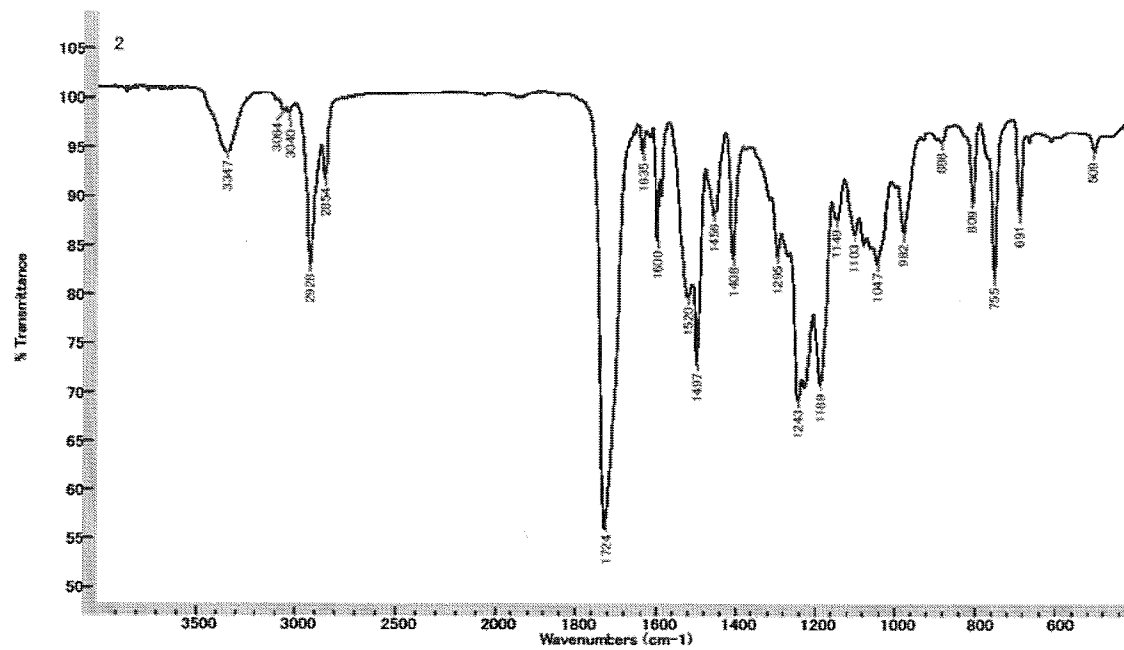


図1 製造例1で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図2]

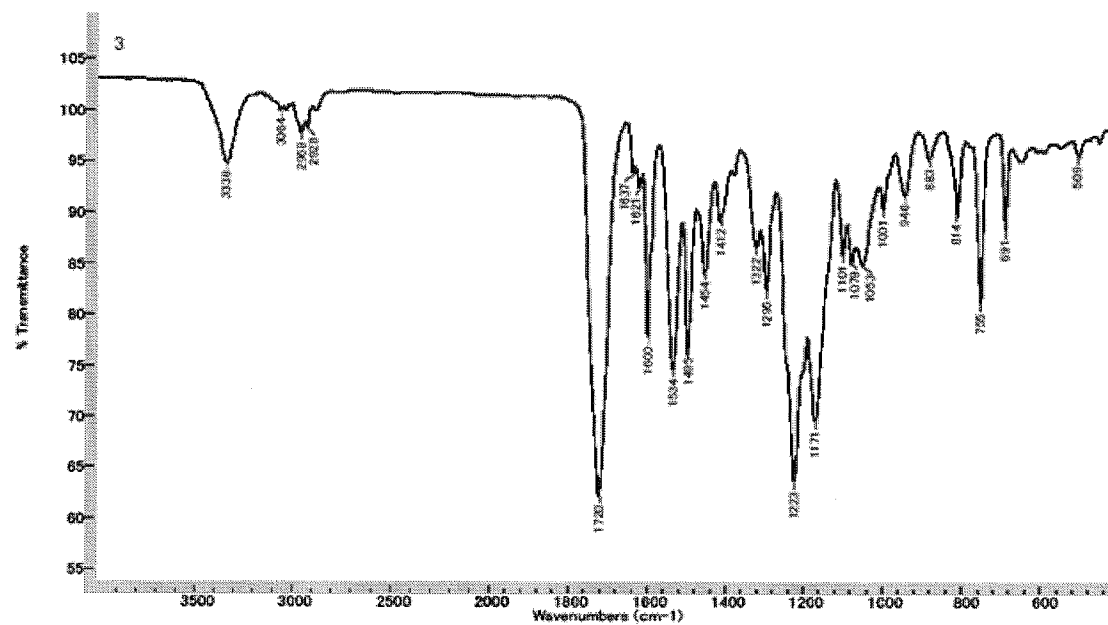


図2 製造例2で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図3]

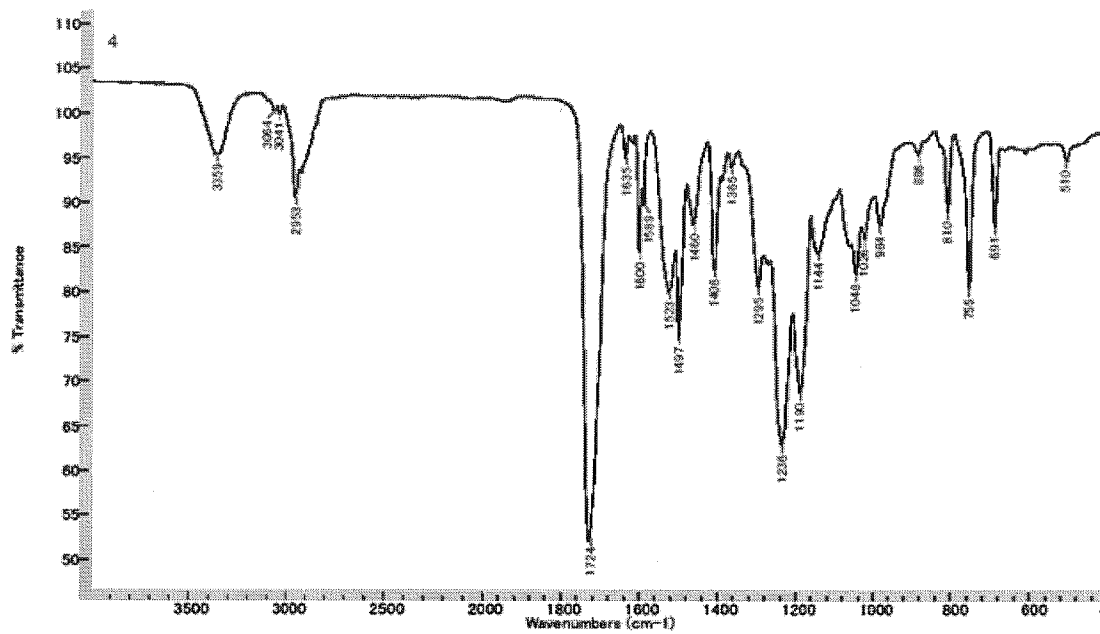


図3 製造例3で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図4]

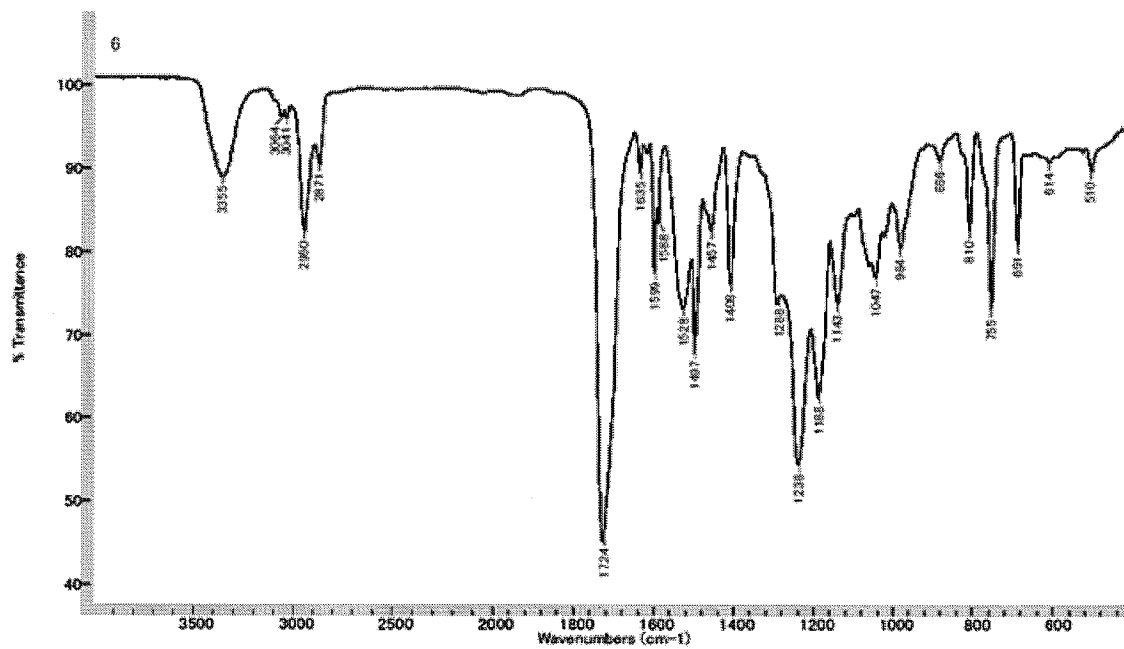


図4 製造例4で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図5]

