

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6410803号
(P6410803)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018. 10. 24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018. 10. 5)

(51) Int. Cl. F I

CO8F 2/38 (2006. 01)

CO8F 290/06 (2006. 01)

CO8F 20/18 (2006. 01)

CO9D 4/02 (2006. 01)

CO9D 175/16 (2006. 01)

CO8F 2/38

CO8F 290/06

CO8F 20/18

CO9D 4/02

CO9D 175/16

請求項の数 11 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-515485 (P2016-515485)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年9月5日 (2014. 9. 5)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2016-531956 (P2016-531956A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成28年10月13日 (2016. 10. 13)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/054190		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02015/041863		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)	(74) 代理人	ム センター
審査請求日	平成29年6月29日 (2017. 6. 29)		100088155
(31) 優先権主張番号	61/880, 348		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成25年9月20日 (2013. 9. 20)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
			最終頁に続く

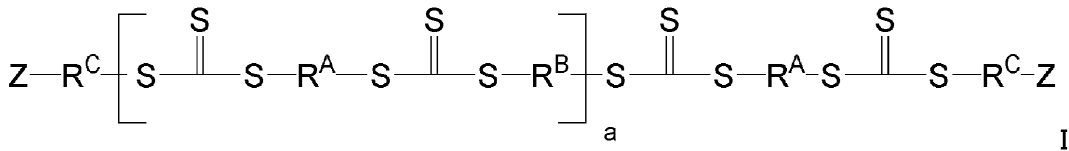
(54) 【発明の名称】 トリチオカーボネート含有付加-開裂剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式：

【化 1】



10

[式中、R^A は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、
R^B は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、
R^C は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、
下付き文字 a は、0 ~ 60 であり、
Z は、エチレン性不飽和重合性基を含み、
R^A、R^B、R^C は、それぞれ独立して、2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基
である。]

で表される付加開裂剤。

【請求項 2】

Z - R^C - は、H₂C = CH - CH₂ - O - C₃H₆ - 、H₂C = CH - CH₂ - C₆ 20

H_{12} -、 $H_2C=CH$ - シクロ - C_6H_{10} -、 $H_2C=CH$ - フェニル -、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 及び $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 、並びに $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ から選択される、請求項 1 に記載の付加開裂剤。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の付加開裂剤と、少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性モノマーと、反応開始剤と、を含む、重合性組成物。

20

【請求項 4】

- 100 重量部の全モノマー a) ~ d) に対して、
- a) 85 ~ 100 重量部の (メタ) アクリル酸エステルと、
 - b) 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、
 - c) 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、
 - d) 0 ~ 5 重量部のビニルモノマーと、
 - e) 0 ~ 100 重量部の多官能性 (メタ) アクリレートと、
 - f) 100 重量部の a) ~ e) に対して、0.1 ~ 20 重量部の前記付加開裂剤と、
 - g) 反応開始剤と、を含む、請求項 3 に記載の重合性組成物。

【請求項 5】

0.01 ~ 100 重量部の多官能性 (メタ) アクリレートを更に含む、請求項 4 に記載の重合性組成物。

30

【請求項 6】

強硬化剤を更に含む、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 7】

基材上に、硬化した請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の重合性組成物を含む物品。

【請求項 8】

- a) 0.1 ~ 10 重量%の請求項 1 又は 2 に記載の付加開裂剤と、
- b) 20 ~ 80 重量%の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー及び/又は多官能性 (メタ) アクリレートオリゴマーと、
- c) 0 ~ 25 重量%の範囲の (メタ) アクリレート希釈剤と、
- d) 20 ~ 75 重量%のシリカと、を含む、ハードコート組成物。

40

【請求項 9】

- a) 少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を含む少なくとも 1 種の歯科用樹脂と、
- b) 請求項 1 又は 2 に記載の付加開裂剤と、
- c) 任意に無機酸化物充填剤と、を含む、硬化性歯科用組成物。

【請求項 10】

前記歯科用樹脂は、低体積収縮樹脂である、請求項 9 に記載の歯科用組成物。

【請求項 11】

前記歯科用組成物は、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、2 - ヒドロキシ

50

エチルメタクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルジメタクリレート、ウレタンジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NPGDMA）、ポリエチレングリコールジメタクリレート、及びこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種のその他の（メタ）アクリレートモノマーを更に含む、請求項 9 又は 10 に記載の歯科用組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔背景〕

本開示は、低応力重合性組成物中で使用するための新規の付加 - 開裂オリゴマーを提供する。フリーラジカル重合は、典型的には、モノマーがポリマーに変換されるため、体積の減少を伴う。体積の収縮により、硬化した組成物中で応力が生じ、微小亀裂及び変形が引き起こされる。硬化した組成物と基材との間の界面に伝達された応力は、接着不良を生じさせる場合があり、硬化した組成物の耐久性に影響を与える場合がある。

【0002】

本開示の架橋オリゴマーは、重合プロセス中に切断及び再形成し得る不安定な架橋を含むことによって応力を緩和する。架橋の切断により、ネットワークを再編成させ、重合応力を緩和し、高応力領域の発生を防止する機構がもたらされる。本架橋オリゴマーは、重合性組成物が粘性材料から粘弾性固形物に移行する点である、ゲル化点を遅らせることによって、応力を更に緩和することができる。重合性混合物が粘性を維持する時間が長いほど、より長時間にわたって、材料の流動性により重合プロセス中の応力を緩和することができる。

【0003】

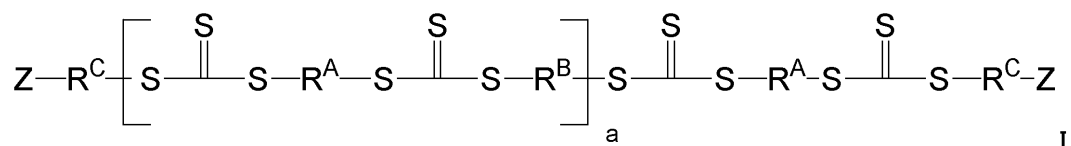
〔概要〕

付加 - 開裂架橋オリゴマーは、歯科用修復材、薄膜、ハードコート、コンポジット、接着材、及び応力低減の対象となる他の使用において用途がある新規の応力低減架橋オリゴマーを提供する。加えて、架橋の付加 - 開裂プロセスによって、更に官能化され得る新規のポリマーを提供する連鎖移動事象が生じる。

【0004】

本開示は、一般式：

【化 1】



〔式中、 R^A は、（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、 R^B は、それぞれ独立して（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、 R^C は、それぞれ独立して（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、下付き文字 a は、0 又は 60、好ましくは 0 ~ 20、最も好ましくは 0 ~ 10 であり、 Z は、エチレン性不飽和重合性基を含む。〕で表される付加 - 開裂オリゴマーを提供する。

【0005】

a がゼロであるとき、オリゴマーは、2 つのトリチオカーボネート基を有することとなる。いくつかの実施形態では、 a は、少なくとも 1 である。いくつかの実施形態では、 a は、ゼロ ~ 60、好ましくは 0 ~ 20 である。いくつかの実施形態では、下付き文字 a は、1 ~ 10 となる。式 I は、オリゴマーの混合物であってもよいので、 a の平均値は、非整数であってもよいことが理解されるであろう。いくつかの実施形態では、 R^A 、 R^B 、及び R^C のそれぞれは、独立してアルキレン基であり、任意に 1 つ又は 2 つ以上の鎖中の酸素ヘテロ原子、窒素ヘテロ原子、又は硫黄ヘテロ原子で置換される。いくつかの好まし

10

20

30

40

50

い実施形態では、 R^A 、 R^B 、及び R^C のそれぞれは、独立してアルキレン基であり、20～200の、好ましくは2～100個の炭素原子を有する。

【0006】

式Iの付加-開裂オリゴマーを重合性モノマー混合物に加えて、重合によって誘導される応力を低減することができる。付加-開裂オリゴマーが2つのエチレン性不飽和「Z」基を有するため、オリゴマーは、架橋が不安定である付加-開裂架橋オリゴマーとして更に機能する。本明細書で更に開示するように、本開示は、式Iの付加-開裂オリゴマーを調製する方法を更に提供する。

【0007】

本開示は、付加-開裂オリゴマー、及び1つ又は2つ以上のフリーラジカル重合性モノマーを含み、付加-開裂オリゴマーは、結果的に生じるポリマーの収縮及び応力を低減させる、重合性組成物を更に提供する。付加-開裂オリゴマーは、付加-開裂プロセスを介して連鎖移動オリゴマーとして作用し、これによって、架橋は、重合中、不安定になり、持続的に切断及び再形成して、重合に基づく応力が低減される。

10

【0008】

いくつかの実施形態では、コーティングにおいて、具体的には、ハードコートにおいて重合性組成物を使用することができる。

【0009】

本明細書で使用する際、

「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル基とメタアクリロイル基の両方を含み、すなわち、エステルとアミドの両方を含む。

20

【0010】

「硬化性」又は「重合性」は、組成物が、フリーラジカル重合、化学的架橋、放射線架橋などによって、固形物、すなわち実質的に非流動性の物質に転換され得ることを意味する。

【0011】

「アルキル」は、直鎖、分枝鎖、及び環状アルキル基を含み、非置換アルキル基と置換アルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、アルキル基は、典型的には、1～200個の炭素原子を含有する。本明細書で使用する際、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、イソブチル、*t*-ブチル、イソプロピル、*n*-オクチル、*n*-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。別途記載のない限り、アルキル基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価アルキルであっても多価アルキレンであってもよい。

30

【0012】

「ヘテロアルキル」は、直鎖、分枝鎖、及び環状アルキル基の両方を含み、1つ又は2つ以上のヘテロ原子が、S、O、及びNから独立して選択され、非置換アルキル基と置換アルキル基の両方を有する。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1～200個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、下記の「1つ又は2つ以上のS、N、O、P、又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用する際、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、一価又は多価、すなわち、一価ヘテロアルキル又は多価ヘテロアルキレンであってもよい。

40

【0013】

「アリール」は、5～18個の環原子を含有する芳香族基であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナンスリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄などの1～3個のヘテロ原

50

子を含むアリールであり、かつ縮合環を含むしてもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。別途記載のない限り、アリール基及びヘテロアリール基は、一価又は多価、すなわち、一価アリール又は多価アリーレンであってもよい。

【0014】

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル基及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル基及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル基、チア基、又はアミノ基などの1つ又は2つ以上のカテナリー(鎖中)ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、エステル官能基、アミド官能基、尿素官能基、ウレタン官能基、及びカーボネート官能基を含む1つ又は2つ以上のカテナリー(鎖中)官能基を任意に含有してもよい。別途記載のない限り、非重合性(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的には、1~60個の炭素原子を含む。本明細書で使用されるようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例としては、上記の「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載されたものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

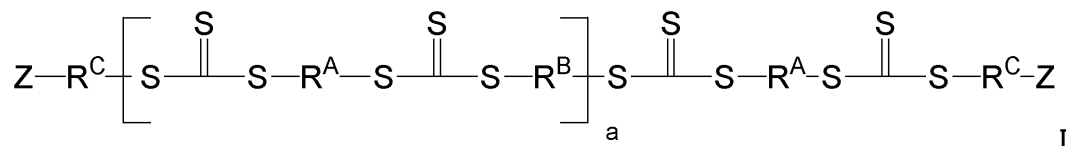
【0015】

[詳細な説明]

本開示は、式 I :

【0016】

【化2】



[式中、 R^A は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^B は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^C は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、下付き文字 a は、0又は60、好ましくは0~20、最も好ましくは0~10であり、 Z は、エチレン性不飽和重合性基を含む。] で表される付加-開裂オリゴマーを提供する。

【0017】

より具体的には、 R^A 基、 R^B 基、及び R^C 基のそれぞれは、最大34個、好ましくは最大18個、より好ましくは2~10個の炭素原子を含有し、炭素原子を含有し、任意に酸素原子及び窒素原子、任意にカテナリー(鎖中)エーテル基、エステル基、アミド基、尿素基、ウレタン基、及びカーボネート基を含有する。好ましくは、 R^A 基、 R^B 基、及び R^C 基は、 $C_2 \sim C_{10}$ のアルキレンから独立して選択され、任意にエーテル酸素原子(例えば、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$)、又はチア硫黄原子(例えば、 $-C_2H_4-S-C_2H_4-$)で置換される。いくつかの実施形態では、 R^A 基、 R^B 基、及び R^C 基は、ヒドロキシ-置換アルキレン(例えば、 $-CH_2-CHOH-CH_2-$)であってもよい。

【0018】

更に、過酸化物系の結合、すなわち、 $O-O$ 、 $N-O$ 、 $S-O$ 、 $N-N$ 、 $N-S$ 結合は、式 I の化合物内に存在するべきではない。

【0019】

Z 基に関して、特に有用な $Z-R^C$ - 基としては、 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$ 、 $H_2C=CH$ -シクロ- $C_6H_{10}-$ 、 $H_2C=CH$ -フェニル- CH_2- 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH$ (

10

20

30

40

50

$\text{OH}) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh}) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh}) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{N}(\text{H}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{CH}_3) \text{C} = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{H}) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{N}(\text{H}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{CH}_3) \text{C} = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - , \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{N}(\text{H}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{CH}_3) \text{C} = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{H}) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{H}) = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{及び} \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{H}) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - , \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{H}) \text{C}(\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{H}) = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - , \text{並びに} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}(\text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{N}(\text{H}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{O})\text{C}(\text{CH}_3) \text{C} = \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{が挙げられる。$

10

【0020】

本開示は、以下の官能基を有する付加 - 開裂オリゴマーを提供する。1) 切断及び再形成して、歪みを緩和することができる少なくとも2つの不安定な付加 - 開裂基、2) フリーラジカル重合性基。加えて、付加 - 開裂ポリマーは、ポリマーを架橋することができる。架橋されたポリマーは、フリーラジカル重合性モノマーの存在下で、付加 - 開裂オリゴマーを重合することによって、インサイチュで架橋されてもよく、重合性基を有する現存のポリマーは、付加 - 開裂オリゴマーと組み合わせられ、架橋されてもよい。

20

【0021】

付加 - 開裂オリゴマーを重合性モノマー混合物に加えて、重合によって誘起される応力を低減することができる。オリゴマーは、架橋が不安定である付加 - 開裂架橋オリゴマーとして更に機能する。本明細書で更に開示するように、本開示は、式Iの付加 - 開裂オリゴマーを調製する方法を更に提供する。

【0022】

本開示は、付加 - 開裂オリゴマー及び1つ又は2つ以上のフリーラジカル重合性モノマーを含む硬化性組成物を更に提供し、付加 - 開裂オリゴマーは、得られるポリマーの応力を低減する。付加 - 開裂オリゴマーは、付加 - 開裂プロセスを介して連鎖移動オリゴマーとして作用し、これによって、架橋は、重合中、不安定になり、持続的に切断及び再形成し、重合に基づく応力が低減される。

30

【0023】

多くの実施形態では、オリゴマーの分子量を制御することによって、付加 - 開裂官能性の効果(応力緩和)は、架橋密度と無関係とすることができる。いくつかの実施形態では、付加 - 開裂オリゴマーの必要重量は、同じ水準の応力緩和に対して、構造的に等価(すなわち、連結基及び末端基)の非オリゴマー状の付加 - 開裂オリゴマーより少ない。更に、本付加 - 開裂オリゴマーは、同等の非オリゴマー状の付加 - 開裂オリゴマーより高い粘度であり、粘度を変えるために使用されてもよく、例えば、特定のコーティング手法に所望であり得る。

40

【0024】

以下のスキーム1に示す通り、付加 - 開裂オリゴマーは、付加 - 開裂経路をたどると考えられている。このスキームでは、式Iの付加 - 開裂オリゴマー状の架橋オリゴマーを、式Iのオリゴマーのオリゴマー状の鎖又はこれらの重合反応生成物を表す R^{11} 及び R^{12} によって簡易な形態で示す。工程1では、フリーラジカル種 R^{13} は、架橋オリゴマーに添加されて、比較的安定な第三級ラジカルを形成する。その後、架橋オリゴマーは、工程2において示されるように開裂して、フリーラジカル種 R^{13} の残基を有し、 R^{12} ラジカルが除去された図示される構造を形成する。反応開始剤又はポリマーラジカルによって、このラジカル付加を開始してもよい。

