

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6700247号  
(P6700247)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/887</b>	<b>(2020.01)</b>	A 6 1 K	6/083	5 0 0
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/831</b>	<b>(2020.01)</b>	A 6 1 K	6/027	

請求項の数 14 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-501017 (P2017-501017)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成27年7月9日 (2015.7.9)</p> <p>(65) 公表番号 特表2017-523161 (P2017-523161A)</p> <p>(43) 公表日 平成29年8月17日 (2017.8.17)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2015/065771</p> <p>(87) 国際公開番号 W02016/005534</p> <p>(87) 国際公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)</p> <p>審査請求日 平成30年4月17日 (2018.4.17)</p> <p>(31) 優先権主張番号 14176729.3</p> <p>(32) 優先日 平成26年7月11日 (2014.7.11)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)</p>	<p>(73) 特許権者 501151539 イフォクレール ヴィヴァデント アクチ エンゲゼルシャフト Ivoclar Vivadent AG リヒテンシュタイン公国 シャーアン エ フエルー 9494 ベンデルレルストラッセ 2 Bendererstr. 2 FL-94 94 Schaan Liechten stein</p> <p>(73) 特許権者 509213990 テクニッシュ ユニベルシタット ウィー ン オーストリア国 1040 ウィーン、 カールスプラッツ 13</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

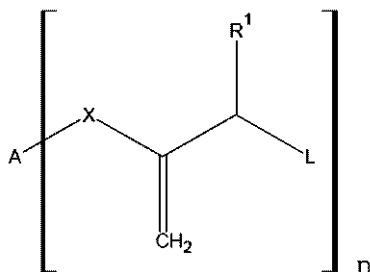
(54) 【発明の名称】 制御されたネットワーク構造を有する複合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの式 I の化合物：

【化 2 1】



(式中、

A は、1 ~ 12 個の炭素原子を有し、1,4-フェニレン基、ウレタン基、または O の 1 つまたは 1 つより多くに介在され得、かつ末端位置に重合性(メタ)アクリロイルオキシ基を保持し得る飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

R<sup>1</sup> は、H であり；L は、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> であり、式中、R<sup>3</sup> は、CH<sub>3</sub> またはトリルであり；

Xは、 $-COO-$ 、 $-CON(R^{10})-$ または存在せず、式中、 $R^{10}$ は、メチルであり、Aへの結合は、OまたはNを介して起こり；

nは、1または2の整数である）

を含み、少なくとも1つの多官能性（メタ）アクリレートまたは単官能性（メタ）アクリレートおよび多官能性（メタ）アクリレートの混合物を含む、ラジカル重合性歯科用材料。

【請求項2】

前記ラジカル重合用の少なくとも1つの開始剤をさらに含む、請求項1に記載の歯科用材料。

【請求項3】

前記式Iの変数が、以下の意味を有する、請求項1に記載の歯科用材料：

Aは、6～12個の炭素原子を有し、1～3個のO原子に介在され得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

Xは、 $-COO-$ であり；

$R^1$ は、Hであり；

Lは、 $SO_2R^3$ であり、式中、 $R^3$ は、 $CH_3$ またはトリルであり；

nは、1または2である。

【請求項4】

少なくとも1つの充填材を含む、請求項1～3の1項に記載の歯科用材料。

【請求項5】

前記ラジカル重合用の少なくとも1つの光開始剤をさらに含む、請求項1～4の1項に記載の歯科用材料。

【請求項6】

以下を含む、請求項1～5の1項に記載の歯科用材料：

各場合に於て前記歯科用材料の合計質量に対して、

0.5～60重量%、好ましくは1.0～50重量%、特に好ましくは1.0～40重量%の少なくとも1つの一般式Iの化合物、

0.01～5.0重量%、好ましくは0.1～5.0重量%、特に好ましくは0.1～3.0重量%の前記ラジカル重合用の開始剤（単数または複数）、および任意選択で、

5～80重量%、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは10～60重量%の多官能性（メタ）アクリレート（単数または複数）。

【請求項7】

以下の組成を有する、請求項6に記載の歯科用材料：

各場合に於て前記歯科用材料の合計質量に対して、

(a) 5～80重量%、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは10～60重量%の多官能性（メタ）アクリレート（単数または複数）、

(b) 0.01～5.0重量%、好ましくは0.1～5.0重量%、特に好ましくは0.1～3.0重量%の開始剤（単数または複数）、

(c) 0.5～60重量%、好ましくは1.0～50重量%、特に好ましくは1.0～40重量%の少なくとも1つの一般式Iの化合物、

(d) 0～50重量%、好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～30重量%の単官能性（メタ）アクリレート（単数または複数）、

(e) 0～90重量%、好ましくは5～90重量%、特に好ましくは0～80重量%の充填材（単数または複数）、

(f) 0～5重量%、好ましくは0～3重量%、特に好ましくは0.2～3重量%の添加剤（単数または複数）。

【請求項8】

揮発性メルカプタンを含まず、好ましくはいずれのメルカプタンも全く含まず、また好ましくはその他の硫黄化合物も含まない、請求項1～7の1項に記載の歯科用材料。

【請求項9】

10

20

30

40

50

損傷した歯を修復するために口腔内で使用するための、請求項 1 ~ 8 の 1 項に記載の歯科用材料。

【請求項 10】

セメント、充填用複合物またはベニア材料として使用するための、請求項 9 に記載の歯科用材料。

【請求項 11】

口外での歯科用修復物の製造または修繕のための材料としての、請求項 1 ~ 8 の 1 項に記載の歯科用材料の使用。

【請求項 12】

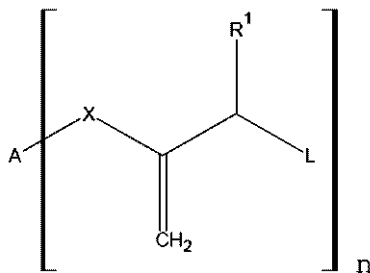
インレー、アンレー、クラウンまたはブリッジの製造のための、請求項 11 に記載の使用

10

【請求項 13】

歯科用材料の重合収縮応力を低減するための組成物であって、式 I の化合物：

【化 21】



20

(式中、

A は、1 ~ 12 個の炭素原子を有し、1, 4 - フェニレン基、ウレタン基、または O の 1 つまたは 1 つより多くに介在され得、かつ末端位置に重合性 (メタ) アクリロイルオキシ基を保持し得る飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

R<sup>1</sup> は、H であり；

L は、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> であり、式中、R<sup>3</sup> は、CH<sub>3</sub> またはトリルであり；

30

X は、-COO-、-CON(R<sup>10</sup>)- または存在せず、式中、R<sup>10</sup> は、メチルであり、A への結合は、O または N を介して起こり；

n は、1 または 2 の整数である)

を含む、組成物。

【請求項 14】

前記式 I の変数が、以下の意味を有する、請求項 13 に記載の組成物：

A は、6 ~ 12 個の炭素原子を有し、1 ~ 3 個の O 原子に介在され得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

X は、-COO- であり；

R<sup>1</sup> は、H であり；

40

L は、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> であり、式中、R<sup>3</sup> は、CH<sub>3</sub> またはトリルであり；

n は、1 または 2 である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インレー、アンレー、クラウン、ブリッジまたはベニア材料用の歯科用セメントおよび充填用複合物を調製するための熱硬化複合物および / または光硬化複合物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

例えば、複合セメントとして、または直接充填用材料、インレー、アンレー、クラウンまたはベニア材料として使われる歯科用複合物は、重合性有機マトリックスおよび1つまたは1つより多くの充填材を含み、これは通常、重合性接着促進剤で表面改質されている。充填材、モノマーマトリックスおよび用途の種類に応じて、充填レベルは、約50～90重量%で変えることができ、充填用複合物に比べて、セメントは充填レベルが少ない。

#### 【0003】

一般に、重合性有機マトリックスは、モノマー、開始剤成分、安定剤および顔料の混合物を含む。ジメタクリレートの混合物が通常、樹脂として使用される。この例としては、高粘稠ジメタクリレート、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]プロパン(ビス-GMA)および1,6-ビス-[2-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルアミノ]-2,4,4-トリメチルヘキサン(UDMA)または希釈モノマーとして使用されるより低い粘度のジメタクリレート、例えば、ビスメタクリロイルオキシメチルトリシクロ[5.2.1]デカン(TCDMA)、デカンジオール-1,10-ジメタクリレート(D<sub>3</sub>MA)およびトリメチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)などである。

#### 【0004】

歯科用複合物のラジカル重合では、使用されるモノマーの重合収縮( $V_p$ )が体積の収縮を生じ、これにより、充填用複合物で非常に不都合な縁部ギャップがもたらされ得る。例えば、MMA( $V_p = 21.0$ 体積%)などの単官能性メタクリレートの重合では、重合収縮は重合収縮応力(PCS)の蓄積をもたらしさない。なぜなら、形成された高分子の単純流れにより体積の減少を補償することができるためである。しかし、多官能性メタクリレートの架橋重合の場合には、数秒内にいわゆるゲル化点で既に、すなわち、低モノマー変換率で既に三次元ポリマーネットワークが形成され、その結果、粘性流による重合収縮の補償ができず、モノマー変換率の増加に伴い、材料中に実質的なPCSが蓄積される。充填用複合物中のPCSの発生は、多数の因子に依存し、これらの因子には、重合中(硬化または硬化後)の体積収縮の量、粘弾性特性(弾性率およびモジュール構造化、モノマーおよびポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )、粘度および流動性)、ポリマーネットワーク形成の重合動力学(樹脂官能性、架橋密度、環状構造の割合、重合速度、温度、モノマーおよび二重結合変換率)、硬化のタイプおよび修復のタイプ(層厚み、空洞形状)が含まれる。特に高いPCSは、光硬化の場合に観察される(R. R. Braga, R. Y. Ballister, J. L. Ferracane, Dent. Mater. 21(2005)962-970; J. W. Stansbury, Dent. Mater. 28(2012)13-22を参照されたい)。

#### 【0005】

PCSを減らすために、多くの戦略が追随した。これには、例えば、インクリメンタル層技術、応力吸収層を形成するための低弾性率のキャビティラッカーの使用、流動特性を向上させるための特殊照射戦略(ソフトスタート)または複合物の予備加熱の使用などの臨床的な方法が含まれる。新しい低収縮モノマー、例えば、開環重合性基を有するモノマーの使用、または例えば、感光性スペーサーまたは熱不安定性スペーサーを有するカスタマイズされた架橋剤の使用により、同様に、低いPCSの複合物がもたらされ得る。

#### 【0006】

さらに、超分子状モノマー、ナノゲルまたはナノチューブの添加、ならびに低プロファイル添加物または膨張性充填材の添加によりPCSを減らすことが試みられた。

#### 【0007】

国際公開第98/37104号には、線状ポリマーの調製において、ビニルモノマーの光開始ラジカル重合により分子量を制御する方法が開示され、この場合、光開始剤は付加開裂連鎖移動試薬と一緒に使用される。