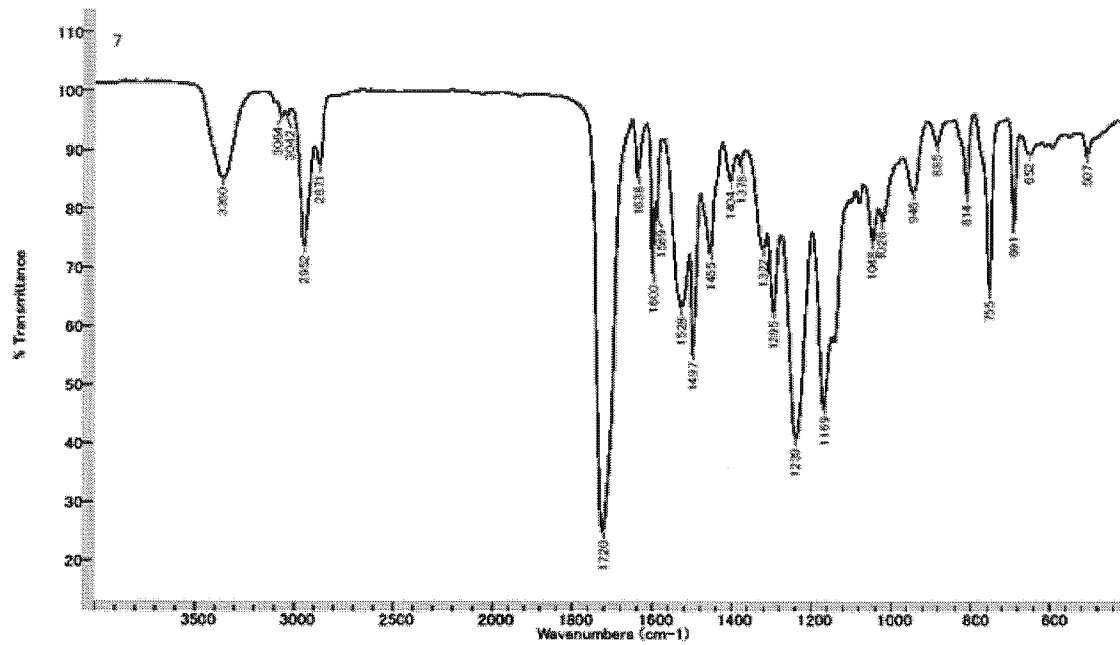


図5 製造例5で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図6]

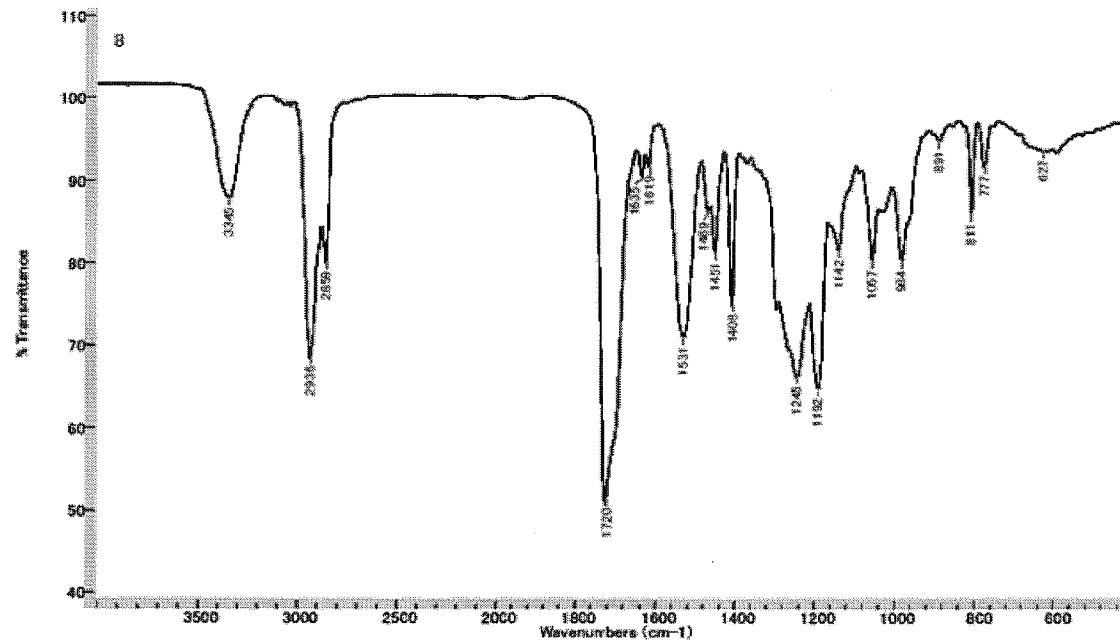


図6 製造例6で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図7]

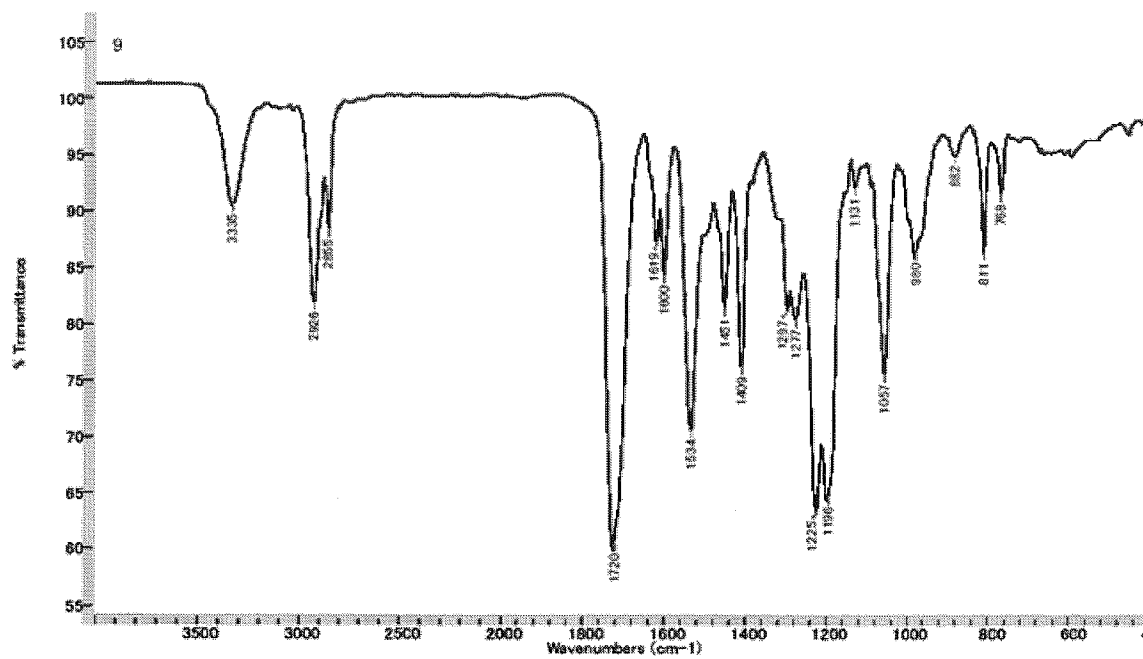


図7 製造例7で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図8]

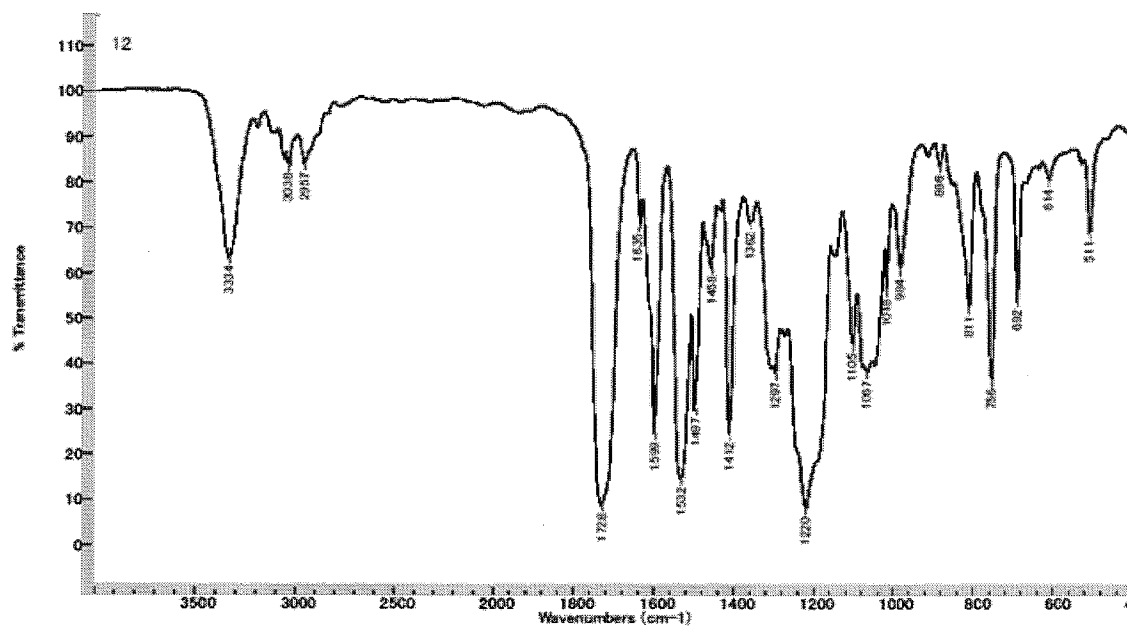


図8 製造例8で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図9]

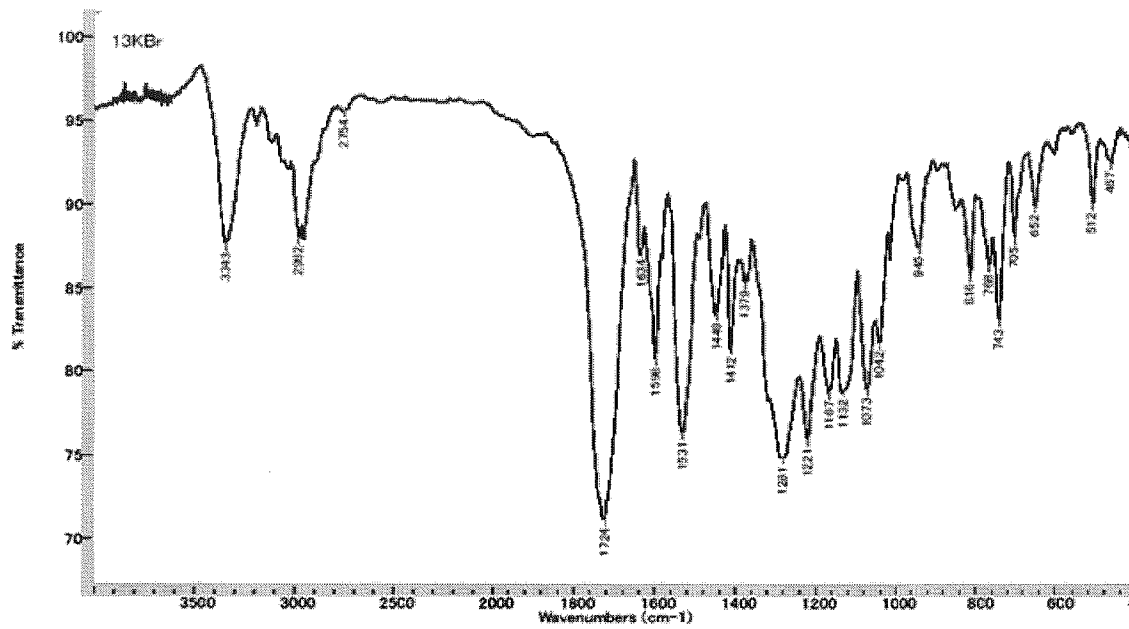


図9 製造例9で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図10]

