

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4975752号
(P4975752)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int. Cl.	F I
C07F 9/09 (2006.01)	C07F 9/09 C S P U
A61K 6/083 (2006.01)	A61K 6/083
C08F 220/58 (2006.01)	C08F 220/58

請求項の数 16 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2008-536390 (P2008-536390)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成19年9月26日(2007.9.26)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/068639	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(87) 国際公開番号	W02008/038651	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(87) 国際公開日	平成20年4月3日(2008.4.3)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
審査請求日	平成21年3月11日(2009.3.11)	(72) 発明者	高木 正利 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-261598 (P2006-261598)		
(32) 優先日	平成18年9月27日(2006.9.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

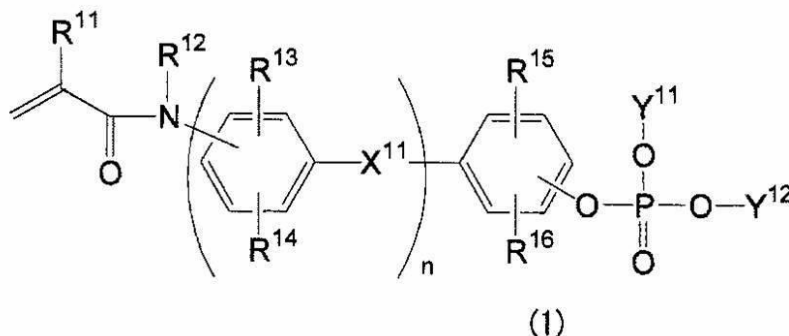
(54) 【発明の名称】 リン酸エステル化合物およびその金属塩、歯科用材料および歯科用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物であって、但し4-アクリロイルアミノフェニルホスフェートおよび4-メタクリロイルアミノフェニルホスフェートを除くリン酸エステル化合物、または下記一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の金属塩。

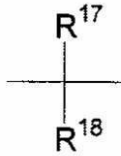
【化1】



【一般式(1)中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数

1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

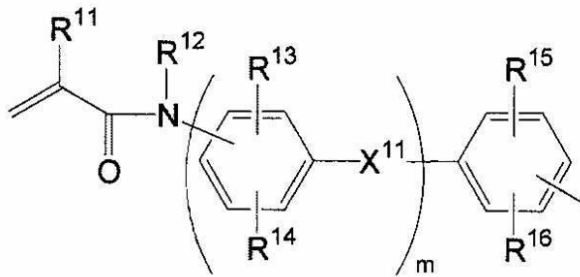
【化 2】



10

基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、 n は 0 または 1 の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式 (a)

【化 3】



(a)

20

(式 (a) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は 0 または 1 の整数を表し、一般式 (1) における n が 0 のとき m は 0 であり、 n が 1 のとき m は 1 である。) で表される基を表す。]

【請求項 2】

30

一般式 (1) における X^{11} が、メチレン基、1, 1 - エチリデン基、1, 2 - ジメチレン基、1, 1 - プロピリデン基、イソプロピリデン基、1, 1 - ブチリデン基、2, 2 - ブチリデン基、4 - メチル - 2, 2 - ペンチリデン基、1, 1 - シクロヘキシリデン基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基である請求項 1 に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

【請求項 3】

一般式 (1) における Y^{11} および Y^{12} の少なくとも一つは水素原子である請求項 1 または請求項 2 に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

【請求項 4】

前記リン酸エステル化合物が、4 - [1' - (4'' - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、4 - [1' - (4'' - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、3 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、3 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェートおよび 4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェートから選択されるリン酸エステル化合物であり、前記リン酸エステル化合物の金属塩が、4 - [1' - (4'' - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル

40

50

ルホスフェート、4 - [1 ' - (4 " - メタクリロイルアミノフェニル) - 1 ' - メチルエチル] フェニルホスフェート、4 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、3 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、3 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、4 - (4 ' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4 ' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4 ' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4 ' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4 ' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェートおよび 4 - (4 ' - メタクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェートから選択されるリン酸エステル化合物の金属塩である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

10

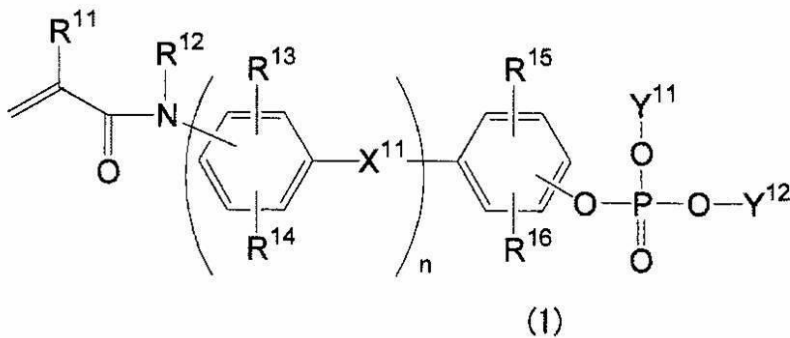
【請求項 5】

前記金属塩が、Li 塩、Na 塩、K 塩、Cu 塩、Ag 塩、Mg 塩、Ca 塩、Sr 塩、Zn 塩、Ba 塩、Al 塩、Ti 塩、Zr 塩、Sn 塩、Fe 塩、Ni 塩または Co 塩である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

【請求項 6】

下記一般式 (1) で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する歯科用材料。

【化 4】

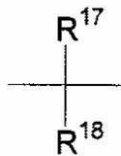


20

【一般式 (1) 中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

30

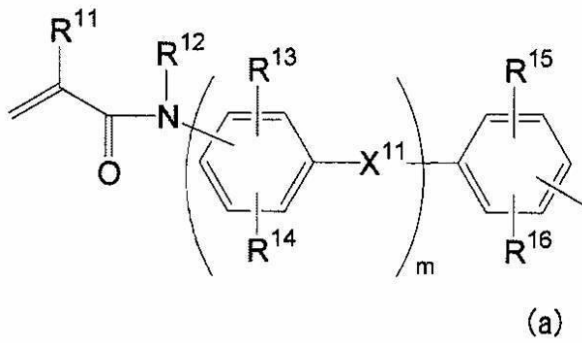
【化 5】



40

基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、n は 0 または 1 の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式 (a)

【化6】



10

(式(a)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は0または1の整数を表し、一般式(1)における n が0のとき m は0であり、 n が1のとき m は1である。)で表される基を表す。]

【請求項7】

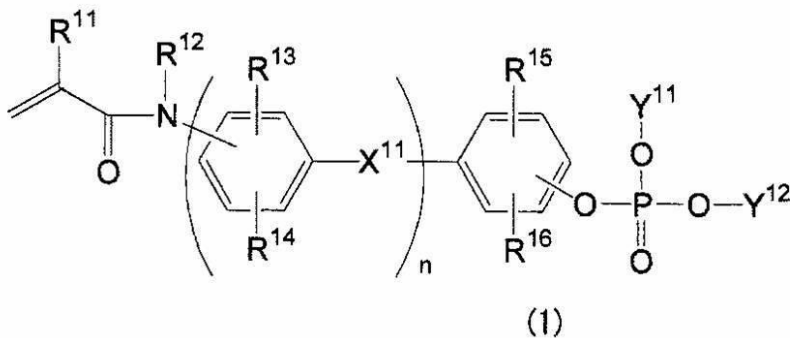
前記金属塩が、Li塩、Na塩、K塩、Mg塩、Ca塩またはBa塩である、請求項6に記載の歯科用材料。

【請求項8】

重合性化合物および重合開始剤を含有する歯科用組成物であって、該重合性化合物が下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含む歯科用組成物。

20

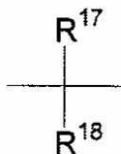
【化7】



30

[一般式(1)中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

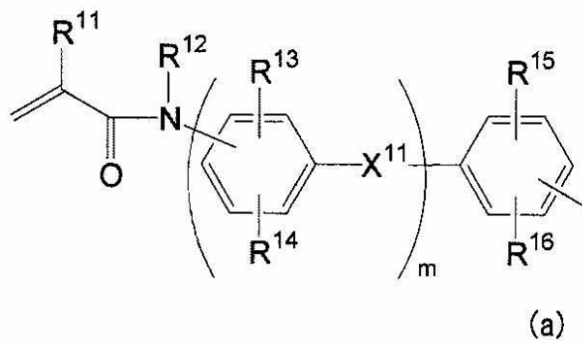
【化8】



40

基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を表し、 n は0または1の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式(a)

【化 9】



10

(式 (a) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は 0 または 1 の整数を表し、一般式 (1) における n が 0 のとき m は 0 であり、 n が 1 のとき m は 1 である。) で表される基を表す。]

【請求項 9】

前記金属塩が、Li 塩、Na 塩、K 塩、Mg 塩、Ca 塩または Ba 塩である、請求項 8 に記載の歯科用組成物。

【請求項 10】

前記重合性化合物として (メタ) アクリル酸エステル化合物または (メタ) アクリル酸アミド化合物を含む、請求項 8 または請求項 9 に記載の歯科用組成物。

20

【請求項 11】

前記重合性化合物として酸性基含有モノマーを含む請求項 8 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

【請求項 12】

充填剤を含む請求項 8 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

【請求項 13】

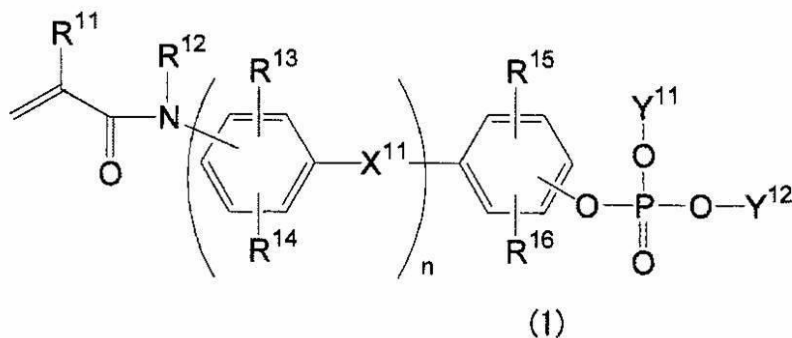
前記重合開始剤が、熱重合開始剤、常温重合開始剤または光重合開始剤である請求項 8 ~ 請求項 12 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

30

【請求項 14】

下記一般式 (1) で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有するコーティング材料。

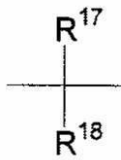
【化 10】



40

[一般式 (1) 中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

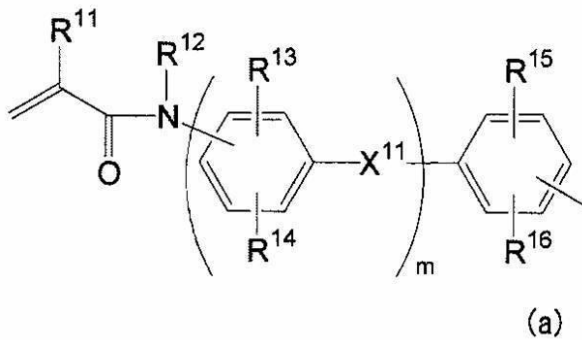
【化 1 1】



基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を表し、 n は0または1の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式(a)

10

【化 1 2】



20

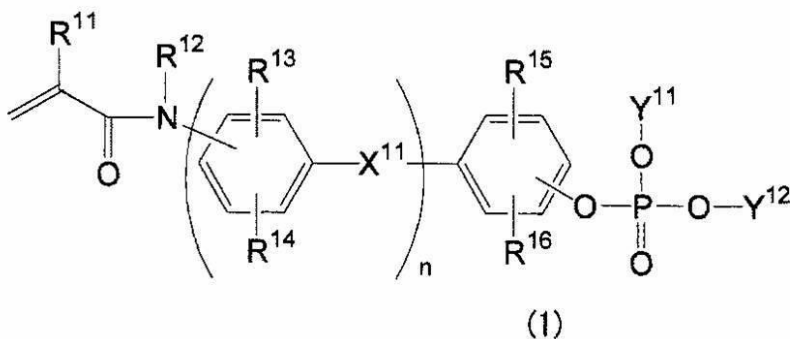
(式(a)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は0または1の整数を表し、一般式(1)における n が0のとき m は0であり、 n が1のとき m は1である。)で表される基を表す。]