50

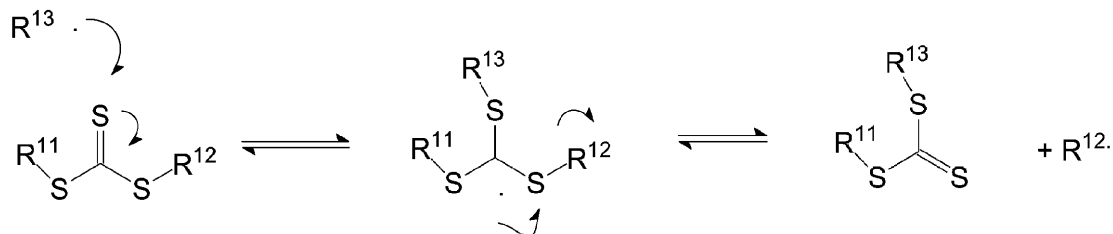
【 0 0 2 5 】

エチレン性不飽和 Z 基間の結合は、不安定な結合を形成することとなる。付加 - 開裂架橋オリゴマーの開裂により、架橋切断のための機構がもたらされる。不安定な付加 - 開裂基の切断により、高分子ネットワークは、特に高応力領域において、弛緩又は再編成し、応力緩和のための潜在的機構をもたらしすることができる。

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】

スキーム 1



10

【 0 0 2 7 】

応力緩和はまた、付加 - 開裂物質の存在下で反応速度が低下した（硬化速度が減速した）結果でもあり得る。ラジカルを付加 - 開裂架橋オリゴマーに付加した結果、潜在的に寿命が長い第三級ラジカル（スキーム 1、工程 1 の生成物）が生成される。この寿命が長いラジカル中間体は、出発物質に戻って、モノマーに付加又は開裂し得る。開裂、逆付加（retro-addition）、及びモノマー付加が、付加に対して緩徐である場合、中間体の第三級ラジカルは、比較的寿命が長くなることとなる。その後、この寿命の長いラジカル中間体は、ラジカルリザーバとして機能し、全体的な重合プロセスを減速させる。硬化速度の低下により、粘性材料から粘弾性固形物への物質の移行を遅らせ、ゲル化点を遅延させる役目をし得る。ゲル化後収縮は、応力発生 of 主要要素であるので、わずかであってもゲル化点が遅延すると、硬化プロセス中に物質が流動するための更なる時間を与えることによって応力の緩和をもたらしすることができる。

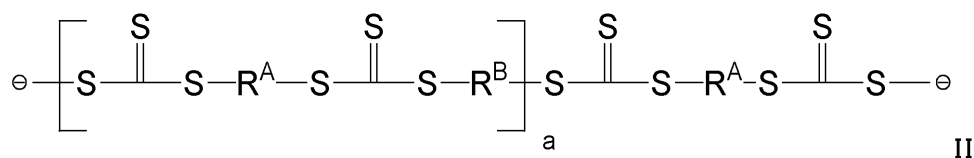
20

【 0 0 2 8 】

式 I の付加 - 開裂オリゴマーは、式：

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】



II

30

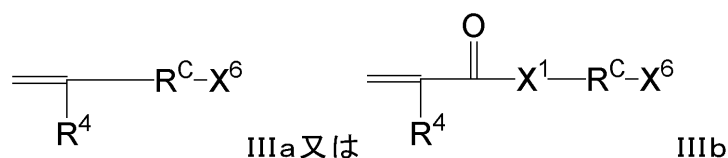
[式中、それぞれの R^A は、（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、 R^B は、それぞれ独立して（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、下付き文字 a は、ゼロ～60 であってもよい。] で表されるジアニオンを、

40

式：

【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



IIIa又は

IIIb

[式中、 X^6 は、式 I I の化合物のトリチオカーボネート基と共反応する、トシラート、

50

メシラート、アセトキシ、及びハロゲン化物を含む、脱離基であり、 X^1 は、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、 R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、 R^C は、エチレン性不飽和基を脱離基 X^6 及び最終的にはトリチオカーボネート基へ結合する（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基である。] で表される不飽和化合物に接触させることによって調製することができる。

【0031】

式 I I [式中、下付き文字 a は、ゼロである。] で表される化合物は、塩基の存在下で、式 $HS - R^A - SH$ で表されるジチオール化合物を二硫化炭素と反応させることによって調製することができる。ジチオールの例としては、2, 2' - オキシジエタントール、1, 2 - エタントール、3, 7 - ジチア - 1, 9 - ノナンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、1, 6 - ヘキサンジチオール、1, 7 - ヘプタンジチオール、1, 8 - オクタンジチオール、1, 9 - ノナンジチオール、3, 6 - ジオキサ - 1, 8 - オクタンジチオール、1, 10 - デカンジチオール、1, 12 - ジメルカプトドデカン、エチレングリコールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、1, 4 - ブタンジオールビス(3 - メルカプトプロピオネート)などが挙げられる。高級チオールが使用されてもよいことが理解されるであろう。

【0032】

式 I I [式中、下付き文字 a は、ゼロでない。] で表される化合物は、式 I I [式中、a は、ゼロである。] で表されるジアニオン性トリチオカーボネート化合物を式：



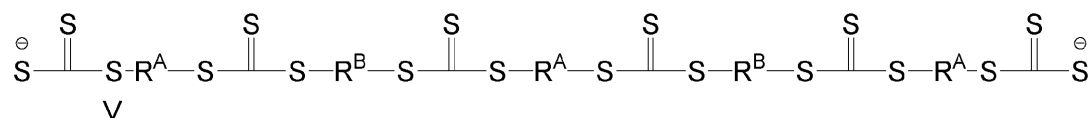
[式中、 R^B は、記載の通りであり、X は、トシラート、メシラート、アセトキシ、及びハロゲン化物を含む脱離基である。] で表される化合物と接触させることによって調製することができる。式 I で表される化合物の過剰分は、トリチオカーボネート末端基を確保することとなる。

【0033】

化合物 I I (式中、a は、ゼロより少し多い。) 及び化合物 I V の反応生成物は、式：

【0034】

【化 6】



【0035】

で表され、その後、式 I I I a 又は式 I I I b で表される化合物との反応によって、エチレン性不飽和基 Z がもたらされる。あるいは、式 V で表されるオリゴマーは、式 I V で表される化合物と再度反応させて、高級オリゴマーを生成することができる。例えば、トリチオカーボネート基を 4 つ有する、式 V で表される化合物は、式 I V で表される化合物と再度反応させて、トリチオカーボネート基を 8 つ有するオリゴマーを生成することができる。

【0036】

あるいは、式 I I で表される化合物及び式 V で表される化合物は、式 I V で表される化合物と反応させて、トリチオカーボネート基を 6 つ有するオリゴマーを生成することができ、生成物は、必須 - R^C - Z 基がもたらされる。

【0037】

本開示は、式 I で表される付加 - 開裂オリゴマー、及び(メタ)アクリレートホモポリマー及びコポリマーを生成するための、アクリレートエステルと、アミドと、酸と、を含む、(メタ)アクリロイルモノマーなどの少なくとも 1 種の重合性モノマーを含む重合性組成物を更に提供する。概して、式 I の付加 - 開裂オリゴマーは、100 重量部の全モノマーに対し、好ましくは 0.1 ~ 20 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、最も好ましくは 0.1 ~ 5 重量部の量で使用される。

【 0 0 3 8 】

(メタ)アクリレートポリマーの調製において有用な(メタ)アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールのモノマー(メタ)アクリル酸エステルであり、このアルコールは、1～14個の炭素原子、好ましくは平均4～12個の炭素原子を含有する。

【 0 0 3 9 】

(メタ)アクリレートエステルモノマーとして使用するために好適なモノマーの例としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの非三級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態において、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとのエステルであるが、2種以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、2-オクタノール、シトロネロール、又はジヒドロシトロネロールなどの再生可能な供給源に由来するアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルである。

【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態では、(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、高 T_g モノマーを含むことが望ましい。これらの高 T_g モノマーのホモポリマーは、少なくとも25、好ましくは少なくとも50の T_g を有する。本発明において有用である好適なモノマーの例としては、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N-オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 1 】

(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ポリマーを調製するために使用される100部の全モノマー含量(多官能性(メタ)アクリレートの量を除く)に対して、最大100重量部、好ましくは85～99.5重量部の量で存在する。(メタ)アクリレートエステルモノマーは、100部の全モノマー含量に対して、90～95重量部の量で存在することが好ましい。高 T_g モノマーが含まれるとき、コポリマーは、最大50重量部、好ましくは最大20重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマーの成分を含んでもよい。

【 0 0 4 2 】

ポリマーは、酸官能性基がカルボン酸などの酸そのものであってもよく、又は一部分がカルボン酸アルカリ金属塩などの塩であってもよい、酸官能性モノマーを更に含んでもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸又はリン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

その入手可能性により、酸官能性コポリマーの酸官能性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸、すなわち、(メタ)アクリル酸から一般的に選択される。更に強い酸が所望されるとき、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸、及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、100重量部の全モノマーに対して、0.5～15重量部、好ましくは1～15重量部、最も好ましくは5～10重量部の量で一般に使用される。

【 0 0 4 4 】

ポリマーは、極性モノマーを更に含んでもよい。コポリマーの調製の際、有用な極性モノマーは、若干油性と水溶性の両方であり、用語「極性モノマー」は、酸官能性モノマーを除く。

10

【 0 0 4 5 】

好適な極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド；t-ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含むポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート；ビニルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリジノンからなる群から選択されるものが挙げられる。極性モノマーは、100重量部の全モノマーに対して、0～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の量で存在してもよい。

20

【 0 0 4 6 】

ポリマーは、ビニルモノマーを更に含んでもよい。使用の際、(メタ)アクリレートポリマー中で有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、スチレン、置換スチレン(例えば、-メチルスチレン)、ハロゲン化ビニル、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用する際、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、及び極性モノマーを除く。このようなビニルモノマーは、100重量部の全モノマーに対して、0～5重量部、好ましくは1～5重量部で概ね使用される。

30

【 0 0 4 7 】

多官能性(メタ)アクリレートは、重合性モノマーの配合物に組み込まれてもよい。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例としては、1,6-ヘキサンジオールジ(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、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、及びテトラ(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多官能性(メタ)アクリレートの量及び同一性は、接着剤組成物、例えば、接着剤、ハードコート、又は歯科用樹脂の用途に応じて調整される。典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、残りの重合性組成物の重量に対して、最大100部の量で存在する。いくつかの実施形態では、多官能性(メタ)アクリレートは、残りの重合性組成物の重量に対して、50重量部以上の量で使用される。本明細書に記載の通り、いくつかの実施形態では、架橋剤は、接着剤用途の接着剤組成物の100部の全モノマーに対して、0.01～5部、好ましくは0.05～1部の量で、また、ハードコート又は歯科用樹脂に関しては、より多くの量で存在してもよい。

40

【 0 0 4 8 】

このような実施形態において、コポリマーは、100重量部の全モノマーに対して、

i. 最大100重量部、好ましくは85～99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステ

50

ルと、

i i . 0 ~ 1 5 重量部、好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

i i i . 0 ~ 1 5 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

i v . 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、

v . i ~ i v に対して、0 ~ 1 0 0 部の多官能性（メタ）アクリレートと、

v i . 0 ~ 5 部の重合性光開始剤と、

を含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

組成物を、熱反応開始剤又は光開始剤のいずれかと重合させてもよい。任意の従来のフリーラジカル反応開始剤を使用して開始ラジカルを生成してもよい。好適な熱反応開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウリル、過酸化シクロヘキサン、過酸化メチルエチルケトン、ヒドロペルオキシド、例えば、tert - ブチルヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、2, 2, - アゾ - ビス（イソブチロニトリル）、及び t - ブチルペルベンゾエートなどの過酸化物が挙げられる。市販の熱反応開始剤の例としては、VAZO（商標）67（2, 2' - アゾ - ビス（2 - メチルブチロニトリル））、VAZO（商標）64（2, 2' - アゾ - ビス（イソブチロニトリル））、及びVAZO（商標）52（2, 2' - アゾ - ビス（2, 2 - ジメチルバレロニトリル））を含むVAZOの商品名で、DuPont Specialty Chemical（Wilmington, Del.）から入手可能な反応開始剤、並びにLucidol（商標）70の商品名でElf Atoc hem North America（Philadelphia, Pa.）から入手可能な反応開始剤が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、Irgacure（商標）651光開始剤（Ciba Specialty Chemicals）として入手可能な2, 2 - ジメトキシアセトフェノン、Esacure（商標）KB - 1光開始剤（Sartomer Co.（West Chester, PA））として入手可能な2, 2ジメトキシ - 2 - フェニル - 1 - フェニルエタノン、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン；2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換 - ケトール、2 - ナフタレン - スルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド、並びに1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - （O - エトキシ - カルボニル）オキシムなどの光活性オキシムが挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

【 0 0 5 1 】

反応開始剤は、付加 - 開裂架橋オリゴマーへのフリーラジカル付加を容易にするために有効な量で使用され、その量は、例えば、反応開始剤の種類、ポリマーの分子量、及び所望の官能化の程度によって変わることとなる。100重量部の全モノマーに対して、約0 . 001重量部 ~ 約5重量部の量で、反応開始剤を使用することができる。

【 0 0 5 2 】

硬化性組成物は、他の添加剤も含むことができる。好適な添加剤の例としては、粘着付与剤（例えば、ロジンエステル、テルペン、フェノール、及び脂肪族、芳香族、又は脂肪族及び芳香族の合成炭化水素樹脂の混合物）、界面活性剤、可塑剤（物理的発泡剤以外）、核形成剤（例えば、タルク、シリカ、又はTiO₂）、顔料、染料、補強剤、固体充填剤、安定剤（例えば、UV安定剤）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。添加剤は、生成される硬化組成物について所望の特性を得るのに十分な量で添加され得る。所望の特性は、得られるポリマー物品の意図される用途により大部分が決定される。

【 0 0 5 3 】

補助剤は、着色剤、研磨粒剤、抗酸化安定剤、熱劣化安定剤、光安定剤、導電性粒子、粘着付与剤、フロー剤、増粘剤、平坦化剤、不活性充填剤、結合剤、発泡剤、殺真菌剤、

10

20

30

40

50

殺菌剤、界面活性剤、可塑剤、ゴム強靱化剤、及び当業者に既知の他の添加剤などの組成物に、任意に加えられてもよい。これらはまた、無機と有機の両方共、充填剤のように、実質的に非反応性であり得る。これらの補助剤は、存在する場合、その意図する目的に有効な量で添加される。

【0054】

いくつかの実施形態では、強靱化剤を使用してもよい。本発明において有用な強靱化剤は、重合ジエンゴム状コア及びポリアクリレート、ポリメタクリレートシェルを有するグラフトポリマー；ポリアクリレート又はポリメタクリレートシェルを含むゴム状ポリアクリレートコアを有するグラフトポリマー；並びにフリーラジカル重合性モノマー及び共重合性高分子安定剤からエポキシド中インサイチュで重合されたエラストマー粒子などの、

10

【0055】

参照により本明細書に援用される米国特許第3,496,250号(Czerwinski)に開示されるように、第1の種類の有用な強靱化剤の例としては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのシェル、モノビニル芳香族炭化水素、又はこれらの混合物がグラフト化されている重合ジエンゴム状骨格鎖又はコアを有するグラフトコポリマーが挙げられる。好ましいゴム状骨格鎖は、重合ブタジエン又はブタジエン及びスチレンの重合混合物を含む。重合メタクリル酸エステルを含む好ましいシェルは、低級アルキル($C_1 \sim C_4$)置換メタクリレートである。好ましいモノビニル芳香族炭化水素は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、及びエチルクロロスチレンである。グラフトコポリマーが触媒を汚染するであろう官能基を含有しないことは、重要である。

20

【0056】

第2の種類の有用な強靱化剤の例は、アクリレートコア-シェルグラフトコポリマーであり、ここで、コア又は骨格鎖は、ポリメチルメタクリレートなどの約25 $^{\circ}$ Cを超えるガラス転移を有するポリメタクリレートポリマー(シェル)がグラフト化されているポリブチルアクリレート又はポリイソオクチルアクリレートなどの、約0 $^{\circ}$ C未満のガラス転移温度を有するポリアクリレートポリマーである。

【0057】

本発明において有用な第3のクラスの強靱化剤は、組成物の他の成分と混合する前に、約25 $^{\circ}$ C未満のガラス転移温度(T_g)を有するエラストマー粒子を含む。これらのエラストマー粒子は、フリーラジカル重合性モノマーと、樹脂に溶ける共重合性高分子安定剤と、から重合される。フリーラジカル重合性モノマーは、ジオール、ジアミン、及びアルカノールアミンなどの共反応性二官能性水素化合物と組み合わせたエチレン性不飽和モノマー又はジイソシアネートである。

30

【0058】

有用な強靱化剤としては、コアが架橋スチレン/ブタジエンゴムであり、シェルがポリメチルアクリレートである、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)コポリマーなどのコア/シェルポリマー(例えば、Rohm and Haas(Philadelphia, PA)から入手可能なACRYLOID KM653及びKM680)、ポリブタジエンを含むコアと、ポリ(メチルメタクリレート)を含むシェルと、を有するもの(例えば、Kaneka Corporation(Houston, TX)から入手可能なKANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31、及びM901、並びにATOFINA(Philadelphia, PA)から入手可能なCLEARSTRENGTH C223)、ポリシロキサンコア及びポリアクリレートシェルを有するもの(例えば、ATOFINAから入手可能なCLEARSTRENGTH S-2001、及びWacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones(Munich, Germany)から入手可能なGENIOPERL P22)、ポリアクリレートコア及びポリ(メチルメタクリレート)シェルを有するもの(例えば、R