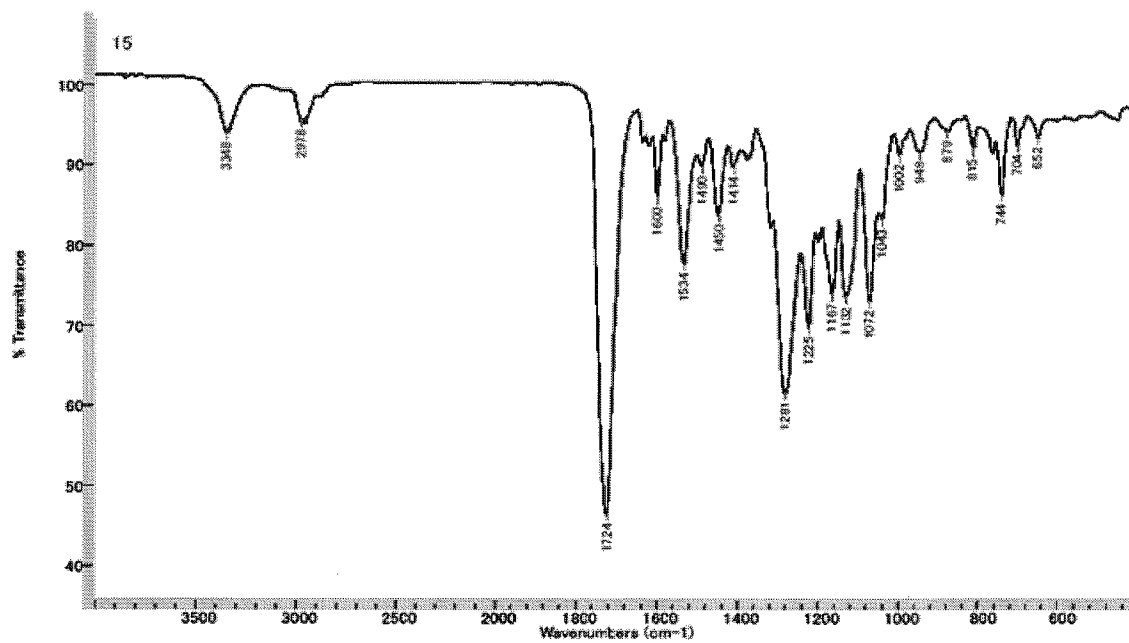


図10 製造例10で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図11]

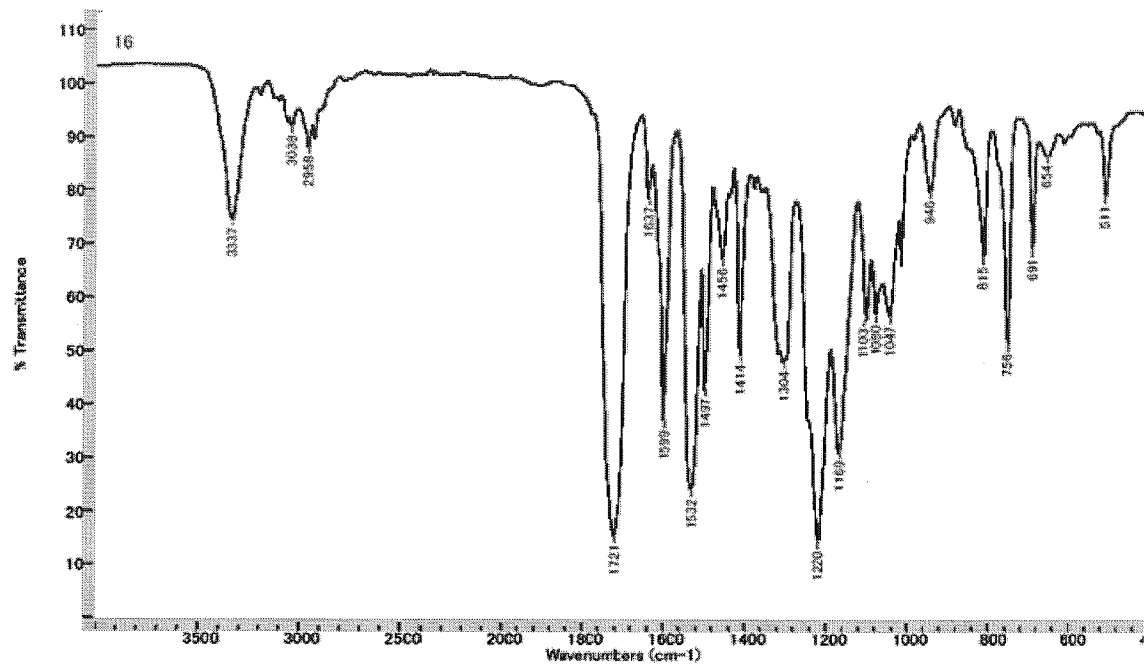


図11 製造例11で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図12]

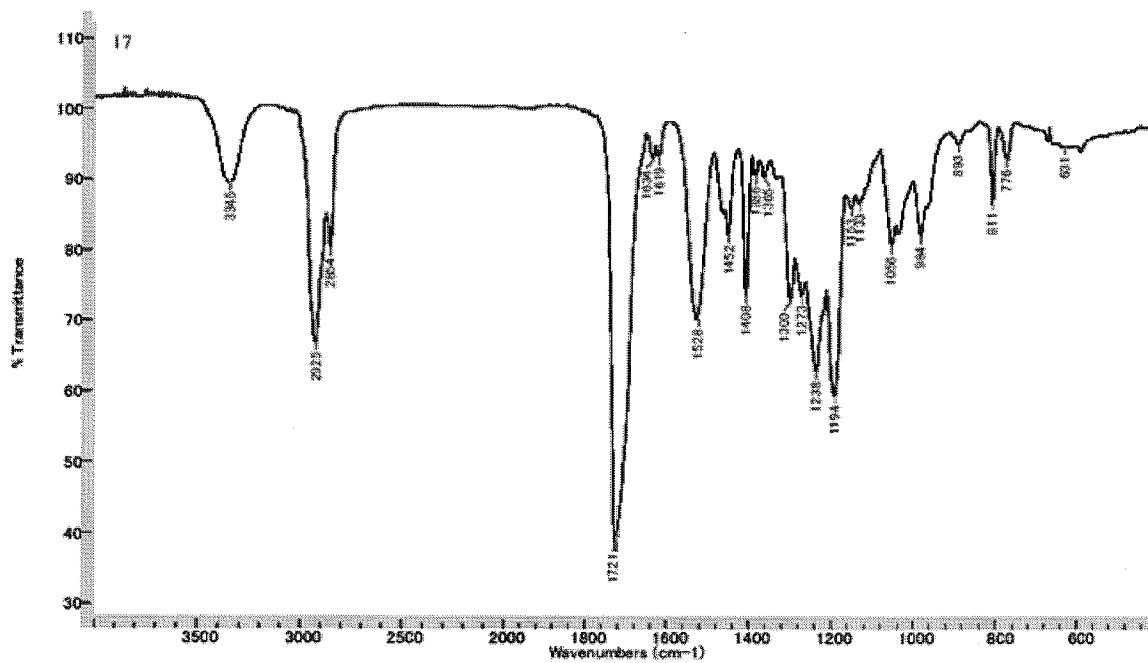


図12 製造例12で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR スペクトル

[図13]

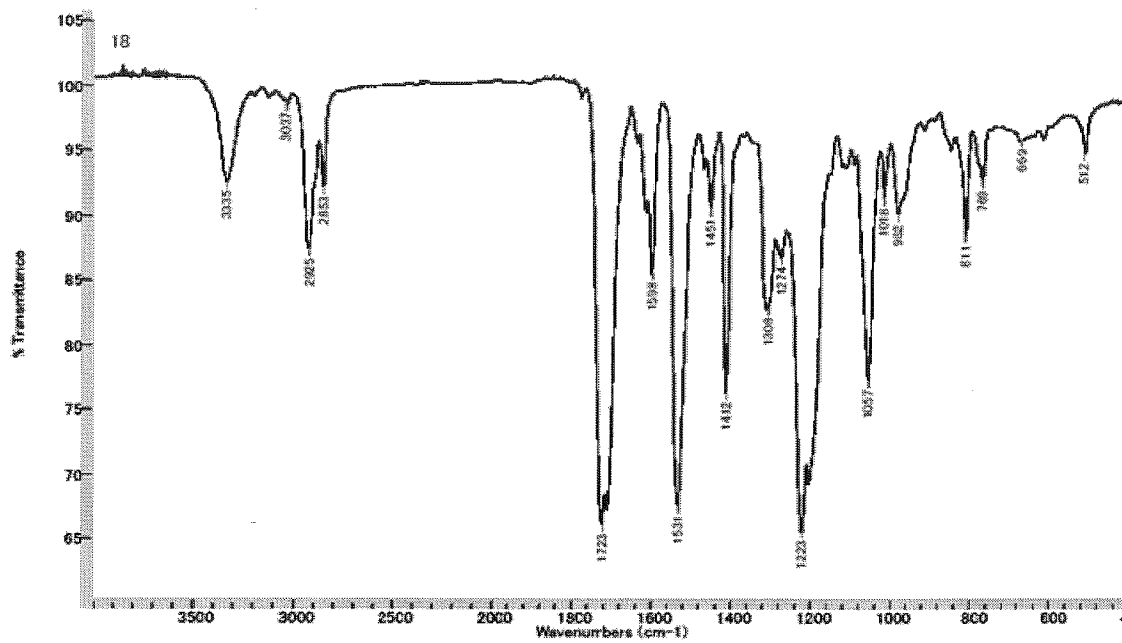


図13 製造例13で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図14]

