

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6420357号
(P6420357)

(45) 発行日 平成30年11月7日 (2018. 11. 7)

(24) 登録日 平成30年10月19日 (2018. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 6/083 (2006. 01)	A 6 1 K 6/083 5 3 0
C 0 8 F 20/30 (2006. 01)	A 6 1 K 6/083 5 0 0
	A 6 1 K 6/083 5 1 0
	C 0 8 F 20/30

請求項の数 14 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2016-556870 (P2016-556870)	(73) 特許権者	502289695
(86) (22) 出願日	平成27年3月10日 (2015. 3. 10)		デンツブライ デトレイ ゲー. エム. ベー. ハー.
(65) 公表番号	特表2017-509627 (P2017-509627A)		ドイツ国. コンスタンツ. デー—7 8 4 6
(43) 公表日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)		7. デートレイーストラッセ 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/054993	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開番号	W02015/135957		弁理士 岡部 譲
(87) 国際公開日	平成27年9月17日 (2015. 9. 17)	(74) 代理人	100096943
審査請求日	平成29年3月17日 (2017. 3. 17)		弁理士 臼井 伸一
(31) 優先権主張番号	14000839. 2	(74) 代理人	100102808
(32) 優先日	平成26年3月10日 (2014. 3. 10)		弁理士 高梨 憲通
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳
		(74) 代理人	100134393
			弁理士 木村 克彦

最終頁に続く

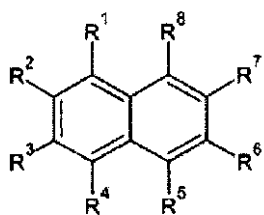
(54) 【発明の名称】 歯科用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

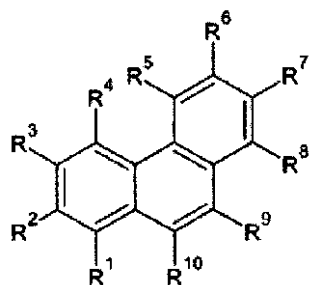
下記式 (I)、式 (I I) 及び／又は式 (I I I) の重合性化合物を含む、歯科用組成物：

【化 1】



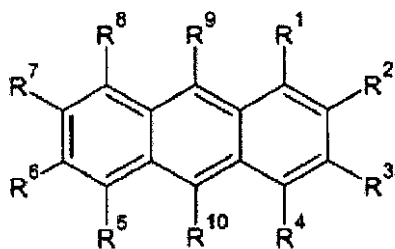
(I)

10



(II)

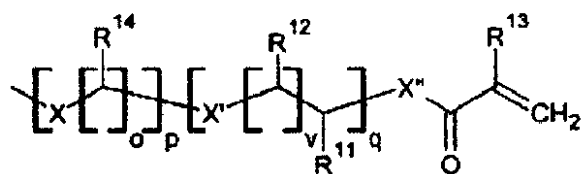
20



(III)

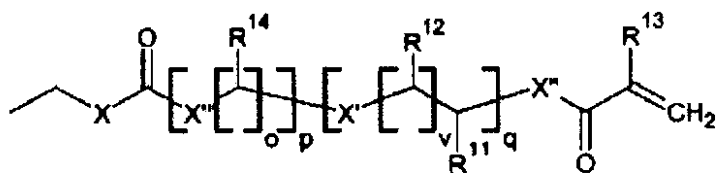
30

(式中、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び
 R^{10} の2つ～4つの基は、互いに独立して、下記式(IV)又は(VI)：
 【化 2】



(IV)

40



(VI)

50

(式中、

Xは、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X'は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X''は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X'''は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{11} 及び R^{12} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim6}$ アルキル基を表し、

R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim6}$ アルキル基を表し、

R^{14} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim6}$ アルキル基を表し、

o は、同じであっても異なってもよく、独立して、2～10の整数を表し、

p は、同じであっても異なってもよく、独立して、0、1又は2の整数であり、

q は、0であり、

v は、同じであっても異なってもよく、独立して、1～10の整数を表す)の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim6}$ アルキル基、 $\text{C}_{3\sim6}$ シクロアルキル基、又は $\text{C}_{1\sim6}$ アルキル $\text{C}_{3\sim6}$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)。

【請求項2】

式(I)の化合物を含む、請求項1に記載の歯科用組成物。

【請求項3】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つの基が、式(IV)の基を表す、請求項1に記載の歯科用組成物。

【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基が、水素原子を表す、請求項3に記載の歯科用組成物。

【請求項5】

R^2 及び R^7 が、同じであっても異なってもよく、式(IV)の基を表す、請求項1～4のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

【請求項6】

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^8 が、水素原子を表す、請求項4に記載の歯科用組成物。

【請求項7】

式(II)の化合物を含む、請求項1に記載の歯科用組成物。

【請求項8】

フィラー及び／又は溶媒を更に含み、好ましくは、重合開始剤系を更に含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

【請求項9】

歯科用接着剤組成物、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用コンポジット、及び根管充填組成物から選択される、請求項1～8のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

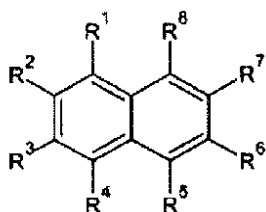
【請求項10】

請求項1に記載の歯科用組成物を製造する方法であって、

(a)

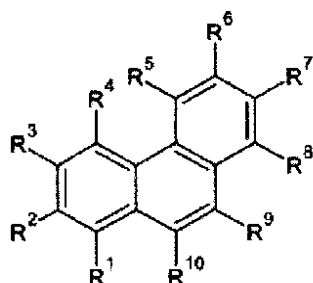
(a1) 式(VII)、式(VIII)及び／又は式(IX)：

【化 3】



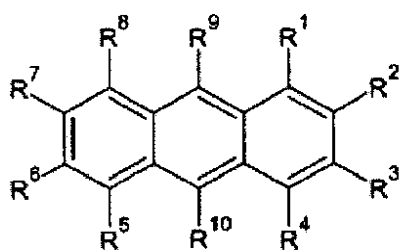
(VII)

10



(VIII)

20



(IX)

(式中、

30

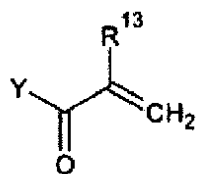
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基は、 $-XH$ 基（式中、 X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子である）であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_{1\sim 6}$ アルキル基、 $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基、又は $C_{1\sim 6}$ アルキル $C_{3\sim 6}$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい）の1つ又は複数の化合物と、

（a2）炭酸エチレン、又は式 ZRZ' （式中、 Z 及び Z' は独立して脱離基であり、 R は、直鎖又は分岐状アルキレン基である）の化合物と、
を含む反応混合物を付加反応にかけて、付加物を得る工程と、

40

（b1）炭酸エチレンの前記付加物を、下記式（XI）：

【化 4】



(XI)