40

50

ohm and Haasから入手可能なPARALOID EXL2330、及びTakeda Chemical Company (Osaka, Japan)から入手可能なSTAPHYLOID AC3355及びAC3395)、MBSコア及びポリ(メチルメタクリレート)シェルを有するもの(例えば、Rohm and Haasから入手可能なPARALOID EXL2691A、EXL2691、及びEXL2655)など、並びにこれらの混合物が挙げられる。好ましい変性剤としては、先に挙げたACRYLOID及びPARALOID変性剤など、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0059】

強硬化剤は、硬化性組成物の重量に対して、約1~35%、好ましくは約3~25%に等しい量で有用である。本発明の強硬化剤は、硬化性組成物の成分と反応することも、硬化を妨げることもなく、硬化後の組成物をより強くする。

10

【0060】

いくつかの実施形態では、部分的に硬化した組成物は、2つの基材(又は被着材)の間に配置され、後に、完全に硬化されて、基材間の構造又は半構造結合をもたらすことができる。よって、本開示は、構造用及び半構造用接着剤を提供する。「半構造用接着剤」は、少なくとも約0.5MPa、より好ましくは少なくとも約1.0MPa、最も好ましくは少なくとも約1.5MPaの重なり剪断強度(overlap shear strength)を有する硬化性接着剤である。しかしながら、特に高い重なり剪断強度を有する硬化性接着剤は、構造用接着剤と称される。「構造用接着剤」は、少なくとも約3.5MPa、より好ましくは少なくとも約5MPa、最も好ましくは少なくとも約7MPaの重なり剪断強度を有する硬化性接着剤である。

20

【0061】

充填剤

いくつかの実施形態では、架橋性組成物は、充填剤を含んでもよい。いくつかの実施形態では、充填剤の総量は、重合性組成物の総重量に対して、最大90重量%、好ましくは最大50重量%、より好ましくは最大30重量%の充填剤である。充填剤は、当該技術分野において既知の1種又は2種以上の多様な材料から選択されてもよく、充填材としては、有機及び無機充填剤が挙げられる。無機充填剤粒子としては、シリカ、1マイクロメートル未満のシリカ、ジルコニア、1マイクロメートル未満のジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。

30

【0062】

充填剤の成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤は、また、米国特許第7,090,721号(Craig et al.)、同第7,090,722号(Budd et al.)、同第7,156,911号(Kangas et al.)、及び同第7,649,029号(Kolb et al.)に記載されている。

【0063】

いくつかの実施形態では、充填剤は、表面改質されてもよい。多様な従来の方法は、例えば、(例えば、粉末又はコロイド分散液の形態で)表面改質剤をナノ粒子に加えることと、表面改質剤がナノ粒子と反応できるようにすることと、を含む、ナノ粒子の表面を改質するために利用可能である。他の有用な表面改質プロセスは、例えば、米国特許第2,801,185号(Iler)、米国特許第4,522,958号(Das et al.)、及び米国特許第6,586,483号(Kolb et al.)に記載されており、それぞれが、参照により本明細書に援用されている。

40

【0064】

表面改質基は、表面改質剤から誘導することができる。概略的に、表面改質剤は、式X-Yによって表すことができ、式中、X基は、粒子の表面に結合することができ(すなわち、シリカ粒子のシラノール基)、Y基は、反応性又は非反応性官能基である。非官能基は、系の他の成分(例えば、基材)と反応しない。非反応性官能基を選択して、粒子の極

50

性を比較的高く、極性を比較的低く、又は比較的非極性にすることができる。いくつかの実施形態では、非反応性官能基「B」は、酸基（カルボキシレート基、スルホネート基、及びホスホネート基）、アンモニウム基又はポリ（オキシエチレン）基、又はヒドロキシル基などの親水性基である。他の実施形態では、「B」は、フリーラジカルにより重合性樹脂又はモノマーと重合させることのできる、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び（メタ）アクリロイルを含む、エチレン性不飽和重合性基などの反応性官能基であってよい。

【0065】

このような任意の表面改質剤は、シリカナノ粒子の表面官能基（Si-OH基）の0～100%、概ね1～90%（存在する場合）が官能化されるような量で使用されてもよい。官能基の数は、所定量のナノ粒子を、利用可能な反応部位がすべて表面改質剤によって官能化されるように過剰量の表面改質剤と反応させることによって実験的に決定される。その後、この結果から、より低い官能化率が計算され得る。一般に、表面改質剤は、無機ナノ粒子の重量に対して同じ重量の表面改質剤の最大で2倍の重量が与えられるだけの十分な量で使用される。使用の際、無機ナノ粒子に対する表面改質剤の重量比は、2：1～1：10が好ましい。表面改質シリカナノ粒子が所望される場合、コーティング組成物に組み込む前にナノ粒子を改質するのが好ましい。

【0066】

いくつかの実施形態では、表面改質充填剤は、それぞれが参照により本明細書に援用される、出願人の同時係属出願の米国特許第2012/050718号及び米国特許第61/725061号に記載されるような付加-開裂剤改質充填剤から選択されてもよい。

【0067】

本付加開裂剤は、ハードコートの調製においても有用である。用語「ハードコート」又は「ハードコート層」は、対象物の外面に位置する層又はコーティングを意味し、層又はコーティングは、対象を磨耗から少なくとも保護するように設計されている。本開示は、式Iの付加開裂オリゴマー、並びに3つ以上の（メタ）アクリレート基、及び/又は多官能性（メタ）アクリレートオリゴマー及び場合により（メタ）アクリレート官能性希釈剤を含む、多官能性（メタ）アクリレートモノマーを含むハードコート組成物を提供する。

【0068】

有用な多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、3つ以上の（メタ）アクリレート基を含む。多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、ハードコート層に耐摩耗性を加えるため、本発明の実施において有用である。3つ以上の（メタ）アクリレート基を含む好ましい多官能性（メタ）アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（TMPTA）、ペンタエリスリトールトリ（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、ジペンタエリスリトール、トリ（メタ）アクリレート（Sartomer 355）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（Sartomer 399）、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート（DHPHA）、グリセリルプロポキシトリ（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、及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の別の有用な放射線硬化性成分は、2つ以上の（メタ）アクリレート基を有し、かつ約400～2000の範囲の平均分子量（Mw）を有する、多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーの部類である。

【0069】

有用な多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーは、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル化エポキシ（メタ）アクリレートを含む。（メタ）アクリル化エポキシ（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートは、比較的低粘度を有する傾向にあるため、スピンコーティング法によってより均一な層が塗布されることが可能になるという理由で、最も好ましい。具体的には、好ましい多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーは、UCB Radcure, Inc. (Smyrna, Georgia) から市販されており、商標名Ebecryl

(E b) 販売されている以下のものを含む。E b 4 0 (テトラ官能性アクリル化ポリエステルオリゴマー)、E N O (ポリエステルテトラ - 官能性 (メタ) アクリレートオリゴマー)、E b 8 1 (多官能性 (メタ) アクリル化ポリエステルオリゴマー)、E b 6 0 0 (ビスフェノール A エポキシジ (メタ) アクリレート)、E b 6 0 5 (25% のトリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレートで希釈したビスフェノール A エポキシジ (メタ) アクリレート)、E b 6 3 9 (ノボラックポリエステルオリゴマー)、E b 2 0 4 7 (三官能性アクリル化ポリエステルオリゴマー)、E b 3 5 0 0 (二官能性ビスフェノール - A オリゴマーアクリレート)、E b 3 6 0 4 (多官能性ポリエステルオリゴマーアクリレート)、E b 6 6 0 2 (三官能性芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー)、E b 8 3 0 1 (六官能性脂肪族ウレタンアクリレート)、E b W 2 (二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー)、及びこれらの混合物。これらのうち、最も好ましいのは、E b 6 0 0、E b 6 0 5、E b 8 0、及び E b 8 1 である。

10

【0070】

本明細書において「反応性希釈剤」とも称される (メタ) アクリレート - 官能性希釈剤は、比較的 low molecular weight の単官能性又は二官能性非芳香族 (メタ) アクリレートモノマーである。これらの比較的 low molecular weight の反応性希釈剤は、例えば、25 にて約 30 センチポワズ (cps) 未満と好都合にも比較的 low viscosity である。二官能性非芳香族 (メタ) アクリレートは、概ね単官能性非芳香族 (メタ) アクリレートよりも好ましいが、理由は、二官能性非芳香族 (メタ) アクリレートがより短時間の硬化を可能にするためである。好ましい反応性希釈剤としては、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート (UCB Radcure, Inc. (Smyrna, Georgia) 製の HDDA)、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート (1130A、Radcure)、2 (2 - エトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート (Sartomer Company, Inc. (Exton, Pennsylvania) から商標名 Sartomer 256 で販売)、n - ビニルホルムアミド (Sartomer 497)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (Sartomer 285)、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (Sartomer 344)、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート (Radcure)、ネオペンチルグリコールジアルコキシジ (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、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

30

【0071】

ハードコート組成物は、

0.1 ~ 10 重量% の式 I の付加 - 開裂オリゴマーと、

20 ~ 80 重量% の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー及び / 又は多官能性 (メタ) アクリレートオリゴマーと、

0 ~ 25 重量% の範囲の (メタ) アクリレート希釈剤、(0 ~ 25 重量%) と、

20 ~ 75 重量% のシリカと、を含んでもよい。重量は、官能化しているか否かに関わらず、シリカ自体に照らして変動する。

【0072】

いくつかの実施形態では、従来の表面改質オリゴマーで改質されたシリカと、改質されていないシリカと、を含むシリカの量は、20 ~ 75 重量%、好ましくは 50 ~ 70 重量% である。

40

【0073】

充填剤の成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤は、また、米国特許第 7, 090, 721 号 (Craig et al.)、同第 7, 090, 722 号 (Budd et al.)、同第 7, 156, 911 号 (Kangas et al.)、及び同第 7, 649, 029 号 (Kolb et al.) に記載されている。

【0074】

本開示は、式 I の付加 - 開裂オリゴマーを含む硬化性歯科用組成物を更に提供する。様

50

々な硬化性歯科用組成物が記載されてきたが、業界は、十分な機械的特性及び硬化深度を維持しつつ、応力たわみが低減し、かつ／又は収縮が低減するなど、特性が改善された組成物に利点を見出すであろう。

【 0 0 7 5 】

本明細書で使用する際、「歯科用組成物」は、口腔面に接着する又は結合されることが可能な充填剤を任意に含む物質を指す。硬化性歯科用組成物を、歯科用物品を歯牙構造に結合させて歯の表面にコーティング（例えば、填塞材又はニス）を形成するために使用することができ、口腔に直接定置されてインサイチュで硬化される修復材として使用することができ、あるいは後に口腔内部で接着されるプロテーゼを口腔外で作るために使用することができる。

10

【 0 0 7 6 】

硬化性歯科用組成物としては、例えば、接着剤（例えば、歯科用及び／又は歯列矯正用接着剤）、セメント（例えば、樹脂改質グラスアイオノマーセメント及び／又は歯列矯正用セメント）、プライマー（例えば、歯列矯正用プライマー）、（知覚過敏を低減するために虫歯の基部に塗布される）ライナー、シーラントなどのコーティング（例えば、小窩裂溝）、及びニス、及び歯科用充填材などの（ダイレクトコンポジットとも称する）樹脂修復材、並びに歯科インプラントのための歯冠、ブリッジ、及び物品が挙げられる。高充填歯科用組成物はまた、ミルブランクのためにも使用され、ミルブランクから歯冠を切削することができる。コンポジットは、歯牙構造中の実質的な欠損を充填するのに好適であるように設計された高充填ペーストである。歯科用セメントは、コンポジットより若干低充填かつ低粘稠な材料であり、典型的には、インレー、アンレーなどの付加的な材料の結合剤として作用するか、又は、層状に塗布及び硬化される場合、充填材料そのものとして作用する。歯科用セメントはまた、歯の表面又はインプラントアパットメントに歯冠又はブリッジなどの歯科用修復物を恒久的に結合させるために使用される。

20

【 0 0 7 7 】

本明細書で使用する際、

「歯科用物品」は、歯牙構造又は歯科インプラントに接着（例えば、結合）することができる物品を指す。歯科用物品としては、例えば、歯冠、ブリッジ、ベニア、インレー、アンレー、充填材、歯列矯正用装具及び装置が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

30

「歯列矯正用装具」は、歯牙構造に結合されることが意図された任意の装置を指し、歯列矯正用ブラケット、頬面管、舌側保持器、歯列矯正用バンド、咬合挙上装置、ボタン、及びクリートが挙げられるが、これらに限定されない。装具は、接着剤を受容する基部を有し、金属、プラスチック、セラミック、又はこれらの組み合わせから製造されるフランジであってもよい。あるいは、基部は、（複数の）硬化した接着剤層（すなわち、単層又は多層接着剤）から形成された特注の基部であってもよい。

【 0 0 7 9 】

「口腔面」は、口腔環境における軟質又は硬質の表面を指す。硬質の表面は、典型的には、例えば、天然又は人口の歯の表面、骨などを含む歯牙構造を含む。

【 0 0 8 0 】

40

「硬化性」は、化学線を照射して重合及び／又は架橋を誘発することなどによるフリーラジカル手段によって重合又は架橋することができる材料又は組成物を記述しており、「固化した」は、硬化した（例えば、重合又は架橋された）材料又は組成物を指す。

【 0 0 8 1 】

「反応開始剤」は、樹脂の硬化を開始する何らかのものを指す。反応開始剤としては、例えば、重合反応開始剤系、光反応開始剤系、熱反応開始剤及び／又は酸化還元反応開始剤系が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

「セルフエッチング」組成物は、歯の構造表面をエッチング剤で前処置することなく歯の構造表面に結合する組成物を指す。セルフエッチング組成物は、別個のエッチング剤も

50

プライマーも使用しないセルフプライマーとしても機能し得ることが好ましい。

【0083】

「自己接着」組成物は、プライマー又は結合剤で歯の構造表面を前処置することなく、歯の構造表面に結合することが可能な組成物を指す。自己接着組成物は、別個のエッチング剤を使用しないセルフエッチング組成物でもあることが好ましい。

【0084】

「歯の構造表面」は、歯牙構造（例えば、エナメル質、象牙質、及びセメント質）及び骨を指す。

【0085】

「未切削の」歯の構造表面は、切削、研削、ドリリングなどによって作製されていない歯の構造表面を指す。

10

【0086】

「未処置の」歯の構造表面は、セルフエッチング接着剤又は本発明の自己接着組成物を塗布する前にエッチング剤、プライマー、又は結合剤で処理されていない歯又は骨の表面を指す。

【0087】

「エッチングされていない」歯の構造表面は、セルフエッチング接着剤又は本発明の自己接着組成物を塗布する前にエッチング剤で処理されていない歯又は骨の表面を指す。

【0088】

未充填の硬化性歯科用組成物の重合性樹脂部分における（複数種の）付加 - 開裂オリゴマーの総量は、典型的には、15重量%以下である。付加 - 開裂モノマーの濃度が上昇するにつれ、応力たわみ及びワッツ収縮（Watts Shrinkage）が典型的には低減する。しかしながら、付加 - 開裂オリゴマーの量が最適量を超えると、ダイアメトラル引張強さ及び/若しくはバーコル硬度、又は硬化深度などの機械的特性が不十分になる場合がある。

20

【0089】

本明細書に記載の硬化性歯科用組成物の重合性樹脂部分は、少なくとも0.1重量%の（複数種の）付加 - 開裂オリゴマーを含む。概して、付加 - 開裂オリゴマーの量は、未充填歯科用組成物の重合性部分の約0.5 ~ 10重量%である。

【0090】

本明細書に記載の充填された硬化性歯科用組成物は、典型的には、少なくとも0.1重量%の（複数種の）付加 - 開裂オリゴマーを含む。充填された硬化性歯科用組成物中の（複数種の）付加 - 開裂オリゴマーの総量は、典型的には、5重量%以下である。

30

【0091】

硬化時に高い重合応力が発生する材料は、歯牙構造内に歪みを生じさせる。このような応力の1つの臨床的結果は、修復物の寿命を短くすることであり得る。コンポジット内に存在する応力は、接着剤界面を通過して歯牙構造に至り、R. R. Cara et al, Particulate Science and Technology 28、191 ~ 206 (2010) に記載されるような術後の知覚過敏に至る場合もある、周囲の象牙質及びエナメル質における尖端の歪み及びひびを生じさせる。本明細書に記載の好ましい（例えば、充填された）（充填材及び歯冠などの修復物に有用な）歯科用組成物は、典型的には、本明細書における応力たわみ試験で、6.0、又は4.0、又は3.0、又は2.0マイクロメートル以下の応力歪みを呈する。