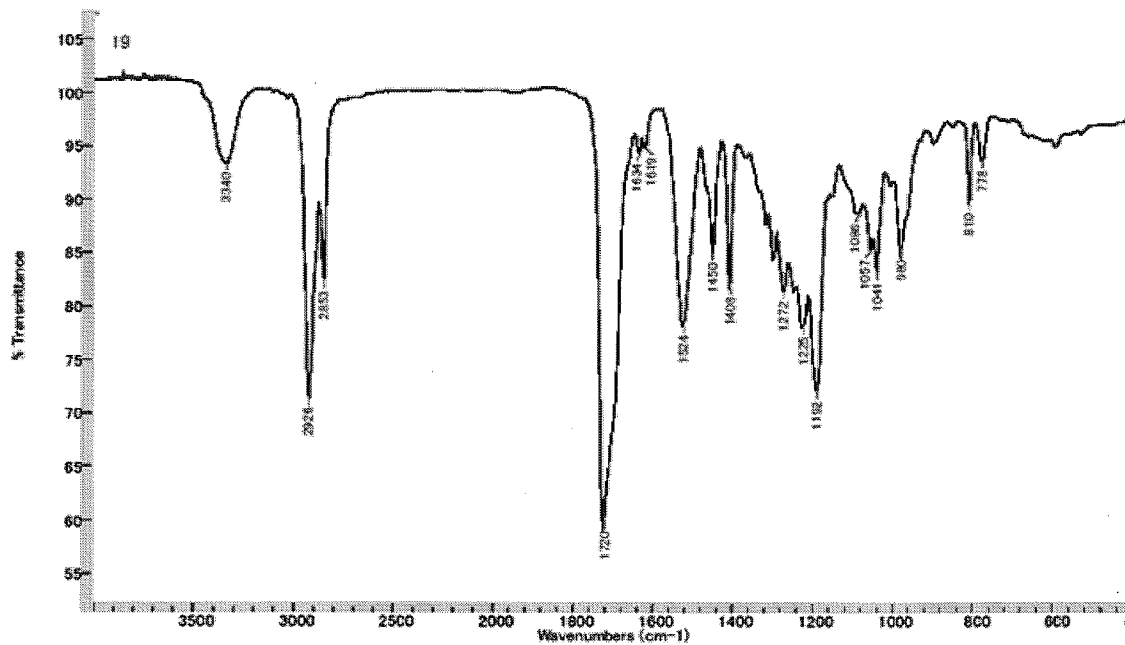


図14 製造例14で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図15]

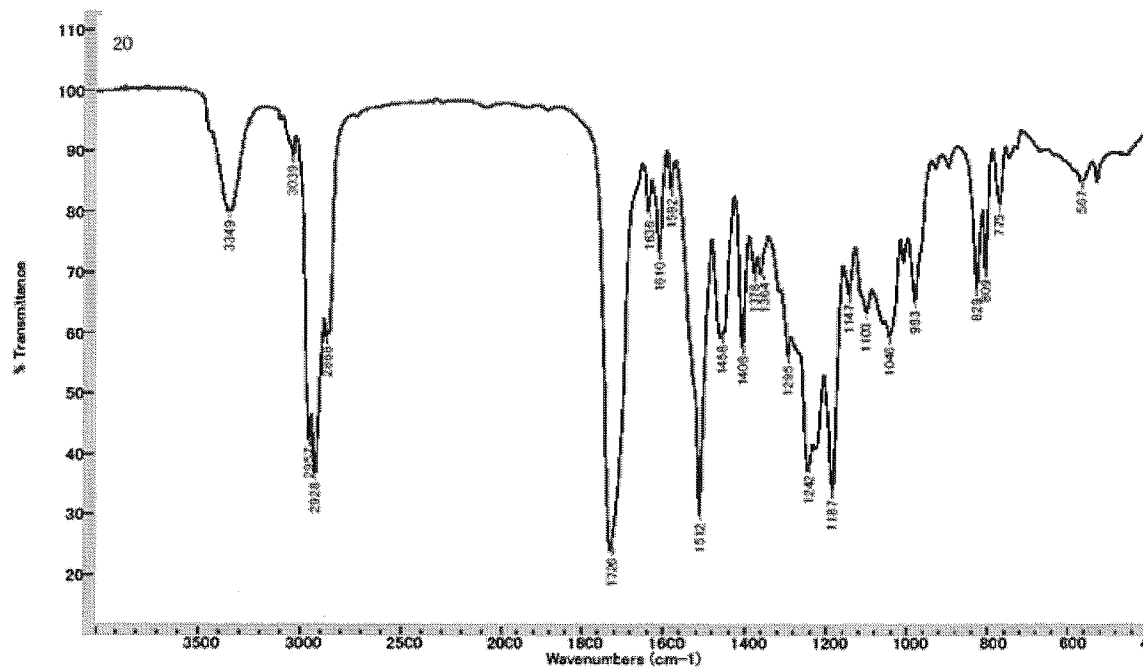


図15 製造例15で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図16]

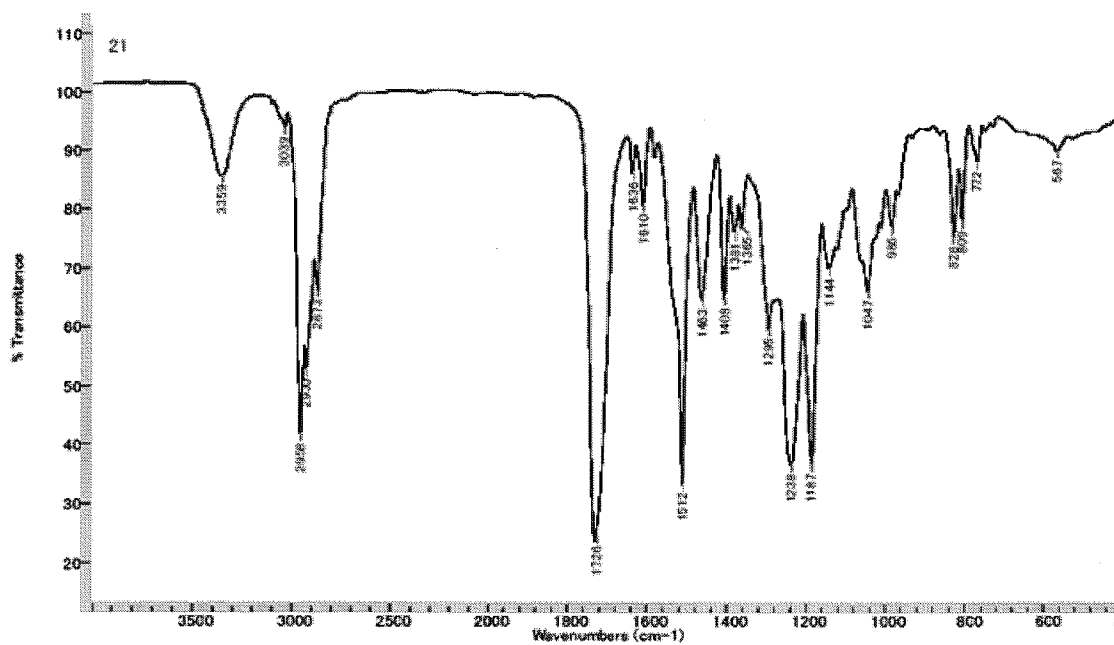


図16 製造例16で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図17]

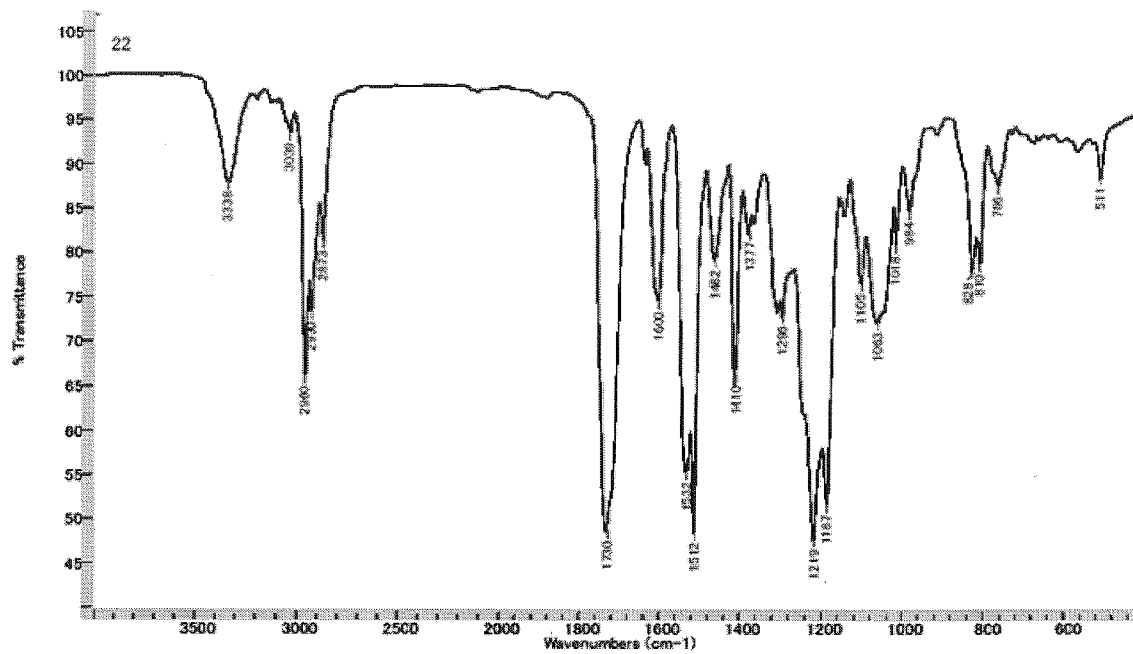


図17 製造例17で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図18]