(式中、Yは脱離基であり、かつR^{1 3}は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁～6アルキル基を表すか、又は、Y及びR^{1 3}は、結合する炭素原子とともに、炭素数4～8の環状のラクトン環又はカルボン酸無水物環を形成する)の化合物と反応させて、請求項1に規定した式(I)、式(II)若しくは式(III)の重合性化合物を得る工程、又は、

10

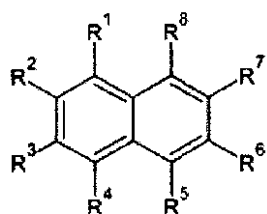
(b2)式ZRZ' (式中、Z及びZ'は独立して脱離基であり、Rは直鎖又は分岐状アルキレン基である)の化合物の前記付加物を、式(XI) (式中、YはOHである)の化合物と反応させる工程と、を含む、方法。

【請求項11】

請求項1に記載の歯科用組成物を製造する方法であって、式(XVI)、式(XVII)及び／又は式(XIX)：

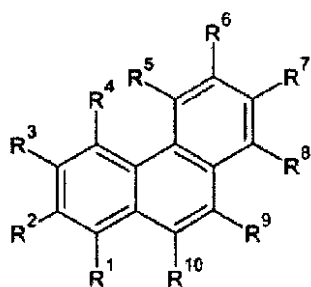
20

【化 5】



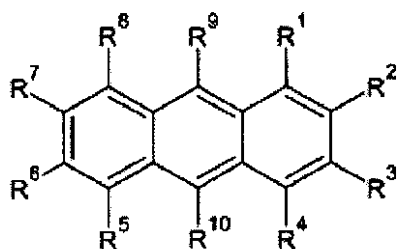
(XVII)

30



(XVIII)

40

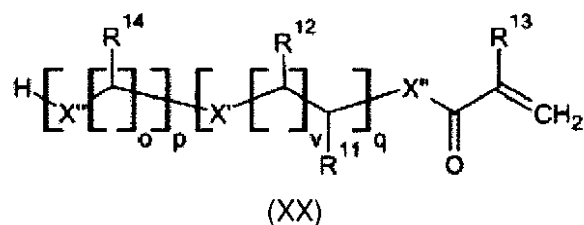


(XIX)

(式中、

50

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基はイソシアナトメチル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物を含む反応混合物を、下記式(XX)：



(式中、

X' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X'' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X''' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{11} 及び R^{12} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{14} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

o は、同じであっても異なってもよく、独立して、2～10の整数を表し、

p は、同じであっても異なってもよく、独立して、0、1又は2の整数であり、

q は、0であり、

v は独立して、1～10の整数を表す)の化合物との付加反応にかけて、請求項1に規定した式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることを含む、方法。

【請求項12】

R^{13} のいずれかにヒドロキシ基を含有する、請求項1に規定した式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物、カルボン酸ハロゲン化合物、環状カルボン酸無水物、又はカルボン酸化合物と反応させて、ヒドロキシ基を置換させる工程を更に含む、請求項10～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

式(IV)中の R^{14} が、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す、請求項1～13のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

【請求項14】

R^{14} が全て水素原子であるため、単位 o が直鎖 $C_2 \sim 10$ アルキレン基となる、請求項13に記載の歯科用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は歯科用組成物に関する。本発明はまた、歯科用組成物を製造する方法に関する。さらに、本発明は、本発明の方法によって得られる歯科用組成物に関する。最終的に、本発明は、歯科用組成物における本発明の組成物の使用に関する。

【0002】

本発明の歯科用組成物は、歯科用接着剤組成物、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用コンポジット、及び根管充填組成物とすることができる。本発明による歯科用組成物は、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(bis-GMA)、ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化bis-GMA、又はビスフェノールAをベースとする任意の他の原材料の使用を必要とすることなく、溶媒の非存在下であっても、機械特性、屈折率及び粘度を含む優れた特性をもたらす。

【背景技術】

【0003】

10

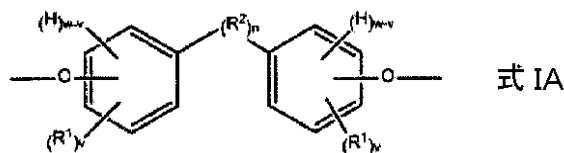
従来の歯科用組成物は多くの場合、重合性モノマーを含む。重合収縮を低減させる観点から、従来の歯科用組成物はbis-GMAを含有していることが多い。しかしながら、bis-GMA及び他の重合性レジンに含まれるビスフェノールAは、重合した歯科用組成物から浸出する際に問題となる。ビスフェノールAは、患者及び同様に歯科医にも悪影響を及ぼすおそれのある内分泌攪乱物質である。それ故、歯科用組成物における、bis-GMA等の、ビスフェノールAを含有する何らかの重合性レジンの使用は、好ましくない。

【0004】

特許文献1は、下記式(IA)(式中、wは4である)のセグメントを含むレジンから作られる歯科用材料を開示している。

20

【化1】

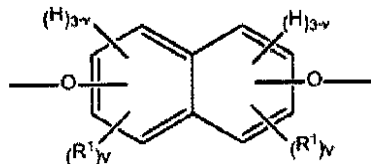


【0005】

式(IA)中、 R^2 は、存在しても存在していなくてもよい。特許文献1には、 R^2 が式IAのセグメント中に存在しない場合、(i)1つのフェニレン環の炭素原子が、(wが4である場合に生じる)他のフェニレン環の炭素原子と共有結合すること、又は(ii)式IA中に示されるフェニレン基が接合して、(wが3であって、フェニレン基がそのように縮合する場合に生じる)縮合環系を形成することが述べられている。特許文献1は、2つのフェニレン基が接合して以下のようなナフタレン基を形成するような、nが0でありかつwが3である式IAのセグメントの実施形態を開示している。

30

【化2】



40

【0006】

式IA中のwは4しかとることができなければ、wが3である上記の実施形態は、特許文献1の開示から明確に除外される。その上、 R^2 が存在せず、かつ(i)に従って1つのフェニレン環の炭素原子が他のフェニレン環の炭素原子と共有結合する実施形態は、特許文献1によると好ましくない。むしろ、特許文献1によると、 R^2 が存在し、かつ炭素原子を15個未満含有する有機基であることが好ましく、これは特許文献1の具体例によって示されている。

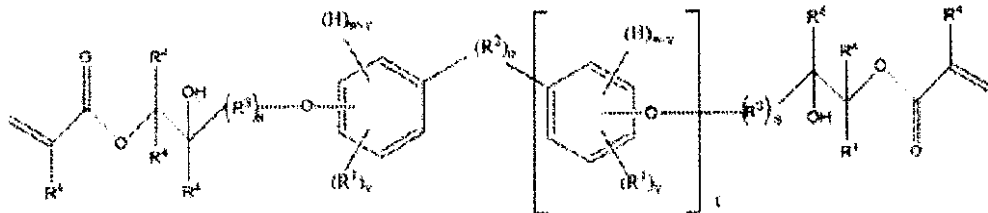
【0007】

さらに、特許文献1は、ジエポキシドを形成するのにエピクロロヒドリンを使用するこ

50

とができること、及び、得られるジエポキシドを、エチレン性不飽和酸又は酸無水物と反応させて、エチレン性不飽和フリーラジカル重合性基を有するレジンを得ることができることを開示している。下記式 I V は、エピクロロヒドリンをエポキシ化させて、ジエポキシドを形成した後に、(メタ)アクリル酸と反応させることによって形成されるレジンとして開示されているものである。