40

【0092】

本明細書に記載の硬化性組成物は、付加 - 開裂オリゴマーと組み合わせた少なくとも1種のエチレン性不飽和樹脂モノマー又はオリゴマーを更に含む。プライマーなどのいくつかの実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、単一の（例えば、末端）エチレン性不飽和基を有する単官能性であってもよい。歯科用修復物などの他の実施形態において、エチレン性不飽和モノマーは、多官能性である。「多官能性エチレン性不飽和」という表現は、モノマーが、それぞれ、（メタ）アクリレート基などの、少なくとも2つのエチレン性不飽和（例えば、フリーラジカル）重合性基を含むことを意味する。

50

【0093】

歯科用組成物中の硬化性樹脂の量は、所望の最終用途（接着剤、セメント、修復材など）の関数であり、歯科用組成物の（すなわち、未充填の）重合性樹脂部分に対して表すことができる。組成物が充填剤を更に含む好ましい実施形態については、モノマーの濃度はまた、（すなわち、充填された）全組成物に対して表すことができる。組成物が充填剤を含まない場合、重合性樹脂部分は、全組成物と同一である。

【0094】

好ましい実施形態において、硬化性歯科用樹脂のこのようなエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリロイルが挙げられる。他のエチレン性不飽和重合性基は、ビニル及びビニルエーテルを含む。（複数の）エチレン性不飽和末端重合性基は、好ましくは、特に化学線（例えば、UV及び可視光）に曝露することによって固化される組成物の場合、（メタ）アクリレート基である。更に、メタクリレート官能性は、典型的には、硬化性歯科用組成物においてアクリレート官能性よりも好ましい。当該技術分野において既知の通り、エチレン性不飽和モノマーは、歯科用組成物における使用のための様々なエチレン性不飽和モノマーを含んでもよい。

【0095】

好ましい実施形態において、（例えば、歯科用）組成物は、低体積収縮モノマーを有する1種又は2種以上の歯科用樹脂を含む。好ましい（例えば、充填された）（充填材及び歯冠などの修復物に有用な）硬化性歯科用組成物は、1種又は2種以上低体積収縮樹脂を含み、これにより、組成物は、約2%未満、好ましくは1.80%以下、より好ましくは1.60%以下のワッツ収縮を呈する。好ましい実施形態において、ワッツ収縮は、1.50%以下、又は1.40%以下、又は1.30%以下であり、いくつかの実施形態では、1.25%以下、又は1.20%以下、又は1.15%以下、又は1.10%以下である。

【0096】

好ましい低体積収縮モノマーとしては、米国特許出願第2011/027523号（Abuelyamen et al.）に記載のものなどのイソシアヌレート樹脂、米国特許出願第2011/041736号に記載のものなどのトリシクロデカン樹脂、米国特許第7,888,400号（Abuelyamen et al.）に記載のものなどの少なくとも1つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性樹脂、米国特許第6,794,520号（Moszner et al.）に記載されるメチレンジチエパンシラン樹脂、並びに米国特許第2010/021869号（Abuelyamen et al.）に記載のものなどのジ-、トリ、及びノ又はテトラ-（メタ）アクリルオイル含有樹脂が挙げられ、これらの文献のそれぞれは、参照により本明細書に援用される。

【0097】

好ましい実施形態において、（例えば、未充填の）重合性樹脂組成物の大部分は、1種又は2種以上低体積収縮モノマー（「低収縮モノマー」）を含む。例えば、少なくとも50%、60%、70%、80%、90%以上の（例えば、未充填の）重合性樹脂は、（複数種の）低体積収縮モノマーを含んでもよい。

【0098】

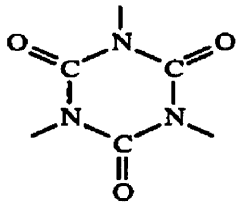
一実施形態では、歯科用組成物は、少なくとも1種のイソシアヌレート樹脂を含む。イソシアヌレート樹脂は、イソシアヌレートコア構造としての三価イソシアヌル酸環と、（例えば、二価）連結基を介してイソシアヌレートコア構造の窒素原子の少なくとも2つに結合された少なくとも2つのエチレン性不飽和（例えば、フリーラジカル）重合性基と、を含む。連結基は、イソシアヌレートコア構造の窒素原子と末端エチレン性不飽和基との間の原子鎖の全体である。エチレン性不飽和（例えば、フリーラジカル）重合性基は、概して、（例えば、二価）連結基を介してコア又は骨格鎖単位に結合されている。

【0099】

三価イソシアヌレートコア構造は、一般的に、式：

【0100】

【化 7】



を有する。

【0101】

10

二価の連結基は、少なくとも1つの窒素、酸素、又は硫黄原子を含む。このような窒素、酸素、又は硫黄原子は、ウレタン、エステル、チオエステル、エーテル、又はチオエーテル結合を形成する。エーテル及び特にエステル結合は、収縮の低減などの向上した特性、及び/又は機械的特性の向上、例えば、ダイアメトラル引張強さ(DTS)を提供するために、ウレタン結合を含むイソシアヌレート樹脂よりも有益であり得る。よって、いくつかの実施形態では、イソシアヌレート樹脂の二価の連結基は、ウレタン結合を含まない。いくつかの好ましい実施形態では、二価の連結基は、脂肪族又は芳香族ジエステル結合などのエステル結合を含む。

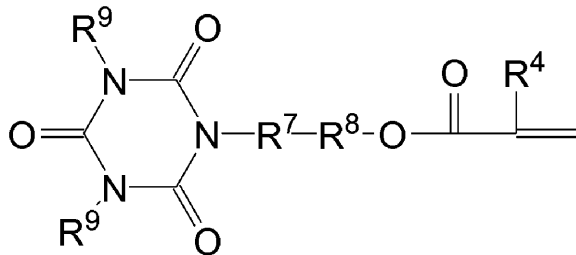
【0102】

イソシアヌレートモノマーは、典型的には、全体構造：

20

【0103】

【化 8】

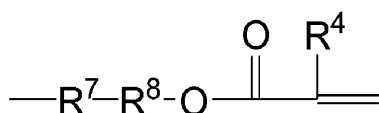


30

[式中、 R^7 は、直鎖、分枝鎖、又は環状アルキレン、アリーレン、又はアルカリーレンを含み、任意にヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、又は硫黄)を含む、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^4 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 R^8 は、ウレタン、エステル、チオエステル、エーテル、又はチオエーテル、及びこのような部分の組み合わせから選択される少なくとも1つの部分を含むアルキレン、アリーレン、又はアルカリーレン連結基を含む、ヘテロヒドロカルビル基であり、 R^9 基の少なくとも1つは、

【0104】

【化 9】



40

である。]を有する。

【0105】

R^7 は、典型的には、直鎖、分枝鎖、又は環状アルキレンであり、任意にヘテロ原子を含み、12個以下の炭素原子を有する。いくつかの好ましい実施形態では、 R^7 は、8、6、又は4個以下の炭素原子を有する。いくつかの好ましい実施形態では、 R_7 は、少なくとも1つのヒドロキシル部分を含む。

【0106】

50

いくつかの実施形態では、 R^8 は、ジエステル結合などの脂肪族又は芳香族エステル結合を含む。

【0107】

いくつかの実施形態では、 R^8 は、1つ又は2つ以上のエーテル部分を更に含む。よって、連結基は、エステル又はジエステル部分と1つ又は2つ以上のエーテル部分との組み合わせを含んでもよい。

【0108】

イソシアヌレートモノマーがジ(メタ)アクリレートモノマーである実施形態について、 R^9 は、水素、アルキル、アリール、又はアルカリールであり、任意にヘテロ原子を含む。

【0109】

本明細書に記載の、硬化性未充填歯科用組成物の重合性樹脂部分は、少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、又は25重量%の、(複数種の)多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレート樹脂を含んでもよい。イソシアヌレート樹脂は、2種以上のイソシアヌレート樹脂の単一のモノマー又は配合物を含んでもよい。硬化性歯科用組成物の未充填の重合性樹脂部分中の(複数種の)イソシアヌレート樹脂の総量は、典型的には、90重量%、85重量%、80重量%、又は75重量%以下である。

【0110】

本明細書に記載の充填された硬化性歯科用組成物は、典型的には、(複数種の)多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレート樹脂の少なくとも5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、又は9重量%を含む。充填された固化性(すなわち、重合性)歯科用組成物の(複数種の)イソシアヌレート樹脂の総量は、典型的には、20重量%、又は19重量%、又は18重量%、又は17重量%、又は16重量%、又は15重量%以下である。

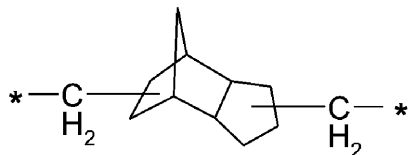
【0111】

別の実施形態では、歯科用組成物は、少なくとも1種のトリシクロデカン樹脂を含む。トリシクロデカン樹脂は、2種以上のトリシクロデカン樹脂の単一のモノマー又は配合物を含んでもよい。(すなわち、未充填の)重合性樹脂部分中又は充填された固化性(すなわち、重合性)組成物中の多官能性エチレン性不飽和トリシクロデカンモノマーの濃度は、多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレートモノマーについて記載した濃度とちょうど同じであり得る。

【0112】

トリシクロデカンモノマーは、概ね、コア構造(すなわち、骨格鎖単位(U)):

【化10】



を有する。

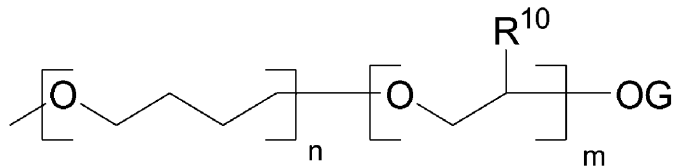
【0113】

トリシクロデカン樹脂の骨格鎖単位(U)は、典型的には、エーテル結合を介して骨格鎖単位(U)に結合された1つ又は2つのスペーサ単位(S)を含む。少なくとも1つのスペーサ単位(S)は、 $CH(R10)-OG$ 鎖を含み、それぞれの基Gは、(メタ)アクリレート部分を含み、R10は、水素、アルキル、アリール、アルカリール及びこれらの組み合わせから選択された少なくとも1つの基を含む。いくつかの実施形態では、R10は、水素、メチル、フェニル、フェノキシメチル、及びこれらの組み合わせである。Gは、ウレタン部分を介して(複数の)スペーサ単位(S)に結合されてもよい。

【0114】

いくつかの実施形態では、(複数の)スペーサ単位(S)は、典型的には、

【化 1 1】



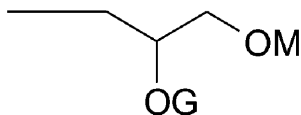
[式中、m は、1 ~ 3 であり、n は、1 ~ 3 であり、R¹⁰ は、水素、メチル、フェニル、フェノキシメチルである。] を含む。

【 0 1 1 5 】

10

他の実施形態では、(複数の) スペース単位 (S) は、典型的には、

【化 1 2】



[式中、M = アリール] を含む。

【 0 1 1 6 】

いくつかの実施形態では、組成物は、多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレートモノマーと、多官能性エチレン性不飽和トリシクロデカンモノマーと、を約 1 . 5 : 1 ~ 1 : 1 . 5 の範囲の重量比で含む。

20

【 0 1 1 7 】

いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物は、少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル部分と共に少なくとも 1 つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性樹脂を含む。

【 0 1 1 8 】

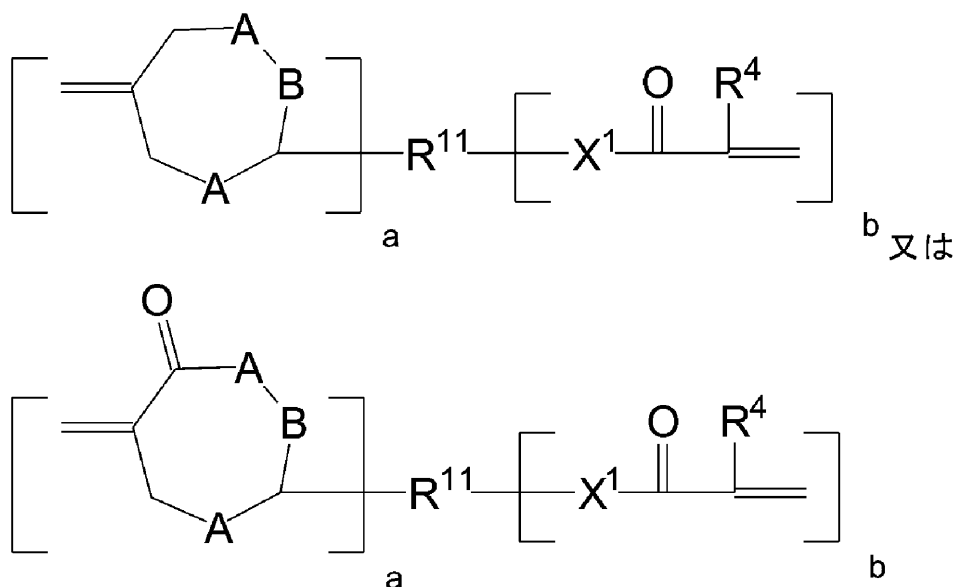
環状アリルスルフィド部分は、典型的には、環の中に 2 つのヘテロ原子を有し、その 1 つが硫黄である、少なくとも 1 つの 7 又は 8 員環を含む。最も典型的には、ヘテロ原子の両方とも硫黄であり、硫黄は、任意に S O、S O₂、又は S - S 部分の一部として存在してもよい。他の実施形態において、環は、酸素又は窒素などの、環の中の硫黄原子プラス第 2 の異なるヘテロ原子を含んでもよい。また、環状アリル部分は、多重環構造を含み、すなわち、2 つ以上の環状アリルスルフィド部分を有してもよい。(メタ) アクリロイル部分は、好ましくは、(メタ) アクリロイルオキシ (すなわち、(メタ) アクリレート部分) 又は (メタ) アクリロイルアミノ (すなわち、(メタ) アクリルアミド部分) である。

30

【 0 1 1 9 】

一実施形態では、低収縮樹脂は、式：

【化 13】



10

【0120】

によって表される樹脂を含む。上記の式において、少なくとも1つのXがS又はSを含む基である場合、それぞれのAは、S、O、N、C（例えば、 $C(R^{10})_2$ [式中、それぞれの R^{10} は、独立してH又は有機基である。]）、SO、 SO_2 、N-アルキル、N-アシル、NH、N-アリアル、カルボキシル又はカルボニル基から独立して選択することができる。好ましくは、それぞれのAは、硫黄である。

20

【0121】

Bは、任意にヘテロ原子、カルボニル、又はアシルを含むアルキレン（例えば、メチレン、エチレンなど）か、又は存在しないかのいずれかであり、これにより、環のサイズを示し、典型的には、7～10員環であるが、より大きな環も想到される。好ましくは、環は、Yを含む7又は8員環であり、よって、それぞれ、存在しないか又はメチレンのいずれかである。いくつかの実施形態では、Yは、存在しないか、又は任意にヘテロ原子、カルボニル、アシル、若しくはこれらの組合せを含むC1～C3アルキレンかのいずれかである。

30

【0122】

X^1 は、独立して、-O-又は-NR⁴- [式中、R⁴は、H又はC₁～C₄アルキルである。]である。

【0123】

R¹¹基は、（典型的には、2つ以上の炭素原子を有し、すなわち、メチレンを除く）アルキレン基、ヘテロ原子（例えば、O、N、S、S-S、SO、 SO_2 ）を任意に含むアルキレン基、アリーレン基、シクロ脂肪族基、カルボニル基、シロキサン基、アミド（-CO-NH-）基、アシル（-CO-O-）基、ウレタン（-O-CO-NH-）基、及び尿素（-NH-CO-NH-）基、並びにこれらの組み合わせから選択されるリンカーを表す。特定の実施形態では、R¹¹は、アルキレン基、典型的には、メチレン又はより長い基を含み、より長い基は、直鎖又は分枝鎖のいずれかであってもよく、非置換か、又はアリーレン基、シクロアルキル基、ハロゲン基、ニトリル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、カルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、ウレタン基、尿素基、環状アリルスルフィド部分、又はこれらの組み合わせで置換されているかのいずれかであり得る。

40

【0124】

R⁴は、H又はC₁～C₄アルキルであり、「a」及び「b」は、独立して、1～3である。

【0125】

50

任意に、環状アリルスルフィド部分は、環上において、直鎖又は分枝鎖アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン基、ニトリル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、カルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、ウレタン基、及び尿素基から選択される1つ又は2つ以上の基で更に置換されてもよい。選択された置換基は、固化反応に干渉しないことが好ましい。非置換メチレン員 (methylene members) を含む環状アリルスルフィド構造が好ましい。