#### 【0008】

米国特許第5,932,675号には、ラジカル重合により低分子量のポリマーを調製する方法が開示される。分子量が、例えば、-(t-ブタンチオメチル)スチレンなど

10

20

30

40

50

の連鎖移動試薬の添加により制御される。

【0009】

国際公開第2006/086646A2号によると、架橋ポリマーにおけるPCSは、ポリマーネットワーク中に、可逆的鎖開裂を可能にする基を導入することにより低減されることが可能なはずである。硬化後これらの基は、例えば、光照射により活性化される。これは、ポリマー鎖の可逆的開裂を行い、それにより、PCSが消失することを意図している。ポリマー鎖中にこれらの基を組み込むために、可逆性付加開裂連鎖移動(RAFT)剤、例えば、硫化アリル、ジチオカルバメートおよびチオカーボネートなどが使用される。

【0010】

米国特許出願公開第2012/0295228A1号には、付加開裂材料として効果的であり、およびPCSを減らすことを意図した、ジスルフィド基を有するエチレン性不飽和モノマーを含むラジカル重合性歯科用材料が開示される。

【0011】

欠点は、移動活性化化合物の添加は、通常、特にジチオエステルをベースとする可逆的系の場合に、重合速度の著しい低下をもたらすことである。さらに実際面では、歯科用途に対してメルカプタンは、その臭気のために使用が除外され、また多くの他のRAFT試薬が、それらの色のために使用が除外されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開第98/37104号

【特許文献2】米国特許第5,932,675号明細書

【特許文献3】国際公開第2006/086646A2号

【特許文献4】米国特許出願公開第2012/0295228A1号明細書

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】R. R. Braga, R. Y. Ballester, J. L. Ferracane, Dent. Mater. 21 (2005) 962 - 970

【非特許文献2】J. W. Stansbury, Dent. Mater. 28 (2012) 13 - 22

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の目的は、技術水準と比較して、類似の機械的特性を備えながら、遅延したゲル化点および低減した重合収縮応力(PCS)を特徴とする重合性歯科用材料を提供することである。さらに、この材料は、より均一なネットワーク構成、より狭くより低いガラス転移温度、および向上した衝撃強度を有するものである。この材料はさらに、口腔内用途に許容可能な臭気を有し、固有の色を有さないものである。

【0015】

この目的は、本発明に従って、式Iの化合物

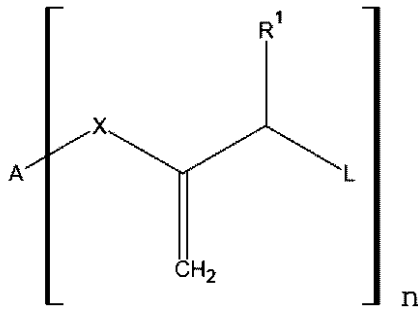
10

20

30

40

## 【化1】



10

を含む組成物により達成され、式中、

Aは、H；-CN；CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OH、OCH<sub>3</sub>、O-COCH<sub>3</sub>、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシまたは(メタ)アクリルアミド基などの置換基の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニル残基；あるいは1,4-フェニレン基、ウレタン基、OまたはSの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシまたは(メタ)アクリルアミド基を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキレン残基であり；

R<sup>1</sup>は、H、脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~C<sub>9</sub>アルキル残基、トリルまたはフェニルであり；

Lは、SR<sup>2</sup>、CO-フェニル、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>、PO(R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)、PO(OR<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)、PO(OR<sup>8</sup>)(OR<sup>9</sup>)またはハロゲンであり、式中、

20

R<sup>2</sup>~<sup>9</sup>は、各場合に互いに独立して、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OH、OCH<sub>3</sub>、-O-COCH<sub>3</sub>、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、-C(=CH<sub>2</sub>)-COOR<sup>11</sup>または-C(=CH<sub>2</sub>)-CO-NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>などの置換基の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニル残基であるか；あるいはOまたはSに介在され得、かつ末端位置に、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、-C(=CH<sub>2</sub>)-COOR<sup>11</sup>または-C(=CH<sub>2</sub>)-CO-NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキレン残基であり、式中、R<sup>11</sup>~<sup>13</sup>は、各場合に互いに独立して、直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~<sub>6</sub>残基であり；

30

Xは、-COO-、-CON(R<sup>10</sup>)-または存在せず、Aへの結合は、OまたはNを介して起こり、式中、

R<sup>10</sup>は、H、あるいはOまたはSの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、-C(=CH<sub>2</sub>)-COOR<sup>11</sup>または-C(=CH<sub>2</sub>)-CO-NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキレン残基であり、式中、R<sup>11</sup>~<sup>13</sup>は、各場合に互いに独立して、直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>~<sub>6</sub>ラジカルであり；

nは、1~6の整数である。

## 【0016】

好ましいハロゲンは塩素または臭素である。

40

## 【0017】

上記式は、化学原子価理論に適合可能な化合物のみに拡張される。例えば、Aが水素の場合、nは1のみであり得る。残基が、芳香族基、ウレタン基、O、Sなどの1つまたは1つより多くに介在されるという表現は、これらの基が残基の炭素鎖中に挿入されることを意味すると理解されるべきである。したがって、これらの基は、両側がC原子に隣接し、末端となることはない。C<sub>1</sub>残基は、介在され得ない。

## 【0018】

式1の化合物は、少なくとも1つのラジカル重合性基を含み、2~8つ、特に2~4つのラジカル重合性基を有する化合物が好ましい。

## 【0019】

50

上記変数は、好ましくは以下の意味を有する：

Aは、H、-CN、フェニル残基、脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>～C<sub>15</sub>アルキル残基であって、1,4-フェニレン基、ウレタン基、またはOの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に、重合性(メタ)アクリロイルオキシ基を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>～C<sub>15</sub>アルキル残基であり；

R<sup>1</sup>は、H、フェニル、トリル、脂肪族直鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル残基であり；

Lは、SR<sup>2</sup>またはSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>であり、式中、

R<sup>2</sup>～<sup>3</sup>は、各場合に互いに独立して、Oに介在され得、かつ末端位置に、重合性(メタ)アクリロイルオキシ基または-C(=CH<sub>2</sub>)-COOR<sup>11</sup>を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキレン残基であり、式中、R<sup>11</sup>は、直鎖状または分枝状C<sub>1</sub>～<sub>3</sub>残基；あるいは置換基、好ましくは、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、および/またはO-COCH<sub>3</sub>の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニル残基であり；

Xは、-COO-または-CON(R<sup>10</sup>)-であり、式中、R<sup>10</sup>は、メチルであるかまたは存在せず；

nは、1または2である。

#### 【0020】

特に好ましいのは、変数の少なくとも1つ、および好ましくは全てが以下の意味を有する式Iの化合物である：

Aは、1～12個の炭素原子を有し、1,4-フェニレン基、ウレタン基またはOの1つまたは1つより多くに介在され得、かつメタクリロイルオキシ基を保持し得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

Xは、-COO-または-CON(R<sup>10</sup>)-であり、式中、R<sup>10</sup>は、メチルであるかまたは存在せず；

R<sup>1</sup>は、Hであり；

Lは、-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>であり、式中、R<sup>3</sup>は、CH<sub>3</sub>またはトリルであり；

nは、1または2である。

#### 【0021】

かなり特に好ましいのは、変数が以下の意味を有する式Iの化合物である：

Aは、6～12個の炭素原子を有し、1～3個のO原子に介在され得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

Xは、-COO-であり；

R<sup>1</sup>は、Hであり；

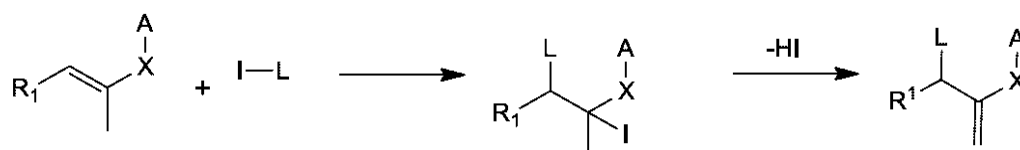
Lは、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>であり、式中、R<sup>3</sup>は、CH<sub>3</sub>またはトリルであり；

nは、1または2である。

#### 【0022】

式Iのいくつかの重合移動活性化合物は公知であり、また、公知の合成法を使用して容易に調製することができる。したがって、ヨウ素化合物I-Lを以下に示すように不飽和の誘導体に加えることができ、その後、HI開裂により本発明による式Iの化合物が得られる：