【化 3】



10

【0008】

特許文献 1 による化合物では、ジエポキシドを介した合成経路の結果として、芳香族環に近いヒドロキシル基の存在によって、化合物の粘度が増大するため、歯科用組成物を提供するために大量の溶媒が必要となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

20

【特許文献 1】国際公開第 2014025406 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(bis-GMA)、ビスフェノール A ジメタクリレート、エトキシ化 bis-GMA、又はビスフェノール A をベースとする任意の他の原材料の使用を必要とすることなく、溶媒の非存在下であっても、機械特性、屈折率及び粘度を含む優れた特性をもたらす、歯科用組成物を提供することである。

【0011】

30

本発明の更なる課題は、溶媒の非存在下であっても、機械特性、屈折率及び粘度を含む優れた特性をもたらすとともに、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(bis-GMA)、ビスフェノール A ジメタクリレート、エトキシ化 bis-GMA、又はビスフェノール A をベースとする任意の他の原材料の使用を必要としない、歯科用組成物を製造する方法を提供することである。

【0012】

さらに、本発明の課題は、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(bis-GMA)、ビスフェノール A ジメタクリレート、エトキシ化 bis-GMA、又はビスフェノール A をベースとする任意の他の原材料の使用を必要とすることなく、溶媒の非存在下であっても、機械特性、屈折率及び粘度を含む優れた特性をもたらす、歯科用組成物の使用を提供することである。

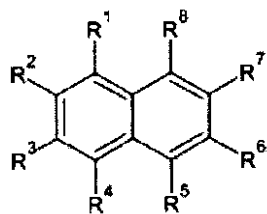
40

【課題を解決するための手段】

【0013】

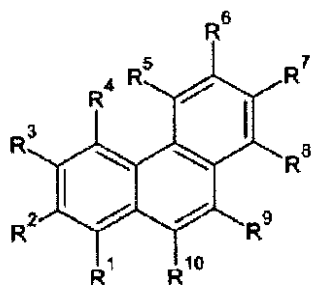
第 1 の態様によれば、本発明は、下記式 (I)、式 (I I) 及び／又は式 (I I I) の重合性化合物を含む、歯科用組成物：

【化 4】



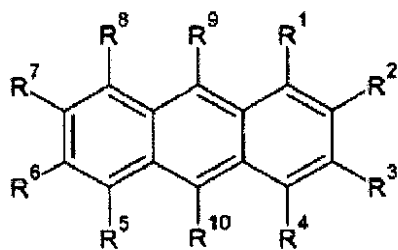
(I)

10



(II)

20

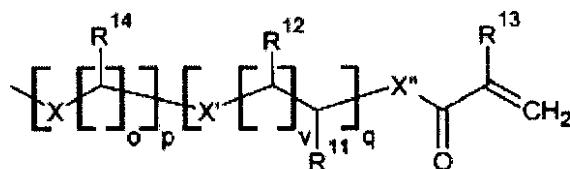


(III)

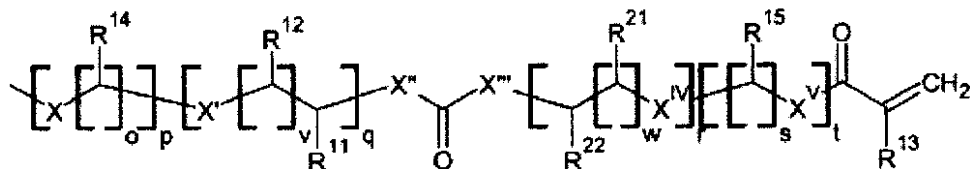
30

(式中、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び
 R^{10} の2つ～4つの基は、互いに独立して、下記式(IV)、(V)又は(VI)：

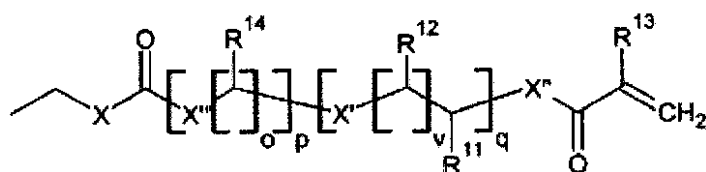
【化 5】



(IV)



(V)



(VI)

(式中、

Xは、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X' は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X'' は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X''' は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X^{IV} は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X^V は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 及び R^{22} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{14} 及び R^{15} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

o 及び s は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $2 \sim 10$ の整数を表し、

p 及び t は、同じであっても異なってもよく、独立して、 0 、 1 又は 2 の整数であり、

q 及び r は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 10$ の整数を表し、

v 及び w は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $1 \sim 10$ の整数を表す)の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)を提供する。

【0014】

さらに、第2の態様によれば、本発明は、第1の態様による歯科用組成物を製造する方法であって、

10

20

30

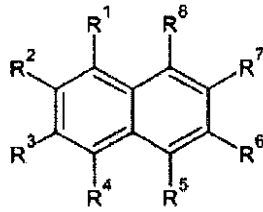
40

50

(a)

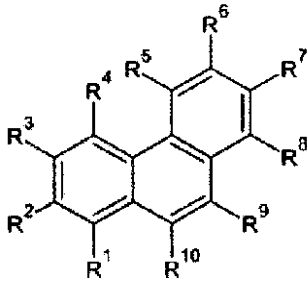
(a1) 式(VII)、式(VIII)及び／又は式(IX)：

【化6】



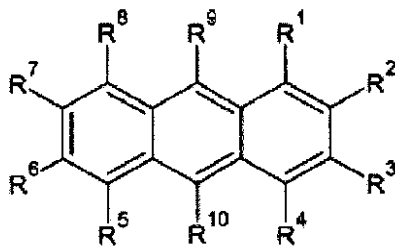
(VII)

10



(VIII)

20



(IX)

30

(式中、

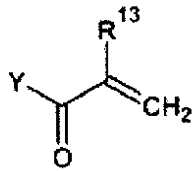
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基は、 $-XH$ 基(式中、 X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子である)であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物と

40

(a2) 炭酸エチレン、又は式 ZRZ' (式中、 Z 及び Z' は独立して脱離基であり、 R は直鎖又は分岐状アルキレン基である)の化合物と、
を含む反応混合物を付加反応にかけて、付加物を得る工程と、

(b1) 炭酸エチレンの付加物を、下記式(XI)：

【化 7】



(XI)

(式中、Yは脱離基であり、かつR^{1 3}は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁～6アルキル基を表すか、又は、Y及びR^{1 3}は、それらが結合する炭素原子とともに、炭素数4～8の環状のラクトン環又はカルボン酸無水物環を形成する)の化合物と反応させて、本発明の式(I)、式(II)若しくは式(III)の重合性化合物を得る工程、又は、