【0126】

典型的な低収縮モノマーは、環内に2つの硫黄原子を含み、リンカーが、アシル基を含む環 (すなわち、環 - O C (O) -) の3位に直接結合されている、8員環状アリルスルフィド部分を含むことができる。典型的には、ハイブリッドモノマーの重量平均分子量 (MW) は、約400 ~ 約900の範囲であり、いくつかの実施形態では、少なくとも250、より典型的には、少なくとも500、最も典型的には、少なくとも800である。

10

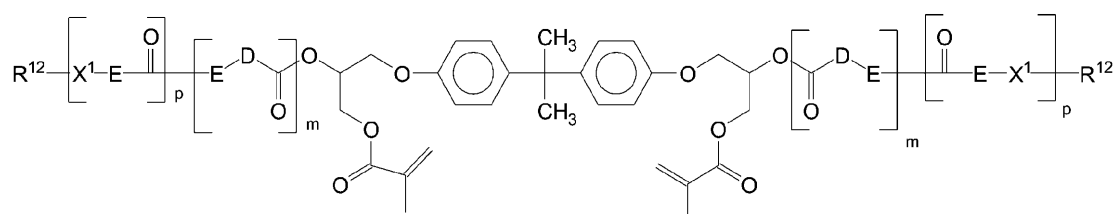
【0127】

少なくとも1つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性化合物を含めることにより、結果的に高いダイアメトラル引張強さと低体積収縮との相乗的組み合わせをもたらすことができる。

【0128】

別の実施形態では、歯科用組成物は、一般式：

【化14】



20

[式中、それぞれの X^1 は、独立して - O - 又は - N R⁴ - (式中、R⁴は、H又はC₁ ~ C₄アルキルである。)であり、

D及びEは、それぞれ独立して有機基を表し、R^{1 2}は、- C (O) C (C H₃) = C H₂、かつ/又はp = 0を表し、R^{1 2}は、H、- C (O) C H = C H₂、又は - C (O) C (C H₃) = C H₂を表し、但し、少なくとも1つのR^{1 2}は、(メタ)アクリレートであり、それぞれのmは、1 ~ 5であり、p及びqは、独立して、0又は1である。]を有する、少なくとも1種のジ - 、トリ - 、及び/又はテトラ(メタ)アクリロイル含有樹脂を含む低収縮樹脂を含む。この材料は、ビスフェノールAの誘導体であるが、イソシアヌレート及び/又はトリシクロデカンモノマーなどの他の低体積収縮モノマーが用いられるとき、歯科用組成物は、ビスフェノールAから誘導される(メタ)アクリレートモノマーを含まない。このような樹脂は、国際公開第2008/082881号 (Abuel yaman et al.) に記載されている。

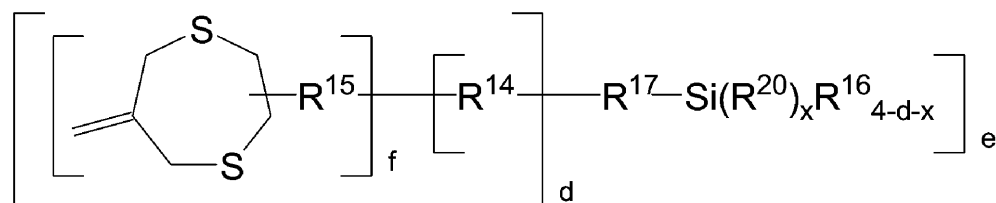
30

【0129】

別の実施形態では、低収縮歯科用樹脂は、参照により本明細書に援用される米国特許第6,794,520号 (Moszner et al.) に記載のメチレンジチエパンシラン樹脂から選択されてもよい。このような樹脂は、一般式

40

【化15】



50

[式中、 R^{14} は、1 ~ 10 個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和の脂肪族又は脂環式炭化水素ラジカルであり、1 ~ 10 個の炭素原子は、1 つ又は 2 つ以上の酸素原子及び / 又は硫黄原子に割り込まれてもよく、1 つ又は 2 つ以上のエステル基、カルボニル基、アミド基及び / 又はウレタン基を含有することができ、又は 6 ~ 18 個の炭素原子を含む芳香族若しくはヘテロ芳香族炭化水素ラジカルであり、炭化水素ラジカルは、置換されているか又は非置換であってもよく、 R^{15} は、 R^{14} に与えられた意図の 1 つを有するか又は存在せず、 R^{16} は、 R^{14} に与えられた意図の 1 つを有するか又は存在せず、 R^{17} は、 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-W-CO-NH-(CHR^{19})_n-$ 、 $-Y-CO-NH-R^{18}-$ 、 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-SR^{18}-$ 、 $-CO-O-R^{18}-$ と等しいか、又は存在せず、 n が 1 ~ 4 と等しく、 R^{19} は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、 R^{18} は、 R^{14} に与えられた意図の 1 つを有し、 W は、 O 原子又は S 原子を表すか又は存在せず、 R^{18} 及び R^{19} は、置換されているか又は非置換であってもよく、 R^{20} は、加水分解性基であり、 d 、 e 、 f 、及び x はそれぞれ、お互いからそれぞれ独立して、1、2 又は 3 であり、 $d + x$ の合計 = 2 ~ 4 である。] を有する。

【 0 1 3 0 】

多官能性低収縮樹脂は、約 25 にて (例えば、非常に) 粘稠な液体であるが、流動性である。欧州特許出願第 10168240.9 号 (2010 年 7 月 2 日出願) に記載されるように、Haake Rotovisco RV1 装置で測定することができる粘度は、典型的には、少なくとも 300、又は 400、又は 500 Pa^{*}s であり、10,000 パスカル秒 (Pa^{*}s) 以下である。いくつかの実施形態では、粘度は、5000 又は 2500 Pa^{*}s 以下である。

【 0 1 3 1 】

歯科用組成物のエチレン性不飽和樹脂は、典型的に、約 25 で安定な液体であり、これは、少なくとも、30、60、又は 90 日間の典型的な貯蔵寿命の間、室温 (約 25) で保存したとき、樹脂が実質的に重合、結晶化、又は他の方法で固化しないことを意味する。樹脂の粘度は、典型的には、初期粘度の 10 % を超えて変化 (例えば、増加) しない。

【 0 1 3 2 】

特に歯科修復用組成物について、エチレン性不飽和樹脂の屈折率は、概ね、少なくとも 1.50 である。いくつかの実施形態では、屈折率は、少なくとも 1.51、1.52、1.53、又はそれ以上である。硫黄原子を含めること及び / 又は 1 つ若しくは 2 つ以上の芳香族部分の存在により、(このような置換基を欠いている同じ分子量の樹脂に対して) 屈折率を上げることができる。

【 0 1 3 3 】

いくつかの実施形態では、(未充填の) 重合性樹脂は、(複数種の) 付加 - 開裂オリグマーと組み合わせた 1 種又は 2 種以上の低収縮樹脂を単に含んでもよい。他の実施形態において、(未充填の) 重合性樹脂は、低濃度の他の (複数種の) モノマーを含む。「他の」は、低体積収縮モノマーではない (メタ) アクリレートモノマーなどのエチレン性不飽和モノマーを意味する。

【 0 1 3 4 】

このような他の (複数種の) モノマーの濃度は、典型的には、(未充填の) 重合性樹脂部分の 20 重量 %、19 重量 %、18 重量 %、17 重量 %、16 重量 %、又は 15 重量 % 以下である。このような他のモノマーの濃度は、典型的には、充填された重合性歯科用組成物の 5 重量 %、4 重量 %、3 重量 %、又は 2 重量 % 以下である。

【 0 1 3 5 】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物の「他のモノマー」は、低粘性反応性 (すなわち、重合性) 希釈剤を含む。反応性希釈剤は、典型的には、300 Pa^{*}s、好ましくは 100 Pa^{*}s、又は 50 Pa^{*}s、又は 10 Pa^{*}s 以下の粘度を有する。いくつかの実施形態では、反応性希釈剤は、1 又は 0.5 Pa^{*}s 以下の粘度を有する。反応性希釈剤は、典型的には、分子量が比較的低く、600 g/mol、又は 550 g/mol、又

10

20

30

40

50

は500g/mol未満の分子量を有する。反応性希釈剤は、典型的には、モノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレートモノマーの場合などの1つ又は2つのエチレン性不飽和基を含む。

【0136】

いくつかの実施形態では、反応性希釈剤は、イソシアヌレート又はトリシクロデカンモノマーである。トリシクロデカン反応性希釈剤は、先述したものと同一一般構造を有してもよい。好ましい実施形態において、トリシクロデカン反応性希釈剤は、参照により本明細書に援用される米国特許出願公開第2011/041736号(Eckert et al.)に記載されるような、エーテル結合を介して骨格鎖単位(U)に結合されている1つ又は2つのスペーサ単位(S)を含む。

10

【0137】

低体積収縮組成物中に付加-開裂オリゴマーを含めることにより、典型的には、最低応力及び/又は最低収縮がもたらされるが、明細書に記載の付加-開裂オリゴマーは、また、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(BisEMA6)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ビスフェノールAジグリシジルジメタクリレート(bisGMA)、ウレタンジメタクリレート(UDMA)、トリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)、グリセロールジメタクリレート(GDMA)、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート(NPGDMA)、及びポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDMA)などの従来の固化性(メタ)アクリレートモノマーを含む、歯科用組成物の応力を低減することができる。

20

【0138】

硬化性歯科用組成物の硬化性成分は、(酸性官能基を含むか又は含まない)多様な「他の」エチレン性不飽和化合物、エポキシ-官能性(メタ)アクリレート樹脂、ビニルエーテルなどを含むことができる。

【0139】

(例えば、光重合性)歯科用組成物は、1つ又は2つ以上のエチレン性不飽和基を有するフリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、及びポリマーを含んでよい。好適な化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を含有し、かつ付加重合が可能である。有用なエチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシ-官能性アクリル酸エステル、ヒドロキシ-官能性メタクリル酸エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0140】

このようなフリーラジカル重合性化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、1,3-プロパンジオールジ(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、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(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、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ビス[1-(2-アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、及びトリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどのモノ-、ジ-又はポリ-(メタ)アクリレート(すなわち、アクリレート及びメタクリレート);(メタ)アクリルアミド、メチレンビス-(メタ)アクリルアミド、及びジアセトン(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド(すなわち、アクリルアミド及びメタクリルアミド);ウレタン(メタ)アクリレート;ポリエチレングリコールのビス-(メタ)アクリレート(好ましくは分子量200~500);並びにスチレン、ジアリルフタレート

40

50

、ジビニルスクシナート、ジビニルアジパート及びジビニルフタレートなどのビニル化合物が挙げられる。他の好適なフリーラジカル重合性化合物としては、シロキサン - 官能性 (メタ) アクリレートが挙げられる。所望であれば、2 種以上のフリーラジカル重合性化合物の混合物を使用することができる。

【0141】

硬化性歯科用組成物は、また、「他のモノマー」の例としてヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基を有するモノマーを含有してもよい。かかる材料の例としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ - 、ジ - 、及びトリ - (メタ) アクリレート、ソルビトールモノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ - 、又はペンタ - (メタ) アクリレート、並びに 2, 2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロポキシ) フェニル] プロパン (bisGMA) が挙げられる。好適なエチレン性不飽和化合物は、Sigma - Aldrich (St. Louis) などの多様な商業的供給元から入手可能である。

【0142】

硬化性歯科用組成物は、未充填組成物の総重量に対して、ヒドロキシル官能基を含む、少なくとも 1 重量 %、少なくとも 3 重量 %、又は少なくとも 5 重量 % のエチレン性不飽和化合物を含んでもよい。組成物は、ヒドロキシル官能基を含む、最大 80 重量 %、最大 70 重量 %、又は最大 60 重量 % のエチレン性不飽和化合物を含むことができる。

【0143】

本明細書に記載の歯科用組成物は、「他の」モノマーの例として酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物の形態の、1 種又は 2 種以上の硬化性成分を含んでもよい。存在する場合、重合性成分は、酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物を任意に含む。好ましくは、酸性官能基は、炭素、硫黄、リン、又はホウ素の酸素酸 (すなわち、酸素を含有する酸) を含む。このような酸官能性の「他の」モノマーは、参照により本明細書に援用される米国特許出願公開第 2005 / 017966 号 (Falsafi et al.) に記載されるような歯科用組成物の自己接着又はセルフエッチングに寄与する。

【0144】

本明細書で使用する際、酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和、並びに酸性及び / 又は酸前駆体官能基を有する、モノマー、オリゴマー、及びポリマーを含むことを意図されている。酸前駆体官能基は、例えば、無水物、酸ハロゲン化物、及びピロリン酸塩を含む。酸性官能基としては、カルボン酸官能基、リン酸官能基、ホスホン酸官能基、スルホン酸官能基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0145】

酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物としては、例えば、グリセロールホスフェートモノ (メタ) アクリレート、グリセロールホスフェートジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート (例えば、HEMA) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシエチル) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシプロピル) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシ) プロピルオキシホスフェート、(メタ) アクリルオキシヘキシルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシヘキシル) ホスフェート、(メタ) アクリルオキシオクチルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシオクチル) ホスフェート、(メタ) アクリルオキシデシルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシデシル) ホスフェート、カプロラクトンメタクリレートホスフェート、クエン酸ジ - 又はトリ - メタクリレート、ポリ (メタ) アクリル化オリゴマレイン酸、ポリ (メタ) アクリル化ポリマレイン酸、ポリ (メタ) アクリル化ポリ (メタ) アクリル酸、ポリ (メタ) アクリル化ポリカルボキシル - ポリホスホン酸、ポリ (メタ) アクリル化ポリクロロリン酸、ポリ (メタ) アクリル化ポリスルホン酸塩、ポリ (メタ) アクリル化ポリホウ酸などの、 - 不飽和酸性化合物が挙げられ、成分として使用されてもよい。また、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、芳香族 (メタ) アクリル化酸 (例えば、メタクリレート

化トリメリット酸)、及びこれらの無水物などの不飽和炭酸の、モノマー、オリゴマー、及びポリマーを使用することができる。

【0146】

歯科用組成物は、少なくとも1つのP-OH部分を有する酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物を含むことができる。このような組成物は、自己接着性であり、かつ非水性である。例えば、このような組成物は、少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基及び少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基[式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基と少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基とは、C₁~C₄炭化水素基によって結合される。]を含む第1の化合物と、少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基及び少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基[式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基と少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基とは、C₅~C₁₂炭化水素基によって結合される。]を含む第2の化合物と、酸性官能基を含まないエチレン性不飽和化合物と、反応開始剤系と、充填剤と、を含むことができる。

10

【0147】

硬化性歯科用組成物は、未充填組成物の総重量に対して、酸性官能基を含む、少なくとも1重量%、少なくとも3重量%、又は少なくとも5重量%のエチレン性不飽和化合物を含むことができる。組成物は、酸性官能基を含む、最大80重量%、最大70重量%、又は最大60重量%のエチレン性不飽和化合物を含むことができる。

【0148】

20

硬化性歯科用組成物は、米国特許第5,130,347号(Mitra)、米国特許第5,154,762号(Mitra)、米国特許第5,925,715号(Mitra et al.)、及び同第5,962,550号(Akahane)に記載のものなどの、樹脂改質グラスアイオノマーセメントを含んでもよい。このような組成物は、粉末-液、ペースト-液、又はペースト-ペースト系であってもよい。あるいは、米国特許第6,126,922号(Rozzi)に記載されているもののようなコポリマー製剤は、本発明の範囲に含まれている。

【0149】

反応開始剤は、典型的には、重合性原料の混合物(すなわち、硬化性樹脂及び式Iの付加-開裂オリゴマー)に加えられる。反応開始剤は、樹脂系と十分に混和することができ、重合性組成物中に迅速に溶解すること(及び重合性組成物からの分離を防ぐこと)を可能にする。典型的には、反応開始剤は、組成物の総重量に対して、約0.1重量パーセント~約5.0重量パーセントといった有効量で、組成物中に存在する。

30

【0150】

付加-開裂オリゴマーは、概ねフリーラジカル開裂性である。光重合は、フリーラジカルを生成するための1つの機構であるが、他の硬化機構もまたフリーラジカルを生成する。よって、付加-開裂オリゴマーは、硬化中の応力を低減するための化学線(例えば、光硬化)の照射を必要としない。

【0151】

いくつかの実施形態では、樹脂の混合物は、光重合性であり、組成物は、化学線を照射すると、組成物の重合(又は固化)が開始される光開始剤(すなわち、光開始剤系)を含有する。このような光重合性組成物は、フリーラジカル重合性であり得る。光開始剤は、典型的には、約250nm~約800nmの官能性波長範囲を有する。