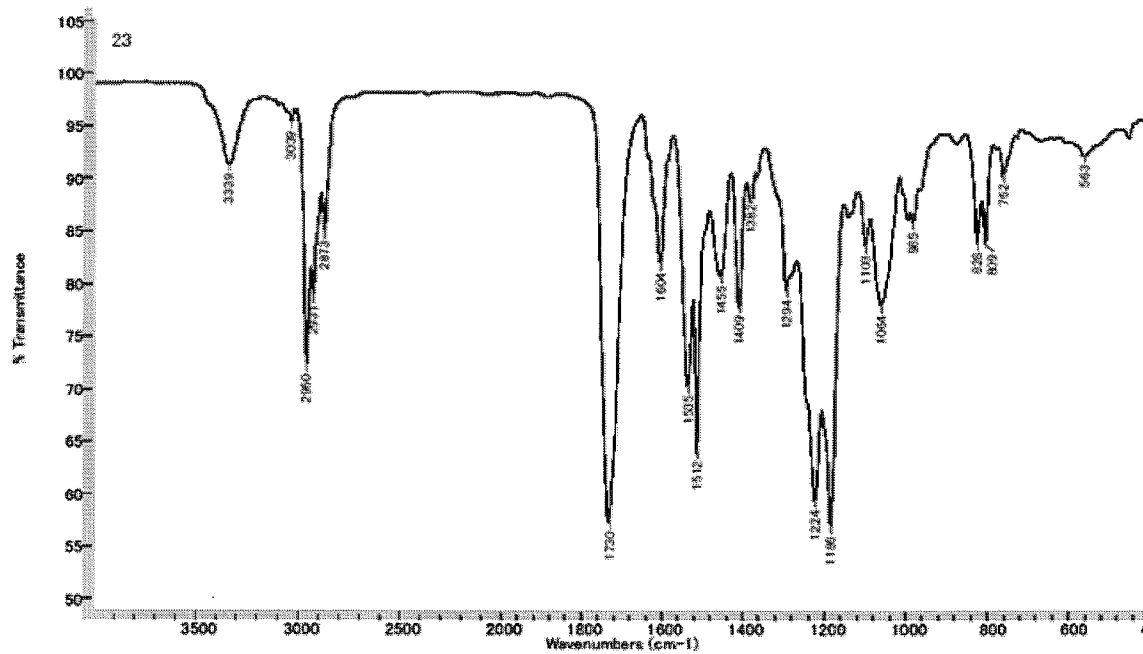


図18 製造例18で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図19]

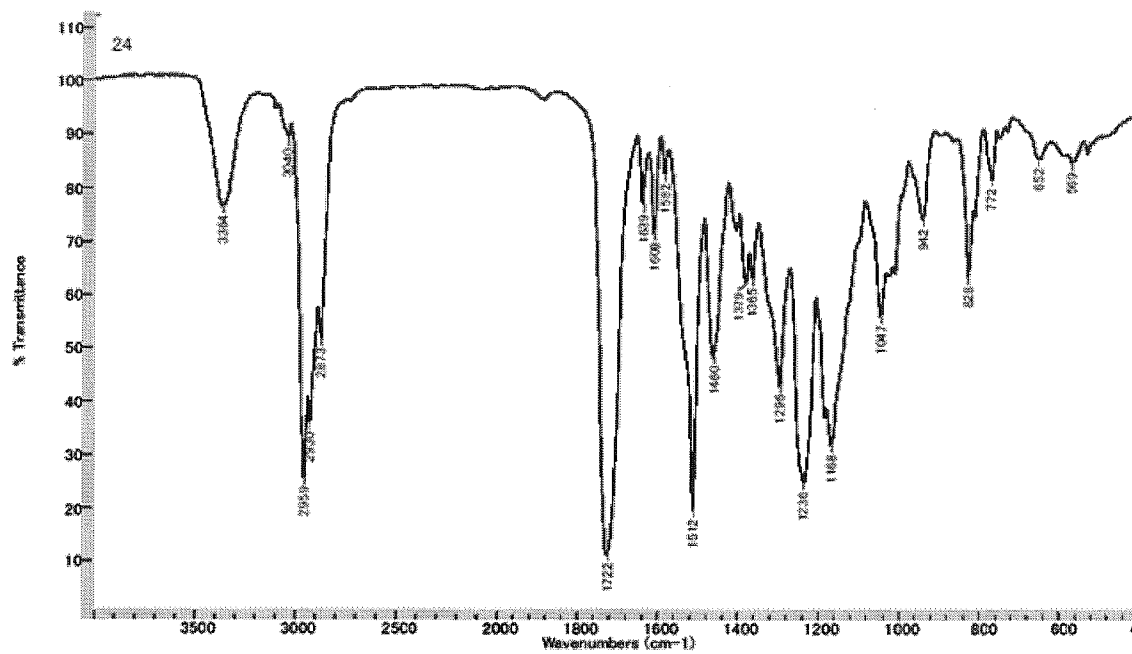


図19 製造例19で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図20]

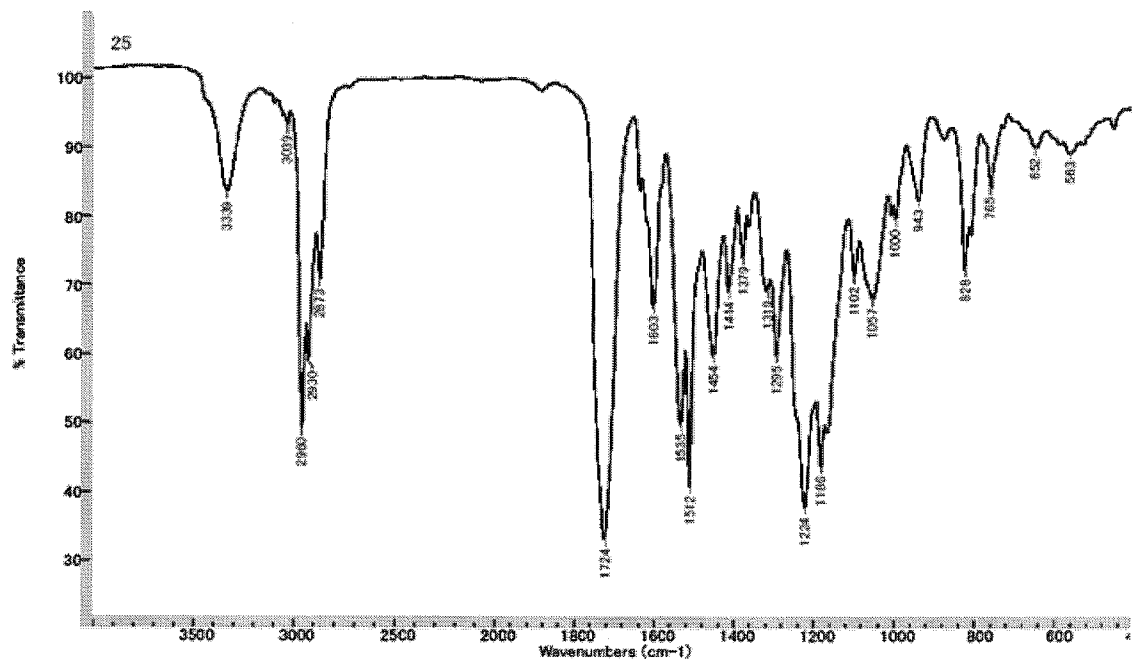


図20 製造例20で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図21]

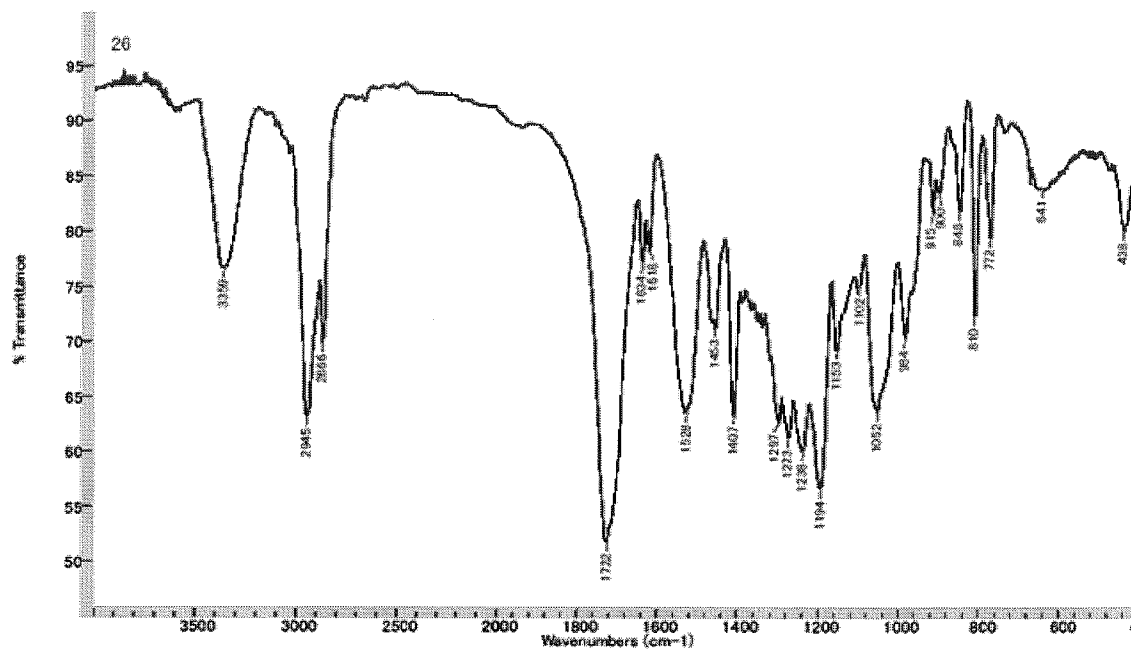


図21 製造例21で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図22]