#### 【化2】



#### 【0023】

具体例は下記に示すものである：

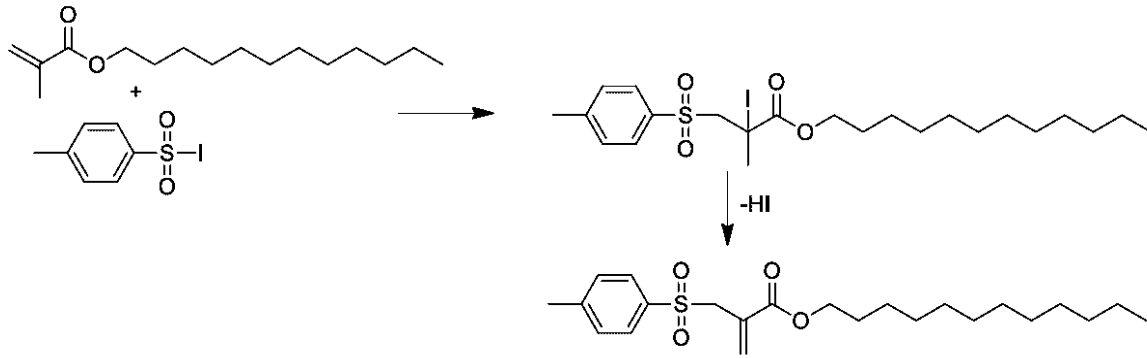
10

20

30

40

## 【化3】

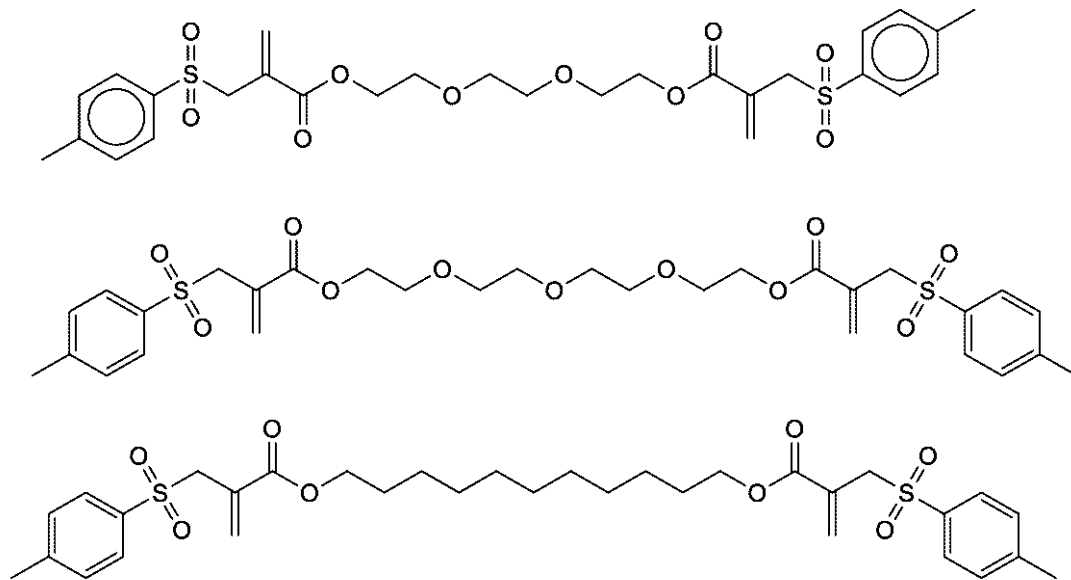


10

## 【0024】

本発明による式Iの重合移動活性化合物の好ましい例は、下記に示すものである：

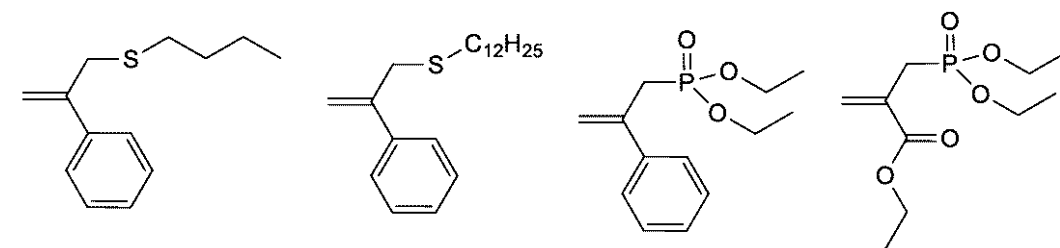
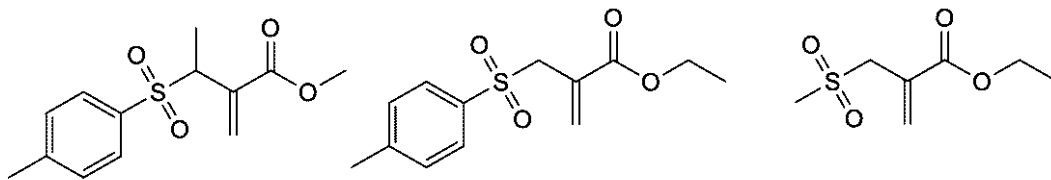
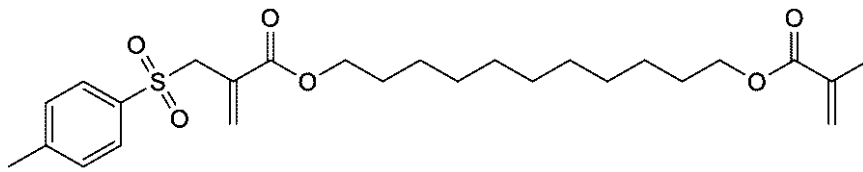
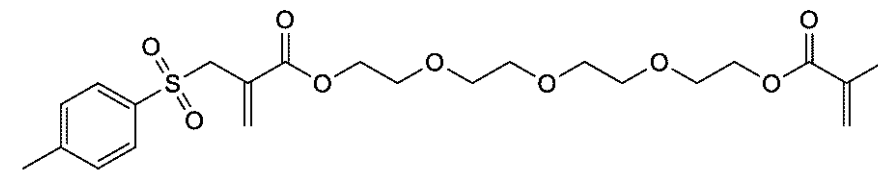
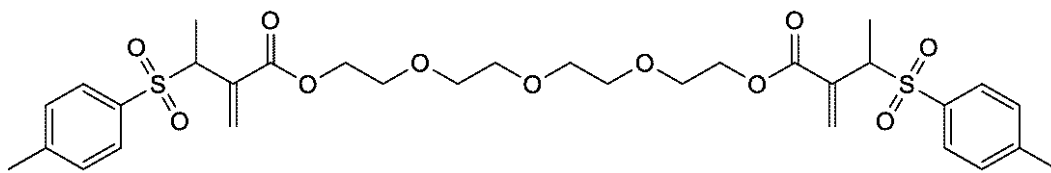
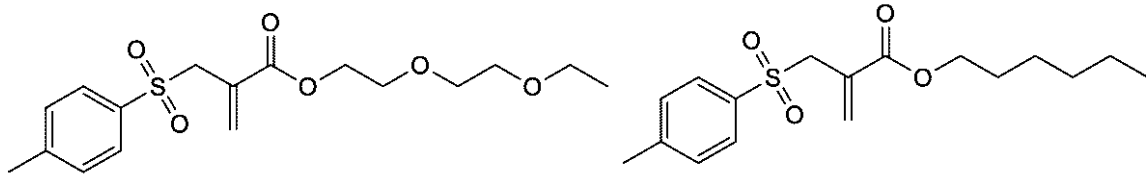
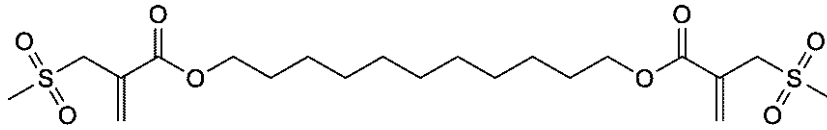
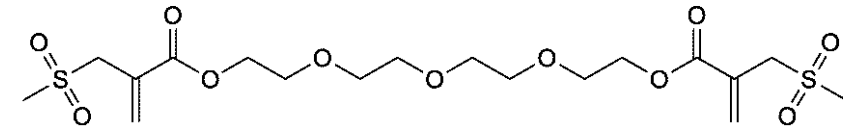
## 【化4】



20

30

【化5】



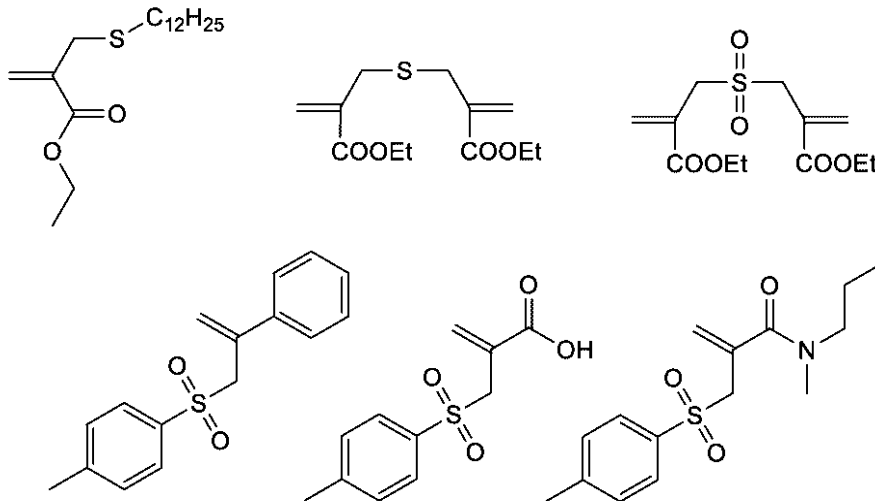
10

20

30

40

## 【化6】



10

## 【0025】

式Iの化合物により、ラジカル重合中にネットワーク構造を制御または調節することが可能となる。式Iの化合物は著しく遅延されたゲル形成をもたらし、したがって、より長いゲル化時間をもたらし、三次元ポリマーネットワークが後に形成されることを意味する。樹脂または対応する複合物の硬化中に、より小さいPCSが対応して達成され、これは、例えば、充填材料としての歯科用途に大きな利点となる。さらに、式Iの重合移動活性化合物は、意外にも、より狭いガラス転移を有するより均一なポリマーネットワークも生成し、このことは、ガラス転移がより狭い温度範囲で起こることを意味する。これは、鎖張力が緩和プロセスによって、より良好に低下し得、より素早く必要に応じた剥離(DOD)が行われ得るという利点を有する。さらに、ガラス転移温度が著しく低下する。最後に、式Iの重合移動活性化合物は、向上した衝撃強度を有するポリマー材料をもたらし、これは、主にガラス転移温度の低下およびより均一なネットワーク構造に帰する。低下したガラス転移温度は、ポリマーをより低温で軟化させることができるというさらなる利点を有する。これにより、例えば、接着剤およびセメントの場合に、必要に応じた接着剤結合の剥離(必要に応じた剥離)が可能となる。

20

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図1】図1は、硬化樹脂試料の場合および複合物の場合の両方で、同様に、移動試薬1の添加が、ガラス転移温度の低下をもたらし、かつより深く、著しく狭いガラス転移領域をもたらすことを示す、貯蔵弾性率のグラフである。

【図2】図2は、未充填樹脂の場合および複合物の場合の両方で、移動試薬2(実施例2)の添加が、ガラス転移温度( $T_g$ )が低下した、著しく狭いガラス転移領域をもたらすことを示す、貯蔵弾性率のグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【0027】

式Iの化合物に加えて、本発明の組成物は、少なくとも1つのラジカル重合性モノマーを含むのが好ましく、少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートまたは単官能性(メタ)アクリレートおよび多官能性(メタ)アクリレートの混合物を含むのが特に好ましい。単官能性(メタ)アクリレートは、1つのラジカル重合性基を有する化合物を意味し、多官能性(メタ)アクリレートは、2つまたは2つより多くの、好ましくは2~4つのラジカル重合性基を有する化合物を意味する。かなり特に好ましい実施形態では、本発明の組成物は、少なくとも1つのジメタクリレートまたはモノメタクリレートおよびジメタクリレートの混合物を含む。

## 【0028】

50

特に好適な単官能性(メタ)アクリレートまたは多官能性(メタ)アクリレートの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートまたはイソボルニル(メタ)アクリレート、p-クミルフェノキシエチレングリコールメタクリレート(CMP-1E)、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビス-G(M)A((メタ)アクリル酸とビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルの付加生成物)、エトキシ化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレートまたはプロポキシ化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレート、例えば、3つのエトキシ基を有するビスフェノール-A-ジメタクリレートSR-348c(Sartomer)もしくは2,2-ビス[4-(2-(メタ)アクリルオキシプロポキシ)フェニル]-プロパンなど、UD(M)A(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの付加生成物)、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)アクリレートまたはテトラエチレングリコールジ(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、ならびに、グリセロールジ(メタ)アクリレートおよびグリセロールトリ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート(D<sub>3</sub>MA)または1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレートである。

#### 【0029】

さらに、熱不安定性ジ(メタ)アクリレートまたは感光性ジ(メタ)アクリレート、例えば、2モルの2-アセトアセトキシエチルメタクリレートと、1モルの2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(熱不安定性)またはメタクリル酸-2-[2-(4-{2-メチル-2-[2-(メタクリロイルオキシ)エチルカルバモイルオキシ]プロピオニル}フェノキシ)エトキシカルボニルアミノ]-エチルエステルとの付加生成物も好適である。これらは、必要に応じた剥離特性を有する材料の調製に特に好適である。