10

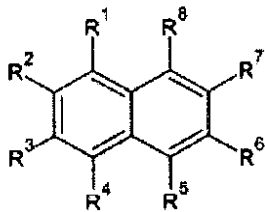
(b2)式ZRZ' (式中、Z、Z'及びRは上記で規定した通りとする)の化合物の付加物を、式(XI) (式中、YはOHである)の化合物と反応させて、本発明の式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得る工程と、を含む、方法を提供する。

【0015】

さらに、第3の態様によれば、本発明は、第1の態様による歯科用組成物を製造する方法であって、式(XII)、式(XIII)及び／又は式(XIV)：

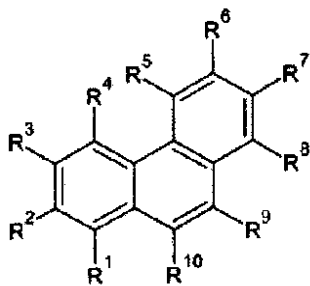
20

【化 8】



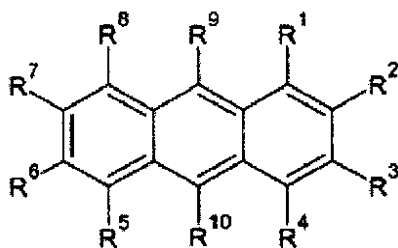
(XII)

30



(XIII)

40



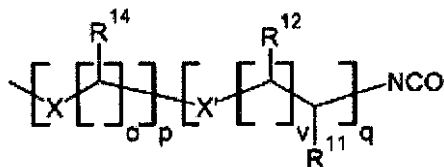
(XIV)

50

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の 2 つ～4 つの基は独立して、下記式 (XV)：

【化 9】



(XV)

10

(式中、

X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{11} 及び R^{12} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{14} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

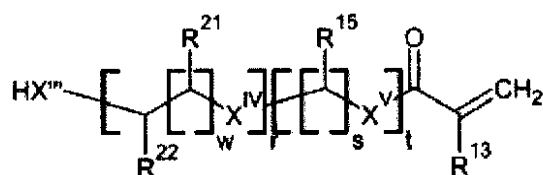
o は独立して、2～10の整数を表し、

p は独立して、0、1又は2の整数であり、

q は独立して、0～10、好ましくは1～10の整数を表し、

v は独立して、1～10の整数を表す)の基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物を含む反応混合物を、下記式 (XVI)：

【化 10】



(XVI)

30

(式中、

X'''' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X^{1V} は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X^V は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{21} 及び R^{22} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{15} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

s は独立して、2～10の整数を表し、

t は独立して、0、1又は2の整数であり、

r は、同じであっても異なってもよく、独立して、0～10、好ましくは1～10の

40

50

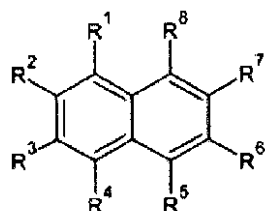
整数を表し、

wは独立して、1～10の整数を表す)の化合物との付加反応にかけて、本発明で規定される式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることを含む、方法を提供する。

【0016】

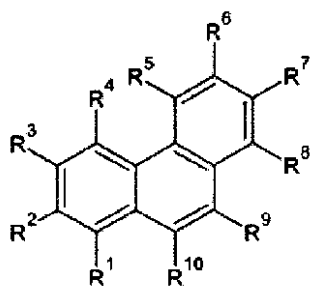
さらに、第4の態様によれば、本発明は、第1の態様による歯科用組成物を製造する方法であって、式(XVII)、式(XVIII)及び/又は式(XIX)：

【化11】



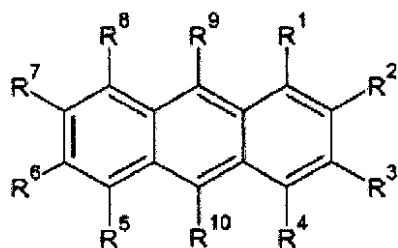
(XVII)

10



(XVIII)

20



(XIX)

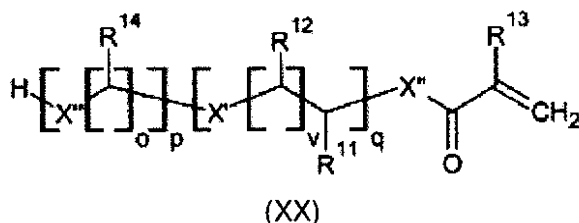
30

(式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸、並びに、存在する場合、R⁹及びR¹⁰の2つ～4つの基はイソシアナトメチル基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸、並びに、存在する場合、R⁹及びR¹⁰の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状C₁～₆アルキル基、C₃～₆シクロアルキル基、又はC₁～₆アルキルC₃～₆シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物を含む反応混合物を、下記式(XX)：

40

【化 1 2】



(式中、

X' は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 X'' は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 X''' は、 —NH— 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 R¹¹ 及び R¹² は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 C₁～6 アルキル基を表し、
 R¹³ は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 C₁～6 アルキル基を表し、
 R¹⁴ は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 C₁～6 アルキル基を表し、
 o は、同じであっても異なってもよく、独立して、2～10 の整数を表し、
 p は、同じであっても異なってもよく、独立して、0、1 又は 2 の整数であり、
 q は、同じであっても異なってもよく、独立して、0～10、好ましくは 1～10 の整数を表し、
 v は独立して、1～10 の整数を表す) の化合物との付加反応にかけて、本発明で規定される式 (I)、式 (II) 又は式 (III) の重合性化合物を得ることを含む、方法を提供する。

【0017】

第 2 の態様～第 4 の態様の特定の実施形態によれば、本方法は、R¹³ のいずれかにヒドロキシル基を含有する、第 1 の態様で規定した式 (I)、式 (II) 又は式 (III) の重合性化合物を、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物、カルボン酸ハロゲン化物化合物、環状カルボン酸無水物、又はカルボン酸化合物と反応させて、ヒドロキシル基を置換させる工程を更に含む。

【0018】

第 5 の態様によれば、本発明はまた、本発明による方法のいずれかによって得ることができる歯科用組成物を提供する。

【0019】

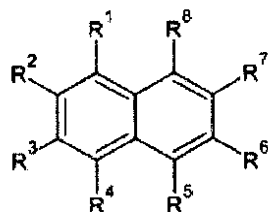
第 6 の態様によれば、本発明は、本発明により規定した歯科用組成物を製造するための歯科用組成物の使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は歯科用組成物を提供する。歯科用組成物は重合性化合物を含む。該重合性化合物は、ナフタレン誘導体である下記一般式 (I) の化合物とすることができる。

【化 1 3】



(I)

10

【0021】

式 (I) によるナフタレン誘導体中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 のいずれかは水素原子であってもよく、又は、芳香族環は、置換基によって各位置で置換されていてもよい。置換基は、重合性置換基又は重合性でない飽和置換基を有する基であってもよい。本発明によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の2つ～4つの基は、重合性基を表し、残りの基は、水素原子、又は重合性でない飽和基となる。したがって、式 (I) の化合物は、ラジカル重合において架橋モノマーとして作用する。