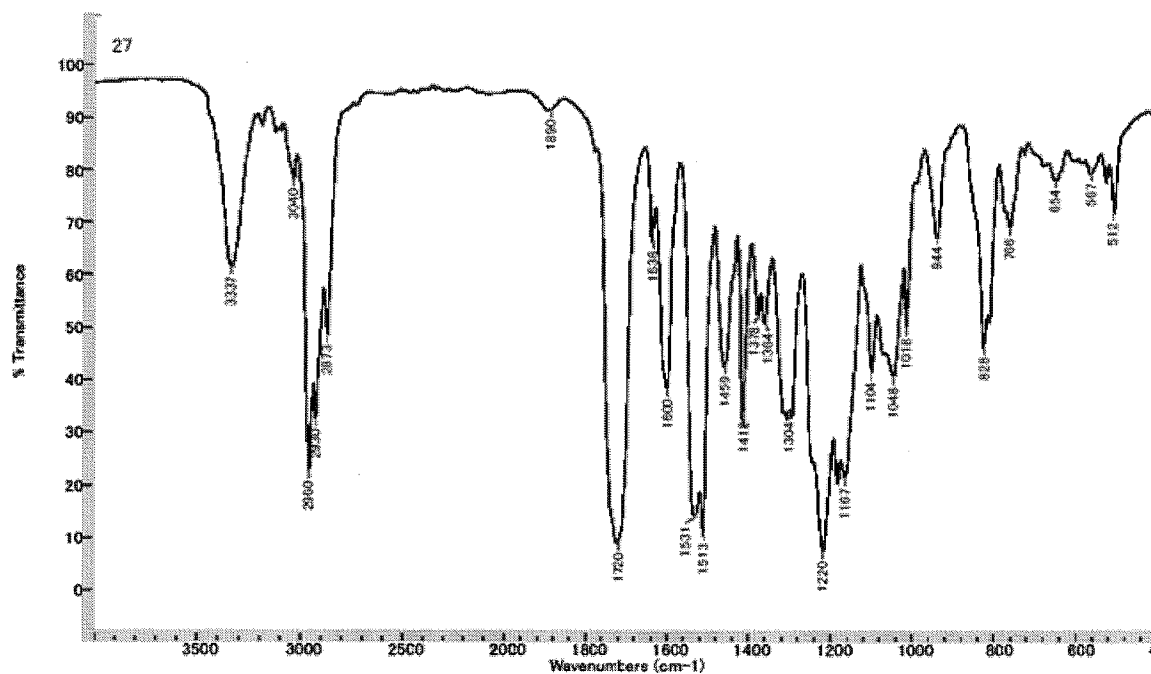


図22 製造例22で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図23]

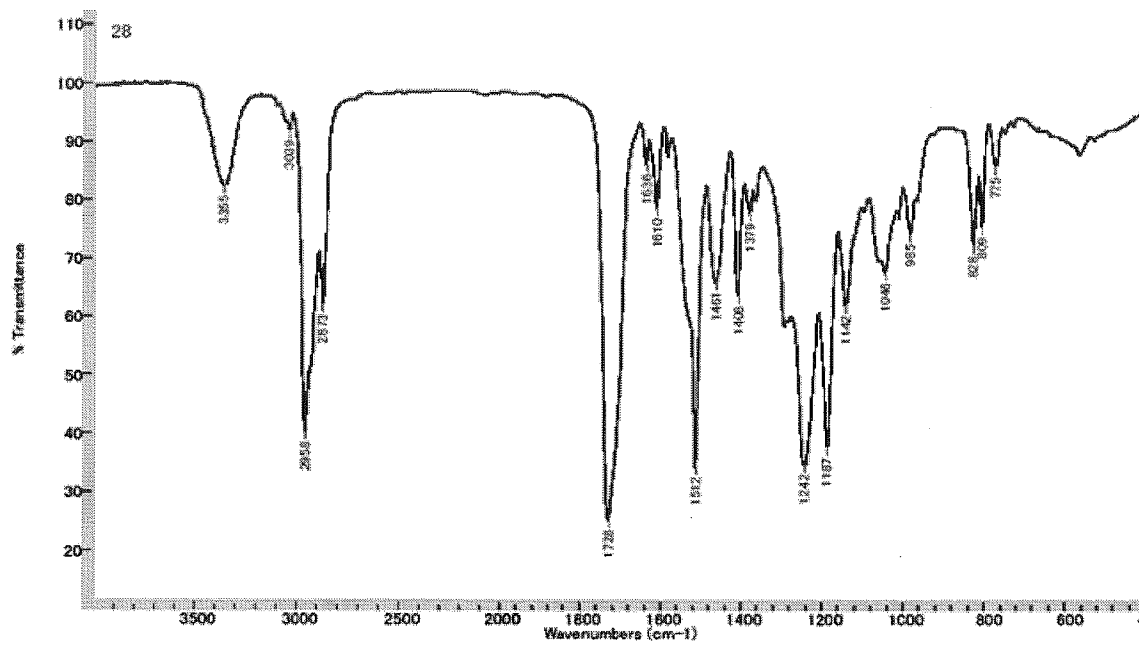


図23 製造例23で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図24]

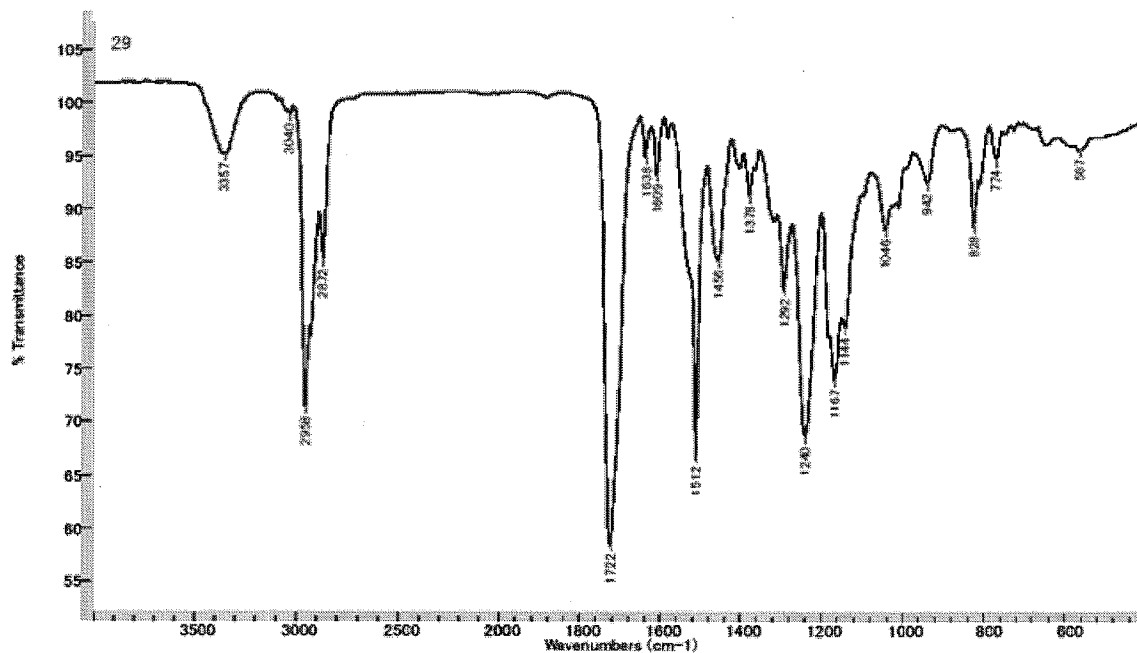


図24 製造例24で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図25]

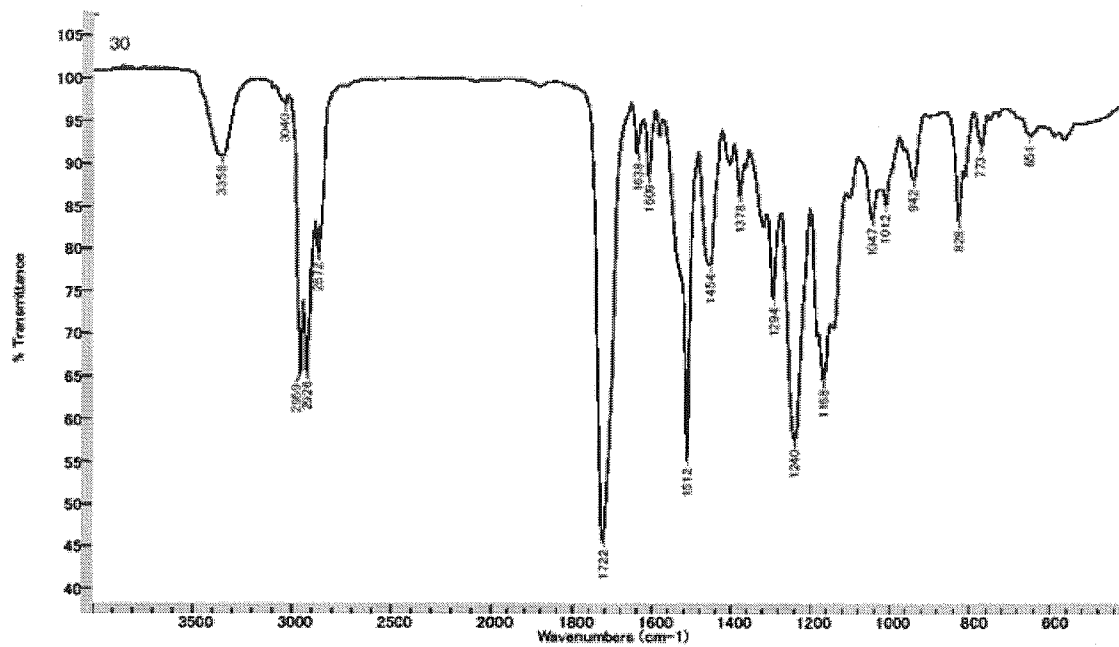


図25 製造例25で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図26]