#### 【0030】

上記したコモノマーに加えて、本発明による歯科用材料はまた、好ましくは、ラジカル重合性、酸基含有モノマー(接着性モノマー)を含むことができる。好ましい酸基としては、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基およびスルホン酸基である。カルボン酸基を有する好ましいモノマーは、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10-メタクリロイルオキシデシルマロン酸、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-N-フェニルグリシンおよび4-ビニル安息香酸である。ホスホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリルアミドエチルホスホン酸、4-メタクリルアミド-4-メチル-ペンチルホスホン酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]アクリル酸エチルおよび2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]アクリル酸2,4,6-トリメチルフェニルエステルである。リン酸基を有する好ましいモノマーは、2-メタクリロイルオキシプロピル-水素ホスフェートまたは2-メタクリロイルオキシプロピル二水素ホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチル-水素ホスフェートまたは2-メタクリロイルオキシエチル二水素ホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルフェニル-水素ホスフェート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリロイルオキシホスフェート、10-メタクリロイルオキシデシル二水素ホスフェート、リン酸モノ-(1-アクリロイル-ピペリジン-4-イル)エステル、6-(メタクリルアミドヘキシル二水素ホスフェートおよび1,3-ビス-(N-アクリロイル-N-プロピルアミノ)-プロパン-2-イル二水素ホスフェートである。スルホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルスルホン

酸、4-ビニルフェニルスルホン酸および3-(メタクリルアミド)プロピルスルホン酸である。

#### 【0031】

ラジカル重合を開始するために、本発明による組成物は、好ましくはラジカル重合用の開始剤、特に好ましくは光開始剤を含む。光開始剤として特に好適なのは、ベンゾフェノン、ベンゾインおよびそれらの誘導体または $\alpha$ -ジケトンもしくはその誘導体、例えば、9,10-フェナントレンキノン、1-フェニル-プロパン-1,2-ジオン、ジアセチルまたは4,4'-ジクロロベンジルである。カンファーキノン(CQ)および2,2-ジメトキシ-2-フェニル-アセトフェノンが好ましく使用され、特に、還元剤としてのアミン、例えば、4-(ジメチルアミノ)安息香酸エステル(EDMAB)、N,N-ジメチルアミノ-エチルメタクリレート、N,N-ジメチル-sym.-キシリジンまたはトリエタノールアミンなどと組み合わせた $\alpha$ -ジケトンが特に好ましい。ノリッシュI型光開始剤、特に、アシルホスフィンオキシドまたはビスアシルホスフィンオキシドもまた好適であり、モノアシルトリアルキルゲルマニウム化合物またはジアシルジアルキルゲルマニウム化合物、例えば、ベンゾイルトリメチルゲルマニウム、ジベンゾイルジエチルゲルマニウムまたはビス(4-メトキシベンゾイル)ジエチルゲルマニウム(MBDEGe)などが特に好適である。例えば、カンファーキノンおよび4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルと組み合わせたビス(4-メトキシベンゾイル)ジエチルゲルマニウムなどの異なる光開始剤の混合物も使用可能である。

10

#### 【0032】

好ましい実施形態では、本発明による歯科用材料は、有機粒子状充填材、または好ましくは無機粒子状充填材、特に好ましくは1つまたは1つより多くの無機粒子状充填材をさらに含む。

20

#### 【0033】

特に好適なのは、0.01~15 $\mu$ mの粒径を有する、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>などの酸化物またはSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnOおよび/もしくはTiO<sub>2</sub>の混合酸化物をベースとする充填材、10~300nmの粒径を有する、熱分解法シリカまたは沈殿シリカなどのナノ粒子状充填材または超微粒子状充填材、ならびに、0.01~15 $\mu$ m、好ましくは0.2~1.5 $\mu$ mの粒径を有する、石英、ガラスセラミックまたは、例えば、ケイ酸アルミニウムバリウムガラスもしくはケイ酸アルミニウムストロンチウムガラスのX線不透過性ガラス粉末などのガラス粉末、および0.2~5 $\mu$ mの粒径を有する、三フッ化イッテルビウム、酸化チタン(V)、硫酸バリウムまたはSiO<sub>2</sub>と酸化イッテルビウム(III)もしくは酸化タンタル(V)との混合酸化物などのX線不透過性充填材である。繊維状充填材、ナノファイバーまたはウイスキーも除外されない。別に指示がない限り、全ての粒径は重量平均粒径である。

30

#### 【0034】

上記充填材は、粒径により、マクロ充填材とマイクロ充填材とに分類される。マクロ充填材は、石英、X線不透過性ガラス、ボロシリケートまたはセラミックを粉砕することにより得られ、純粋に無機的性質であり、主に、破片状部分からなる。0.2~10 $\mu$ mの平均粒径を有するマクロ充填材が好ましい。好ましくは、熱分解法SiO<sub>2</sub>もしくは沈殿シリカ、または混合酸化物、例えば、金属アルコキシドの加水分解共縮合によって入手可能なSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>もマイクロ充填材として使用される。マイクロ充填材は、好ましくは約5~100nmの平均粒径を有する。

40

#### 【0035】

充填材粒子と架橋重合マトリックスとの間の結合を向上させるために、SiO<sub>2</sub>系充填材は、(メタ)アクリレート官能化シランで表面改質することができる。このようなシランの例としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランである。ZrO<sub>2</sub>またはTiO<sub>2</sub>などの非シリケート充填材を表面改質するために、官能化酸性ホスフェート、例えば、10-(メタ)アクリロイルオキシデシル二水素ホスフェートなども使用することができる。

50

## 【 0 0 3 6 】

充填レベルは所望の意図した使用と適合する。充填用複合物は75～90重量%の充填材含量、および複合セメントは50～75重量%の充填材含量を有することが好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

したがって、好ましい歯科用材料は、少なくとも1つの式(I)の化合物に加えて、さらに、少なくとも1つのラジカル重合性モノマー、特に、少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートまたは単官能性(メタ)アクリレートおよび多官能性(メタ)アクリレートの混合物、ラジカル重合用の少なくとも1つの開始剤、ならびに好ましくはまた少なくとも1つの充填材を含む。

## 【 0 0 3 8 】

任意選択で、本発明により使用される組成物は、添加剤、特に、安定剤、染料、殺菌性活性成分、フッ化物イオン放出添加剤、ガス放出添加剤、蛍光増白剤、可塑剤またはUV吸収剤の1つまたは1つより多くを含むことができる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明による歯科用材料は、0.5～60重量%、好ましくは1.0～50重量%、特に好ましくは1.0～40重量%の少なくとも1つの一般式Iの化合物を含む。

## 【 0 0 4 0 】

さらに、該材料はまた、好ましくは0.01～5.0重量%、好ましくは0.1～5.0重量%、特に好ましくは0.1～3.0重量%のラジカル重合用の反応開始剤(単数または複数)、特に好ましくは光開始剤を含み、また、特に好ましくは、5～80重量%、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは10～60重量%の多官能性(メタ)アクリレート(単数または複数)も含む。

## 【 0 0 4 1 】

さらに、本発明による歯科用材料は、好ましくは0～90重量%、好ましくは5～90重量%、特に好ましくは5～80重量%の充填材(単数または複数)を含み、充填材含量は、上述のように、材料の計画された使用に一致する。

## 【 0 0 4 2 】

さらに、本発明による歯科用材料は、好ましくは0～5重量%、好ましくは0～3重量%、特に好ましくは0.2～3重量%のその他の添加剤(単数または複数)を含む。

## 【 0 0 4 3 】

本発明では、以下の成分を含む歯科用材料が特に好ましい：

(a) 5～80重量%、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは10～60重量%の多官能性(メタ)アクリレート(単数または複数)、

(b) 0.01～5.0重量%、好ましくは0.1～5.0重量%、特に好ましくは0.1～3.0重量%の開始剤(単数または複数)、

(c) 0.5～60重量%、好ましくは1.0～50重量%、特に好ましくは1.0～40重量%の少なくとも1つの一般式Iの化合物、

(d) 0～50重量%、好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～30重量%の単官能性(メタ)アクリレート(単数または複数)、

(e) 0～90重量%、好ましくは5～90重量%、特に好ましくは5～80重量%の充填材(単数または複数)、ならびに

(f) 0～5重量%、好ましくは0～3重量%、特に好ましくは0.2～3重量%の添加剤(単数または複数)。

## 【 0 0 4 4 】

別に指示がない限り、全ての量は、材料の合計質量に対するものである。上記の個々の量の範囲は、別々に選択することができる。

## 【 0 0 4 5 】

上記した成分からなる歯科用材料は、特に好ましい。さらに、各場合に於て、個々の成分が、上記の好ましい物質、および特に好ましい物質から選択される材料が好ましい。さらに特に好ましいのは、式(I)の化合物に加えて、揮発性メルカプタン、すなわち、典型

10

20

30

40

50



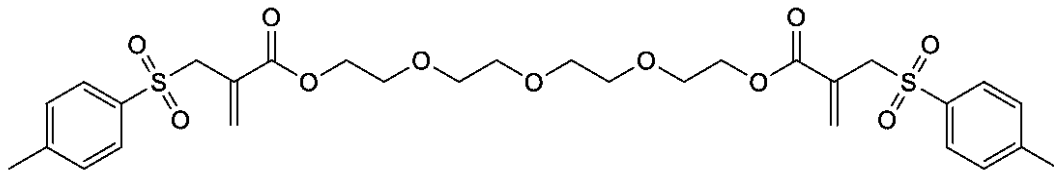
$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ): 164.9 (C=O), 144.8 (C4), 135.5 (C4), 133.1 (C2), 129.6 (C3), 129.2 (C4), 128.8 (C3), 65.6 (C2), 57.5 (C2), 31.9 (C2), 29.6 (C2, C2, C2), 29.5 (C2), 29.3 (C2), 29.2 (C2), 28.4 (C2), 25.8 (C2), 22.7 (C2), 21.6 (C1), 14.1 (C1).

【0051】

実施例 2 :

テトラエチレングリコールビス[2-(トルエン-4-スルホニルメチル)アクリレート](2)の合成

【化8】



10

【0052】

テトラエチレングリコールジメタクリレート (TTEGDMA : 5.29 g、16 mmol) および 4-トルエンスルホニルヨード (9.03 g、32 mmol) を一緒に、室温で  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (約 50 ml) 中、黄色灯下で撹拌した。反応を  $^1\text{H}$ -NMR 分光測定を使用してモニターした。全ての TTEGDMA が消費された (二重結合シグナルの低下) 後で、反応溶液を 5 重量%の亜ジチオン酸ナトリウム溶液 (2 x 25 ml) および水 (1 x 25 ml) で洗浄した。水相を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 x 25 ml) で再抽出し、合わせた有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させた。次に、50 ml の酢酸エチルを該溶液に添加し、ロータリーエバポレーターで  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を蒸発させた。次に、50 ml の酢酸エチルをさらに反応溶液に添加し、Ar 雰囲気下でトリエチルアミン (8.1 g、80 mmol) を滴下して加えた (固体が沈殿した)。その後、反応溶液を還流下で一晩沸騰させた。反応が完了すると、溶液を 1 N の  $\text{HCl}$  (2 x 50 ml) および蒸留水 (1 x 50 ml) で洗浄した。水相を再抽出し、合わせた有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させた。溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、粗生成物を、1/4 の PE/EE 混合物を用いたカラムクロマトグラフィーを使用して精製した。(R<sub>f</sub> 約 0.32)。収率 70%。

20

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ): 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 6.52 (s, 2H; =CH<sub>2</sub>), 5.89 (s, 2H; =CH<sub>2</sub>), 4.14 (m, 8H; OOC-CH<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.62 (m, 12H; -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.43 (s, 6H; Ar-CH<sub>3</sub>).