【請求項 15】

下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する接着材料。

30

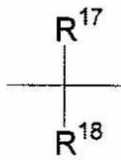
【化 1 3】



40

[一般式(1)中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

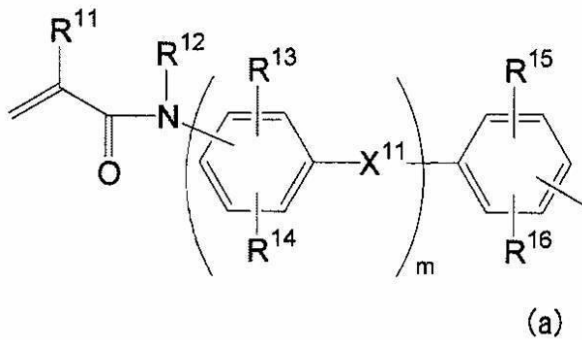
【化 1 4】



基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を表し、 n は0または1の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式(a)

10

【化 1 5】



20

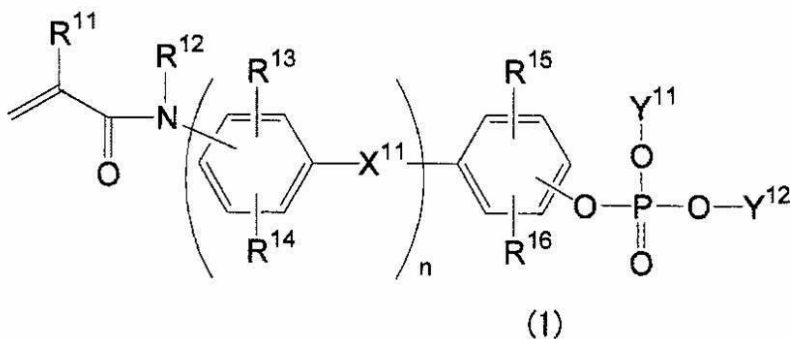
(式(a)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は0または1の整数を表し、一般式(1)における n が0のとき m は0であり、 n が1のとき m は1である。)で表される基を表す。]

【請求項 1 6】

下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する成型材料。

30

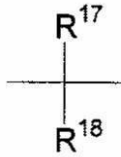
【化 1 6】



40

[一般式(1)中、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基またはハロゲン原子を表し、 X^{11} は、

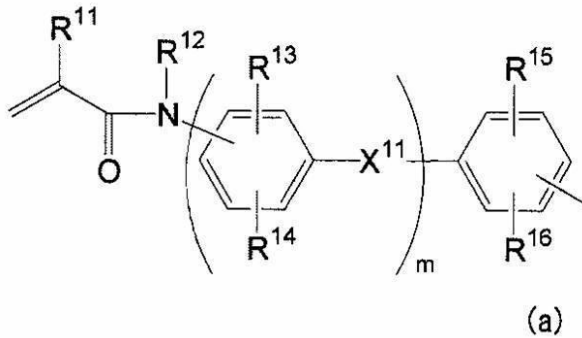
【化 17】



基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表し、基中、R¹⁷およびR¹⁸は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を表し、nは0または1の整数を表し、Y¹¹およびY¹²は各々独立に、水素原子または式(a)

【化 18】

10



20

(式(a)中、R¹¹~R¹⁶及びX¹¹は前記と同じ意味を表し、mは0または1の整数を表し、一般式(1)におけるnが0のときmは0であり、nが1のときmは1である。)で表される基を表す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、リン酸エステル化合物およびその金属塩、歯科用材料および歯科用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

天然歯のう蝕(虫歯)によって失われた歯牙または歯冠部分を補うための人工歯や歯冠材料、う蝕(虫歯)等によって生じた歯の欠陥部分を充填し補修するためのコンポジットレジン、ボンディング材などのコンポジットレジンシステム材料、人工歯冠を天然歯に装着する際に使用するレジンセメント等の接着材料として、(メタ)アクリル酸エステル化合物などのラジカル重合性を有する化合物(以下、重合性化合物と称する)を用いて得られる樹脂組成物を主成分とする歯科用材料、歯科用組成物が実用化されている。

40

【0003】

従来、歯科用接着材において歯質への十分な接着力を得るには、酸性化合物(例えば、リン酸、クエン酸など)からなるエッチング剤を用いて象牙質などの歯質へ前処理をする必要があった。しかしながら、このような前処理によって歯髄に対する刺激が生じてしまったり、あるいは、接着強度の面で未だ十分な性能を有しているとは言えないなどの問題点を有していた。また、エッチング剤による前処理を行わない場合には、象牙質への十分な接着力を得ることが困難である等の問題があった。

【0004】

これら問題を解決するために、特開昭54-11149号公報には重合性化合物として4-メタクリロイルオキシエチルオキシカルボニルフタル酸無水物(トリメリット酸-4

50

-メタクリロイルオキシエチルエステル)、ならびに、重合開始剤としてトリブチルボラン部分酸化物を含有する接着性組成物が提案されており、歯質に対して良好な接着性を有することから歯科用接着材として用いられている。

【0005】

また、接着性向上のためにリン酸基を有する特定構造のメタクリル酸エステル化合物(例えば、10-メタクリロイルオキシデカニルホスフェートなど)が提案され実用化されているが、このような化合物を含有する材料では強酸性基のリン酸基により加水分解が生じてしまうため、材料としての保存安定性に問題があった。特開2003-89613号公報、特開2004-131468号公報では、かかる問題を解決するために新規な構造を有する重合性モノマーを用いた歯科用材料が提案されているが、保存安定性、取り扱い性、重合性、接着性などの面で所期の性能を十分に満たしていないことが判明している。

10

【0006】

現在では、歯質と種々の修復材料(例えば、金属、陶質またはコンポジットレジンなど)をより簡便により確実に接着するために、保存安定性に優れ、操作が簡便で、かつ、さらに高い接着性および接着耐久性を有する歯科用材料が求められており、開発が行われている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、歯科用材料または歯科用組成物における上記の問題点を解決した、保存安定性、取り扱い性、重合性、接着性に優れた歯科用材料および歯科用組成物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、不飽和二重結合を含有する特定構造を有するリン酸エステル化合物およびその金属塩を歯科用材料および歯科用組成物に用いることにより前記課題を解決し得ることを見出し、本発明に到達した。

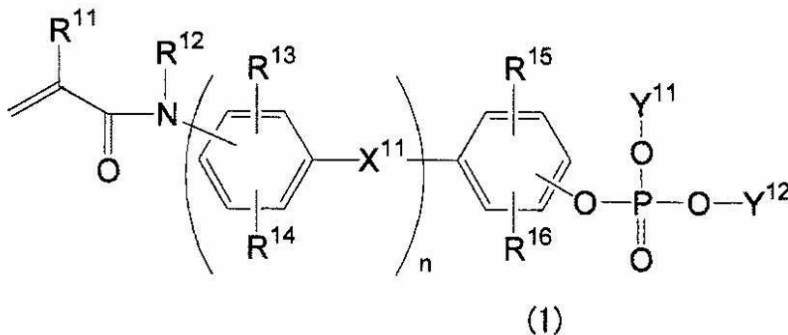
すなわち、前記課題を解決するための手段は以下のとおりである。

<1> 下記一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物であって、但し4-アクリロイルアミノフェニルホスフェートおよび4-メタクリロイルアミノフェニルホスフェートを除くリン酸エステル化合物、または下記一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の金属塩。

30

【0009】

【化1】



40

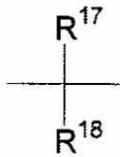
【0010】

【一般式(1)中、R¹¹およびR¹²は各々独立に、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は各々独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基またはハロゲン原子を表し、X¹¹は、

50

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】

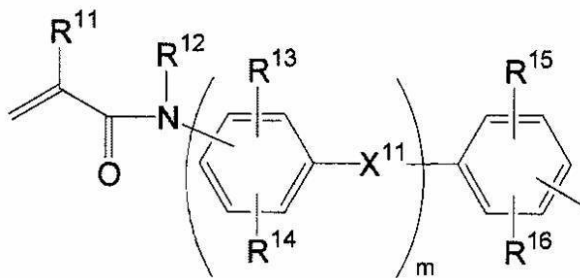


【 0 0 1 2 】

基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基を表し、基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を表し、 n は0または1の整数を表し、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式(a)

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



(a)

【 0 0 1 4 】

(式(a)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は0または1の整数を表し、一般式(1)における n が0のとき m は0であり、 n が1のとき m は1である。)で表される基を表す。]

< 2 > 一般式(1)における X^{11} が、メチレン基、1,1-エチリデン基、1,2-ジメチレン基、1,1-プロピリデン基、イソプロピリデン基、1,1-ブチリデン基、2,2-ブチリデン基、4-メチル-2,2-ペンチリデン基、1,1-シクロヘキシリデン基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-SO_2-$ 基である< 1 >に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

< 3 > 一般式(1)における Y^{11} および Y^{12} の少なくとも一つは水素原子である< 1 >または< 2 >に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

< 4 > 前記リン酸エステル化合物が、4-[1'-(4''-アクリロイルアミノフェニル)-1'-メチルエチル]フェニルホスフェート、4-[1'-(4''-メタクリロイルアミノフェニル)-1'-メチルエチル]フェニルホスフェート、3-アクリロイルアミノフェニルホスフェート、3-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルオキシ)フェニルホスフェート、4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルオキシ)フェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルチオ)フェニルホスフェート、4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルチオ)フェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルスルホニル)フェニルホスフェートおよび4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルスルホニル)フェニルホスフェートから選択されるリン酸エステル化合物であり、前記リン酸エステル化合物の金属塩が、4-[1'-(4''-アクリロイルアミノフェニル)-1'-メチルエチル]フェニルホスフェート、4-[1'-(4''-メタクリロイルアミノフェニル)-1'-メ

10

20

30

40

50

チルエチル]フェニルホスフェート、4-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、3-アクリロイルアミノフェニルホスフェート、3-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルオキシ)フェニルホスフェート、4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルオキシ)フェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルチオ)フェニルホスフェート、4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルチオ)フェニルホスフェート、4-(4'-アクリロイルアミノフェニルスルホニル)フェニルホスフェートおよび4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルスルホニル)フェニルホスフェートから選択されるリン酸エステル化合物の金属塩である<1>~<3>のいずれか1項に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

【0015】

<5>前記金属塩が、Li塩、Na塩、K塩、Cu塩、Ag塩、Mg塩、Ca塩、Sr塩、Zn塩、Ba塩、Al塩、Ti塩、Zr塩、Sn塩、Fe塩、Ni塩またはCo塩である<1>~<4>のいずれか1項に記載のリン酸エステル化合物または金属塩。

【0016】

<6>前記一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する歯科用材料。

【0017】

<7>前記金属塩が、Li塩、Na塩、K塩、Mg塩、Ca塩またはBa塩である、<6>に記載の歯科用材料。

【0018】

<8>重合性化合物および重合開始剤を含有する歯科用組成物であって、該重合性化合物が前記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含む歯科用組成物。

【0019】

<9>前記金属塩が、Li塩、Na塩、K塩、Mg塩、Ca塩またはBa塩である、<8>に記載の歯科用組成物。

【0020】

<10>前記重合性化合物として(メタ)アクリル酸エステル化合物または(メタ)アクリル酸アミド化合物を含む、<8>または<9>に記載の歯科用組成物。

【0021】

<11>前記重合性化合物として酸性基含有モノマーを含む<8>~<10>のいずれか1項に記載の歯科用組成物。

【0022】

<12>充填剤を含む<8>~<11>のいずれか1項に記載の歯科用組成物。

【0023】

<13>前記重合開始剤が、熱重合開始剤、常温重合開始剤または光重合開始剤である<8>~<12>のいずれか1項に記載の歯科用組成物。

【0025】

<14>前記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有するコーティング材料。

【0026】

<15>前記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する接着材料。

【0027】

<16>前記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物またはその金属塩を含有する成型材料。

【発明の効果】

【0028】

本発明の特定構造を有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を用いることにより、保存安定性、取り扱い性、重合性に優れ、取り扱いが簡便で、かつ、さらに高