【0022】

第1の好ましい実施形態によれば、式 (I) の化合物が、2つの重合性置換基を含有する。第2の好ましい実施形態によれば、式 (I) の化合物が、3つ又は4つの重合性置換基を含有する。

20

【0023】

式 (I) の化合物が2つの重合性置換基を含有する場合、置換基は、同じ縮合ベンゼン環を共有しないことが好ましい。したがって、第1の重合性置換基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 に存在し、第2の重合性置換基は、 R^5 、 R^6 、 R^7 又は R^8 に存在する。

【0024】

第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、好ましくは鈍角である非線形の角度を形成することが好ましい。この角度は、式 (I) における形式上の原子価結合により規定される。したがって、第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、芳香族環系を挟んで反対の位置には存在しないことが好ましい。

30

【0025】

具体的に、第1の重合性置換基が R^1 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^6 、 R^7 又は R^8 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^2 又は R^3 として存在することはあまり好ましくない。

【0026】

第1の重合性置換基が R^2 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^5 、 R^7 又は R^8 として存在することが好ましい。

【0027】

第1の重合性置換基が R^3 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^5 、 R^6 又は R^8 として存在することが好ましい。

40

【0028】

第1の重合性置換基が R^4 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^5 、 R^6 又は R^7 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^2 又は R^3 として存在することはあまり好ましくない。

【0029】

第1の重合性置換基が R^5 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 又は R^3 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^6 又は R^7 として存在することはあまり好ましくない。

【0030】

50

第1の重合性置換基が R^6 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^3 又は R^4 として存在することが好ましい。

【0031】

第1の重合性置換基が R^7 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 又は R^4 として存在することが好ましい。

【0032】

第1の重合性置換基が R^8 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 又は R^3 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^6 又は R^7 として存在することはあまり好ましくない。

【0033】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。

【0034】

第1の重合性置換基が R^7 として存在するとき、第2の重合性置換基は、 R^1 、 R^2 又は R^4 として存在することが好ましい。

【0035】

式(I)の化合物が3つ又は4つの重合性置換基を含有する場合には、第1の重合性置換基に応じて、第2の置換基、第3の置換基及び任意に第4の置換基は、式(I)の化合物が上記の2つの重合性置換基を含有する実施形態において第2の置換基にとって好ましいと考えられる位置に存在することが好ましい。

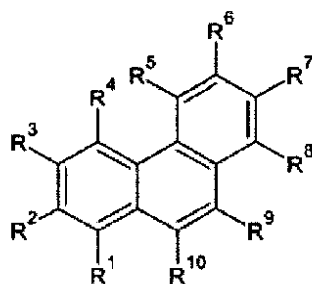
【0036】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の残りの飽和置換基は重合性でない。具体的に、残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。好ましい実施形態によれば、残りの基は水素原子である。

【0037】

代替的に、重合性化合物は、フェナントレン誘導体である下記一般式(II)の化合物とすることができる。

【化14】



(II)

【0038】

式(II)によるフェナントレン誘導体中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} のいずれかは水素原子であってもよく、又は、芳香族環は、置

10

20

30

40

50

置換基によって各位置で置換されるものであってもよい。置換基は、重合性置換基又は重合性でない飽和置換基を有する基であってもよい。本発明によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基は、重合性基を表し、残りの基は、水素原子、又は重合性でない飽和基である。したがって、式 (I I) の化合物は、ラジカル重合において架橋モノマーとして作用する。

【0039】

第1の好ましい実施形態によれば、式 (I I) の化合物が、2つの重合性置換基を含有する。第2の好ましい実施形態によれば、式 (I I) の化合物が、3つ又は4つの重合性置換基を含有する。

【0040】

式 (I I) の化合物が2つの重合性置換基を含有する場合、置換基は、同じ縮合ベンゼン環を共有しないことが好ましい。したがって、第1の重合性置換基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 に存在し、第2の重合性置換基は、 R^5 、 R^6 、 R^7 若しくは R^8 、又は R^9 若しくは R^{10} に存在する。

【0041】

第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、好ましくは鈍角である非線形の角度を形成することが好ましい。この角度は、式 (I I) における形式上の原子価結合により規定される。したがって、第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、芳香族環系を挟んで反対の位置には存在しないものとするのが好ましい。

【0042】

具体的に、第1の重合性置換基が R^1 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 及び R^{10} として存在することはあまり好ましくない。

【0043】

第1の重合性置換基が R^2 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^1 、 R^3 又は R^4 として存在することはあまり好ましくない。

【0044】

第1の重合性置換基が R^3 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^6 、 R^7 及び R^{10} として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^1 、 R^2 又は R^4 として存在することはあまり好ましくない。

【0045】

第1の重合性置換基が R^4 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^7 、 R^8 及び R^9 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^1 、 R^2 又は R^3 として存在することはあまり好ましくない。

【0046】

第1の重合性置換基が R^5 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 及び R^3 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^6 、 R^7 又は R^8 として存在することはあまり好ましくない。

【0047】

第1の重合性置換基が R^6 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^2 、 R^3 又は R^9 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^5 、 R^7 又は R^8 として存在することはあまり好ましくない。

【0048】

第1の重合性置換基が R^7 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^3 又は R^4 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^5 、 R^6 又は R^8 として存在することはあまり好ましくない。

【0049】

第1の重合性置換基が R^8 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 、 R^4 又は R^{10} として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^6

10

20

30

40

50

又は R^7 として存在することはあまり好ましくない。

【0050】

第1の重合性置換基が R^9 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 又は R^{10} として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^4 又は R^5 として存在することはあまり好ましくない。

【0051】

第1の重合性置換基が R^{10} として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 又は R^9 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^4 又は R^5 として存在することはあまり好ましくない。

【0052】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。

【0053】

式(I)の化合物が3つ又は4つの重合性置換基を含有する場合には、第1の重合性置換基に応じて、第2の置換基、第3の置換基及び任意に第4の置換基は、式(II)の化合物が上記の2つの重合性置換基を含有する実施形態において第2の置換基にとって好ましいと考えられる位置に存在することが好ましい。

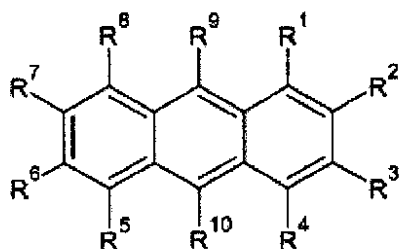
【0054】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の残りの飽和置換基は重合性でない。具体的に、残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。第1の好ましい実施形態によれば、残りの基は水素原子である。第2の好ましい実施形態によれば、残りの基がハロゲン原子を含む。放射線不透過性及び屈折率の観点から、ハロゲン原子としては臭素原子及びヨウ素原子が好ましい。