30

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ): 164.9 (C=O), 144.9 (C4), 135.4 (C4), 133.6 (C2), 129.7 (C3), 128.9 (C4), 128.8 (C4), 70.7 (C2), 68.8 (C2), 64.5 (C2), 57.5 (C2), 21.6 (C1).

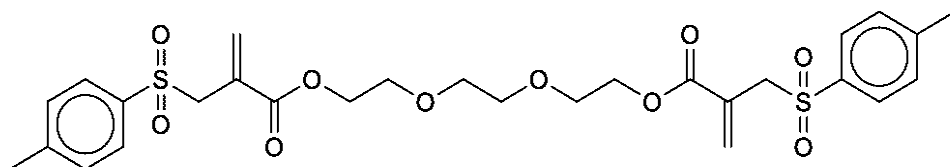
【0053】

実施例 3 :

トリメチレングリコールビス[2-(トルエン-4-スルホニルメチル)アクリレート](3)の合成

40

【化9】



【0054】

褐色ガラスフラスコ中で、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム (39.20 g、0. 50

50

2.2 mol) をヨウ素 (55.83 g、0.22 mol) と反応させて、実施例 1 に従って後処理し、MBSI1 を調製した。黄色固体をジクロロメタン (300 ml) に溶解させた。トリエチレングリコールジメタクリレート (28.63 g、0.10 mol) を添加し、反応混合物を室温で攪拌した。24 時間後、トリエチルアミン (22.26 g、0.22 mol) を滴下して加えた。赤褐色溶液を周囲温度で 2 時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。暗褐色油を 1 : 1 の n - ヘキサン / 酢酸エチル (100 ml) 中に溶解させ、シリカゲル (シリカゲル 60、n - ヘキサン / 酢酸エチル 1 : 1) で満たしたフリットで濾過した。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。残留物を酢酸エチル (400 ml) に溶解させ、トリエチルアミン (22.26 g、0.22 mol) を添加した。褐色がかった溶液を 6 時間加熱還流させた。冷却後、反応溶液を塩酸 (1 N ; 2 x 200 ml) および水 (200 ml) で洗浄後、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、濾過して、ロータリーエバポレーターで濃縮した。褐色がかった油をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 60、n - ヘキサン / 酢酸エチル 1 : 2 ; R<sub>f</sub> = 0.35) を使用して精製した。48.44 g (81% 収率) の黄色油を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ) : 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 4H; Ar-H), 6.52 (s, 2H; =CH<sub>2</sub>), 5.89 (s, 2H; =CH<sub>2</sub>), 4.14 (m, 8H; OOC-CH<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.62 (m, 12H; -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.43 (s, 6H; Ar-CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ) : 164.9 (C=O), 144.9 (C4), 135.4 (C4), 133.6 (C2), 129.7 (C3), 128.9 (C4), 128.8 (C4), 70.7 (C2), 68.8 (C2), 64.5 (C2), 57.5 (C2), 21.6 (C1);

【0055】

実施例 4 :

実施例 1 由来の移動試薬 1 を含む複合物の調製

【0056】

モノマー UDMA およびモノマー D<sub>3</sub>MA の 1 / 1 混合物 (mol / mol) を調製した (樹脂混合物 2 M)。この混合物の一部を実施例 1 由来のモノマー 1 と混合した。第 2 の混合物は以下の組成を有した : UDMA (39 重量%)、D<sub>3</sub>MA (26 重量%) および 1 (35 重量%)。光開始剤 Ivocerin (登録商標) (1 重量%) を両方の混合物に添加した。30 重量% の熱分解法ケイ酸 O x 50 を添加することにより、これらの混合物をベースとする複合ペーストを調製した。モノマー 1 を有する複合ペーストは、下記の全体組成を有した : UDMA (27 重量%)、D<sub>3</sub>MA (18 重量%)、1 (24.3 重量%)、開始剤 (0.7 重量%) および O x 50 (30 重量%)。配合物をシリコン型に流し込み、Lumamat 100 (Ivoclar AG) 中でプログラム 2 (P2 : 約 20 mW / cm<sup>2</sup> の強度で 10 分照射) を使用して重合した。ロッドを回転させ、再度 P2 を使用して硬化させた。試験ロッドを研磨した後、CTD 炉 (対流温度制御) および一体型固体クランプデバイス (12 mm までの方形断面用の SRF 12) を備えた Anton Paar レオメーター MCR 301 で測定した。加熱速度設定を 2 / 分とした。全試料を -100 から 200 に加熱し、1 Hz の一定周波数および 0.1% の撓みで振動させた。図 1 に示す貯蔵弾性率のグラフは、硬化樹脂試料の場合および複合物の場合の両方で、同様に、移動試薬 1 の添加が、ガラス転移温度の低下をもたらすこと、かつより深く、著しく狭いガラス転移領域をもたらすことを示す。

【表 1 A】

配合	T <sub>g</sub> [°C]
2M <sup>a)</sup> *	148
2M + Ox50*	162
2M + モノマー <u>1</u>	50
2M + モノマー <u>1</u> + Ox50	50

a) 2M:UDMA/D<sub>3</sub>MA (1/1)

\* 比較例

【0057】

実施例 5 :

実施例 2 由来の移動試薬 2 を含む複合物の調製

【0058】

試験片を調製し、実施例 4 と同様に調査した。以下の配合を使用した：UDMA と D<sub>3</sub>MA の 1 / 1 (mol / mol) 混合物 (混合物 2M) および UDMA (43 重量%)、D<sub>3</sub>MA (28 重量%) とモノマー 2 (29 重量%) の混合物。60 重量% の Ox50 を添加することにより、対応する複合ペーストを得た。モノマー 2 を含む複合ペーストは、以下の全体組成を有した：UDMA (17 重量%)、D<sub>3</sub>MA (11 重量%)、2 (12 重量%) および Ox50 (60 重量%)。図 2 は、未充填樹脂および充填樹脂に対する、温度の関数としての貯蔵弾性率を再度示す。図 2 に示す貯蔵弾性率のグラフは、未充填樹脂の場合および複合物の場合の両方で、移動試薬 2 (実施例 2) の添加が、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が低下した、著しく狭いガラス転移領域をもたらすことを示す。

【表 1 B】

配合	T <sub>g</sub> [°C]
2M <sup>a)</sup> *	148
2M + Ox50*	157
2M + モノマー <u>2</u>	73
2M + モノマー <u>2</u> + Ox50	78

a) 2M:UDMA/D<sub>3</sub>MA (1/1)

\* 比較例

【0059】

実施例 6 :

実施例 3 由来の移動試薬 3 を含む充填用複合物の調製

【0060】

複合物を、Linden ニーダー中で調製した。このために、2つのモノマー混合物を最初に調製した。モノマー混合物 A (値は全て質量%) : ビス - GMA (28.9%)、UDMA (26.0%)、SR - 348c (14.1%)、連鎖移動試薬 3 (30.0%)、光開始剤 (CQ, 0.2%)、EDMAB (0.4%)、MBDEGe (0.05%)、Lucerin TPO (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド; 0.25%)、安定剤 (ヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ), 0.1%)。モノマー混合物 B : ビス - GMA (41.3%)、UDMA (37.4%)、SR - 348c (20.3%)、CQ (0.2%)、EDMAB (0.4%)、MBDEGe (0.05%)、Lucerin TPO (0.25%)、MEHQ (0.1%)。複合物を調製するために、22.5 質量% のモノマー混合物 A (複合物 A) またはモノマー

10

20

30

40

50

混合物B（複合物B）を、各場合に、77.5質量%の充填材混合物（17% Tetric EvoCeram isofiller（Ivoclar Vivadent AG）、45.5%のシラン処理されたBa-Al-ボロシリケートガラス充填材（平均粒径0.7 $\mu$ m、Schott）、10% Spherosil（シラン処理されたSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>混合酸化物、平均粒径1.2 $\mu$ m、Tokoyama Soda）、5% YbF<sub>3</sub>（三フッ化イッテルビウム、平均粒径0.2 $\mu$ m、Auer-Remy；各場合に、パーセンテージは、複合物の合計質量に対するものである）と合わせた。この材料から、長さ20mm、断面2x2mmの曲げ試験ロッドを調製し、歯科用光源（Spectramat（登録商標）、Ivoclar Vivadent AG）を使用して3分間の照射を2回行って硬化させた。ISO規格4049（歯科医療-ポリマー系充填用、修復用および合着用材料）に準拠して曲げ強度および曲げ弾性率を決定した。重合収縮力（PF）を決定するために、試料をシラン処理された対象物ホルダーの片側に固定し、Monobond接着促進剤（Ivoclar Vivadent AG）で処理した鋼製支柱（d=10mm）を使用して、Zwick万能試験機に結合させた。層厚み（0.8mm）を設定し、過剰分を除去した後、測定を開始した。

#### 【0061】

照射（Bluephase 20i、ハイパワー、10秒）を、対象物ホルダーを通して、測定開始120秒後に開始した。クロスヘッド位置を一定に保持しながら、合計10分間にわたり、力の変化を記録した。測定した力を試験片の表面積で除算することにより、PCSを得た。得られた測定値を表1に整理する。結果は、式Iの化合物を含む複合材料Aは、基準複合物Bと比較して、重合収縮力が著しく低下し、同時に、機械的特性が悪化しないことを示すことを実証している。

#### 【表1】

表1:複合物の特性

特性	複合材料A	複合材料B*
24時間後の曲げ強度(MPa)	105.3±5.9	115.0±12.9
24時間WS <sup>1)</sup> 後の曲げ強度(MPa)	140.9±10.3	129.1±8.0
24時間後の曲げ弾性率(GPa)	9.57±0.73	10.23±0.38
24時間WS後の曲げ弾性率(GPa)	9.91±0.56	10.00±0.20
80秒後のPCS(MPa)	0.18	0.26
480秒後のPCS(MPa)	0.23	0.30

<sup>1)</sup> WS=試験片の水中保管

\* 比較例

#### 【0062】

実施例7：

衝撃強度の測定（ダイNSTATT衝撃試験）

#### 【0063】

衝撃強度特性を、DIN53435に従いダイNSTATT装置を使って決定した。ここでは、ノッチなしの試験片の衝撃強度（衝撃エネルギー）を衝撃曲げ装置で決定した。試験片ロッド（約1x0.45x0.15cm）を表2に記載の配合物から調製し、2kg/cmのハンマー（0.2J）を使用して、ダイNSTATT衝撃試験を行った。得られた値を以下の表2に示す。