10

20

30

40

50

い接着性および接着耐久性を有する歯科用材料および歯科用組成物を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明についてより詳しく説明する。

【0030】

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物(およびその金属塩)とは、分子内に重合性の(メタ)アクリルアミド基などの不飽和二重結合を有し、かつ、特定の芳香環構造に結合したリン酸エステル基を有することが構造上の特徴である新規化合物である。

10

【0031】

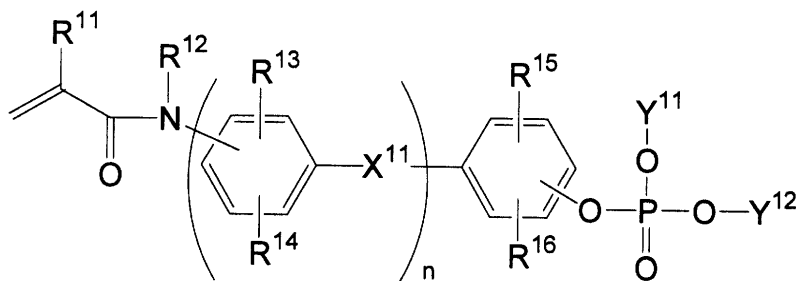
本発明の化合物は、上記のように、酸性基としてリン酸基を有することにより高接着性を有するとともに、重合性基として(メタ)アクリルアミド基などの窒素原子および不飽和二重結合を含む基を有することにより、良好な重合性および耐加水分解性(保存安定性)をも有する。

【0032】

以下、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物について説明する。

【0033】

【化4】



(1)

20

30

【0034】

一般式(1)において、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子またはアルキル基を表す。

【0035】

アルキル基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0036】

該 R^{11} として、好ましくは、重合性の点で水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子またはメチル基である。

40

【0037】

R^{12} として、好ましくは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子またはメチル基である。

本発明の歯科用材料および歯科用組成物としての使用を考慮すると、 R^{12} 基が水素原子であることは特に好ましい。

【0038】

一般式(1)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。

【0039】

50

アルキル基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。

【0040】

アルコキシ基としては、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*iso*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基などが挙げられる。

【0041】

アラルキル基としては、具体的には、例えばベンジル基、4-メチルベンジル基、4-クロロベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルエチル基などが挙げられる。

10

【0042】

アリール基としては、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-フェニルフェニル基が挙げられる。

【0043】

ハロゲン原子としては、具体的には、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0044】

$R^{13} \sim R^{16}$ 基として、好ましくは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数5~20のアラルキル基または炭素数4~20のアリール基を表し、より好ましくは、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基を表し、さらに好ましくは、水素原子またはメチル基を表す。

20

本発明の歯科用材料および歯科用組成物としての所望の効果を考慮すると、 $R^{13} \sim R^{16}$ 基が水素原子であることは特に好ましい。

【0045】

一般式(1)において、*n*は0または1の整数を表す。

【0046】

一般式(1)において、 X^{11} は、

30

【0047】

【化5】



40

基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表す。

【0048】

基中、 R^{17} および R^{18} は各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

【0049】

アルキル基及びアリール基の具体例としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0050】

好ましくは、水素原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数4~20のアリール基

50

を表し、より好ましくは、水素原子、メチル基またはフェニル基を表す。

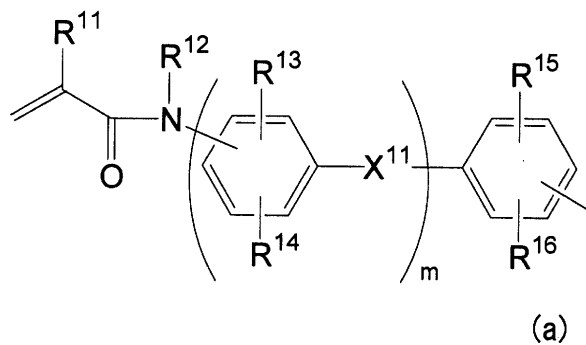
【0051】

該 X^{11} 基として、好ましくは、メチレン基、1,1-エチリデン基、1,2-ジメチレン基、1,1-プロピリデン基、イソプロピリデン基、1,1-ブチリデン基、2,2-ブチリデン基、4-メチル-2,2-ペンチリデン基、1,1-シクロヘキシリデン基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表し、より好ましくは、メチレン基、イソプロピリデン基、-O-基、-S-基または-SO₂-基を表す。

【0052】

一般式(1)において、 Y^{11} および Y^{12} は各々独立に、水素原子または式(a)で表される基を表す。

【化6】



【0053】

一般式(a)において、 $R^{11} \sim R^{16}$ 及び X^{11} は前記と同じ意味を表し、 m は0または1の整数を表し、一般式(1)における n が0のとき m は0であり、 n が1のとき m は1である。

【0054】

本発明の歯科用材料および歯科用組成物として所望の効果を最大限に得るためには、好ましくは、 Y^{11} および Y^{12} の少なくとも一つは水素原子であり、より好ましくは、 Y^{11} および Y^{12} がともに水素原子である。

【0055】

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の具体例としては、

【0056】

- 4-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、
- 3-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、
- 2-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、
- 3-メタクリロイルアミノ-4-メチルフェニルホスフェート、
- 3-メタクリロイルアミノ-4-クロロフェニルホスフェート、

【0057】

- ビス(4-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、
- ビス(3-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、
- ビス(2-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、

【0058】

- トリス(4-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、
- トリス(3-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、
- トリス(2-メタクリロイルアミノフェニル)ホスフェート、

【0059】

- 4-(4'-メタクリロイルアミノフェニルメチル)フェニルホスフェート、

- 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニルホスフェート、
 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、
 4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、
 4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、
 4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェート、
 3 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、
【 0 0 6 0 】 10
 ビス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルメチル) フェニル] ホスフェート、
 ビス { 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニル } ホスフェート、
 ビス { 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニル] ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニル] ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニル] ホスフェート、
 ビス { 3 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、 20
【 0 0 6 1 】
 トリス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルメチル) フェニル] ホスフェート、
 トリス { 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニル } ホスフェート、
 トリス { 4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニル] ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニル] ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - メタアリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニル] ホスフェート、 30
 トリス { 3 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
【 0 0 6 2 】
 4 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、
 3 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、
 2 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、
【 0 0 6 3 】
 3 - アクリロイルアミノ - 4 - メチルフェニルホスフェート、
 3 - アクリロイルアミノ - 4 - クロロフェニルホスフェート、 40
【 0 0 6 4 】
 ビス (4 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
 ビス (3 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
 ビス (2 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
【 0 0 6 5 】
 トリス (4 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
 トリス (3 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
 トリス (2 - アクリロイルアミノフェニル) ホスフェート、
【 0 0 6 6 】
 4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルメチル) フェニルホスフェート、 50

4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニルホスフェート、
 4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、
 4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、
 4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、
 4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェート、
 3 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、

【 0 0 6 7 】

ビス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルメチル) フェニル] ホスフェート、
 ビス { 4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニル } ホスフェート、
 ビス { 4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニル] ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニル] ホスフェート、
 ビス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニル] ホスフェート、
 ビス { 3 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、

【 0 0 6 8 】

トリス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルメチル) フェニル] ホスフェート、
 トリス { 4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - エチル] フェニル } ホスフェート、
 トリス { 4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニル] ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニル] ホスフェート、
 トリス [4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニル] ホスフェート、

トリス { 3 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニル } ホスフェート、
 などが例示される。

【 0 0 6 9 】

上記具体例のうち、4 - [1' - (4" - メタクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、4 - [1' - (4" - アクリロイルアミノフェニル) - 1' - メチルエチル] フェニルホスフェート、4 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、3 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート、3 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルオキシ) フェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルチオ) フェニルホスフェート、4 - (4' - アクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェート、4 - (4' - メタクリロイルアミノフェニルスルホニル) フェニルホスフェートは、性能の点で好ましい。

【 0 0 7 0 】

本発明のある実施形態においては、一般式 (1) で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の具体例は、4 - アクリロイルアミノフェニルホスフェートおよび4 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート以外である。

【 0 0 7 1 】

本発明のリン酸エステル化合物の金属塩は、一般式 (1) において $Y^{1,1}$ または $Y^{1,2}$ の少なくとも一方が水素原子である化合物 (リン酸モノエステル化合物またはリン酸ジエ

10

20

30

40

50

ステル化合物)が金属化合物と作用することにより製造される。

【0072】

該金属塩としては、例えば、Li塩、Na塩、K塩、Cu塩、Ag塩、Mg塩、Ca塩、Sr塩、Zn塩、Ba塩、Al塩、Ti塩、Zr塩、Sn塩、Fe塩、Ni塩、Co塩などが挙げられる。歯科用材料および歯科用組成物として用いる場合には、これらの金属塩の中でも、好ましくはLi塩、Na塩、K塩、Mg塩、Ca塩、Ba塩である。

【0073】

本発明は上述したような化合物に限定されるものではない。

【0074】

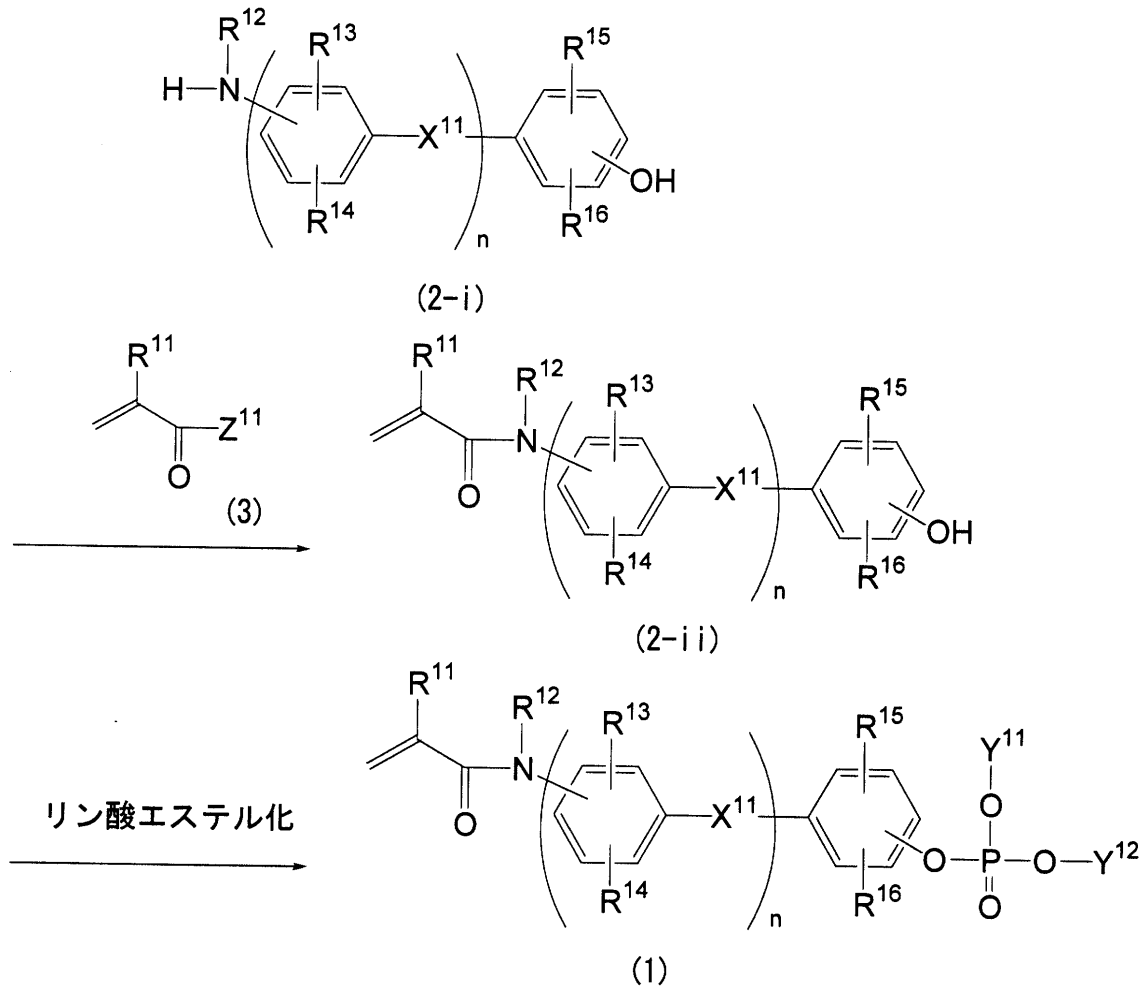
本発明における一般式(1)(メタ)アクリル基を含有するリン酸エステル化合物は、
反応それ自体は公知である方法に従って合成される。