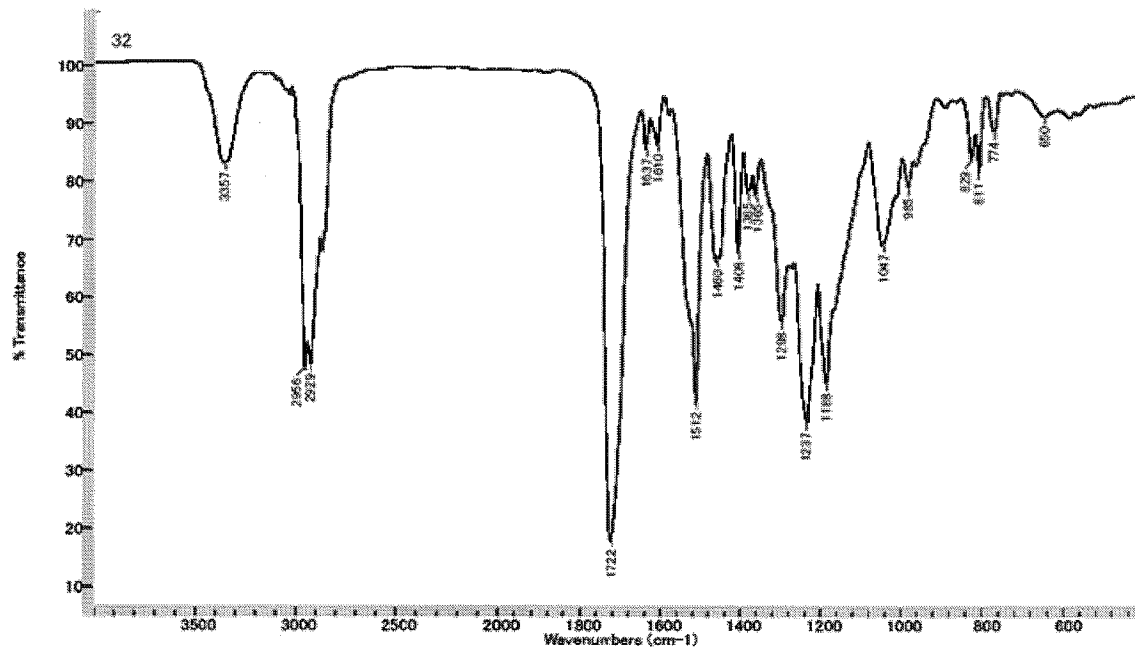


図26 製造例26で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図27]

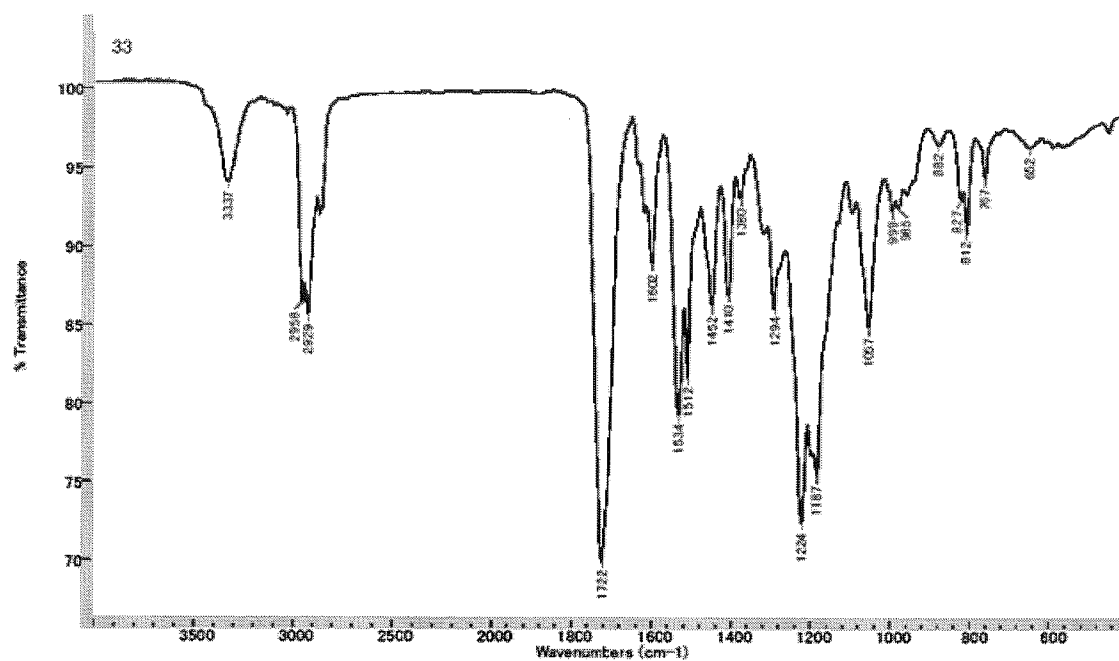


図27 製造例27で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図28]

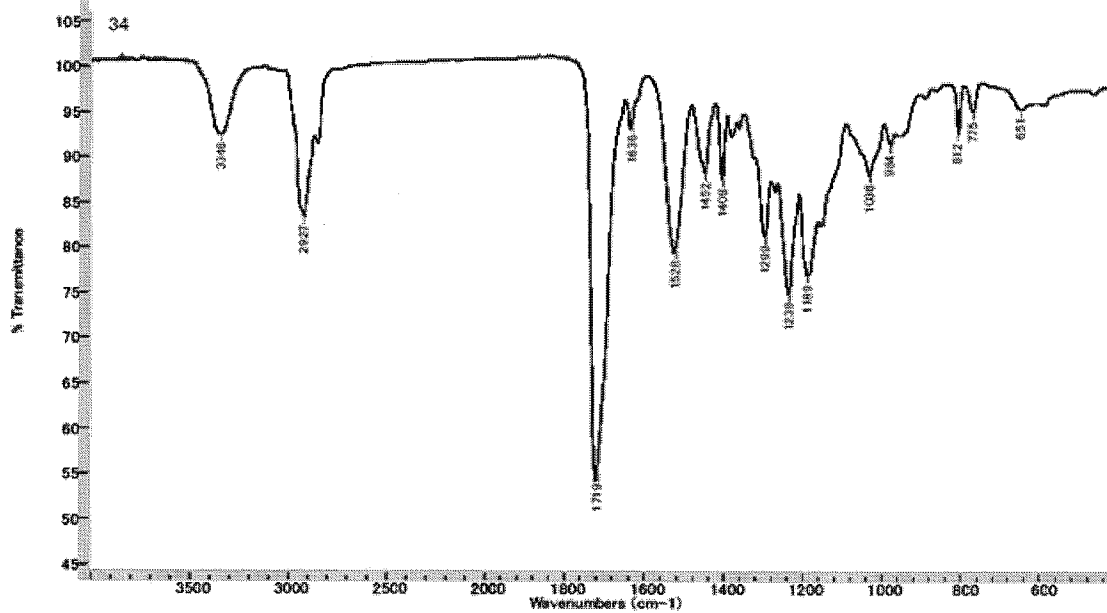


図28 製造例28で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図29]

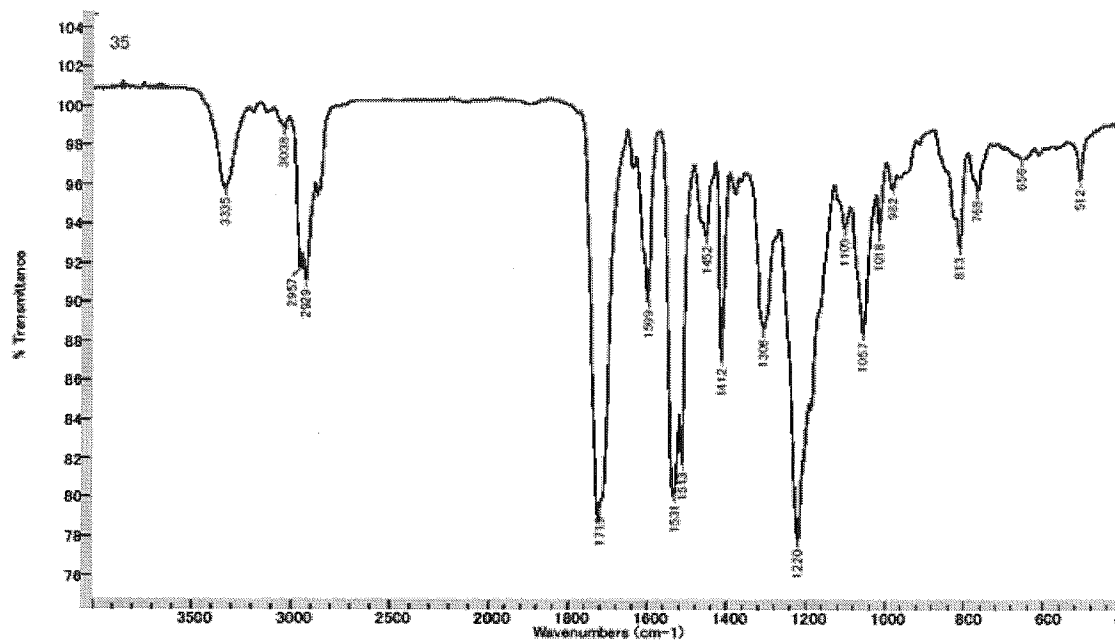


図29 製造例29で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図30]