40

【0152】

フリーラジカル光重合性組成物を重合するための好適な光開始剤(すなわち、1種又は2種以上の化合物を含む光開始剤系)としては、2成分系及び3成分系が挙げられる。典型的な3成分光開始剤としては、米国特許第5,545,676号(Palazzo et al.)に記載されるようなヨードニウム塩、光増感剤、及び電子供与体化合物が挙げられる。ヨードニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩、例えば、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、及び

50

ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートが挙げられる。いくつかの好ましい光増感剤としては、カンファーキノン、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン、ベンジル、フリル、3, 3, 6, 6 - テトラメチルシクロヘキサジオン、フェナントラキノン、及び他の環状 - ジケトンなどの、約 300 nm ~ 約 800 nm (好ましくは、約 400 nm ~ 約 500 nm) の範囲内の若干の光を吸収するモノケトン及びジケトン (例えば、- ジケトン) が挙げられる。これらのうち、典型的には、カンファーキノンが好ましい。好ましい電子供与体化合物としては、置換アミン、例えば、エチル 4 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンゾエートが挙げられる。

【0153】

フリーラジカル光重合性組成物を重合するための他の好適な光開始剤としては、典型的には、約 380 nm ~ 約 1200 nm の官能性波長範囲を有する、ホスフィンオキシドの部類が挙げられる。官能性波長範囲が約 380 nm ~ 約 450 nm である、好ましいホスフィンオキシドフリーラジカル反応開始剤は、アシル及びビスアシルホスフィンオキシドである。

【0154】

約 380 nm ~ 約 450 nm を超える波長範囲で照射されたときフリーラジカル反応を開始することが可能な市販のホスフィンオキシド光開始剤としては、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, N.Y.))、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル) ホスフィンオキシド (CGI 403, Ciba Specialty Chemicals)、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシドと 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンとの重量で 25 : 75 の混合物 (IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals)、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシドと 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンとの重量で 1 : 1 の混合物 (DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals)、エチル 2, 4, 6 - トリメチルベンジルフェニルホスフィナート (LUCIRIN LR8893X, BASF Corp. (Charlotte, N.C.)) が挙げられる。

【0155】

本実施形態について、好適な光開始剤としては、商品名 IRGACURE 及び DAROCUR で Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, N.Y.) から入手可能なものが挙げられ、かつ、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IRGACURE 184)、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (IRGACURE 651)、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (IRGACURE 819)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (IRGACURE 2959)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン (IRGACURE 369)、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン (IRGACURE 907)、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (DAROCUR 1173) が挙げられる。

【0156】

光開始剤は、また、フリーラジカル重合性基及び光開始剤基を有する重合性光開始剤であってもよい。このような重合性光開始剤は、4 - ベンゾイルフェニルアクリレート、2 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) エチルアクリレート、2 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパノイル) フェノキシ] エチル - N - アクリロイル - 2 - メチルアリネートを含み、参照により本明細書に援用される米国特許第 7, 838, 110 号 (Zhu et al.)、米国特許第 5, 506, 279 号 (Babu et al.)、また、T

10

20

30

40

50

emel et al. の「Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators for free radical polymerization」, Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 219 (2011), pp. 26 ~ 31 に記載されている。

【0157】

反応開始剤は、付加 - 開裂架橋オリゴマーへのフリーラジカル付加を容易にするために有効な量で使用され、その量は、例えば、反応開始剤の種類、ポリマーの分子量、及び所望の官能化の程度によって変わる。100重量部の全モノマーに対して、約0.001重量部 ~ 約5重量部の量で、反応開始剤を使用することができる。

10

【0158】

光重合性組成物は、典型的には、組成物の多様な成分を混ぜることにより調製される。光重合性組成物が空気の下で硬化されない実施形態について、光開始剤は、「安全光」条件（すなわち、組成物の早期固化を生じさせない条件）で組み合わせられる。混合物を調製する際、所望であれば、好適な不活性溶媒を用いてもよい。

【0159】

硬化は、組成物を放射線源、好ましくは可視光源に曝露することによって起こる。クオーツハロゲンランプ、タングステンハロゲンランプ、水銀アーク、炭素アーク、低圧、中圧、及び高圧水銀ランプ、プラズマアーク、発光ダイオード、及びレーザーなどの、250 nm ~ 800 nm の化学線光（特に、波長が380 ~ 520 nm の青色光）を発する光源を用いることは便利である。広くは、有用な光源は、500 ~ 1500 mW / cm² の範囲の強度を有する。このような組成物を固化させるための多様な従来の光を使用してもよい。

20

【0160】

曝露は、複数の方法で達成され得る。例えば、固化プロセスの全体を通して、持続的に（例えば、約2秒 ~ 約60秒）重合性組成物を放射線に曝露してもよい。組成物を一回量の放射線に曝露した上で、放射線源を除去し、これにより重合を起こすことも可能である。場合によっては、低強度から高強度まで上がる光源に材料を曝してもよい。二重曝露が用いられる場合、それぞれの線量の強度は、同じであっても異なってもよい。同様に、それぞれの曝露の総エネルギーは、同じであっても異なってもよい。

30

【0161】

多官能性エチレン性不飽和モノマーを含む歯科用組成物は、化学的に硬化性であってもよく、すなわち、組成物は、化学線の照射に依存することなく、組成物を、重合、硬化、若しくは別の方法で固化させることができる、化学反応開始剤（すなわち、反応開始剤系）を含有する。このような化学的硬化性（例えば、重合性又は硬化性の）組成物は、「自己硬化型」組成物と称する場合があります。酸化還元硬化系、熱硬化系、及びこれらの組み合わせを含んでもよい。更に、重合性組成物は、異なる反応開始剤の組み合わせを含んでもよく、それらの少なくとも1つは、フリーラジカル重合を開始するために好適である。

【0162】

化学的固化性組成物は、重合性成分（例えば、エチレン性不飽和重合性成分）を含む酸化還元硬化系と、酸化剤及び還元剤を含む酸化還元剤と、を含んでもよい。

40

【0163】

還元剤及び酸化剤は、互いに反応するか、ないしは別の方法で互いに協働して、樹脂系（例えば、エチレン性不飽和構成成分）の重合を開始可能なフリーラジカルを生成する。この種類の硬化は、暗反応であり、すなわち、光の存在に依存せず、光がないときに進行することができる。還元剤及び酸化剤は、好ましくは十分に貯蔵安定性があり、望ましくない着色が無く、典型的な条件下において保存及び使用を可能にする。

【0164】

有用な還元剤としては、米国特許第5,501,727号（Wang et al.）

50

に記載のアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、及び金属錯体化アスコルビン酸化合物；アミン、特に4-tert-ブチルジメチルアニリンなどの三級アミン；p-トルエンスルフィン酸塩及びベンゼンスルフィン酸塩などの芳香族スルフィン塩；1-エチル-2-チオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,1-ジブチルチオ尿素、及び1,3-ジブチルチオ尿素などのチオ尿素；並びにこれらの混合物が挙げられる。他の二次還元剤としては、塩化コバルト(II)、塩化第一鉄、硫酸鉄、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン(酸化剤の選択による)、ジチオナイト又は亜硫酸アニオンの塩、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、還元剤は、アミンである。

【0165】

好適な酸化剤も当業者によく知られており、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、セシウム、及びアルキルアンモニウム塩などの、過硫酸及びその塩が挙げられるが、これらに限定されない。付加的酸化剤としては、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、クミルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、及びアミルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、並びに塩化コバルト(III)及び塩化第二鉄などの遷移金属の塩、硫酸セリウム(IV)、過ホウ酸及びその塩、過マンガン酸及びその塩、過リン酸及びその塩、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0166】

2種以上の酸化剤又は2種以上の還元剤を使用することが所望され得る。また、少量の遷移金属化合物を加えて、酸化還元硬化の速度を加速してもよい。米国特許第5,154,762号(Mitra et al.)に記載のように、還元剤又は酸化剤をマイクロカプセル化することができる。これにより、重合性組成物の貯蔵安定性は概ね向上し、必要であれば、還元剤又は酸化剤を共にパッケージ化できるようにする。例えば、封止材を適切に選択することによって、酸化剤及び還元剤を酸官能性成分及び任意の充填剤と組み合わせ、貯蔵安定性のある状態に保つことができる。

【0167】

熱又は加熱活性化フリーラジカル反応開始剤により、硬化性歯科用組成物はまた硬化することができる。典型的な熱反応開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、並びにミルブランクに好ましい過酸化ジクミルが挙げられる。

【0168】

好ましい実施形態において、歯科用組成物が歯科用修復材(例えば、歯科用充填材又は歯冠)又は歯列矯正用セメントとして用いられるときなど、歯科用組成物は、典型的には、かなりの量の(例えば、ナノ粒子)充填剤を含む。このような充填剤の量は、本明細書に更に記載されているような最終用途による。このような組成物は、組成物の総重量に対して、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の充填剤を含む。いくつかの実施形態では、充填剤の総量は、最大90重量%、好ましくは最大80重量%、より好ましくは最大75重量%の充填剤である。

【0169】

(例えば、充填された)歯科用コンポジット材料は、典型的には、少なくとも約70、75、又は80MPaのダイアメトラル引張強さ(DTS)及び/又は少なくとも約60、又は65、又は70のパーコル硬度を呈する。ISO 4049硬化深度は、約4~約5mmの範囲であり、かつ修復に好適な市販の(例えば、充填された)歯科用組成物に匹敵する。

【0170】

歯科用接着剤としての使用に好適な歯科用組成物は、任意に、組成物の総重量に対して、少なくとも1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、又は5重量%の量で充填剤を含んでもよい。このような実施形態について、充填剤の全濃度は、組成物の総重量に対して、最大40重量%、好ましくは最大20重量%、より好ましくは最大15重量%の充填剤である。

【0171】

充填剤は、歯科修復用組成物などにおいて現在使用されている充填剤などのような、歯科用途に使用される組成物中に組み込むのに好適な1種又は2種以上の多様な材料から選択されてもよい。

【0172】

充填剤は、無機材料であってもよい。充填剤は、重合性樹脂に不溶性の架橋有機材料であってもよく、この架橋有機材料は任意に、無機充填剤と一緒に充填される。充填剤は、概ね、非毒性であり、かつ、口腔内での使用に好適である。充填剤は、放射線不透過性、放射線透過性、又は非放射線不透過性であってもよい。歯科用途で使用される充填剤は、典型的には、本来、セラミックである。

10

【0173】

好適な無機充填剤粒子としては、クォーツ(すなわち、シリカ)、1マイクロメートル未満のシリカ、ジルコニア、1マイクロメートル未満のジルコニア、米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載の種類の非ガラス状微小粒子が挙げられる。

【0174】

充填剤は、また、酸反応性充填剤であってもよい。好適な酸反応性充填剤としては、金属酸化物、ガラス、及び金属塩が挙げられる。典型的な金属酸化物としては、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。典型的なガラスとしては、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、及びフルオロアルミノシリケート(「FAS」)ガラスが挙げられる。FASガラスは、典型的には、十分な溶出性カチオンを含有し、これにより、ガラスが固化性組成物の成分と混合されると、固化した歯科用組成物が形成されることとなる。ガラスはまた、典型的には、十分な溶出性フッ化物イオンを含有し、これにより、固化された組成物は、抗う蝕性を有する。ガラスは、FASガラス製造技術分野の当業者によく知られている手法を用いて、フッ化物、アルミナ、及び他のガラス形成成分を含有する溶解物から製造することができる。FASガラスは、典型的には、十分に超微粒子状である粒子の形態であるので、他のセメント成分と都合よく混合することができ、得られた混合物が口腔内で使用されるとき、うまく機能する。

20

【0175】

概して、FASガラスについての平均粒径(典型的には、直径)は、例えば、沈降法を用いた粒径分析器を使用して測定した場合、12マイクロメートル以下、典型的には、10マイクロメートル以下、より典型的には、5マイクロメートル以下である。好適なFASガラスは、当業者によく知られており、かつ多様な商業的供給元から入手可能であり、多くは、VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR、及びKETAC-FIL PLUS(3M ESPE Dental Products(St. Paul, MN))、FUJI IILC及びFUJI IX(G-C Dental Industrial Corp.(Tokyo, Japan))、並びにCHEMFIL Superior(Dentsply International(York, PA))の商品名で市販されているものなどの現在入手可能なガラスイオノマーセメントの中に認められる。所望であれば、充填剤の混合物を使用してもよい。

30

40

【0176】

他の好適な充填剤は、米国特許第6,387,981号(Zhang et al.)、及び同第6,572,693号(Wu et al.)、並びにPCT国際公開第01/30305号(Zhang et al.)、米国特許第6,730,156号(Windisch et al.)、国際公開第01/30307号(Zhang et al.)、及び国際公開第03/063804号(Wu et al.)において開示されている。これらの文献に記載されている充填剤の成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズ金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤は、また、米国特許第7,090,721号(Craig et al.)、同第7,090,

50

722号(Budd et al.)、同第7,156,911号、及び同第7,649,029号(Kolb et al.)に記載されている。

【0177】

好適な有機充填剤粒子の例としては、充填又は未充填の微粉碎ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。一般に用いられる歯科用充填剤粒子は、米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載の種類の、クオーツ、1マイクロメートル未満のシリカ、及び非ガラス状微小粒子である。

【0178】

これらの充填剤の混合物、並びに有機及び無機材料から製造される組み合わせ充填剤も使用してよい。

【0179】

充填剤は、本来、粒子状又は繊維状であってもよい。粒子状充填剤は、概ね、20:1以下、より一般的には10:1以下の長さ対幅の比すなわちアスペクト比を有すると定義することができる。繊維は、20:1超、又はより一般的には100:1超のアスペクト比を有するとして定義することができる。粒子の形状は、球形から、楕円体、又は薄片又は円盤など、より平面的な範囲に及んで多様であり得る。巨視的特性は、充填剤粒子の形状、特に形状の均一性に、かなり依存してもよい。

【0180】

マイクロメートルサイズの粒子は、硬化後の耐摩耗性の向上に大変有効である。対照的に、ナノスケールの充填剤は、一般的に、粘度及びチキソトロピー変性剤として使用される。これらのサイズの小ささ、高い表面積、及び関連する水素結合により、これらの材料は、凝集したネットワーク構造を構築することが知られている。

【0181】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、好ましくは、約0.100マイクロメートル(すなわち、ミクロン)未満、より好ましくは0.075マイクロメートル未満の平均一次粒径を有するナノスケールの粒子状充填剤(すなわち、ナノ粒子を含む充填剤)を含む。本明細書で使用する際、用語「一次粒径」は、会合していない単一の粒子の径を指す。平均一次粒径は、固化した歯科用組成物の細長い試料を切断し、300,000倍で透過電子顕微鏡を使用して約50~100個の粒子の粒径を測定し、平均を算出することにより求めることができる。充填剤は、単峰性又は多峰性(例えば、二峰性)の粒径分布を有してもよい。ナノスケールの粒子状物質は、典型的には、少なくとも約2ナノメートル(nm)、好ましくは少なくとも約7nmの平均一次粒径を有する。好ましくは、ナノスケールの粒子状物質は、約75nm以下、より好ましくは約20nm以下の径の平均一次粒径を有する。このような充填剤の平均表面積は、好ましくは少なくとも約20平方メートル毎グラム(m^2/g)、より好ましくは少なくとも約50 m^2/g 、最も好ましくは少なくとも約100 m^2/g である。

【0182】

いくつかの好ましい実施形態では、歯科用組成物は、シリカナノ粒子を含む。好適なナノサイズのシリカは、製品名NALCO COLLOIDAL SILICASで、Nalco Chemical Co.(Naperville, IL)から市販されている。例えば、好ましいシリカ粒子は、NALCO製品1040、1041、1042、1050、1060、2327、及び2329を使用することで得ることができる。

【0183】

シリカ粒子は、好ましくは、シリカの水性コロイド分散系(すなわち、ゾル又はアクアゾル)から製造される。コロイドシリカは、典型的には、シリカゾル中で約1~50重量パーセントの濃度である。使用することができるコロイドシリカゾルは、市販されており、様々なコロイドサイズを有する(Surface & Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973を参照)。充填剤を製造するのに使用するための好ましいシリカゾルは、水性溶媒中の非晶質シリカの分散液(Nalco Chemical Companyが

10

20

30

40

50

製造するNalcoコロイドシリカなど)及びナトリウム濃度が低いものとして供給され、かつ好適な酸(例えば、E. I. Du Pont de Nemours & Co. が製造するLudoxコロイドシリカ、又はNalco Chemical Co. 製のNalco 2326)の混合物により酸性化され得る。

【0184】

好ましくは、ゾル中のシリカ粒子は、約5～100nm、より好ましくは10～50nm、最も好ましくは12～40nmの平均粒子直径を有する。特に好ましいシリカゾルは、NALCO(商標)1042又は2327である。