【0075】

すなわち、一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物は代表的には、例えば下記反応式に示すように、一般式(2-i)で表されるアミノフェノール化合物を一般式(3)で表される化合物[例えば、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピルなど]と作用させることにより一般式(2-ii)で表される化合物を得た後、該化合物を公知の各種リン酸誘導体(例えば、鎖状ポリリン酸、環状トリメタリン酸、塩化ホスホリルなど)と作用させてリン酸エステル化することにより製造される。

【0076】

【化7】



【0077】

10

20

30

40

50

(上式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 X^{11} 、 n 、 Y^{11} および Y^{12} は前記に同じであり、 Z^{11} はヒドロキシ基、炭素数1~4のアルコキシ基、塩素原子または臭素原子を表す)

【0078】

原料化合物の一般式(2-i)で表されるアミノフェノール化合物は、公知の方法、例えば、Journal of American Chemical Society, 68巻, 2600頁(1946年)、英国特許第1028156号公報、特開昭62-114942号公報、特開昭62-116546号公報、特開平1-172364号公報、Pharmaceutical Bulletin, 5巻, 397頁(1952年)、有機合成化学協会誌, 24巻, 44頁(1966年)、米国特許第3240706号公報、Indian Journal of Chemistry, 15B巻, 661頁(1977年)、米国特許第3443943号公報、特開平5-306373号公報、特開平6-72036号公報などに記載の方法に従って製造される。

10

【0079】

以下、一般式(2-i)で表される化合物に対して一般式(3)で表される化合物を作用させる方法について詳しく述べる。

【0080】

当該方法としては、公知の方法、例えば、第4版実験化学講座(日本化学会編)22巻, 137頁~(1992年)、特開2004-43467号公報などに記載の方法などが挙げられる。

【0081】

かかる反応における、一般式(2-i)で表される化合物に対して、作用させる一般式(3)で表される化合物の使用量は、特に限定するものではないが、通常、一般式(2-i)の化合物1モルに対して、0.1~100モルである。かかる使用量として好ましくは、0.5モル~50モルであり、より好ましくは、0.9モル~10モルである。

20

【0082】

反応は、無溶媒で行なってもよく、あるいは反応に対して不活性溶媒中に行なってもよい。かかる溶媒としては、例えば、 n -ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは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または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-ジクロロエタンまたはパークレン等のハロゲン系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を併用しても差し支えない。

30

【0083】

反応温度は特に制限はないが、反応生成物が重合、分解などしない温度であって、通常、-78~150の範囲であり、好ましくは、-20~100であり、より好ましくは、0~80である。

【0084】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分~100時間であり、好ましくは、30分~50時間であり、より好ましくは、1~20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、IR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。

40

【0085】

また、一般式(3)の化合物として(メタ)アクリル酸ハロゲン化物を用いる場合には、ハロゲン化水素(例えば、塩化水素など)が副生するので、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基を脱ハロゲン化水素剤として使用してもよい。

【0086】

50

かかる脱ハロゲン化水素剤の使用量としては、特に制限はないが、一般式(2-i)で表される化合物1モルに対して、0.01~10モルであり、好ましくは、0.1~5モルであり、より好ましくは、0.5~3モルである。

【0087】

製造中間体の一般式(2-ii)で表される化合物は、上記反応終了後、公知の操作、処理方法(例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去など)によって後処理されて単離される。さらに所望に応じて、得られた(2-ii)で表される化合物は公知の方法(例えば、クロマトグラフィー、活性炭や各種吸着剤による処理など)等により分離、精製されて、より高純度の化合物として単離される。

【0088】

次に、一般式(2-ii)の化合物にリン酸化合物を作用させてリン酸エステル化する方法について詳しく述べる。

【0089】

当該方法としては、公知の方法、例えば、第4版実験化学講座(日本化学会編)22巻、311頁~(1992年)、特開2001-39992号公報などに記載の方法などが挙げられる。

【0090】

かかる反応において、一般式(2-ii)で表される化合物に対して、作用させるリン酸誘導体(例えば、鎖状ポリリン酸、環状トリメタリン酸、塩化ホスホリルなど)の使用量は、特に限定するものではないが、通常、一般式(2-ii)の化合物1モルに対して、0.1~100モルである。かかる使用量として好ましくは、0.3モル~10モルであり、より好ましくは、0.5モル~5モルである。

【0091】

本反応では、かかる使用量を調整することによって、本発明の一般式(1)で表される化合物の中に包含されるリン酸モノエステル、リン酸ジエステルまたはリン酸トリエステルを所望に応じて作り分けることが可能である。

【0092】

反応は、無溶媒で行なってもよく、あるいは、水中または反応不活性な溶媒中に行なってもよい。かかる溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは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または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-ジクロロエタンまたはパークレン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、m-クレゾール等のその他の極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を併用しても差し支えない。

【0093】

反応温度は特に制限はないが、反応生成物が重合、分解などしない温度であって、通常、-78~150の範囲であり、好ましくは、-20~100であり、より好ましくは、0~80である。

【0094】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分~100時間であり、好ましくは、30分~50時間であり、より好ましくは、1~20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、IR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。

【0095】

本反応において、リン酸誘導体として塩化ホスホリルを用いる際には、塩基および/または水の共存下に行なうことが好ましい。かかる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウ

10

20

30

40

50

ム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基が使用される。

【0096】

該塩基の使用量としては、特に制限はないが、一般式(2-i i)で表される化合物1モルに対して、0.01~100モルであり、好ましくは0.1~10モルであり、より好ましくは、0.5~5モルである。

【0097】

上述したように、リン酸誘導体の使用量を調整するほか、温度、反応時間、有機溶媒の種類または量、塩基の種類または量などの反応条件を調整することによって本発明の一般式(1)で表される化合物の中に包含されるリン酸モノエステル、リン酸ジエステルまたはリン酸トリエステルを所望に応じて作り分けることが可能である。

10

【0098】

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物またはその金属塩を製造する際に、反応中あるいは反応後において生成物の重合を防止するために、重合禁止剤を使用することは好ましいことである。かかる重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、ヒドロキノン、フェノチアジン等の公知の各種化合物を例示することができる。重合禁止剤の使用量は特に制限はないが、反応系中の原料混合物あるいは反応生成物に対して、通常、0.01~5重量%であり、好ましくは、0.05~3重量%である。

【0099】

20

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物は上記反応終了後、公知の操作、処理方法(例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去など)によって後処理されて単離される。さらに所望に応じて、得られたリン酸エステル化合物は公知の方法(例えば、クロマトグラフィー、活性炭や各種吸着剤による処理など)等により分離、精製されて、より高純度の化合物として単離される。

【0100】

さらに、溶液時に濾過などを行い不溶物、不溶性粒子、塵、粉塵、異物などの不純物の含有量が少なく高い透明性を有していることは好ましく、例えば、一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物を、例えば、クリーンルームなどの施設内でフィルターを用いて濾過する方法により、前記不純物を除去することが可能である。

30

【0101】

また必要に応じて、一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物を製造する際に、製造中間体において前記操作、処理方法を行なうことにより純度を高めることもできる。

【0102】

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の金属塩は、このように得られた一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物を、リン酸金属塩を製造する公知の方法に従って各種金属化合物と作用させることにより、製造される。

40

【0103】

分子内に不飽和二重結合として(メタ)アクリル基と、リン酸エステル基とを有するいくつかの化合物が既知化合物として知られている。例えば、特開2003-89613号公報、特開2004-131468号公報には、(メタ)アクリル基を有するリン酸エステル化合物を用いてなる歯科用材料が開示されている。しかしながら、該歯科用材料は歯科用接着剤として要求される性能、例えば、保存安定性、取り扱い性、重合性、接着性または接着耐久性などの面において十分な性能を有していると言えない。

【0104】

本発明の、特定構造を有するリン酸エステル化合物を含有してなる歯科用材料が、取り扱い性、重合性、接着性または接着耐久性などの面で優れた性能を有することは、まさに

50

予想し得ない驚くべき結果であり、これによって従来では到底考えられない有用な歯科用材料を提供することが可能となる。

【0105】

本発明の歯科用材料は、歯科用材料を構成する有機材料の成分として一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩の少なくとも一種を含有することを特徴とするものである。

【0106】

本発明の歯科用材料とは、下記の歯科用組成物を含む広く歯科治療において使用される有機系の歯科材料全般を包含するものであり、例えば、歯冠用レジン、人工歯などの歯冠用材料、コンポジットレジン、根管充填材、ボンディング材などの歯科充填用材料、レジ
ンセメント、矯正用接着材などの歯科用接着材・合着材、フィッシャーシーラント、コー
ティング材、クラウン・ブリッジ・インレー用レジン、支台築造材、義歯床用レジン、義
歯床補修用レジンなどが包含される。

10

【0107】

< 歯科用組成物 >

本発明の歯科用組成物とは必須構成成分として重合性化合物の他に、重合開始剤を含有してなるものであり、これには重合、硬化を行なう前の重合性組成物と該重合性組成物を重合、硬化して得られる硬化物が包含される。

【0108】

本発明の歯科用組成物は、重合性化合物および重合開始剤を必須構成成分として含有してなる重合性組成物であって、該重合性化合物として、一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を含有することを特徴とする。

20

【0109】

(重合性化合物)

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を含有する歯科用組成物において、一般式(1)で表される化合物および/またはその金属塩は単独で用いられてもよく、あるいは、一般式(1)で表される化合物であって互いに異なる複数が併用されても差し支えない。

【0110】

一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩は、本発明の歯科用組成物中の全ての重合性化合物100質量部中、通常1~100質量%の範囲で使用される。

30

【0111】

本発明の歯科用組成物は、必須構成成分の一つである重合性化合物として、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を含有する他に、本発明の所望の効果を損なわない程度で、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩以外の他の重合性化合物を含有してもよい。

【0112】

かかる重合性化合物としては、特に限定されるものではなく、歯科用材料分野で使用されている各種公知の重合性化合物(重合性モノマーまたは重合性オリゴマーなど)が使用される。

40

【0113】

一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩以外の他の重合性化合物として、重合性、硬化性などを考慮すると、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル化合物または(メタ)アクリル酸アミド化合物である。