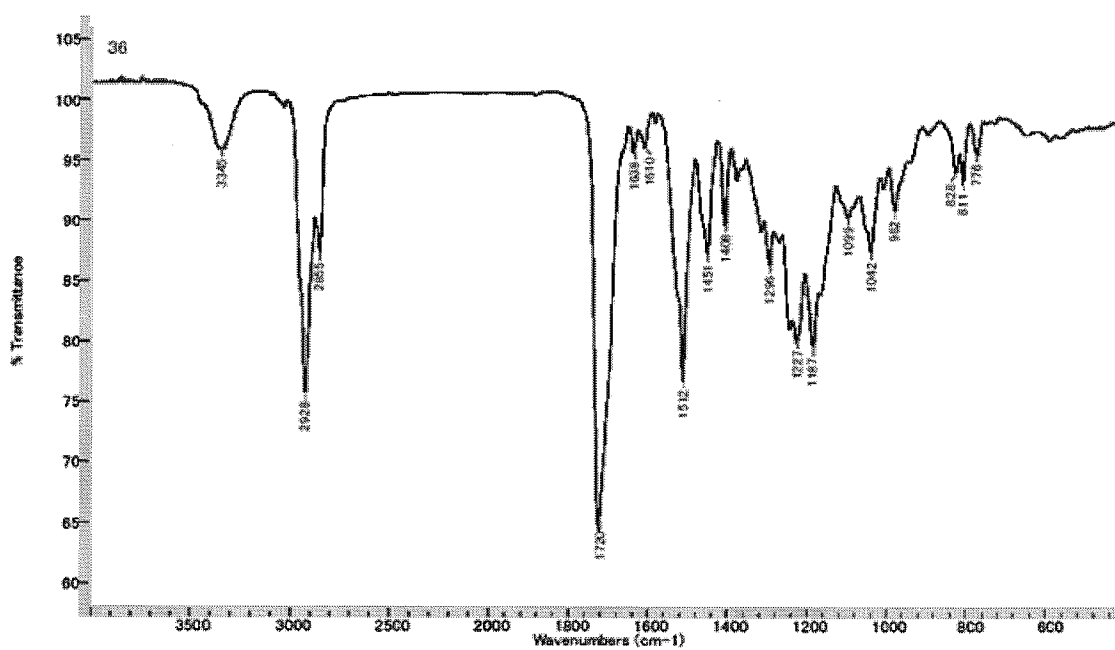


図30 製造例30で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

[図31]

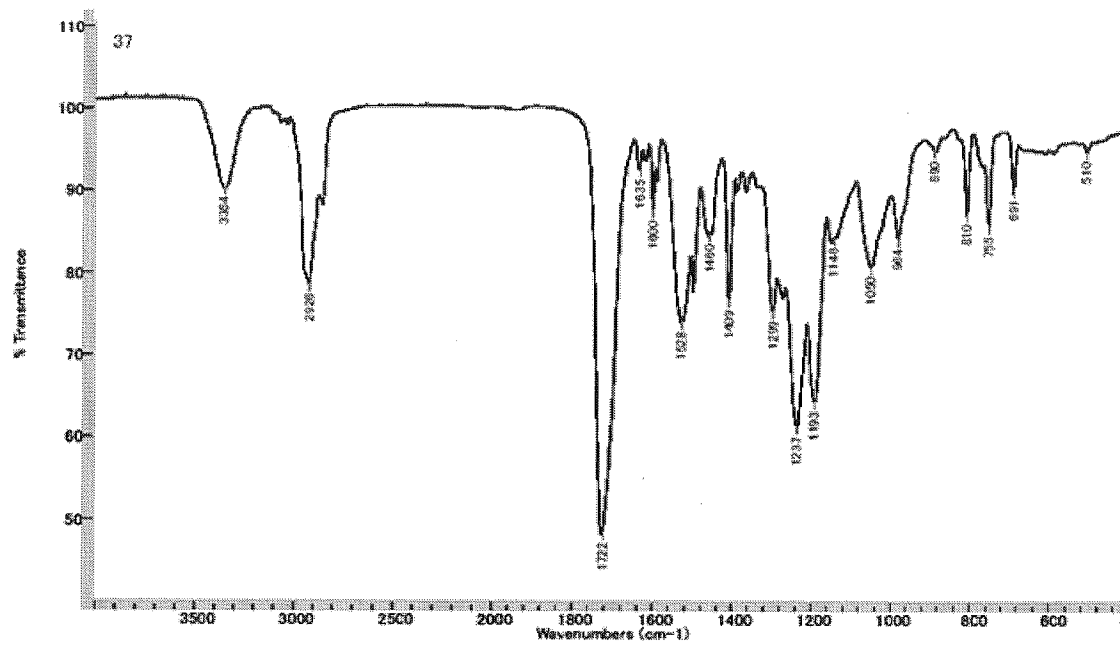


図31 製造例31で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/67(2006.01)i, A61K6/00(2006.01)i, A61K6/06(2006.01)i,
C07C271/08(2006.01)i, C07C271/24(2006.01)i, C07C271/28(2006.01)i,
C07C271/34(2006.01)i, C07C271/36(2006.01)i, C07C271/38(2006.01)i,
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)

C08G18/67, A61K6/00, A61K6/06, C07C271/08, C07C271/24, C07C271/28,
C07C271/34, C07C271/36, C07C271/38, C08F290/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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	The Journal of Fukuoka Dental College, 1992, vol.19, no.1, pages 11 to 24, fig. 1, compound XY-HPPM	1, 6-7, 11-13, 16-17
X	The Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices, 1988, vol.7, no.2, page 143 to 158, fig. 1, compound XY-HPPM	1, 6-7, 11-13, 16-17
X Y	JP 62-13307 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Maxell, Ltd.), 22 January 1987 (22.01.1987), claims; sample no.29 (Family: none)	1-13, 16-17 14-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
25 July, 2012 (25.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-171648 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 September 1985 (05.09.1985), claims; general formulae; example 3 & US 4614705 A & GB 2157013 A	14-15
A	JP 2003-263780 A (TDK Corp.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims; general formula (1); paragraphs [0018] to [0021], [0023] to [0029] & US 2005/0118380 A1 & EP 1484756 A1 & WO 2003/077243 A1	1-17
A	JP 2008-195754 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; formula (1); paragraphs [0011] to [0016] (Family: none)	1-17
A	JP 63-63757 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 22 March 1988 (22.03.1988), claims; formulae; examples; compound C2A (Family: none)	14-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062172

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C08F290/06(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062172

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Documents 1 and 2 set forth, as compound XY-HPPM in Fig. 1, a compound of the present invention represented by general formula (1) wherein A is group f, each of X_1 and X_2 is group i, R_3 is a phenyl group, and each of R_1 and R_2 is a methyl group.

Consequently, the invention of claim 1 related to "a compound represented by general formula (1)" cannot be considered novel over the invention set forth in documents 1 and 2, and thus does not have a special technical feature.

Consequently, eight invention groups each having a special technical feature indicated below are involved in claims.

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

In this connection, the invention of claim 1 related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group f, each of X_1 and X_2 is group i, R_3 is a phenyl group, and each of R_1 and R_2 is a methyl group", which does not have a special technical feature, is considered to fall under invention group 6.

[Documents]

Document 1: The Journal of Fukuoka Dental College, 1992, vol.19, no.1, pages 11 to 24

Document 2: The Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices, 1988, vol.7, no.2, page 143 to 158

(Invention group 1) parts of the inventions of claims 1-9 and 10-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group a, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 2) parts of the inventions of claims 1, 2, 6-8 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group b, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 3) parts of the inventions of claims 1-3, 6-8 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group c, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 4) parts of the inventions of claims 1, 2, 6, 7, 9 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group d, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 5) parts of the inventions of claims 1, 3, 4, 6-8 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group e, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 6) parts of the inventions of claims 1, 6, 7 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group f, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 7) parts of the inventions of claims 1, 6, 7 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group g, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

(Invention group 8) parts of the inventions of claims 1-4, 6, 7 and 11-17, which are related to "a compound represented by general formula (1) wherein A is group h, and each of X_1 and X_2 is group i, j, k, l or m".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/67(2006.01)i, A61K6/00(2006.01)i, A61K6/06(2006.01)i, C07C271/08(2006.01)i, C07C271/24(2006.01)i, C07C271/28(2006.01)i, C07C271/34(2006.01)i, C07C271/36(2006.01)i, C07C271/38(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/67, A61K6/00, A61K6/06, C07C271/08, C07C271/24, C07C271/28, C07C271/34, C07C271/36, C07C271/38, C08F290/06

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	福岡歯科大学学会雑誌, 1992, Vol.19, No.1, p.11-24, Fig.1, 化合物 XY-HPPM	1,6-7,11-13 ,16-17
X	歯科材料・器械, 1988, Vol.7, No.2, p.143-158, Fig.1, 化合物 XY-HPPM	1,6-7,11-13 ,16-17
X Y	JP 62-13307 A (株式会社日立製作所、日立マクセル株式会社) 1987.01.22, 請求の範囲、Sample No.29 (ファミリーなし)	1-13,16-17 14-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩井 好子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 1 6 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 60-171648 A (株式会社リコー) 1985.09.05, 請求の範囲、一般式、実施例 3 & US 4614705 A & GB 2157013 A	14-15
A	JP 2003-263780 A (TDK株式会社) 2003.09.19, 請求の範囲、一般式 (1)、段落【0018】－【0021】、【0023】－【0029】 & US 2005/0118380 A1 & EP 1484756 A1 & WO 2003/077243 A1	1-17
A	JP 2008-195754 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.08.28, 請求の範囲、式 (1)、段落【0011】－【0016】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 63-63757 A (日東電気工業株式会社) 1988.03.22, 請求の範囲、式、実施例、C2A化合物 (ファミリーなし)	14-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1-2のFig. 1, 化合物XY-HPPMには、本願発明の一般式(1)中、Aはf、X₁及びX₂はi、R₃はフェニル基、R₁及びR₂はメチル基である化合物が記載されている。

したがって、請求項1<一般式(1)で表される化合物>に係る発明は、文献1-2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する8の発明群が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1<一般式(1)中、Aはf、X₁及びX₂はi、R₃はフェニル基、R₁及びR₂はメチル基である化合物>に係る発明は、発明6に区分する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

< 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見の続き >

< 文献 >

文献 1 : 福岡歯科大学学会雑誌, 1992, Vol.19, No.1, p.11-24

文献 2 : 歯科材料・器械, 1988, Vol.7, No.2, p.143-158

(発明 1) 請求項 1-9、10-17 において、<一般式 (1) 中、A は a、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 2) 請求項 1-2、6-8、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は b、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 3) 請求項 1-3、6-8、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は c、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 4) 請求項 1-2、6-7、9、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は d、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 5) 請求項 1、3-4、6-8、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は e、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 6) 請求項 1、6-7、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は f、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 7) 請求項 1、6-7、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は g、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。

(発明 8) 請求項 1-4、6-7、11-17 において、<一般式 (1) 中、A は h、 X_1 、 X_2 は i、j、k、l、m である化合物> に係る発明。