【0185】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、ジルコニアナノ粒子を含む。

10

【0186】

好適なナノサイズのジルコニアナノ粒子は、米国特許第7,241,437号(Davidson et al.)に記載されるような水熱技術を用いて調製することができる。

【0187】

いくつかの実施形態では、充填剤の屈折率を、重合性樹脂の屈折率と合わせる(0.02以内の屈折率)ため、より低い屈折率の(例えば、シリカ)ナノ粒子は、高屈折率の(例えば、ジルコニア)ナノ粒子と組み合わせて用いられる。

【0188】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、ナノクラスター、すなわち、固化性樹脂中に分散された場合でも、粒子を凝集させる比較的弱い分子間力で結びついた2つ以上の粒子の群の形態である。好ましいナノクラスターは、非重(例えば、シリカ)粒子とジルコニアなどの非晶質重金属酸化物(すなわち、原子番号が28よりも大きい)粒子の実質的に非晶質のクラスターを含むことができる。ナノクラスターの一次粒子は、約100nm未満の平均直径を有することが好ましい。好適なナノクラスターの充填剤は、参照により本明細書に援用される米国特許第6,730,156号(Windisch et al.)に記載されている。

20

【0189】

いくつかの好ましい実施形態では、歯科用組成物は、有機金属カップリング剤で表面処理されており、充填剤と樹脂との間の結合を強化する、ナノ粒子及び/又はナノクラスターを含む。有機金属カップリング剤は、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基などのような反応性硬化基で官能化されてもよく、シラン、ジルコネート、又はチタネートカップリング剤を含んでもよい。好ましいカップリング剤としては、
-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

30

【0190】

好適な共重合性又は反応性有機金属化合物は、一般式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{22}) - \text{R}^{21} \text{Si}(\text{OR})_n \text{R}_3 - n$ 又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{22}) - \text{C} = \text{OOR}^{21} \text{Si}(\text{OR})_n \text{R}_3 - n$ [式中、Rは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、 R^{21} は、二価の有機ヘテロヒドロカルビル連結基であり、好ましくはアルキレンであり、 R^{22} は、H又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、nは、1～3である。]を有してもよい。好ましいカップリング剤としては、
-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

40

【0191】

いくつかの実施形態では、シリカ粒子状充填剤は、それぞれが参照により本明細書に援用される、出願人の同時係属出願の米国特許出願公開第2012/050718号(Joly et al.)及び米国特許出願第61/725077号(Joly et al.)に記載されているような付加-開裂剤によって表面改質されてもよい。

【0192】

いくつかの実施形態では、本開示は、

50

a) 15 ~ 30 重量%の、少なくとも2つの重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、

b) 70 ~ 85 重量%の無機充填剤、好ましくは表面改質充填剤と、

c) 100 重量部の a) 及び b) に対して、0.1 ~ 10 重量部の付加 - 開裂オリゴマーと、を含み、前記硬化性組成物は、反応開始剤と、2%未満の安定剤、色素などと、含む、汎用修復用複合材を提供する。

【0193】

いくつかの実施形態では、本開示は、

a) 25 ~ 50 重量%の、少なくとも2つの重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、

b) 30 ~ 75 重量%の無機充填剤、好ましくは、表面改質充填剤と、

c) 100 重量部の a) 及び b) に対して、0.1 ~ 10 重量部の付加 - 開裂オリゴマーと、を含み、前記硬化性組成物は、反応開始剤、及び2%未満の反応開始剤、安定剤、色素などを更に含む、流動性修復用（流動性）複合材を提供する。

【0194】

いくつかの実施形態では、本開示は、

a) 10 ~ 25 重量%の、イタコン酸などのアクリル酸を含む、部分的に（メタ）アクリル化したポリ（メタ）アクリル酸と、

b) 5 ~ 20 重量%のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと、

c) 30 ~ 60 重量%のフルオロアルミノシリケート（FAS）酸反応性ガラスと、

d) 0 ~ 20 重量%の非酸反応性充填剤、好ましくは表面処理した非酸反応性充填剤と、

e) 10 ~ 20 重量%の水と、

f) 100 重量部の a) 及び b) に対して、0.1 ~ 10 重量%の付加 - 開裂オリゴマーと、を含み、

g) 前記硬化性組成物は、反応開始剤及び2%未満の安定剤、色素などを更に含む、樹脂改質ガラスアイオノマー接着剤を提供する。

【0195】

フルオロアルミノシリケートは、シランメタクリレート表面処理フルオロアルミノシリケートであるのが好ましい。

【0196】

いくつかの実施形態では、本開示は、

a) 30 ~ 80 重量%のモノ（メタ）アクリレートモノマーと、

b) 1 ~ 10 重量%の多官能性（メタ）アクリレートモノマーと、

c) 5 ~ 60 重量%の、（リン酸、ホスホン酸、カルボン酸、スルホン酸を含む）酸官能基を有するモノマーと、

d) 0 ~ 10 重量%、好ましくは1 ~ 10 重量%のポリ（メタ）アクリル酸メタクリレートモノマーと、

e) 100 重量部の a) ~ d) に対して、0.1 ~ 10 重量%の付加 - 開裂オリゴマーと、

f) 反応開始剤と、

g) 100 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 30 %の無機充填剤、好ましくは表面改質された無機充填剤と、

h) 100 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 25 重量%の溶媒と、

i) 100 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 25 重量%の水と、

2%未満の安定剤、色素などと、を含む、歯科用接着剤を提供する。

【0197】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、硬化した歯の構造とは異なる初期の色を有してもよい。色は、光退色性又は熱変色染料の使用により、組成物に付与されてもよい。本明細書で使用する際、「光退色性」は、化学線への曝露で色が褪せることを指す。組成

10

20

30

40

50

物は、組成物の総重量に対して、少なくとも0.001重量%の光退色性又は熱変色染料、典型的には、少なくとも0.002重量%の光退色性又は熱変色染料を含んでもよい。組成物は、典型的には、組成物の総重量に対して、最大1重量%の光退色性又は熱変色染料、より典型的には、最大0.1重量%の光退色性又は熱変色染料を含む。光退色性及び/又は熱変色染料の量は、その吸光係数、初期の色を識別するヒトの目の能力、及び所望の色変化によって、変動してもよい。好適な熱変色染料は、例えば、米国特許第6,670,436号(Burgath et al.)において開示されている。

【0198】

光退色性染料を含む実施形態について、光退色性染料の色形成及び退色特性は、例えば、酸強度、誘電率、極性、酸素の量、及び大気中の含水量を含む多様な要素によって変動する。しかしながら、染料の退色特性は、組成物を照射して色の変化を評価することにより、容易に判定することができる。光退色性染料は、一般的に、固化性樹脂に少なくとも部分的に可溶である。

10

【0199】

光退色性染料としては、例えば、Rose Bengal、Methylene Violet、Methylene Blue、Fluorescein、Eosin Yellow、Eosin Y、Ethyl Eosin、Eosin bluish、Eosin B、Erythrosin B、Erythrosin Yellowish Blend、Toluidine Blue、4',5'-Dibromofluorescein、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0200】

色変化は、十分な時間、可視光又は近赤外(IR)光を発する歯科用硬化ライトによって提供されるような、化学線によって開始され得る。組成物中の色変化を開始させる機構は、樹脂を固くする固化機構と別個であっても、又は実質的に同時であってもよい。例えば、重合が化学的に(例えば、酸化還元開始)又は熱的に開始されると、組成物は、固化し、初期の色から最終的な色への色変化は、化学線に曝露すると、固化プロセスに続いて起こり得る。

【0201】

任意に、組成物は、溶媒(例えば、アルコール(例えば、プロパノール、エタノール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン)、エステル(例えば、酢酸エチル)、他の非水性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン)、及び水を含有してもよい。

30

【0202】

所望であれば、組成物は、指示薬、染料、顔料、阻害剤、促進剤、粘性調整剤、湿潤剤、緩衝剤、ラジカル及びカチオン性安定剤(例えば、BHT)、及び当業者に明らかである他の同様の原料などの添加剤を含有することができる。

【0203】

また、薬剤又は他の治療用物質を、任意に歯科用組成物に加えてもよい。例としては、歯科用組成物中でよく使用される種類の、フッ化物源、ホワイトニング剤、虫歯予防剤(例えば、キシリトール)、カルシウム源、リン源、再石灰化剤(例えば、カルシウムリン酸塩化合物)、酵素、口臭予防剤、麻酔薬、凝固剤、酸中和剤、化学療法剤、免疫応答調節剤、チキソトロップ剤、ポリオール、抗炎症剤、(抗菌脂質成分に加えて)抗菌剤、抗真菌剤、口腔乾燥症治療剤、知覚過敏抑制剤などが挙げられるが、これらに限定されない。また、上記添加剤のいずれかの組み合わせを用いてもよい。いずれか1種のこのような添加剤の選択及び量は、当業者によって選択されて、過度の実験を行うことなく所望の結果を達成することができる。

40

【0204】

当該技術分野において既知の通り、硬化性歯科用組成物を使用して歯などの口腔面を処置することができる。いくつかの実施形態では、歯科用組成物を塗布した後に硬化させることによって、組成物を固化することができる。例えば、硬化性の歯科用組成物が歯科用

50

充填材などの修復材として使用される場合、方法は、硬化性組成物を口腔面（例えば、虫歯）に塗布する工程と、組成物を硬化させる工程と、を概ね含む。いくつかの実施形態では、歯科用接着剤は、本明細書に記載の硬化性歯科用修復材料の塗布前に、塗布されてもよい。歯科用接着剤は、また、典型的には、高充填された歯科修復用組成物を硬化させるのと同時に硬化することによって固化される。口腔面を処置する方法は、歯科用物品を供給する工程と、歯科用物品を口腔（例えば、歯）面に接着する工程と、を含んでもよい。

【0205】

他の実施形態において、組成物は、塗布前に、歯科用物品に硬化されてもよい。例えば、歯冠などの歯科用物品は、本明細書に記載の硬化性歯科用組成物から予備成形されてもよい。歯科用複合材（例えば、歯冠）物品は、成型型に接触させながら硬化性組成物を流延し、組成物を硬化させることにより、本明細書に記載の硬化性組成物から製造することができる。あるいは、歯科用複合材又は物品（例えば、歯冠）は、まずミルブランクを形成する組成物を硬化させ、次いで組成物を所望の物品に機械的に研磨することにより、製造することができる。

10

【0206】

歯の表面を処置する別の方法は、本明細書に記載の歯科用組成物を供給する工程であって、第1の半製品形状を有する（部分的に硬化された）硬化性の、自立型の、展性構造の形態にある組成物を供給する工程と、硬化性歯科用組成物を患者の口腔内の歯面上に positioning する工程と、硬化性歯科用組成物の形状を特注で製造する工程と、硬化性歯科用組成物を固化させる工程と、を含む。参照により本明細書に援用される米国特許第7,674,850号（Karim et al.）に記載されるように、特注での製造（customization）は、患者の口腔内、又は患者の口腔外の模型上で行われてもよい。

20

【実施例】

【0207】

材料及び頭字語

市販の試薬を入手時の状態で使用した。

【0208】

実施例1～4の調製に使用した材料

塩化メチレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムは、EMD Chemicals Inc.（Gibbstown, NJ, USA）から入手した。

30

【0209】

水素化ナトリウムの油中分散液、フェノチアジン、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルアミン、1,6-ヘキサンジチオール、1,3-ジブロモプロパン、イソホロンジイソシアネート、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）は、Alfa Aesar（Ward Hill, MA, USA）から入手した。

【0210】

メチルエチルケトン及び1.0モルの塩酸水溶液は、J.T.Baker（Phillipsburg NJ, USA）から入手した。

【0211】

40

表1に示される製剤に使用した材料

BisGMA（2,2-ビス[4-（2-ヒドロキシ-3-メタアクリロイルオキシ-プロポキシ）フェニル]プロパン）、「CPQ」（カンファーキノン）、「DPIPF6」（ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート）、「EDMAB」（エチル4-N,N-ジメチルアミノベンゾエート）、及びYbF₃（イッテルビウム（III）フルオリド）は、Sigma Aldrich（St. Louis, MO, USA）から入手した。

【0212】

「MHP」（6-メタアクリロイルオキシヘキシルホスフェート）は、米国特許公開第2009/0011388号（Craig, et al.）に記載のような調製物であっ

50

た。

【0213】

「UDMA」(「ROHAMERE(商標)6661-0」、ジウレタンジメタクリレート)は、Rohm Tech, Inc. (Malden, MA)から入手した。

【0214】

「Z250」(「FILTEK(商標)Z250 UNIVERSAL FILLER」)は、参照によりその全体が本明細書に援用される米国特許第4,503,169号の実施例1に従って調製された。

【0215】

計測装置

NMR分光器(UltraShield(商標)Plus 400 MHz NMR分光器、Bruker Corporation(Billerica, MA))を使用して、核磁気共鳴スペクトル(プロトン-¹H NMR、炭素-¹³C、リン-³¹P NMR)を解析し、記録した。

【0216】

減衰全内部反射-フーリエ変換赤外(ATR-FTIR)分光法及び解析をNexus 670 FT-IR E.S.P.計器(Thermo Nicolet Corp. (Madison, WI))に対して実施した。

【0217】

応力試験法

硬化プロセス中に発生する応力を測定するために、矩形15×8×8mmのアルミニウムブロックにスロットを機械加工した。スロットは、長さ8mm、深さ2.5mm、及び幅2mmであり、縁から2mmのところに配置して、試験される歯科用組成物を含有する幅2mmの虫歯に隣接して幅2mmのアルミニウム尖端を形成した。線形可変変位変換器(「E309 ANALOG AMPLIFIER」と共に使用される「MODEL GT 1000」、両方ともRDP Electronics(United Kingdom)から入手)を位置付けて、歯科用組成物が室温で光硬化されたとき、尖端の変位を測定した。試験前に、アルミニウムブロック内のスロットを「ROCA TEC PLUS SPECIAL SURFACE COATING BLASTING MATERIAL」(3M ESPE(St. Paul, MN)から入手)を用いて砂で磨き、次いで、「RELYX CERAMIC PRIMER」(3M ESPE)で処置し、最後に、歯科用接着剤「ADPER EASY BOND」(3M ESPE)で処置した。その後、処置したスロットに、歯科用組成物を十分に詰め、試験した(およそ100mgの材料)。次いで、スロット中の材料とほぼ接触するように(<1mm)位置付けられた歯科用硬化ランプ(ELIPAR S-10(3M ESPE))を用いて材料に1分間照射し、次いで、ランプを消した9分後に尖端の変位をマイクロメートル単位で記録した。全ての尖端の歪み値は、反復測定からの平均的な結果であった。

【0218】

調製例1:2-[6-[2-(2-メチルプロブ-2-エノイルオキシ)エチルスルファニルカルボチオイルスルファニル]ヘキシルスルファニルカルボチオイルスルファニル]エチル2-メチルプロペン-2-エノエートの調製

水素化ナトリウムの油中懸濁液(60%分散液、2.1g、55mmol、Alfa Aesar(Ward Hill)から入手可能)を10mL量の石油エーテルにより3回洗浄し、次いでテトラヒドロフラン(50mL)を加え、分散液を室温で攪拌した。テトラヒドロフラン(15mL)中の1,6-ヘキサンジチオール(3.75g、25mmol、Alfa Aesarから入手可能)の溶液を滴加した。30分後、二硫化炭素(4.0g、53mmol、EMD Chemicals(Gibbstown, NJ)から入手可能)のテトラヒドロフラン(15mL)溶液を滴加した。30分後、テトラヒドロフラン溶液(20mL)中の(Collect.Czech.Chem.Comm., 1983, 48, 3065~3070においてM.J.Benes及びJ.Pesk

10

20

30

40

50

aにより報告された手順によって調製された) 2 - [(メチルスルホニル)オキシ]エチル 2 - メチルアクリレート (10.4 g, 50 mmol) を滴加し、混合物を一晩撹拌した。フェノチアジン (5 mg, 0.03 mmol, Alfa Aesar から入手可能) の添加後、減圧下で反応混合物から溶媒を除去し、残りを塩化メチレン (150 mL) に取り込み、飽和重炭酸ナトリウム水溶液 (50 mL) で洗浄した。層を分離させ、塩化メチレン層を炭酸カリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で溶媒を除去し、9.9 g の所望の生成物を、経時的に結晶化するオレンジ色の油として得た。生成物の構造は、NMR 解析により確認した。トリチオカーボネートの炭素スペクトルは、現在のケース場合、トリチオカーボネート基の炭素がデルタスケール上で約 22.4 において著しく低磁場に共鳴した点で特に参考となった。付加 - 開裂剤を表 1 の「調製例 1」として列記する。