【0114】

低毒性で重合が速やかに達成され、加水分解を受けにくく、製造が比較的容易である(メタ)アクリル酸エステル化合物は、より好ましい化合物である。

【0115】

50

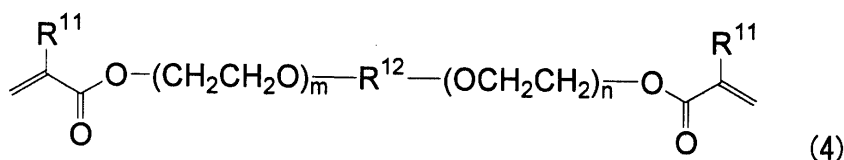
かかる(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(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、1,2-または1,3-ジヒドロキシプロピルモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物；ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート等の(ポリ)グリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート；パーフルオロオクチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステル化合物；- (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ)アクリロキシプロピルトリ(トリメチルシロキシ)シラン等の(メタ)アクリロキシアルキル基を有するシラン化合物；-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、-メタクリロイルオキシエチルマレエート等のカルボン酸含有(メタ)アクリレート化合物；3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのハロゲン含有(メタ)アクリレート、ならびに、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の複素環を有する(メタ)アクリレート化合物；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、ブチレングリコールジ(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、ヘキシレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等のアルカンポリオール(メタ)アクリレート化合物；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルカンポリオール(メタ)アクリレート化合物；

【0116】

下記一般式(4)で表わされる脂肪族、脂環族または芳香族の(メタ)アクリレート化合物；

【0117】

【化8】



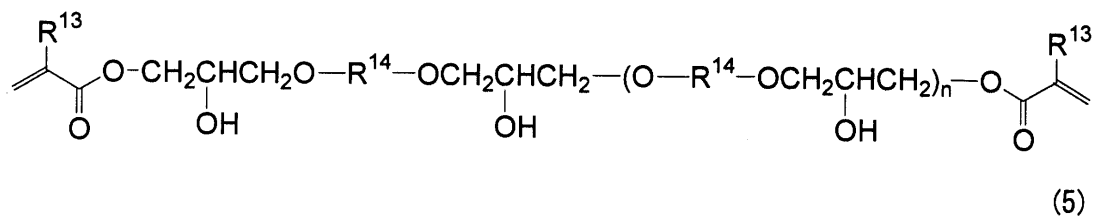
【0118】

(上記式において、 R^{11} は水素原子またはメチル基を示し、 m および n は0または正の整数を示し、 R^{12} は二価の有機連結基である。)

下記一般式(5)で表される脂環族または芳香族エポキシジ(メタ)アクリレート；

【0119】

【化9】



10

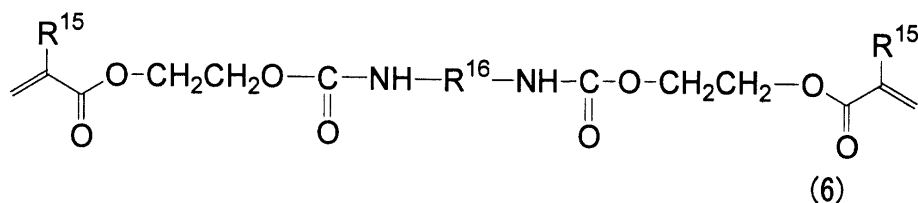
【0120】

(上記式において、 R^{13} は水素原子またはメチル基を示し、 n は0または正の数を示し、 R^{14} は二価の有機連結基である)

さらに、下記一般式(6)で表される分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物；

【0121】

【化10】



20

【0122】

(上記式において、 R^{15} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{16} は二価の有機連結基を表す)などの単官能もしくは多官能(メタ)アクリル酸エステル化合物が例示される。

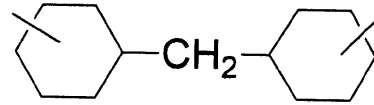
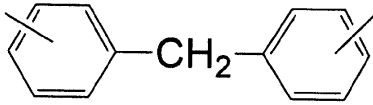
30

【0123】

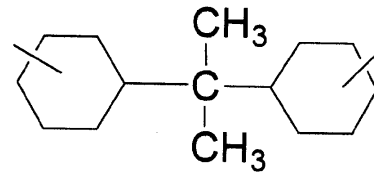
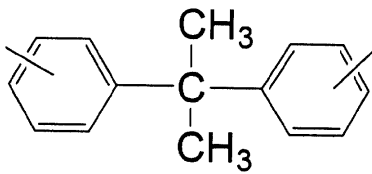
上記一般式(4)または(5)における、二価の有機連結基 R^{12} または R^{14} はそれぞれ、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、

【0124】

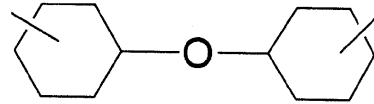
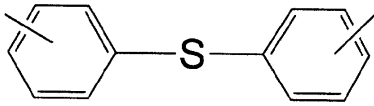
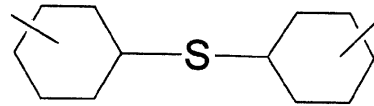
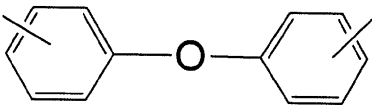
【化 1 1】



10



20



30

【 0 1 2 5 】

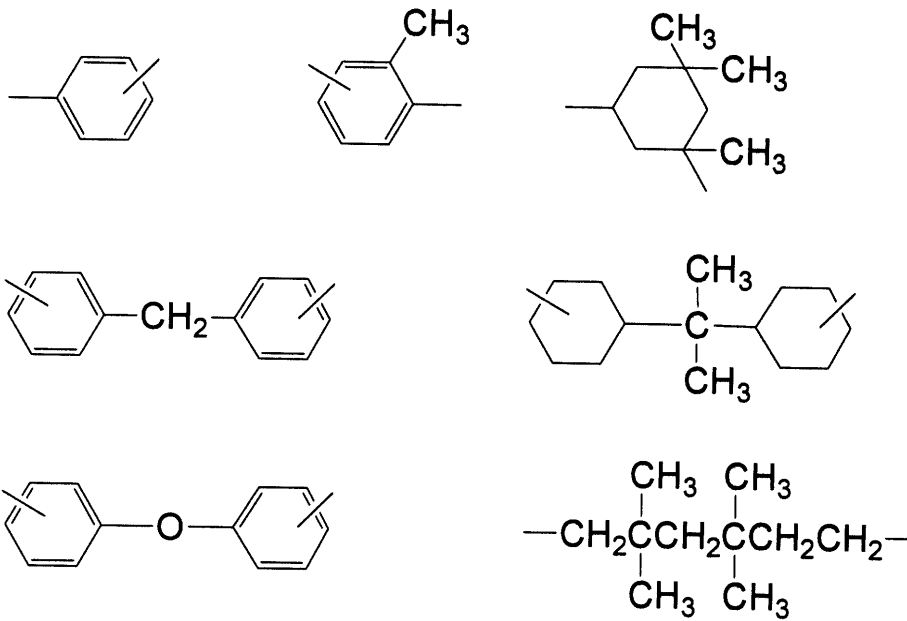
を表す。

【 0 1 2 6 】

また前記一般式(6)における、二価の有機連結基 R^{1-6} は、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、

【 0 1 2 7 】

【化 1 2】



10

20

【 0 1 2 8】

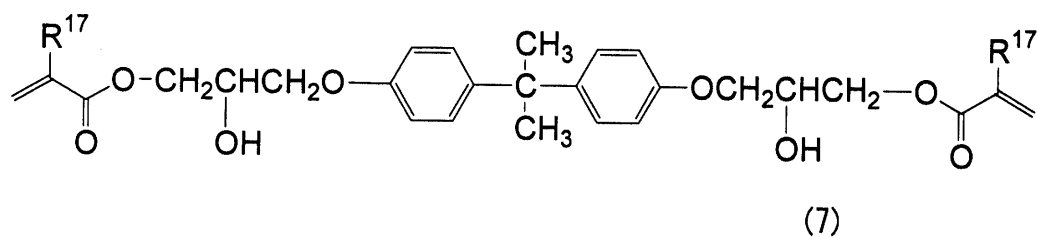
を表す。

【 0 1 2 9】

上記重合性化合物の例示中、メチルメタクリレート、エチルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートならびに下記一般式(7)、(8)および(9)で表される化合物は、さらに好ましい。

【 0 1 3 0】

【化 1 3】



30

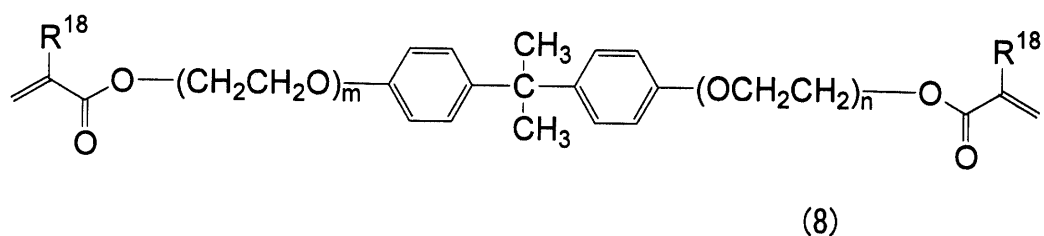
【 0 1 3 1】

(上記式において、R¹⁷は水素原子またはメチル基を表す)

40

【 0 1 3 2】

【化 1 4】



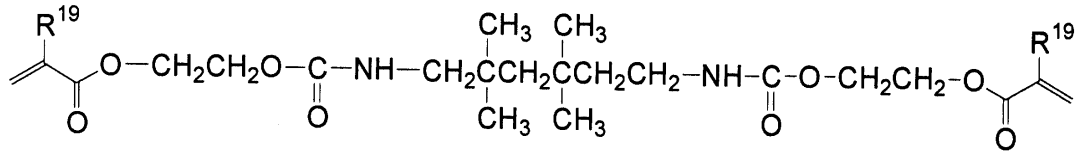
50

【 0 1 3 3 】

(上記式において、 R^{18} は水素原子またはメチル基を表し、 $m + n$ は平均 2 . 6 である)

【 0 1 3 4 】

【 化 1 5 】



(9)

10

【 0 1 3 5 】

(上記式において、 R^{19} は水素原子またはメチル基を表す)

【 0 1 3 6 】

このような一般式 (1) で表されるリン酸エステル化合物および / またはその金属塩以外の他の重合性化合物は、本発明の歯科用組成物中の全ての重合性化合物 1 0 0 質量部中、通常、5 ~ 9 0 質量% の範囲で使用され、好ましくは、5 ~ 8 0 質量%、より好ましくは、1 0 ~ 7 0 質量%、さらに好ましくは、1 0 ~ 5 0 質量% の範囲内の量で使用される。

20

【 0 1 3 7 】

さらに本発明の歯科用組成物は、本発明の所望の効果を損なわない程度において、一般式 (1) で表されるリン酸エステル化合物および / またはその金属塩以外の、公知の他の酸性基含有モノマーなどを含有してもよい。前記の酸性基としては、具体的には例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等が好ましいものとして挙げられる。

【 0 1 3 8 】

かかる酸性基含有の重合性モノマーのうち、1 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基を有するモノマーとしては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸およびテトラカルボン酸またはこれらの誘導体を挙げるができる。

30

【 0 1 3 9 】

例えば (メタ) アクリル酸、マレイン酸、p - ビニル安息香酸、1 1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1 , 1 - ウンデカンジカルボン酸 (M A C - 1 0)、1 , 4 - ジ (メタ) アクリロイルオキシエチルピロメリット酸、6 - (メタ) アクリロイルオキシエチルナフタレン - 1 , 2 , 6 - トリカルボン酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチルトリメリット酸およびその無水物、4 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリット酸およびその無水物、4 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシ] プチルトリメリット酸およびその無水物、2 , 3 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシベンゾイルオキシ) プロピル (メタ) アクリレート、N - o - ジ (メタ) アクリロイルオキシチロシン、o - (メタ) アクリロイルオキシチロシン、N - (メタ) アクリロイルオキシチロシン、N - (メタ) アクリロイルオキシフェニルアラニン、N - (メタ) アクリロイル - p - アミノ安息香酸、N - (メタ) アクリロイル - o - アミノ安息香酸、N - (メタ) アクリロイル - 5 - アミノサリチル酸、N - (メタ) アクリロイル - 4 - アミノサリチル酸、2 または 3 または 4 - (メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとピロメリット酸二無水物の付加生成物 (P M D M)、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと無水マレイン酸または 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (B T D A) または 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の付加反応物、2 - (3 , 4 - ジカルボキシベンゾイルオキシ) 1 , 3 - ジ (メタ) アクリロイルオキシプロパン、N - フェニルグリシンまたは N - トリルグリシンとグリシジル (メタ