## 【表 2】

表2: 衝撃強度

配合	衝撃エネルギー[kJ/m <sup>2</sup> ] <sup>a)</sup>
2M <sup>b)</sup> *	4.0
2M + モノマー 2 (25 重量%)	6.8
2M + モノマー 2 (29 重量%)	18.0

a) 幅および厚さに対して正規化

b) 2M: UDMA/D<sub>3</sub>MA (1/1)

\* 比較例

## 【 0 0 6 4 】

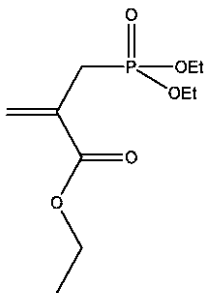
衝撃強度の増加が達成されたことを明確に認めることができる。25重量%の割合の化合物2（移動試薬）の場合には、衝撃強度が50%を超える増加があった。

## 【 0 0 6 5 】

実施例 8 :

2 - プロペン酸 2 - [ (ジエトキシホスフィニル) メチル ] エチルエステル ( 4 ) の合成

## 【 化 1 0 】



## 【 0 0 6 6 】

4の合成のために、エチル2-ブロモメチルアクリレート(1.5g、0.008mol)を10mlの丸底フラスコ中で、蒸留して得た亜リン酸トリエチル(1.3g、0.008mol)とともにAr雰囲気下、7時間加熱還流し、その後、室温で12時間反応させた。生成物を梨型フラスコに移し、EtBr(1.013パールでbp=38)を5ミリパールにて除去した。次に、3:2の石油エーテル(PE)/酢酸エチル(EE)を用いたMPLCを使用して精製を行った(Rf約0.13)。カラムクロマトグラフィーを使用して精製した4の収量は1.6g(理論値の82%)であった。

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.92-1.34 (9.1 H, m, 3x -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.77 (1 H, d, J=0.78 Hz, =C(COOEt)-CH<sub>2</sub>-PO(OEt)<sub>2</sub>), 2.87 (1 H, d, J=0.78 Hz, =C(COOEt)-CH<sub>2</sub>-PO(OEt)<sub>2</sub>), 3.87-4.18 (6.1 H, m, 3x -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.73 (1 H, dd, J=5.46 Hz, J=0.78 Hz, H<sub>2</sub>C=C(COOEt)-), 6.22 (1 H, dd, J=5.66 Hz, J=0.58 Hz, H<sub>2</sub>C=C(COOEt)-).

## 【 0 0 6 7 】

実施例 9 :

2 - プロペン酸 2 - [ (ドデシルチオ) メチル ] エチルエステル ( 5 ) の合成

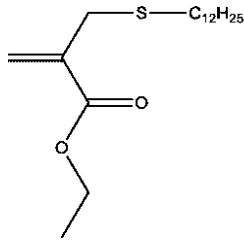
10

20

30

40

## 【化11】



## 【0068】

10

5の合成のために、トリエチルアミン(1.1g、0.011mol)および新たに蒸留して得たドデシルチオール(1.6g、0.008mol)を、10mlのTHFの入った50mlの丸首フラスコ中に入れ、エチル2-ブロモメチルアクリレート(1.5g、0.008mol)を、9mlのTHFが入った反応フラスコ中に流し込んだ。アクリレートの添加時に、微細な白色沈殿物がすぐに析出した。室温(RT)で21時間攪拌後、反応の終了を薄層クロマトグラフィー(TLC)を使用して確認した。未反応の塩を15mlの脱イオン水に溶解させることにより、後処理を行った。水相を15mlの石油エーテルで3回抽出し、合わせた有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥させ、PEをロータリーエバポレーターで取り除いた。その後、10:1のPE/EEを用いた中圧液体クロマトグラフィー(MPLC)を使用して精製を行った(R<sub>f</sub> 約0.46 (PE/EE 12:1))。カラムクロマトグラフィーを使用して精製した5の収量は1.2g(理論値の50%)であった。

20

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.85 (3.5 H, t, J=6.46 Hz, -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.10-1.65 (27.1 H, m, -CH<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-CH<sub>3</sub> and -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.42 (2.1 H, t, J=7.24 Hz, -S-CH<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 3.35 (2 H, s, =C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-S-), 4.21 (2.2 H, q, J=7.11 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.61 (1H, d, J=1.17 Hz, H<sub>2</sub>C=C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-), 6.17 (1 H, d, J=1.98 Hz, H<sub>2</sub>C=C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-).

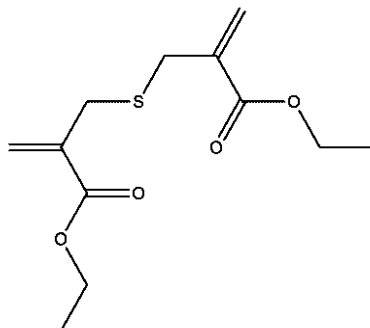
## 【0069】

実施例10:

2- { [ 2 - ( エトキシカルボニル ) - 2 - プロペニル ] - スルファニル } メチル } - アクリル酸エチルエステル(6)の合成

30

## 【化12】



40

## 【0070】

6の合成のために、エチル2-ブロモメチルアクリレート(10.0g、0.052mol)を50mlの丸底フラスコ中に入れ、脱イオンH<sub>2</sub>Oから新たに再結晶させた、2mlの脱イオンH<sub>2</sub>O中の硫化ナトリウム(5.9g、0.021mol)を一度に添加し、8mlのH<sub>2</sub>Oを用いて濯いだ。室温で24時間攪拌を行い、TLCを使用して反応を制御した後、15mlの脱イオンH<sub>2</sub>Oで希釈し、形成されたあらゆる塩を溶解させた。15mlの石油エーテルで3回抽出し、合わせた有機相を飽和食塩溶液で抽出した後、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥させた。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた後、6:1のPE/EE(R<sub>f</sub> 約0.49)を用いたMPLCを使用して精製を行い、4.0gの6

50

を得た（理論値の30%収率）。

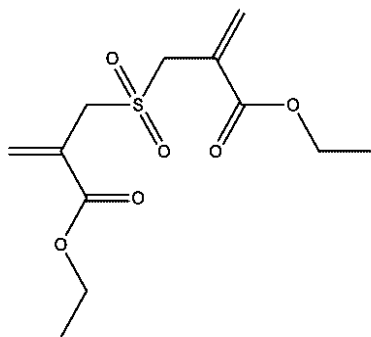
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.18 (6.1 H, t,  $J=7.13$  Hz,  $2x$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.20 (3.8 H, d,  $J=0.58$  Hz,  $2x$   $=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{S}-$ ), 4.10 (4.1 H, q,  $J=7.11$  Hz,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 5.55 (2 H, d,  $J=0.98$  Hz,  $2x$   $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$ ), 6.09 (2 H, d,  $J=0.98$  Hz,  $2x$   $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$ ).

【0071】

実施例11:

2 - { [ 2 - (エトキシカルボニル) - 2 - プロペニル ] - スルホニル ] - メチル } - アクリル酸エチルエステル (7) の合成

【化13】



10

20

【0072】

7の合成のために、100 mlのDMF中の化合物6 (3.0 g、0.012 mol)を、500 mlの丸首フラスコに入れ、ペルオキシ硫酸カリウム (13.9 g、0.045 mol)を添加し、200 mlのDMFで濯いだ。Ar雰囲気下、室温で4時間撹拌を行い、TLCを使用して反応を制御した後、脱イオン $\text{H}_2\text{O}$  (900 ml)を添加した。130 mlのジエチルエーテルで3回、150 mlの飽和食塩溶液で1回抽出を行った後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥させた。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた後、10:1のPE/EEを用いたMPLC ( $R_f$  約0.67 (PE/EE 1:1))を使用して精製を行い、1.2 gの7を得た (理論値の37%収率)。

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.24 (6.4 H, t,  $J=7.14$  Hz,  $2x$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.03 (4.1 H, s,  $2x$   $=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{S}-$ ), 4.18 (4.1 H, q,  $J=7.17$  Hz,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 6.08 (2 H, s,  $2x$   $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$ ), 6.53 (2 H, s,  $2x$   $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$ ).

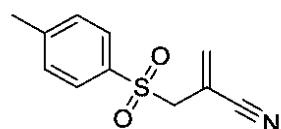
30

【0073】

実施例12:

2 - (トシルメチル) アクリロニトリル (8) の合成

【化14】



40

【0074】

トシルヨージド (4.88 g、17 mmol) およびメタクリロニトリル (1.16 g、17 mmol) を100 mlの四塩化炭素に溶解させ、室温で4時間撹拌した。次に、溶媒および形成されたあらゆるヨウ素を真空下で蒸発させた。100 mlの四塩化炭素を新たに添加後、溶液に4当量のトリエチルアミンを添加し、12時間加熱還流した。得られた褐色溶液を5%亜ジチオン酸ナトリウム溶液 ( $2 \times 20$  ml)、1 NのHCl ( $1 \times 20$  ml) および飽和NaCl溶液 ( $1 \times 20$  ml) で洗浄し、あらゆる残存するヨウ素およびトリエチルアミンを除去した。収集した有機相を15 gの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥させ

50

、ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた。粗生成物を、純粋なジクロロメタンを移動溶媒として用いて、カラムクロマトグラフィーを使用して精製した。微細白色針状晶としての2-(トシルメチル)アクリロニトリル8の収量は789mg(理論値の21%)であった。

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 7.73 (d, 8.45 Hz, 2 H; Ar-H), 7.33 (d,  $J$  = 8.45 Hz, 2 H; Ar-H), 6.15 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 5.94 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 3.84 (s, 2 H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.41 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

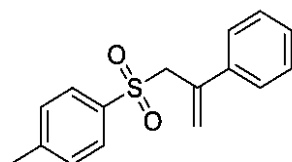
【0075】

実施例13:

1-メチル-4-((2-フェニルアリル)スルホニル)ベンゼン(9)の合成

10

【化15】



【0076】

メチルスチレン(2.95g、25mmol)、トシルクロリド(4.77g、25mmol)、Cu(I)Cl(2.48g、25mmol)およびトリエチルアミン(2.53g、25mmol)を70mlの乾燥アセトニトリル中に入れ、アルゴン雰囲気下で3時間加熱還流した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた後、粗生成物を30mlのジクロロメタンに溶解させ、1NのHCl(2x20ml)、飽和NaHCO<sub>3</sub>溶液(1x20ml)および飽和NaCl溶液(1x20ml)で洗浄した。ジクロロメタンを移動溶媒として用いて、カラムクロマトグラフィーを使用して精製後、1-メチル-4-((2-フェニルアリル)スルホニル)ベンゼン9を3.60g(理論値の53%)の収量で得た。

20

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 7.59 (d,  $J$  = 7.64 Hz, 2 H; Ar-H), 7.5-6.9 (m, 7 H; Ar-H), 5.51 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 5.14 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 4.18 (s, 2 H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.32 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

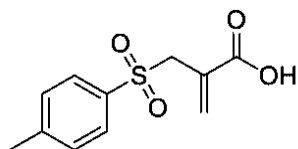
30

【0077】

実施例14:

2-(トシルメチル)アクリル酸(10)の合成

【化16】



40

【0078】

プロモメタクリル酸(8.25g、50mmol)を250mlの熱MeOHに溶解させ、そこにNaOH(2g、50mmol)を添加した。次に、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム(8.91g、50mmol)を少しずつ分けて添加し、2時間加熱還流した。ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた後、固体残留物を500mlの水に溶解させ、2-(トシルメチル)アクリル酸10を1NのHClを使用して沈殿させた。収量7.44g(理論値の62%)。

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 8.81 (bs, 1H), 7.67 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H; Ar-H), 7.27 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2 H; Ar-H), 6.55 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 5.94 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 4.04 (s, 2 H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.36 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>)

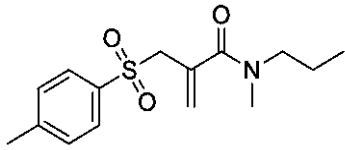
50

ppm.