【0055】

代替的に、重合性化合物は、アントラセン誘導体である下記一般式(III)の化合物とすることができる。

【化15】



(III)

【0056】

式(III)によるアントラセン誘導体中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} のいずれかは水素原子であってもよく、又は、芳香族環は、置換基によって各位置で置換されるものであってもよい。置換基は、重合性置換基又は重合性でない飽和置換基を有する基であってもよい。本発明によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R

⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰の2つ～4つの基は、重合性基を表し、残りの基は、水素原子、又は重合性でない飽和基である。したがって、式(I I I)の化合物は、ラジカル重合において架橋モノマーとして作用する。

【0057】

第1の好ましい実施形態によれば、式(I I I)の化合物が、2つの重合性置換基を含有する。第2の好ましい実施形態によれば、式(I I I)の化合物が、3つ又は4つの重合性置換基を含有する。

【0058】

式(I I I)の化合物が2つの重合性置換基を含有する場合、置換基は、同じ縮合ベンゼン環を共有しないことが好ましい。したがって、第1の重合性置換基は、R¹、R²、R³又はR⁴に存在し、第2の重合性置換基は、R⁵、R⁶、R⁷若しくはR⁸、又はR⁹若しくはR¹⁰に存在する。

10

【0059】

第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、好ましくは鈍角である非線形の角度を形成することが好ましい。この角度は、式(I I I)における形式上の原子価結合により規定される。したがって、第1の重合性置換基及び第2の重合性置換基は、芳香族環系を挟んで反対の位置には存在しないことが好ましい。

【0060】

具体的に、第1の重合性置換基がR¹として存在する場合には、第2の重合性置換基はR⁶及びR⁷として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR²及びR³として存在することはあまり好ましくない。

20

【0061】

第1の重合性置換基がR²として存在する場合には、第2の重合性置換基はR⁵、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR¹、R³又はR⁴として存在することはあまり好ましくない。

【0062】

第1の重合性置換基がR³として存在する場合には、第2の重合性置換基はR⁵、R⁶、R⁸、R⁹及びR¹⁰として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR¹、R²又はR⁴として存在することはあまり好ましくない。

【0063】

第1の重合性置換基がR⁴として存在する場合には、第2の重合性置換基はR⁶及びR⁷として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR²及びR³として存在することはあまり好ましくない。

30

【0064】

第1の重合性置換基がR⁵として存在する場合には、第2の重合性置換基はR²及びR³として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR²及びR³として存在することはあまり好ましくない。

【0065】

第1の重合性置換基がR⁶として存在する場合には、第2の重合性置換基はR¹、R³、R⁴、R⁹及びR¹⁰として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR⁵、R⁷又はR⁸として存在することはあまり好ましくない。

40

【0066】

第1の重合性置換基がR⁷として存在する場合には、第2の重合性置換基はR¹、R²、R⁴、R⁹及びR¹⁰として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR⁵、R⁶又はR⁸として存在することはあまり好ましくない。

【0067】

第1の重合性置換基がR⁸として存在する場合には、第2の重合性置換基はR²及びR³として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基がR⁶及びR⁷として存在することはあまり好ましくない。

【0068】

50

第1の重合性置換基が R^9 として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^2 、 R^3 、 R^6 又は R^7 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^{10} として存在することはあまり好ましくない。

【0069】

第1の重合性置換基が R^{10} として存在する場合には、第2の重合性置換基は R^2 、 R^3 、 R^6 又は R^7 として存在することが好ましい。この場合、第2の重合性置換基が R^{10} として存在することはあまり好ましくない。

【0070】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。

【0071】

式(I I I)の化合物が3つ又は4つの重合性置換基を含有する場合には、第1の重合性置換基に応じて、第2の置換基、第3の置換基及び任意に第4の置換基は、式(I I I)の化合物が上記の2つの重合性置換基を含有する実施形態において第2の置換基にとって好ましいと考えられる位置に存在することが好ましい。

【0072】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の残りの飽和置換基は重合性でない。具体的に、残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。第1の好ましい実施形態によれば、残りの基は水素原子である。

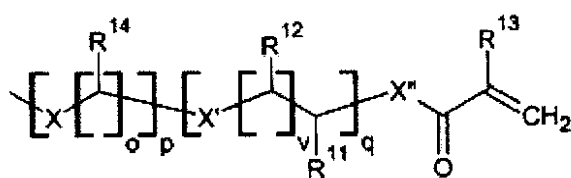
【0073】

重合性置換基は互いに独立しており、式(I V)、式(V)又は式(V I)の基を表す。

【0074】

式(I V)は以下の通りである。

【化16】



(IV)

【0075】

式(I V)中、単位 p は、存在しても存在していなくてもよい。したがって、 p は、0又は1若しくは2の整数とすることができる。単位 p が存在しない場合には、 X' が、式(I)、式(I I)又は式(I I I)の基に直接結合する。単位 p が存在する場合には、 X が、式(I)、式(I I)又は式(I I I)の基に直接結合する。式(I V)中、 X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X は酸素原子である。式(I V)中、 X' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X'' は酸素原子である。単位 p は繰り返し単位 o を含有し、 o は2～10の整数である。繰り返し単位 o は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を独立して

表す基 R^{14} を含有し、これらの基は同じであっても異なってもよい。好ましい実施形態によれば、 R^{14} は全て、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す。より好ましい実施形態によれば、 R^{14} が全て水素原子であるため、単位 o は、直鎖 $C_2 \sim 10$ アルキレン基、より好ましくは、 $C_2 \sim 8$ アルキレン基、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン又はオクチレンとなる。

【0076】

式 (IV) 中、 q は、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 10$ の整数を表す。単位 q は基 R^{11} と、基 R^{12} を含む単位 v とを含有する。

【0077】

R^{11} は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す。好ましくは、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 q が 2 以上である場合、 R^{11} は、同じであっても異なってもよい。

【0078】

v は $1 \sim 10$ の整数を表す。 q が 2 以上である場合、単位 v は、同じであっても異なってもよい。その上、 v が 2 以上である場合、基 R^{12} は、同じであっても異なってもよい。基 R^{12} は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す。好ましくは、 R^{12} は、水素原子又はメチル基を表す。

【0079】

式 (IV) 中、重合性基は X'' と接続する。 X'' は $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子である。好ましくは、 X'' は $-NH-$ 又は酸素原子である。重合性基中、 R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す。好ましくは、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