40

50

) アクリレートとの付加物、4 - [(2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル) アミノ] フタル酸、3 または 4 - [N - メチル - N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル) アミノ] フタル酸などを挙げることができる。

【 0 1 4 0 】

また、1 分子中に少なくとも 1 個のリン酸基を有するモノマーとしては、例えば 2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルアシドホスフェート、2 および 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルアシドホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルアシドホスフェート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルアシドホスフェート、8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチルアシドホスフェート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルアシドホスフェート、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルアシドホスフェート、ビス{ 2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル } アシドホスフェート、ビス{ 2 または 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル } アシドホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルアシドホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル p - メトキシフェニルアシドホスフェートなどを挙げることができる。これらの化合物におけるリン酸基は、チオリン酸基に置き換えることができる。

10

【 0 1 4 1 】

また、1 分子中に少なくとも 1 個のスルホン酸基を有するモノマーとして、例えば 2 - スルホエチル (メタ) アクリレート、2 - スルホ - 1 - プロピル (メタ) アクリレートまたは 1 - スルホ - 2 - プロピル (メタ) アクリレート、1 - スルホ - 2 - ブチル (メタ) アクリレート、または 3 - スルホ - 2 - ブチル (メタ) アクリレート、3 - ブロモ - 2 - スルホ - 2 - プロピル (メタ) アクリレート、3 - メトキシ - 1 - スルホ - 2 - プロピル (メタ) アクリレート、1, 1 - ジメチル - 2 - スルホエチル (メタ) アクリルアミドなどを挙げることができる。

20

【 0 1 4 2 】

このような酸性基含有モノマーは、本発明の歯科用組成物中の重合性化合物 100 質量部に対して、通常は 0.01 ~ 100 質量部の範囲で使用され、好ましくは 0.1 ~ 50 質量部、より好ましくは、0.5 ~ 20 質量部、さらに好ましくは、1 ~ 10 質量部の範囲内の量で使用される。

【 0 1 4 3 】

一般式 (1) で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩、ならびに、これら以外の他の重合性化合物から調製される重合性化合物全体の粘度としては、特に制限するものではないが、通常、10 ~ 1,000,000 cP (mPa · s) であり、好ましくは、混合時の取り扱い性の点で 100 ~ 1,000,000 cP (mPa · s) であり、より好ましくは、100 ~ 100,000 cP (mPa · s) である。

30

【 0 1 4 4 】

本発明の歯科用組成物における必須構成成分である重合性化合物の全ての含有量は、歯科用組成物の総重量中、5 ~ 50 重量%の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは、10 ~ 30 重量%の範囲内である。

【 0 1 4 5 】

(重合開始剤)

本発明の歯科用組成物において使用される重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、公知の各種重合開始剤 (例えば、熱重合開始剤、常温重合開始剤または光重合開始剤など) が好適に使用される。

40

【 0 1 4 6 】

該熱重合開始剤として、例えば、有機過酸化物、ジアゾ系化合物などが挙げられる。これらの熱重合開始剤の中で有機過酸化物として、例えば、ジアセチルパーオキシド、ジイソブチルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；tert - ブチルパーオキシイソ

50

ブチレート、tert-ブチルネオデカネート、クメンパーオキシネオデカネートなどのパーオキシエステル類；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどの過酸化スルホネート類等が挙げられる。

【0147】

またジアゾ系化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメトキシバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)などを挙げる事ができる。

【0148】

重合を短時間で行うことができる等の利点から、80℃での分解半減期が10時間以下である化合物は好ましく、上記化合物の中でも、ベンゾイルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルは、より好ましい化合物である。

10

【0149】

常温重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤と還元性化合物を組み合わせる事によって常温で重合を開始する、いわゆるレドックス系重合開始剤、ならびに、単独で重合可能なトリアルキルホウ素誘導体などが具体例として挙げられる。

【0150】

かかるレドックス系重合開始剤として、特に限定はなく、公知の熱重合開始剤と還元性化合物が使用される。すなわち、該レドックス系重合開始剤として使用される還元性化合物として、例えば、N,N-ジメチルアニリン、p-N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシ-p-トルイジン、N,N-ジメチル-p-tert-ブチルアニリン、N,N-ジメチルアニシジン、N,N-ジエチル-p-クロルアニリン、p-N,N-ジメチルアミノ安息香酸、p-N,N-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-N,N-ジエチルアミノ安息香酸メチル、p-N,N-ジエチルアミノ安息香酸エチル、p-N,N-ジメチルアミノ安息香酸2-n-ブトキシエチル、p-N,N-ジエチルアミノ安息香酸2-n-ブトキシエチル、p-N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-N,N-ジメチルアミノベンゾニトリル、p-N,N-ジエチルアミノベンゾニトリル、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、N-エチルエタノールアミン、N-フェニルグリシン、N-トリルグリシン、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニルグリシンなどのアミン化合物；ベンゼンスルフィン酸、o-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、クロルベンゼンスルフィン酸などの芳香族スルフィン酸またはその塩類；5-ブチルアミノバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸などのバルビツール酸誘導体；亜硫酸、重亜硫酸、メタ重亜硫酸、ピロ亜硫酸、チオ硫酸、1亜2チオン酸およびこれらの塩類（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、水素ナトリウム塩、水素カリウム塩など）；等の有機または無機化合物が例示される。

20

30

40

【0151】

また、前述の単独で重合可能な常温重合開始剤としては、例えば、トリプロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリ-n-ブチルホウ素、トリ-n-アミルホウ素、トリイソアミルホウ素、トリ-sec-アミルホウ素またはこれらの一部が部分酸化されたトリアルキルホウ素酸化物などが挙げられる。

【0152】

光重合開始剤は、可視光あるいは紫外線光の照射で励起されて重合を開始する化合物であり、例えば、ベンジル、カンファ-キノン、 -ナフチル、p,p'-ジメトキシベンジル、ペンタジオン、1,4-フェナントレンキノン、ナフトキノン、トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどの -ジケトン化合物類またはリン原子含有化

50

合物などが例示される。

【0153】

これらの化合物は単独で使用されてもよく、あるいは、2種類以上を混合して使用されても差し支えない。

【0154】

重合開始剤として光重合型開始剤を使用する場合に重合性を向上させる目的で光重合促進剤と組み合わせて使用することは好ましいことである。

【0155】

かかる光重合促進剤としては、前述したようなレドックス系重合開始剤で用いられる還元性化合物（例えば、アミン化合物、芳香族スルフィン酸またはその塩類、バルビツール酸誘導体など）が使用される。

10

【0156】

これらの化合物を光重合促進剤として使用する際には、単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を混合して使用しても差し支えない。

【0157】

これら化合物の中でも光重合促進剤として、p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸メチル、p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸 2 - n - ブトキシエチル、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレートなどは、好ましい化合物である。

【0158】

20

光重合開始剤と光重合促進剤を併用する組み合わせの中でも、例えば、光重合開始剤として、カンファーキノンまたはトリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドを使用し、光重合促進剤として、p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルまたは p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸 2 - n - ブトキシエチルを使用する組み合わせは、さらに好ましい。

【0159】

これらの重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、通常、重合性化合物 100 質量部に対して、0.001 ~ 10 質量部であり、好ましくは 0.001 ~ 5 質量部であり、より好ましくは、0.005 ~ 2 質量部である。

【0160】

30

(充填材)

本発明の歯科用組成物はさらに必要に応じて、機械的強度の確保、X線造影性の付与などの目的で、充填材が添加されてよい。

【0161】

本発明に使用される充填材としては、特に限定するものではなく、通常、公知の無機または有機充填材が使用される。

【0162】

かかる無機充填材として、例えば、周期律表第 I、II、III、IV 族、遷移金属またはこれらの酸化物、塩化物、亜硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸、あるいは、これらの混合物が挙げられる。より具体的には、例えば、二酸化ケイ素、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラスなどのガラス粉末；石英粉末；硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、バリウム塩、ガラスビーズ、ガラス繊維、フッ化バリウム、鉛塩、タルクを含有するガラスフィラー；シリカゲル、コロイダルシリカ、ジルコニウム酸化物、スズ酸化物、炭素繊維、その他セラミックス粉末などが挙げられる。また無機充填材の中でも、カチオン溶出性の充填材として、例えば、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムなどの水酸化物；酸化亜鉛、ケイ酸塩ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等の酸化物などの無機化合物が挙げられる。

40

【0163】

有機充填材として、例えば、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレート - ポリエチルメタアクリレート共重合体、架橋型ポリメ

50

チルメタアクリレート、架橋型ポリエチルメタアクリレート、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、アクリロニトリル - スチレン共重合体、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよく、または、二種類以上を併用してもよい。

【0164】

これらのほかに本発明に使用される充填材として、前記無機充填材に重合性化合物を添加してペースト状にした後、重合された後で粉碎して得られる有機 - 無機複合充填材が挙げられ、好適に使用される。

【0165】

これらの充填材の中でも、無機充填材は好ましく、前述したような各種ガラスを微粉碎して得られるガラス粉末は、より好ましい。

10

【0166】

本発明において使用される充填材は、一般に、臨床治療においては充填物の存在がX線写真で明瞭に確認できることが重要であるため、X線造影性を有することが好ましい。ガラス粉末にX線造影性を付与するためには、ガラス構成元素として、通常バリウム、ストロンチウム、ジルコニウム、ピスマス、タンゲステン、ゲルマニウム、モリブデン、ランタニド等のX線造影性を有する元素（重金属元素）が添加される。

【0167】

充填材の粒径、形状に、特に制限はなく、充填材の平均粒子径は、通常、0.01 ~ 100 μmであり、好ましくは、0.01 ~ 50 μmであり、より好ましくは、0.01 ~ 10 μmであり、さらに好ましくは、0.1 ~ 3 μmである。

20

【0168】

また、充填材の屈折率は1.53 ~ 1.67であり、より好ましくは、1.54 ~ 1.65である。

【0169】

本発明の歯科用組成物においては、重合性化合物の硬化物（レジンマトリックス）の屈折率と充填材の屈折率の差が0.05以下であるように重合性化合物の配合を調整するか、そのような屈折率を有する充填材を選択することが好ましく、該屈折率の差が0.02以下であることがより好ましい。

【0170】

本発明の歯科用組成物において含まれる充填材の含有量は、重合性化合物100質量部に対して、通常、5 ~ 2000質量部であり、好ましくは、100 ~ 1000質量部であり、より好ましくは、100 ~ 700質量部である。

30

【0171】

本発明の歯科用組成物は、必須構成成分として一般式（1）で表されるリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を含む重合性化合物および重合開始剤、ならびに必要に応じて充填材を含有しているが、所望の効果を損なわない限りにおいて、公知の各種添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤として、例えば、色素、顔料、染料、安定剤、ポリマー粉末、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、溶媒（例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等の有機溶媒、水など）、増粘剤（例えば、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、殺菌剤、消毒剤、安定化剤、保存剤等が挙げられる。

40

【0172】

本発明の歯科用組成物の製造方法としては、特に制限されるものではなく、従来から公知の方法により好適に実施される。すなわち、例えば、歯科修復用のコンポジットレジンの場合では、重合性化合物、重合開始剤、充填材、さらに所望に応じて各種添加剤を所定量秤り取り、これらを混合、混練してペースト状の組成物を調製する方法などが挙げられる。

【0173】

重合性化合物を使用する際に不溶物または異物を除去するために、重合前に濾過などの

50

操作によって精製することは好ましい。また、硬化物中での気泡の生成を防止する目的で、該組成物を減圧下で十分に脱気、脱泡することは好ましい。

【0174】

本発明の歯科用組成物の使用法として、例えば、歯科修復用のコンポジットレジンでは、上記の方法で製造されたペースト状の組成物を、直接患者の窩洞内に充填して歯科治療に用いられる照射光を照射することにより硬化される方法、成形されるべき歯冠がインレーやクラウンの場合には、患者の口腔内印象から作成された窩洞歯、支台歯の模型上に、上記ワンピースト状の組成物を、歯冠形態を再現するように築盛した後、同様に活性光線を照射することにより硬化する方法が例示される。