【0079】

実施例15:

N-メチル-N-プロピル-2-(トシルメチル)アクリルアミド(11)の合成  
【化17】



10

【0080】

2-(トシルメチル)アクリル酸10(3.00g、12.5mmol)を30mlの塩化チオニル中で2時間加熱還流した。過剰のSOCl<sub>2</sub>を取り除いた後、酸塩化物を100mlのジクロロメタン中に溶解させ、そこに6当量のプロピルメチルアミンを0でゆっくり添加した。室温で12時間攪拌後、ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除き、20mlのジクロロメタンに溶解させた後、粗生成物を1NのHCl(2×20ml)および飽和NaCl溶液(1×20ml)で洗浄した。カラムクロマトグラフィー(PE:EE(1:1)+0.5%酢酸)を使用して精製後、701mg(理論値の19%)のN-メチル-N-プロピル-2-(トシルメチル)アクリルアミド11を得た。

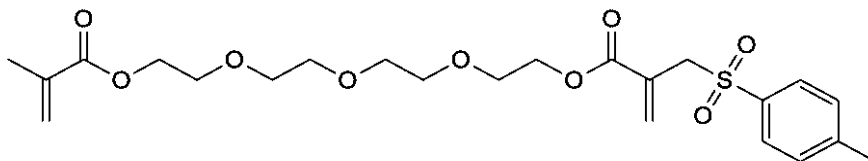
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) = 7.78 (d, J= 8.1 Hz, 2 H; Ar-H), 7.34 (d, J= 8.1 Hz, 2 H; Ar-H), 5.51 (bs, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 5.41 (s, 1 H; C=H<sub>2</sub>), 4.09 (s, 2 H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.5-2.7 (m, 5 H; N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H; Ar-CH<sub>3</sub>), 1.7-1.3 (m, 2H; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, J= 7.5 Hz, 3 H; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

【0081】

実施例16:

14-メチル-13-オキソ-3,6,9,12-テトラオキサペンタデカ-14-エン-1-イル2-(トシルメチル)アクリレート(12)の合成

【化18】



30

【0082】

テトラエチレングリコールジメタクリレート(TTEGDMA、14.6g、44.7mmol)および4-トルエンスルホニルヨージド(12.6g、44.7mmol)と一緒に、室温でCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(約100ml)中、黄色灯下で攪拌した。実施例2の合成と同様に合成を行った。トリエチルアミン(22.6g、223.4mmol)を滴下して加えた(固体が沈殿した)。粗生成物を、1/3のPE/EE混合物を用いたカラムクロマトグラフィーを使用して精製した。(R<sub>f</sub> 約0.38)。収率24%。

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.70 (d, J = 8.2Hz, 2H; Ar-H), 7.31 (d, J = 8.2Hz, 2H; Ar-H), 6.49 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 6.10 (m, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.86 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.50 (m, 1H; =CH<sub>2</sub>), 4.27 (m, 2H; -OOC-CH<sub>2</sub>-), 4.12 (m, 4H; -OOC-CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.71 (m, 2H; OOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.63 (m, 10H; -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.41 (s, 6H; Ar-CH<sub>3</sub>) 1.92 (m, 3H; -CO-C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 164.9 (C=O), 145.0 (C4), 136.2 (C4) 135.5 (C4), 133.7 (C2), 129.8 (C3), 129.0 (C4), 128.9 (C3), 125.9 (C2),

40

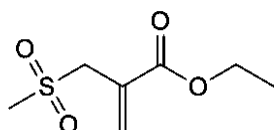
50

70.7 (C2), 69.2 (C2), 68.9 (C2), 64.6 (C2), 64.0 (C2), 57.7 (C2), 21.8 (C1), 18.4 (C1).

【 0 0 8 3 】

実施例 17 :

2 - (メチルスルホニルメチル) アクリル酸エチルエステル (13) の合成  
【化19】



10

【 0 0 8 4 】

エチル 2 - (プロモメチル) アクリレート (1.1 g、5.8 mmol)、メタンスルフィン酸ナトリウム (0.7 g、6.7 mmol) および 0.1 g のポリエチレンオキシド 400 を、アルゴン雰囲気下で 10 ml の無水 THF 中に入れた。次に、加熱還流を 20 時間行い、反応の進行を NMR および TLC を使用してモニターした。反応が完了すると、反応溶液を 10 ml の脱イオン水および 10 ml のジエチルエーテルで希釈した。水相を各場合にて 25 ml のジエチルエーテルを用いて 3 回抽出した。その後、合わせた有機相を飽和食塩溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、ロータリーエバポレーターで蒸発させた。得られた粗生成物を、1/1 の PE/E E 混合物を用いたカラムクロマト

20

トグラフィーを使用して精製した。(R<sub>f</sub> 約 0.45)。収率 33%。  
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ): 6.64 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 6.15 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 4.28 (q, J = 7.1 Hz, 2H; -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.06 (s, 2H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C-), 2.90 (s, 3H; -SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 3H; -COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ): 165.3 (C=O), 133.9 (C2), 129.1 (C4), 61.9 (C2), 56.4 (C2), 40.5 (C1), 14.1 (C1).

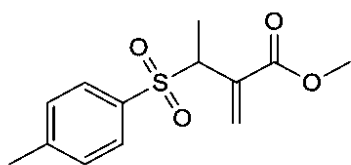
【 0 0 8 5 】

実施例 18 :

2 - メチレン - 3 - [ (4 - メチルフェニル) スルホニル ] 酪酸メチルエステル (14) の合成

30

【化20】



【 0 0 8 6 】

(Z) - メチル - 2 - (プロモメチル) ブタ - 2 - エノエート (2.7 g、14.0 mmol) および 0.5 g のポリエチレンオキシド 400 を、15 ml の無水 THF 中に入れ、-20 に冷却した。次に、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム (0.8 g、4.7 mmol) をゆっくり添加した。-20 で 10 時間攪拌を行った。2/1 の PE/E E 混合物を用いたカラムクロマトグラフィーを使用して精製を行った。(R<sub>f</sub> 約 0.50)。収率 36%。

40

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ): 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 2H; Ar-H), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 2H; Ar-H), 6.53 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.98 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 4.58 (q, J = 7.2 Hz, 1H; -SO<sub>2</sub>-CH-), 3.60 (s, 3H; -COO-CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3H; Ar-CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, J = 7.2 Hz, 3H; -SO<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

【 0 0 8 7 】

実施例 19 :

50

ジメタクリレートおよび移動試薬を含むポリマーの調製および特徴付け

【0088】

UDMAおよびD<sub>3</sub>MAの1/1(mol/mol)混合物(2M)ならびにUDMA、D<sub>3</sub>MAおよび、各場合に、1つの移動試薬の混合物(化合物番号1、2、5~14)を表3に従って調製した。配合物は、1重量%のGe開始剤(Ivocerin)をさらに含んだ。光反応性を調べるために、調製した配合物をフォトレオメーター(MCR 302 WESP model, Anton Paar)を使用して測定した。PP25タイプのプレート-プレート型測定システムを使用し、測定ギャップを0.1mmに設定した。UVランプでの硬化前および硬化中(Omniscure 2000モデル; 400~500nm; それぞれ、1W/cm<sup>2</sup>および3W/cm<sup>2</sup>)に、試料の貯蔵弾性率および損失弾性率を振動モード(1%撓み、1Hz)で測定した。

10

【0089】

ゲル化点(貯蔵弾性率と損失弾性率の交点)で達成される二重結合変換率(DBC)は、発生する重合収縮の尺度となる。ゲル化点での二重結合変換率は、発生する重合収縮が流動プロセスにより相殺されるために、応力の蓄積をもたらさない。ゲル化点での二重結合変換率が高くなるほど、結果として、ゲル状態での二重結合変換率および重合収縮が小さくなり、したがって、このことが、より低い重合収縮力をもたらす。ガラス転移を決定するために、配合物をシリコン型に流し込み、光炉(Lumamat 100 model, Ivoclar AG)中でプログラム2(P2:約20mW/cm<sup>2</sup>の強度で10分照射)を使用して重合した。ロッドを回転させ、再度P2を使用して硬化させた。試験ロッドを研磨した後、CTD炉(対流温度制御)および一体型固体クランプデバイス(12mmまでの方形断面用のSRF12)を備えたレオメーター(MCR 302モデル)で測定した。加熱速度設定を2/分とした。全試料を-100から200に加熱し、1Hzの一定周波数および0.1%の撓みで振動させた。

20

【0090】

表3に示すガラス転移温度(損失弾性率グラフの極大値)は、移動試薬の添加が、より深く、著しく狭いガラス転移領域をもたらし、これが、本発明による組成物の必要に応じた剥離を実質的に容易にすることを示す。さらに、ゲル化点での二重結合変換率が移動試薬により増加することが理解され得る。したがって、ゲル化点までの流動プロセスにより応力が消失し得るために、より低い収縮応力が予測される。

30

【表 3】

表3

配合	T <sub>G</sub> [°C]	HW [°C]	DBC [%]
2M <sup>a)</sup> *	150	152	18
2M <sup>c)</sup> *	148	145	18
2M + 35重量% <u>1</u>	50	28	b)
2M + 29重量% <u>2</u>	75	32	23
2M + 29重量% <u>5</u>	48	51	30
2M + 14重量% <u>6</u>	134	51	24
2M + 16重量% <u>7</u>	68	51	29
2M + 6重量% <u>8</u> <sup>c)</sup>	129	93	51
2M + 7重量% <u>9</u> <sup>c)</sup>	126	82	28
2M + 6重量% <u>10</u> <sup>c)</sup>	114	55	25
2M + 34重量% <u>11</u> <sup>c)</sup>	74	57	36
2M + 45重量% <u>12</u>	64	23	b)
2M + 20重量% <u>13</u>	66	26	b)
2M + 26重量% <u>14</u>	65	74	b)

\* 比較例

T<sub>G</sub> ガラス転移温度

HW 半値幅

DBC ゲル化点での二重結合変換率

a) 2M:UDMA/D<sub>3</sub>MA (1/1)

b) 測定せず

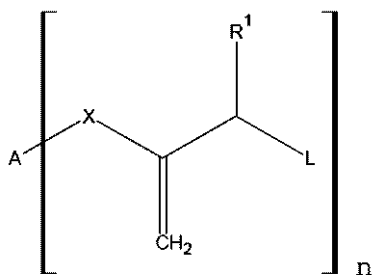
c) 3 W/cm<sup>2</sup>での硬化

本発明の実施形態は例えば以下を含む。

(項目 1)