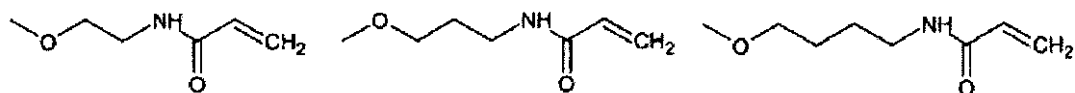
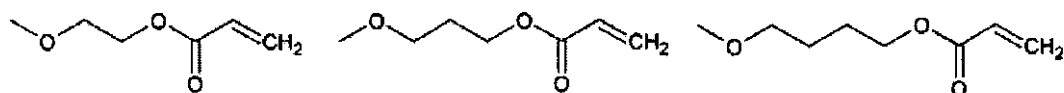
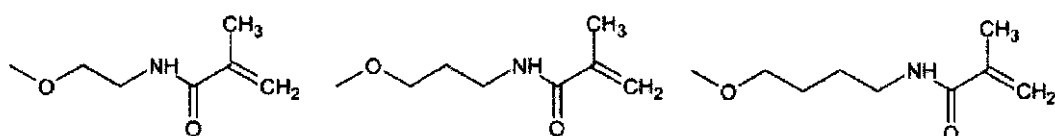
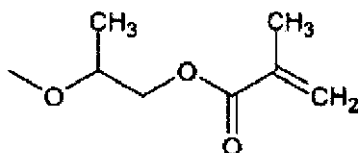
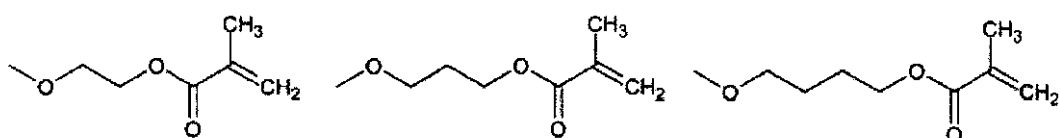
【0080】

p が 0 である式 (IV) の特に好ましい重合性置換基は、以下の通りである。

10

20

【化 1 7】



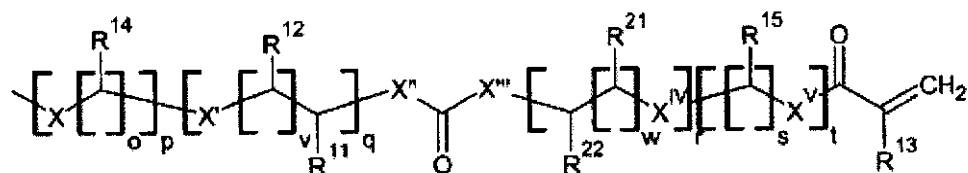
【0081】

好ましい実施形態によれば、式（I）、式（II）又は式（III）の化合物が、式（IV）の基である2つ～4つの同じ重合性置換基を含有する。

【0082】

式（V）は以下の通りである。

【化 18】



(V)

【0083】

10

式(V)中、単位pは、存在しても存在していなくてもよい。したがって、pは、0又は1若しくは2の整数とすることができる。単位pが存在しない場合には、X'が、式(I)、式(II)又は式(III)の基に直接結合する。単位pが存在する場合には、Xが、式(I)、式(II)又は式(III)の基に直接結合する。式(V)中、Xは、-NH-、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、Xは酸素原子である。式(V)中、X'は、-NH-、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、X'は酸素原子である。単位pは繰り返し単位oを含有し、oは2~10の整数である。繰り返し単位oは、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を独立して表す基R¹⁴を含有し、これらの基は同じであっても異なってもよい。好ましい実施形態によれば、R¹⁴は全て水素原子であるため、単位oは、直鎖C₂~₁₀アルキレン基、より好ましくは、C₂~₈アルキレン基、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン又はオクチレンとなる。

20

【0084】

式(V)中、qは、0~10、好ましくは1~10の整数を表す。単位qは基R¹¹と、基R¹²を含む単位vとを含有する。

【0085】

R¹¹は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R¹¹は、水素原子又はメチル基を表す。qが2以上である場合、R¹¹は、同じであっても異なってもよい。

【0086】

30

vは1~10の整数を表す。qが2以上である場合、単位vは、同じであっても異なってもよい。その上、vが2以上である場合、基R¹²は、同じであっても異なってもよい。基R¹²は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R¹²は、水素原子又はメチル基を表す。

【0087】

式(V)中、rは、0~10、好ましくは1~10の整数を表す。単位rは基R²²と、基R²¹を含む単位wとを含有する。

【0088】

R²²は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R²²は、水素原子又はメチル基を表す。rが2以上である場合、R²²は、同じであっても異なってもよい。

40

【0089】

wは1~10の整数を表す。rが2以上である場合、単位wは、同じであっても異なってもよい。その上、wが2以上である場合、基R²¹は、同じであっても異なってもよい。基R²¹は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R²¹は、水素原子又はメチル基を表す。

【0090】

単位tは繰り返し単位sを含有し、sは2~10の整数である。繰り返し単位sは、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を独立して表す基R¹⁵を含有し、これらの基は同じであっても異なってもよい。好ましい実施形態によれば、R¹⁵は

50

全て水素原子であるため、単位 s は、直鎖 $C_2 \sim 10$ アルキレン基、より好ましくは、 $C_2 \sim 8$ アルキレン基、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン又はオクチレンとなる。

【0091】

式 (V) 中、単位 t は、存在しても存在していなくてもよい。したがって、 t は、0 又は 1 若しくは 2 の整数とすることができる。単位 t が存在しない場合には、重合性基が X^{IV} に直接結合する。単位 t が存在する場合には、重合性基が X^V に直接結合する。重合性基中、 R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表す。好ましくは、 R^{13} は、水素原子又はメチル基を表す。

10

【0092】

式 (V) 中、 X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X は酸素原子である。式 (V) 中、 X' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X' は酸素原子である。式 (V) 中、 X'' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X'' は酸素原子である。式 (V) 中、 X''' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X''' は酸素原子である。式 (V) 中、 X^{IV} は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X^{IV} は酸素原子である。式 (V) 中、 X^V は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、 X^V は酸素原子である。

20

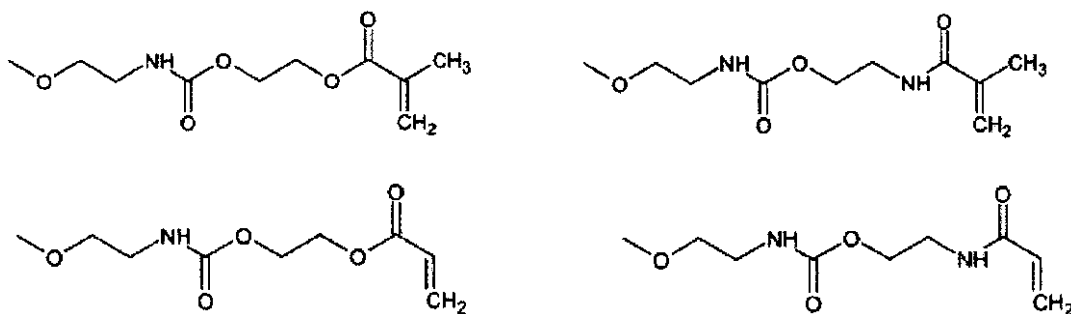
【0093】

式 (V) 中、部位 $-X''COX'''-$ は好ましくは、ウレタン基及び尿素基から選択される。ウレタン基の場合、 X'' を酸素原子とし、 X''' は $-NH-$ とすることができるか、又は、 X'' を $-NH-$ とし、 X''' を酸素原子とすることができる。