【0175】

本発明の歯科用組成物の重合、硬化は、紫外線または可視光線などの活性光線の照射により、好適に実施される。活性光線の光源として、例えば、蛍光灯、各種水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプまたは太陽光などが使用される。

【0176】

活性光線の照射時間は、活性光線の波長、強度、充填時の歯科用組成物の形状などにも影響されるので、特に限定するものではないが、通常、1秒～5分である。重合、硬化の際の温度は、通常0～100、好ましくは5～60の範囲である。重合、硬化は、歯科治療面での都合および患者への影響、負担など考慮して、常温付近(20～40)で、なるべく短時間で完了するのが好ましく、特に1～30分間で終了させるように、組成を調整してもよい。

【0177】

また、例えば、硬質メタクリルレジン系人工歯の製造方法としては、重合性化合物、重合開始剤および充填材の各々所定量を秤り取り、必要に応じて、着色剤、顔料などを添加して均一になるまで混練してペースト状の組成物を調製する。次いで、該組成物を人工歯金型に挿入して加圧成形する。すなわち、例えば、該組成物を金型内で加圧したまま金型を加熱することにより重合成形させる。重合触媒としては、前述したような熱重合開始剤が好適に用いられる。重合終了後、該金型より成形物を取り出して人工歯が得られる。

【0178】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0179】

[合成例1]

<不飽和二重結合含有化合物2-ii-1の製造>

2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン 168.2g(0.74モル)とN,N-ジメチルアセトアミド 350gを混合、溶解して得られた溶液に対して、40でメタクリル酸クロリド 77.0g(0.74モル)を2時間かけて滴下した。50でさらに1時間加熱した後、液体クロマトグラフィーで反応がほぼ完結していることを確認した上で、室温まで冷却した。酢酸エチル300mlを加えて希釈した後、水相が中性になるまで水洗、分液を行い、その後、有機相を取り出した。減圧下、溶媒を留去して濃縮した時点で析出した固体を濾過して集めた。これをメタノール/水混合溶媒でスラッジ精製して、無色粉末状結晶の2-(4'-メタクリロイルアミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン[下記式(2-ii-1)の化合物] 180.7g(0.62モル)を得た。

収率82%、純度(HPLC面積法)99%。

【0180】

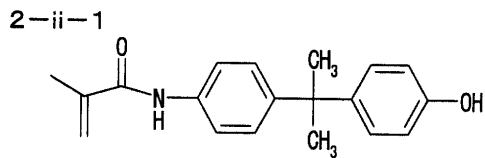
10

20

30

40

【化16】



【0181】

<リン酸エステル化合物1-1の製造>

10

塩化ホスホリル 73.6 g (0.48モル)、テトラヒドロフラン100 mlを秤取、混合して得られた溶液を-5℃に冷却した。該溶液に対して、合成例1で製造した化合物 118.2 g (0.40モル)、トリエチルアミン 48.6 g (0.48モル)およびテトラヒドロフラン200 mlの混合溶液を2時間かけて滴下した後、さらに同温度で1時間攪拌して液体クロマトグラフ分析により原料の消失を確認した。ついで、0℃で該反応液に対して、水25.2 g (1.4モル)、トリエチルアミン 80.9 g (0.8モル)およびテトラヒドロフラン 5.7 gの混合液を滴下して加水分解した。

【0182】

反応液にn-ブタノール300 mlを加えて抽出して、水洗、分液した後、有機相を取り出して減圧下に溶媒を留去して、微黄色透明粘稠液体の4-[1'-(4"-メタアクリロイルアミノフェニル)-1'-メチルエチル]フェニルホスフェート、[下記式(1-1)の化合物]148.2 gを得た。

20

収率90%、純度(HPLC面積法)92%。

【0183】

得られた化合物のスペクトルデータ、質量分析の結果は以下の通りである。

・¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.58 (s, 6H)、1.92 (s, 3H)、2.05 (s, 2H)、5.46 (m, 1H)、5.78 (m, 1H)、7.00~7.20 (m, 6H)、7.50~7.60 (d, 2H)、8.00~8.05 (br, 1H)

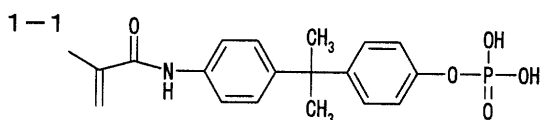
・IR (cm⁻¹): 1661、1219、971

30

・FD-MS (m/e): 376 (M+1)、375 (M)、295 (M-80)

【0184】

【化17】



【合成例2】

40

<不飽和二重結合含有化合物2-ii-2の製造>

p-アミノフェノール 32.7 g (0.30モル)とN,N-ジメチルアセトアミド 80 gを混合、溶解して得られた溶液に対して、50℃でメタクリル酸クロリド 29.8 g (0.285モル)を2時間かけて滴下した。50℃でさらに2時間加熱した後、液体クロマトグラフィーで反応がほぼ完結していることを確認した上で、室温まで冷却した。酢酸エチル 750 gおよび蒸留水 1300 gを加えて水洗、分液を行い、さらに有機相をNaHCO₃水で洗浄した。その後、有機相にトルエン 200 gを加えて減圧下、溶媒を留去した。途中トルエン 400 gを2回に分けて追加しながら濃縮を行い、固体が析出した時点で終了した。得られた固体にトルエン 500 gを加えてスラッジングした後、濾過、洗浄して湿体を得た。窒素気流下40℃にて乾燥し粉末状結晶の4-メ

50

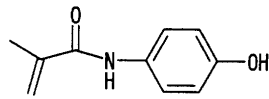
タクリロイルアミノフェノール [下記式 (2 - i i - 2) の化合物] 36.7 g (0.207 モル) を得た。

収率 72.6%、純度 (H P L C 面積法) 98.2%。

【 0 1 8 5 】

【 化 1 8 】

2-ii-2



10

【 0 1 8 6 】

< リン酸エステル化合物 1 - 2 の製造 >

塩化ホスホリル 44.9 g (0.29 モル)、テトラヒドロフラン 40.0 g を秤取、混合して得られた溶液を - 5 に冷却した。該溶液に対して、合成例 2 で製造した化合物 [2 - i i - 2] 34.6 g (0.195 モル)、トリエチルアミン 29.6 g (0.29 モル) およびテトラヒドロフラン 80 g の混合溶液を - 5 ~ 0 を維持しながら 2 時間かけて滴下した後、さらに 3 で 1.5 時間攪拌して液体クロマトグラフ分析により原料の消失を確認した。ついで、3 で該反応液に対して、水 125.0 g (6.9 モル)、トリエチルアミン 39.5 g (0.39 モル) およびテトラヒドロフラン 0.3 g の混合液を滴下して 2.5 時間加水分解した。

20

【 0 1 8 7 】

次いで、反応液に酢酸エチル 75.0 g、トルエン 75.0 g および蒸留水 100 g を加え、洗浄、分液して有機相を除去した。得られた水相を 300 g の n - ブタノールで、抽出操作を 2 回実施した。得られた有機相に 10 wt % 塩酸水を添加した。水相を除去した後、トルエン 200 g を加えて、減圧下、共沸脱水を行い、その後トルエンを追加して n - ブタノールを置換しつつ濃縮した。途中、固体が析出した時点で濃縮を終了し、濾過、トルエン洗浄後に窒素気流下 40 で乾燥し、4 - メタクリロイルアミノフェニルホスフェート、[下記式 (1 - 2) の化合物] 38.1 g を得た。

収率 76.0%、純度 (H P L C 面積法) 95.0%。

30

【 0 1 8 8 】

得られた化合物のスペクトルデータ、質量分析の結果は以下の通りである。

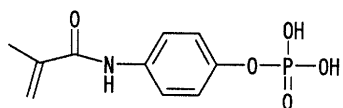
- ・ H 1 - N M R (D M S O - d 6) : 1.94 (3 H、- C H 3)、5.50 および 5.80 (2 H、= C H 2)、7.01 ~ 7.63 (4 H、芳香環)、9.77 (1 H、- N H -)
- ・ I R (c m - 1) : 3343 および 1530 (- N H C O -)、1650 (C = C)、1212 (P = O)、984 (P - O H)
- ・ F D - M S : 258 (M + H)、515 (2 M + H)

【 0 1 8 9 】

【 化 1 9 】

40

1-2



【 0 1 9 0 】

[合成例 3]

< 不飽和二重結合含有化合物 2 - i i - 3 の製造 >

m - アミノフェノール 32.7 g (0.30 モル) と N , N - ジメチルアセトアミド

50

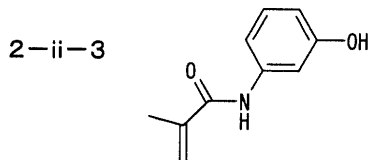
80 gを混合、溶解して得られた溶液に対して、50 でメタクリル酸クロリド 29.8 g (0.285 モル)を2時間かけて滴下した。50 でさらに2時間加熱した後、液体クロマトグラフィーで反応がほぼ完結していることを確認した上で、室温まで冷却した。酢酸エチル 150 gを加えて抽出、分液を行った。得られた有機相を一夜放置し、析出した固体を濾取、トルエン洗浄し、窒素気流下40 にて乾燥して3-メタクリロイルアミノフェノール〔下記式(2-ii-3)の化合物〕 26.0 g (0.147 モル)を得た。

収率51.6%、純度(HPLC面積法)99.3%。

【0191】

【化20】

10



【0192】

<リン酸エステル化合物1-3の製造>

塩化ホスホリル 32.2 g (0.21 モル)、テトラヒドロフラン30.0 gを秤取、混合して得られた溶液を-5 に冷却した。該溶液に対して、合成例3で製造した化合物〔2-ii-3〕 34.6 g (0.195 モル)、トリエチルアミン 21.3 g (0.21 モル)およびテトラヒドロフラン60 gの混合溶液を-5 ~ 0 に維持しながら2時間かけて滴下した後、さらに3 で1.5時間攪拌して液体クロマトグラフ分析により原料の消失を確認した。ついで、3 で該反応液に対して、水90.0 g (5.0 モル)、トリエチルアミン 28.3 g (0.28 モル)およびテトラヒドロフラン 0.3 gの混合液を滴下して2.5時間加水分解した。

20

【0193】

次いで、反応液を200 gのn-ブタノールで、2回抽出し、得られた有機相に10 wt%塩酸水を添加した。水相を除去した後、トルエン 200 gを加えて、減圧下、共沸脱水を行い、その後トルエンを追加してn-ブタノールを置換しつつ濃縮した。最終的に3-メタクリロイルアミノフェニルホスフェート〔下記式(1-3)の化合物〕の結晶27.2 gを得た。

30

収率75.8%、純度(HPLC面積法)98.0%。

【0194】

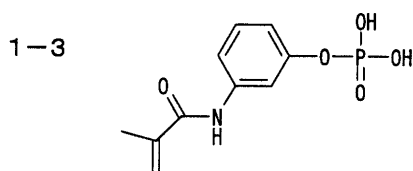
得られた化合物のスペクトルデータ、質量分析の結果は以下の通りである。

- ・¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.96 (3H、-CH₃)、5.52および5.83 (2H、=CH₂)、6.90~7.66 (4H、芳香環)、9.90 (1H、-NH-)、11.4 (2H、P-OH)
- ・IR (cm⁻¹): 3384および1605 (-NHCO-)、1655 (C=C)、1189 (P=O)、1000~900 (P-OH)
- ・FD-MS : 258 (M+H)、515 (2M+H)

40

【0195】

【化21】



50

【 0 1 9 6 】

[合成例 4]