10

【0219】

調製例 2 : 4 つのトリチオカーボネート基の平均を有するメタクリレート末端トリチオカーボネートオリゴマーの調製

水素化ナトリウムの油中懸濁液 (60% 分散液、3.4 g, 89 mmol, Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手可能) を 15 mL 量の石油エーテルにより 3 回洗浄し、次いで、テトラヒドロフラン (75 mL) を加え、分散液を室温で撹拌した。テトラヒドロフラン (15 mL) 中の 1, 6 - ヘキサンジチオール (6.0 g, 40 mmol, Alfa Aesar から入手可能) の溶液を滴加した。30 分後、テトラヒドロフラン (15 mL) 中の二硫化炭素 (6.4 g, 84 mmol, EMD Chemicals (Gibbstown, NJ) から入手可能) の溶液を滴加した。30 分後、テトラヒドロフラン (15 mL) 中の 1, 3 - ジブロモプロパン (4.0 g, 20 mmol, Alfa Aesar から入手可能) の溶液を滴加した。反応混合物を室温で一晩撹拌し、次いで、テトラヒドロフラン (15 mL) 中の (Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, 3065 ~ 3070 において M. J. Benes 及び J. Peska により報告された手順によって調製された) 2 - [(メチルスルホニル)オキシ]エチル 2 - メチルアクリレート (8.4 g, 40 mmol) の溶液を滴加し、混合物を一晩撹拌した。フェノチアジン (5 mg, 0.03 mmol, Alfa Aesar から入手可能) の添加後、減圧下で反応混合物から溶媒を除去し、残りを塩化メチレン (150 mL) に取り込み、飽和重炭酸ナトリウム水溶液 (50 mL) で洗浄した。層を分離させ、塩化メチレン層を炭酸カリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧下で溶媒を除去し、NMR 解析によって構造が確認された 9.4 g の所望の生成物をオレンジ色の油として得た。

20

30

【0220】

付加 - 開裂剤を表 1 において「調製例 2」として列記する。

【0221】

調製例 3 及び 4 : 6 つ (実施例 3) 又は 8 つ (実施例 4) のトリチオカーボネート基の平均を有するメタクリレート末端トリチオカーボネートオリゴマーの調製

6 つ又は 8 つのトリチオカーボネート基のいずれかの平均を有するメタクリレート末端トリチオカーボネートオリゴマーの調製は、実施例 1 及び実施例 2 に記載の方法に類似した方法で行われた。実施例 3 (「六量体」) について、ビス - トリチオカーボネートジアニオンと 1, 3 - ジブロモプロパンのモル比は、3 : 2 であり、実施例 4 (「八量体」) について、ビス - トリチオカーボネートジアニオンと 1, 3 - ジブロモプロパンのモル比は、4 : 3 であった。両方の場合において、生成物のオリゴマーの NMR 解析は、所望の生成物と一致した。

40

【0222】

付加 - 開裂剤を表 1 において「調製例 3」及び「調製例 4」として列記する。

【0223】

表 1 に示す組成物を均一な分散液へ混合することにより、歯科用樹脂に好適なペースト組成物を調製した。表に示す量は、重量パーセント単位である。上記の応力試験法に従って (AFM を有さない) 実施例 C 1 及び 2 ~ 11 の組成物を試験した。結果を、マイクロ

50

メートル単位で以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 4 】

【表 1】

実施例 材料	C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
調製例 1	0	1.00	2.00	0	0	0	0	0	0	0	0
調製例 2	0	0	0	1.00	2.00	0	0	0	0	0	0
調製例 3	0	0	0	0	0	1.00	2.00	3.00	0	0	0
調製例 4	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	2.00	3.00
DPIPF6	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
CPQ	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
EDMAB	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
MHP	9.26	9.00	8.83	9.00	8.83	9.00	8.83	8.47	9.00	8.83	8.47
UDMA	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
HEMA	11.00	10.68	10.25	10.68	10.25	10.68	10.25	10.06	10.68	10.25	10.06
bisGMA	14.82	14.40	14.00	14.40	14.00	14.40	14.00	13.55	14.40	14.00	13.55
YbF3	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Z250充填剤	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00
合計%	100.00	99.00	98.00	99.00	98.00	99.00	98.00	97.00	99.00	98.00	97.00
尖端の歪み	5.17	3.52	2.22	2.48	0.98	4.60	1.57	1.01	5.40	4.31	2.84

10

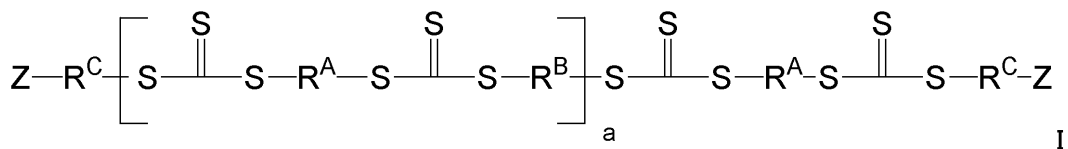
【 0 2 2 5 】

本開示は、以下の実施形態を提供する。

【 0 2 2 6 】

1. 式：

【化 1 6】



[式中、 R^A は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^B は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^C は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、下付き文字 a は、0 ~ 60、好ましくは 0 ~ 20、最も好ましくは 0 ~ 10 であり、 Z は、エチレン性不飽和重合性基を含む。] で表される付加開裂剤。

30

2. R^A 、 R^B 、及び R^C は、それぞれ独立して、炭素原子が 2 ~ 10 個のアルキレンである、実施形態 1 に記載の付加 - 開裂剤。

3. 下付き文字 a は、少なくとも 1 である、実施形態 1 又は 2 に記載の付加 - 開裂剤。

4. $Z-R^C$ は、 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$ 、 $H_2C=CH-シクロ-C_6H_{10}-$ 、 $H_2C=CH-フェニル-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 及び $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 、並びに $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH$

40

50

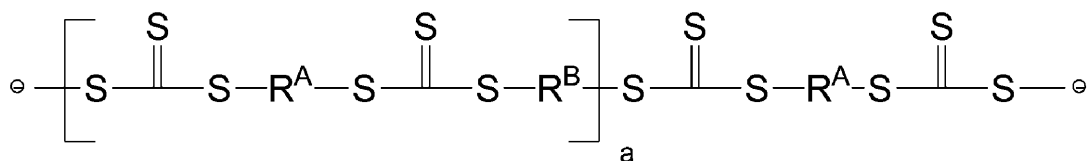
$_2 - O - (O)C(CH_3)CH_2 - CH_2 -$ から選択される、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂剤。

5 . 下付き文字 a は、0 ~ 10 である、実施形態 1 に記載の付加 - 開裂剤。

【0227】

6 . 式：

【化17】

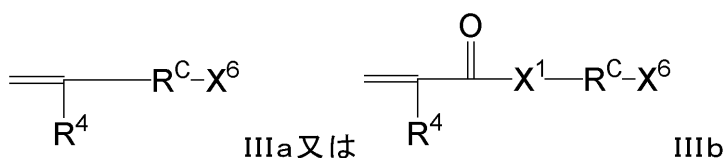


10

[式中、 R^{A} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 R^{B} は、それぞれ独立して(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、下付き文字 a は、0 ~ 60 である。] で表されるジアニオンを、

式：

【化18】

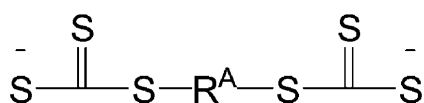


20

[式中、 X^6 は、脱離基であり、 X^1 は、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、 R^4 は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、 R^{C} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基である。] で表される不飽和化合物に接触させる工程を含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂剤を製造する方法。

7 . トリチオカーボネートは、式：

【化19】



30

[式中、 R^{A} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基である。] で表されるジアニオン性トリチオカーボネート化合物を、

式

$\text{X} - \text{R}^{\text{B}} - \text{X}$ [式中、 R^{B} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、 X は、脱離基である。] で表される化合物に接触させることによって、調製される、実施形態 6 に記載の方法。

8 . それぞれの R^{A} 、 R^{B} 、及び R^{C} は、独立してアルキレンである、実施形態 6 又は 7 に記載の方法。

40

9 . 実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂オリゴマーと、少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性モノマーと、反応開始剤と、を含む、重合性組成物。

10 . 100 重量部の全モノマー a) ~ d) に対して、a) 85 ~ 100 重量部の(メタ)アクリル酸エステルと、

b) 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

c) 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

d) 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、

e) 0 ~ 100 部の多官能性(メタ)アクリレートと、

f) 100 重量部の a) ~ e) に対して、0 . 1 ~ 20 重量部の付加 - 開裂オリゴマ

50

ーと、

g) 反応開始剤と、を含む、実施形態 9 に記載の重合性組成物。

【0228】

11. 0. 01 ~ 100 部の多官能性 (メタ) アクリレートを含み、実施形態 9 又は 10 に記載の重合性組成物。

12. 光開始剤を含む、実施形態 9 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物。

13. 反応開始剤は、熱反応開始剤である、実施形態 9 又は 10 に記載の重合性組成物。

14. 無機充填剤を含み、実施形態 9 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物。

15. 充填剤は、表面改質シリカ充填剤である、実施形態 14 に記載の重合性組成物。

【0229】

16. 重合性組成物の総重量に対して最大 90 重量 % の充填剤を含む、実施形態 14 に記載の重合性組成物。

17. 強硬化剤を含み、実施形態 9 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物。

18. 基材上に実施形態 9 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物の層を含む物品。

19. 基材上に実施形態 9 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の硬化した重合性組成物を含む物品。

20. 2 つの基材を 1 つに結合する方法であって、実施形態 9 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物を一方又は両方の基材の表面にコーティングする工程と、任意に加圧しながらコーティングされた表面を接触させる工程と、重合性組成物を硬化させる工程と、を含む、方法。

【0230】

21. 2 つの基材を 1 つに結合する方法であって、実施形態 9 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の重合性組成物を一方又は両方の基材の表面にコーティングする工程であって、重合性組成物のコーティングは、少なくとも部分的に硬化している、工程と、任意に加圧しながらコーティングされた表面を接触させる工程と、必要であれば、重合性組成物を更に硬化させる工程と、を含む、方法。

22. 1 種又は 2 種以上の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー又は (メタ) アクリレートオリゴマー、及び実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂剤を含む、ハードコート組成物。

23.

a) 0. 1 ~ 10 重量 % の式 I の付加開裂オリゴマーと、

b) 20 ~ 80 重量 % の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー及び / 又は多官能性 (メタ) アクリレートオリゴマーと、

c) 0 ~ 25 重量 % の範囲の (メタ) アクリレート希釈剤と、

d) 20 ~ 75 重量 % のシリカと、を含む、実施形態 22 に記載のハードコート組成物。

24. a) 少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を含む、少なくとも 1 種の歯科用樹脂と、

b) 実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂オリゴマーと、

c) 任意に無機酸化物充填剤と、を含む、硬化性歯科用組成物。

25. 歯科用樹脂のエチレン性不飽和基は、(メタ) アクリレート基である、実施形態 24 に記載の歯科用組成物。

【0231】

26. 歯科用樹脂は、少なくとも 1. 50 の屈折率を有する芳香族モノマーを含む、実施形態 24 又は 25 に記載の歯科用組成物。

27. 歯科用樹脂は、低体積収縮樹脂である、実施形態 24 又は 25 に記載の歯科用組成物。

10

20

30

40

50

28．歯科用樹脂は、イソシアヌレート樹脂、トリシクロデカン樹脂、環状アリルスルフィド樹脂、メチレンジチエパンシラン樹脂、及びポリ（メタ）アクリロイル含有樹脂、又はこれらの混合物である、実施形態24～27のいずれか1つに記載の歯科用組成物。

29．固化した歯科用組成物は、6．0、又は4．0、又は3．0、又は2．0マイクロメートル以下の応力たわみを呈する、実施形態24～27のいずれか1つに記載の歯科用組成物。

30．歯科用組成物は、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルジメタクリレート、ウレタンジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NPGDMA）、ポリエチレングリコールジメタクリレート及びこれらの混合物から選択される少なくとも1種のその他の（メタ）アクリレートモノマーを更に含む、実施形態24～29のいずれか1つに記載の歯科用組成物。

【0232】

31．ナノ粒子無機酸化物充填剤を更に含む、実施形態24～30のいずれか1つに記載の歯科用組成物。

32．無機酸化物ナノ粒子は、シリカ、ジルコニア、又はこれらの混合物を含む、実施形態31に記載の歯科用組成物。

33．無機酸化物ナノ粒子は、ナノクラスターの形態である、実施形態31又は32に記載の歯科用組成物。

34．表面改質された無機酸化物充填剤を含む、実施形態24～33のいずれか1つに記載の歯科用組成物。

35．歯の表面を処置する方法であって、方法は、

a) 実施形態24～34のいずれか1つに記載の硬化性歯科用樹脂を提供することと、

b) 患者の口腔内の歯の表面に歯科用組成物を定置することと、

c) 硬化性歯科用組成物を固化させることと、を含む、方法。

【0233】

36．歯科用組成物は、歯科修復用組成物である、実施形態35に記載の方法。

37．少なくとも部分的に硬化している、実施形態24～34のいずれか1つに記載の硬化性歯科用組成物を含む、歯科用物品。

38．歯の表面を処置する方法であって、方法は、

実施形態37に記載の少なくとも部分的に硬化している歯科用物品を提供することと、患者の口腔内の歯の表面上に歯科用物品を接着することと、を含む、方法。

39．a) 15～30重量%の、少なくとも2つの重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、

b) 70～85重量%の無機充填剤、好ましくは表面改質充填剤と、

c) 100重量部のa)及びb)に対して、0．1～10重量部の実施形態1～5のいずれか1つに記載の付加-開裂オリゴマーと、

反応開始剤を更に含む硬化性組成物と、

2%未満の安定剤、色素などと、を含む、汎用歯科用修復材。

40．a) 25～50重量%の、少なくとも2つの重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、

b) 30～75重量%の無機充填剤と、

c) 100重量部のa)及びb)に対して、0．1～10重量部の実施形態1～5のいずれか1つに記載の付加-開裂オリゴマーと、

d) 反応開始剤と、

e) 2%未満の安定剤及び顔料と、

f) 任意に5～60重量%の、酸官能基を有するモノマーと、を含む、流動性修復用複合材。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 4 】

4 1 . a) 1 0 ~ 2 5 重量 % の、部分的に (メタ) アクリレート化したポリ (メタ) アクリル酸と、

b) 5 ~ 2 0 % のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートと、

c) 3 0 ~ 6 0 % のフルオロアルミノシリケート (F A S) 酸反応性ガラス) と、

d) 0 ~ 2 0 % の非酸反応性充填剤、好ましくは表面処理した非酸反応性充填剤と、

e) 1 0 ~ 2 0 % の水と、

f) 1 0 0 重量部の a) 及び b) に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量 % の実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂オリゴマーと、

g) 反応開始剤と、を含む、樹脂改質ガラスアイオノマー接着剤。

10

4 2 . フルオロアルミノシリケートは、シランメタクリレート表面処理したフルオロアルミノシリケートである、実施形態 4 1 に記載の樹脂改質ガラスアイオノマー接着剤。

4 3 . a) 3 0 ~ 8 0 重量 % のモノ (メタ) アクリレート) モノマーと、

b) 1 ~ 1 0 重量 % の多官能性 (メタ) アクリレートモノマーと、

c) 5 ~ 6 0 重量 % の、(リン酸、ホスホン酸、カルボン酸、スルホン酸を含む) 酸官能基を有するモノマーと、

d) 0 ~ 1 0 重量 % 、好ましくは 1 ~ 1 0 重量 % のポリ (メタ) アクリル酸メタクリレートモノマーと、

e) 1 0 0 重量部の a) ~ d) に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量 % の実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の付加 - 開裂オリゴマーと、

20

f) 反応開始剤と、

g) 1 0 0 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 3 0 % の無機充填剤、好ましくは表面改質された無機充填剤と、

h) 1 0 0 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 2 5 重量 % の溶媒と、

i) 1 0 0 重量部の a) ~ d) に対して、0 ~ 2 5 重量 % の水と、

2 % 未満の安定剤及び顔料と、を含む、歯科用接着剤。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
A 6 1 K	6/083	(2006.01)	A 6 1 K	6/083	5 0 0
A 6 1 K	6/00	(2006.01)	A 6 1 K	6/00	A

- (72)発明者 フォーノフ, アン, アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 モーザー, ウィリアム, エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 アブレリヤマン, アハメド, エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ジョリー, ガイ, ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 クレプスキ, ラリー, アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開2010-202572(JP,A)
特表2014-529608(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0096219(US,A1)
特表2014-505105(JP,A)
特表2014-513154(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 / 3 8
C 0 8 F 2 0 / 1 8
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
A 6 1 K 6 / 0 0
A 6 1 K 6 / 0 8 3
CAplus/REGISTRY(STN)