少なくとも1つの式 I の化合物：

【化 2 1】



10

20

30

40

50

(式中、

Aは、H；-CN； $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、OH、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{O}-\text{COCH}_3$ 、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシまたは(メタ)アクリルアミド基などの置換基の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニル残基；あるいは1,4-フェニレン基、ウレタン基、OまたはSの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシまたは(メタ)アクリルアミド基を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン残基であり；

$\text{R}^1$ は、H、脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキルラジカル、トリルまたはフェニルであり；

Lは、 $\text{SR}^2$ 、 $\text{CO}$ -フェニル、 $\text{SO}_2\text{R}^3$ 、 $\text{PO}(\text{R}^4\text{R}^5)$ 、 $\text{PO}(\text{OR}^6)$  ( $\text{R}^7$ )、 $\text{PO}(\text{OR}^8)$  ( $\text{OR}^9$ )またはハロゲンであり、式中、

$\text{R}^2 \sim \text{R}^9$ は、各場合に互いに独立して、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、OH、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{O}-\text{COCH}_3$ 、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、 $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{COOR}^{11}$ または $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CO}-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ などの置換基の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニル残基であるか；あるいはOまたはSに介在され得、かつ末端位置に、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、 $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{COOR}^{11}$ または $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CO}-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン残基であり、式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、各場合に互いに独立して、直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ラジカルであり；

Xは、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^{10})-$ または存在せず、Aへの結合は、OまたはNを介して起こり、式中、

$\text{R}^{10}$ は、H；あるいはOまたはSの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に、重合性ビニル、(メタ)アクリロイルオキシ、(メタ)アクリルアミド基、 $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{COOR}^{11}$ または $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CO}-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン残基であり、式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、各場合に互いに独立して、直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ラジカルであり；

nは、1～6の整数である)

を含む、ラジカル重合性歯科用材料。

(項目2)

少なくとも1つのラジカル重合性モノマー、好ましくは前記ラジカル重合用の少なくとも1つの開始剤をさらに含む、項目1に記載の歯科用材料。

(項目3)

前記式Iの変数が、以下の意味を有する、項目1または2に記載の歯科用材料：

Aは、H、 $-\text{CN}$ 、フェニル残基、脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルキル残基であって、1,4-フェニレン基、ウレタン基、またはOの1つまたは1つより多くに介在され得、かつ末端位置に、重合性(メタ)アクリロイルオキシ基を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルキル残基であり；

$\text{R}^1$ は、H、フェニル、トリル、脂肪族直鎖状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル残基であり；

Lは、 $\text{SR}^2$ または $\text{SO}_2\text{R}^3$ であり、式中、

$\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ は、各場合に互いに独立して、Oに介在され得、かつ末端位置に、重合性(メタ)アクリロイルオキシ基または $-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{COOR}^{11}$ を保持し得る脂肪族直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン残基であり、式中、 $\text{R}^{11}$ は、直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ラジカル；あるいは置換基、好ましくは、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OCH}_3$ 、および/または $\text{O}-\text{COCH}_3$ の1つまたは1つより多くを保持し得るフェニルラジカルであり；

Xは、 $-\text{COO}-$ または $-\text{CON}(\text{R}^{10})-$ であり、式中、 $\text{R}^{10}$ は、メチルであるかまたは存在せず；

nは、1または2である。

(項目4)

10

20

30

40

50

前記式 I の変数が、以下の意味を有する、項目 3 に記載の歯科用材料：

A は、1 ~ 12 個の炭素原子を有し、1, 4 - フェニレン基、ウレタン基または O の 1 つまたは 1 つより多くに介在され得、かつメタクリロイルオキシ基を保持し得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素残基であり；

X は、-COO- または -CON(R<sup>10</sup>)- であり、式中、R<sup>10</sup> は、メチルであるかまたは存在せず；

R<sup>1</sup> は、H であり；

L は、-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> であり、式中、R<sup>3</sup> は、CH<sub>3</sub> またはトリルであり；

n は、1 または 2 である。

(項目 5)

前記式 I の変数が、以下の意味を有する、項目 4 に記載の歯科用材料：

A は、6 ~ 12 個の炭素原子を有し、1 ~ 3 個の O 原子に介在され得る、飽和直鎖状脂肪族炭化水素ラジカルであり；

X は、-COO- であり；

R<sup>1</sup> は、H であり；

L は、SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup> であり、式中、R<sup>3</sup> は、CH<sub>3</sub> またはトリルであり；

n は、1 または 2 である。

(項目 6)

少なくとも 1 つの多官能性 (メタ) アクリレートまたは単官能性 (メタ) アクリレートおよび多官能性 (メタ) アクリレートの混合物を含む、項目 1 ~ 5 の 1 項に記載の歯科用材料。

(項目 7)

少なくとも 1 つの充填材を含む、項目 1 ~ 6 の 1 項に記載の歯科用材料。

(項目 8)

前記ラジカル重合用の少なくとも 1 つの開始剤をさらに含む、項目 1 ~ 7 の 1 項に記載の歯科用材料。

(項目 9)

以下を含む、項目 1 ~ 8 の 1 項に記載の歯科用材料：

各場合に於て前記歯科用材料の合計質量に対して、

0.5 ~ 60 重量%、好ましくは 1.0 ~ 50 重量%、特に好ましくは 1.0 ~ 40 重量%の少なくとも 1 つの一般式 I の化合物、

0.01 ~ 5.0 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 3.0 重量%の前記ラジカル重合用の開始剤 (単数または複数)、および任意選択で、

5 ~ 80 重量%、好ましくは 10 ~ 70 重量%、特に好ましくは 10 ~ 60 重量%の多官能性 (メタ) アクリレート (単数または複数)。

(項目 10)

以下の組成を有する、項目 9 に記載の歯科用材料：

各場合に於て前記歯科用材料の合計質量に対して、

(a) 5 ~ 80 重量%、好ましくは 10 ~ 70 重量%、特に好ましくは 10 ~ 60 重量%の多官能性 (メタ) アクリレート (単数または複数)、

(b) 0.01 ~ 5.0 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 3.0 重量%の開始剤 (単数または複数)、

(c) 0.5 ~ 60 重量%、好ましくは 1.0 ~ 50 重量%、特に好ましくは 1.0 ~ 40 重量%の少なくとも 1 つの一般式 I の化合物、

(d) 0 ~ 50 重量%、好ましくは 0 ~ 40 重量%、特に好ましくは 0 ~ 30 重量%の単官能性 (メタ) アクリレート (単数または複数)、

(e) 0 ~ 90 重量%、好ましくは 5 ~ 90 重量%、特に好ましくは 0 ~ 80 重量%の充填材 (単数または複数)、

(f) 0 ~ 5 重量%、好ましくは 0 ~ 3 重量%、特に好ましくは 0.2 ~ 3 重量%の添加剤 (単数または複数)。

10

20

30

40

50

(項目 1 1)

揮発性メルカプタンを含まず、好ましくはいずれのメルカプタンも全く含まず、また好ましくはその他の硫黄化合物も含まない、項目 1 ~ 1 0 の 1 項に記載の歯科用材料。

(項目 1 2)

損傷した歯を修復するために口腔内で使用するための、項目 1 ~ 1 1 の 1 項に記載の歯科用材料。

(項目 1 3)

セメント、充填用複合物またはベニア材料として使用するための、項目 1 2 に記載の歯科用材料。

(項目 1 4)

口外での歯科用修復物の製造または修繕のための材料としての、項目 1 ~ 1 1 の 1 項に記載の歯科用材料の使用。

(項目 1 5)

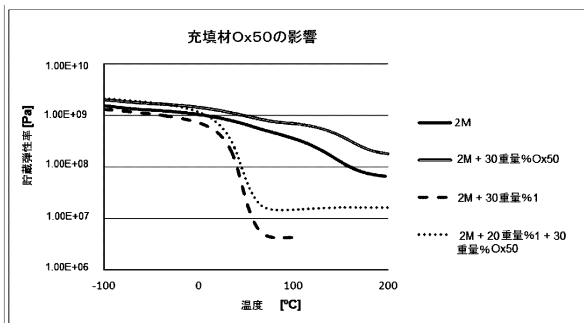
インレー、アンレー、クラウンまたはブリッジの製造のための、項目 1 4 に記載の使用。

(項目 1 6)

前記歯科用材料の重合収縮応力を低減するために、前記変数が、項目 1 または項目 3 ~ 5 の 1 項で定められる通りである、式 ( I ) の化合物の使用。

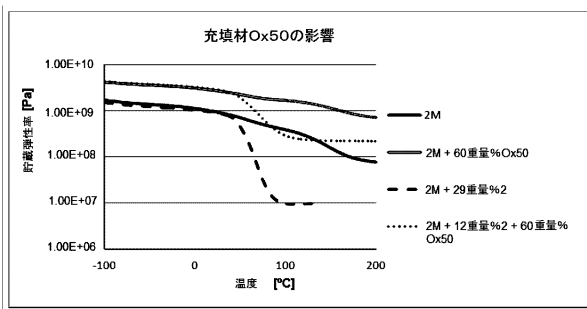
【 図 1 】

Fig. 1



【 図 2 】

Fig. 2



## フロントページの続き

- (74)代理人 100078282  
弁理士 山本 秀策
- (74)代理人 100113413  
弁理士 森下 夏樹
- (72)発明者 モスツナー, ノルベルト  
リヒテンシュタイン公国 エフェル - 9 4 9 3 マウレン, イム バンリエト 5 8
- (72)発明者 フィッシャー, ウルス - カール  
スイス国 ツェーハー - 9 3 2 0 アルボン, ベルクリシュトラーセ 2 3
- (72)発明者 ランパルト, イーリス  
スイス国 ツェーハー - 9 4 7 2 グラプス, ファブリクシュトラーセ 8
- (72)発明者 ブルチャー, ペーター  
オーストリア国 アー - 6 8 3 0 ランクヴァイル, ビルケンヴェーク 1 0
- (72)発明者 リスカ, ロバート  
オーストリア国 アー - 2 1 2 3 シュレインバッハ, ミュールラツシュトラーセ 2 6
- (72)発明者 ゴルシェ, クリスティアン  
オーストリア国 アー - 1 1 4 0 ウィーン, ブライテンゼールシュトラーセ 4 5 / 2 6
- (72)発明者 サイドラー, コンスタンツァ  
オーストリア国 アー - 2 1 0 5 オーバーローアバッハ, レオベンドルフアーシュトラーセ  
3 9
- (72)発明者 ガウス, ボール  
オーストリア国 アー - 1 1 8 0 ウィーン, シャイベンベルクシュトラーセ 4 7

審査官 参鍋 祐子

- (56)参考文献 特表2008-535936(JP,A)  
米国特許出願公開第2012/0016052(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A 6 1 K 6 / 8 8 7  
A 6 1 K 6 / 8 3 1  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
C A p l u s / R E G I S T R Y / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S ( S T N )