< 不飽和二重結合含有化合物 2 - i i - 4 の製造 >

m - アミノフェノール 32.7 g (0.30 モル) と N , N - ジメチルアセトアミド 80 g を混合、溶解して得られた溶液に対して、50 ℃ でアクリル酸クロリド 25.8 g (0.285 モル) を 2 時間かけて滴下した。50 ℃ でさらに 2 時間加熱した後、液体クロマトグラフィーで反応がほぼ完結していることを確認した上で、室温まで冷却した。

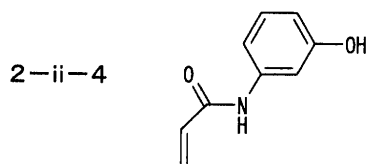
【 0 1 9 7 】

酢酸エチル 200 g および蒸留水 200 g を加えて水洗、分液を行い、さらに有機相を NaHCO₃ 水で洗浄した。その後、有機相にトルエン 200 g を加えて減圧下、溶媒を留去した。途中トルエン 400 g を 2 回に分けて追加しながら濃縮を行い、固体が析出した時点で終了した。得られた固体にトルエン 500 g を加えてスラッジした後、濾過、洗浄して湿体を得た。窒素気流下 40 ℃ にて乾燥し、粉末状結晶の 3 - アクリロイルアミノフェノール [下記式 (2 - i i - 4) の化合物] 28.9 g (0.177 モル) を得た。

収率 62.1%、純度 (H P L C 面積法) 99.2%。

【 0 1 9 8 】

【 化 2 2 】



【 0 1 9 9 】

< リン酸エステル化合物 1 - 4 の製造 >

塩化ホスホリル 39.1 g (0.255 モル)、テトラヒドロフラン 30.0 g を秤取、混合して得られた溶液を - 5 ℃ に冷却した。該溶液に対して、合成例 4 で製造した化合物 [2 - i i - 4] 27.7 g (0.17 モル)、トリエチルアミン 25.8 g (0.255 モル) およびテトラヒドロフラン 60 g の混合溶液を - 5 ℃ ~ 0 ℃ に維持しながら 2 時間かけて滴下した後、さらに 3 ℃ で 1.5 時間攪拌して液体クロマトグラフ分析により原料の消失を確認した。ついで、3 ℃ で該反応液に対して、水 110.0 g (6.1 モル)、トリエチルアミン 34.4 g (0.34 モル) およびテトラヒドロフラン 0.3 g の混合液を滴下して 2.5 時間加水分解した。

【 0 2 0 0 】

次いで、反応液を 200 g の n - ブタノールで、2 回抽出し、得られた有機相に 10 wt % 塩酸水を添加した。水相を除去した後、トルエン 200 g を加えて、減圧下、共沸脱水を行い、その後トルエンを追加して n - ブタノールを置換しつつ濃縮した。最終的に 3 - アクリロイルアミノフェニルホスフェート [下記式 (1 - 4) の化合物] の粘稠水溶液 42.2 g を得た。水分は 24 wt % であった。

収率 72.6%、純度 (H P L C 面積法) 97.7%。

【 0 2 0 1 】

得られた化合物のスペクトルデータ、質量分析の結果は以下の通りである。

- ・ ¹H - NMR (DMSO - d₆) : 5.70 ~ 5.73 および 6.22 ~ 6.26 (2H、=CH₂)、6.36 ~ 6.44 (1H、=CH)、6.87 ~ 7.61 (4H、芳香環)、10.30 (1H、-NH -)
- ・ IR (cm⁻¹) : 1600 (C = O)、1659 (C = C)、1215 (P = O)、951 (P - OH)

10

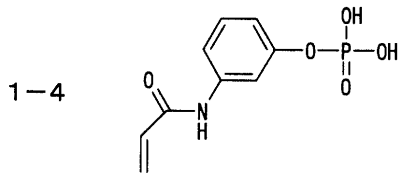
20

30

40

50

・ F A B - M S : 242 (M - H)、485 (2 M - H)
 【 0 2 0 2 】
 【 化 2 3 】



10

【 0 2 0 3 】

[合成例 5]

< 不飽和二重結合含有化合物 2 - i i - 5 の製造 >

p - ニトロクロロベンゼン 31.5 g (0.20 モル)、ハイドロキノン 44.0 g (0.40 モル)をジメチルホルムアミド 150 g に溶解した後、炭酸カリウム 13.8 g (0.10 モル)を添加、昇温して120 で反応を行った。13時間後に原料 p - ニトロクロロベンゼンが消失したのを確認し冷却した。

【 0 2 0 4 】

反応液に蒸留水 300 g、トルエン500 gを添加し抽出、分液を行った。得られた有機相を濃縮して得られた残渣をエタノールに溶解した後、蒸留水を添加して再沈殿、濾過、乾燥を行い、4 - (4' - ニトロフェキシ)フェノールの褐色結晶40.2 gを得た(粗収率87.0%)。該結晶 20.0 gをエタノール 120 gに溶解し、5% Pd/C 触媒の存在下、接触水素化還元を実施した。反応終了後、触媒を濾別して得られた溶液に蒸留水を添加して再沈殿を行い、濾過、乾燥して4 - (4' - アミノフェキシ)フェノールの結晶 14.8 gを得た。粗収率85.0%、純度(HPLC面積法)98.0%であった。

20

【 0 2 0 5 】

得られた4 - (4' - アミノフェキシ)フェノール 13.5 g (0.065 モル)とN,N - ジメチルアセトアミド 40.0 gを混合、溶解して得られた溶液に対して、50 でメタクリル酸クロリド 7.81 g (0.0748 モル)を1.5時間かけて滴下した。50 でさらに2時間加熱した後、液体クロマトグラフィーで反応がほぼ完結していることを確認した上で、室温まで冷却した。反応マスに酢酸エチル100 gおよび蒸留水100 gを加えて希釈、水相を除去した後に、5%重曹水で洗浄し、得られた有機相にトルエンを加えつつ減圧下で溶媒を留去し、析出した固体を濾取し、さらにトルエンでスラッジ洗浄、乾燥し粉末状結晶の4 - (4' - メタクリロイルアミノフェキシ)フェノール[下記式(2 - i i - 5)の化合物] 15.9 g (0.059 モル)を得た。

30

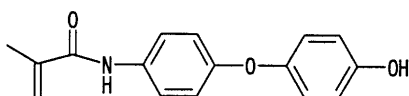
収率90.8%、純度(HPLC面積法) 97.6%。

【 0 2 0 6 】

【 化 2 4 】

40

2-ii-5



【 0 2 0 7 】

< リン酸エステル化合物 1 - 5 の製造 >

塩化ホスホリル 12.7 g (0.083 モル)、テトラヒドロフラン12 gを混合して得られた溶液を - 5 に冷却した。該溶液に対して、合成例5で製造した化合物[2 -

50

ii - 5] 15.9 g (0.059 モル)、トリエチルアミン 8.36 g (0.083 モル) およびテトラヒドロフラン 24 g の混合溶液を 0 以下に保持しつつ 1.5 時間かけて滴下した後、さらに 0 ~ 3 にて 1 時間攪拌して反応を完結させた。ついで、0 で該反応液に対して、水 41 g (2.28 モル)、トリエチルアミン 11.9 g (0.118 モル) およびテトラヒドロフラン 0.10 g の混合液を滴下して 3 で 20 時間加水分解した。

【0208】

得られた反応液に n - ブタノール 200 g および蒸留水 100 g を加えて抽出して、水洗、分液した後、有機相を取り出して減圧下に溶媒を留去して、得られた残渣を、メタノール/水で再結晶して 4 - (4'' - メタクリロイルアミノフェノキシ) フェニルホスフェート、[下記式 (1-5) の化合物] 14.8 g を得た。

収率 72%、純度 (HPLC 面積法) 95%。

【0209】

得られた化合物のスペクトルデータ、質量分析の結果は以下の通りである。

・ H1 - NMR (DMSO - d6) : 1.96 (3H, -CH₃)、5.51 および 5.82 (2H, =CH₂)、6.97 ~ 7.72 (8H, 芳香環)、9.83 (1H, -NH-)、10.34 (P-OH)

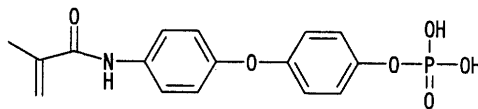
・ IR (cm⁻¹) : 1500 (C=O)、1644 (C=C)、1201 (P=O)、985 (P-OH)

・ FD - MS : 350 (M+H)、699 (2M+H)

【0210】

【化25】

1-5



【0211】

[実施例 1]

< 重合性組成物 1 の調製 >

合成例 1 で製造した式 (1-1) の不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物 5 重量部、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - (2 - メタクリロイルオキシエチルオキシカルボニルアミノ) ヘキサシロキサン [UDMA; 新中村化学工業 (株) 製] 80 重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート [NPG; 新中村化学工業 (株) 製] 20 重量部、微粉末シリカ [RM-50; 日本エアロジル (株) 製] 80 重量部およびメトキシハイドロキノン 0.01 重量部をそれぞれ秤取して、めのう製乳鉢で均一なペースト状になるまでよく混合した。こうして無色半透明ペースト状の重合性組成物 1 を得た。

【0212】

[実施例 2 ~ 5]

< 重合性組成物 2 ~ 5 の調製 >

合成例 1 で製造した式 (1-1) の不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物の代わりに、合成例 2 ~ 5 で製造した式 (1-2) ~ (1-5) の不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物をそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にして、無色半透明ペースト状の重合性組成物 2 ~ 5 を得た。

【0213】

[実施例 6 ~ 10]

< 重合性組成物 1 ~ 5 の硬化、ならびに、硬化物の物性評価 >

文献記載の公知の方法 (特開平 2 - 117906 号公報など) に従って接着性試験を行

10

20

30

40

50

なった。すなわち、ステンレス鋼板（SUS304、10mm×10mm×3mm）の表面をエメリーペーパー#600にて研磨した後、超音波洗浄器を用いてアセトン中で10分間超音波洗浄した。その表面に直径5mmの穴を有する厚さ2mmのポリテトラフルオロエチレンからなるモールドを両面テープにて接着した。

【0214】

実施例1～5で調製した重合性組成物1～5をそれぞれ該モールド内に充填して、窒素雰囲気の内圧オートクレーブ中で、50℃で3時間、60℃で3時間、70℃で1時間、80℃で1時間、90℃で3時間の条件で順次加熱して、重合、硬化を行なった。

【0215】

硬化終了後、試料からモールドを取り外して、ステンレス鋼板と樹脂硬化物との接着力を調べたところ、良好な接着力を示しており実用上何ら問題ない物性であった。

10

【産業上の利用可能性】

【0216】

本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩を用いることにより、保存安定性に優れ、操作が簡便で、かつ、さらに高い接着性および接着耐久性を有するボンディング材、接着材・合着材などの歯科用材料および歯科用組成物を提供することが可能となる。

【0217】

本発明の歯科用材料としては、歯科治療において使用される有機材料を用いた歯科材料全般、例えば、歯冠用レジン、人工歯などの歯冠用材料、コンポジットレジン、根管充填材、ボンディング材などの歯科充填用材料、レジンセメント、矯正用接着材などの歯科用接着材・合着材、フィッシャーシーラント、コーティング材、クラウン・ブリッジ・インレー用レジン、支台築造材、義歯床用レジン、義歯床補修用レジンなどが挙げられる。

20

【0218】

さらに、本発明の一般式(1)で表される不飽和二重結合を含有するリン酸エステル化合物および/またはその金属塩は(メタ)アクリル系樹脂の改質剤として有用であり、歯科用材料以外の各種コーティング材料、接着材料、成型材料などにも使用される。

フロントページの続き

- (72)発明者 大辻 淳夫
東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内
- (72)発明者 長友 昭憲
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
- (72)発明者 末杉 幸治
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開2006-176522(JP,A)
特表2007-520465(JP,A)
特開2007-161622(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07F 9/09
A61K 6/083
C08F 220/58
CA/REGISTRY(STN)