【0094】

p が 0 である式 (V) の特に好ましい重合性置換基は、以下の通りである。

【化19】



30

【0095】

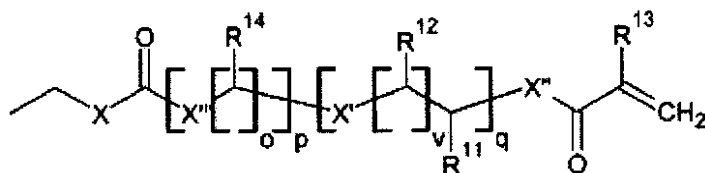
好ましい実施形態によれば、式 (I)、式 (II) 又は式 (III) の化合物が、式 (V) の基である 2 つ～4 つの同じ重合性置換基を含有する。

【0096】

式 (VI) は以下の通りである。

40

【化20】



(VI)

50

【0097】

式(VI)中、単位pは、存在しても存在していなくてもよい。したがって、pは、0又は1若しくは2の整数とすることができる。単位pが存在しない場合には、X'が式(VI)の-XCO基に直接結合する。単位pが存在する場合には、X'''が式(VI)の-XCO基に直接結合する。

【0098】

式(VI)中、Xは、-NH-、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、Xは-NH-又は酸素原子である。式(VI)中、X'は、-NH-、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、X''は-NH-又は酸素原子である。式(VI)中、X'''は、-NH-、酸素原子又は硫黄原子であってもよい。好ましくは、X'''は-NH-又は酸素原子である。

10

【0099】

単位pは繰り返し単位oを含有し、oは2~10の整数である。繰り返し単位oは、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を独立して表す基R^{1 4}を含有し、これらの基は同じであっても異なってもよい。好ましい実施形態によれば、R^{1 4}は全て水素原子であるため、単位oは、直鎖C₂~₁₀アルキレン基、より好ましくはC₂~₈アルキレン基、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン又はオクチレンとなる。

【0100】

式(VI)中、qは、0~10、好ましくは1~10の整数を表す。単位qは基R^{1 1}と、基R^{1 2}を含む単位vとを含有する。

20

【0101】

R^{1 1}は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R^{1 1}は、水素原子又はメチル基を表す。qが2以上である場合、R^{1 1}は、同じであっても異なってもよい。

【0102】

vは1~10の整数を表す。qが2以上である場合、単位vは、同じであっても異なってもよい。その上、vが2以上である場合、基R^{1 2}は、同じであっても異なってもよい。基R^{1 2}は独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R^{1 2}は、水素原子又はメチル基を表す。

30

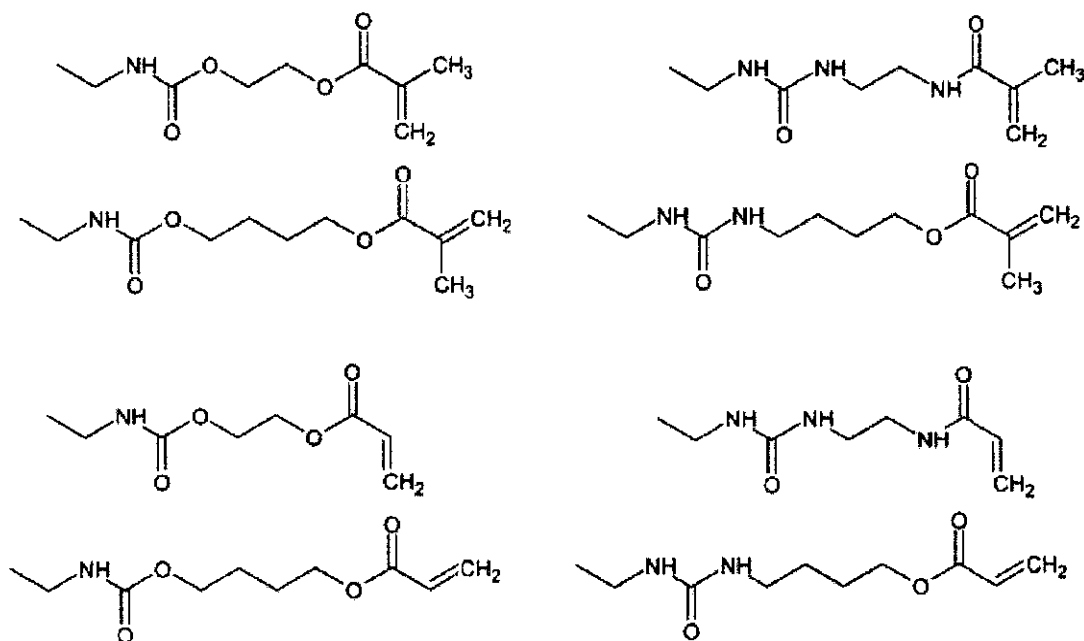
【0103】

式(VI)中、重合性基はX''と接続する。X''は-NH-、酸素原子又は硫黄原子である。好ましくは、X''は-NH-又は酸素原子である。重合性基中、R^{1 3}は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状C₁~₆アルキル基を表す。好ましくは、R^{1 3}は、水素原子又はメチル基を表す。

【0104】

pが0である式(VI)の特に好ましい重合性置換基は、以下の通りである。

【化 2 1】



10

【0105】

好ましい実施形態によれば、式（I）、式（II）又は式（III）の化合物が、式（VI）の基である2つ～4つの同じ重合性置換基を含有する。

【0106】

好ましい実施形態によれば、歯科用組成物が式（I）の化合物を含む。

【0107】

その上、更に好ましい実施形態によれば、歯科用組成物は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つの基が、式（IV）の基を表す化合物を含む。好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基が水素原子を表す。

【0108】

更に好ましい実施形態によれば、本発明による歯科用組成物は、 R^2 及び R^7 が、同じであっても異なってもよく、式（IV）の基を表す化合物を含む。本実施形態では、好ましくは、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^8 が水素原子を表す。

【0109】

代替的な好ましい実施形態によれば、歯科用組成物が式（II）の化合物を含む。

【0110】

本発明に使用される好ましい具体的な化合物は、（ナフタレンー2，7ージイルビス（オキシ））ビス（ヘキササンー6，1ージイル）ビス（2ーメタクリレート）、ナフタレンー2，7ージイルビス（オキシ））ビス（プロパンー3，1ージイル）ビス（2ーメタクリレート）、及び（ナフタレンー2，7ージイルビス（オキシ））ビス（ヒドロキシプロパンー3，1ージイル）ビス（2ーメタクリレート）から選択される。

【0111】

好ましくは、歯科用組成物は、フィラー及び／又は溶媒を更に含む。好ましくは、歯科用組成物は重合開始剤系を更に含む。本発明の歯科用組成物は、歯科用接着剤組成物、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用コンポジット、及び根管充填組成物とすることができる。歯科用コンポジットは流動性歯科用コンポジット、汎用歯科用コンポジット、又は充填性（packable）歯科用コンポジットとすることができる。歯科用組成物は、歯科用接着剤組成物、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用コンポジット、及び根管充填組成物から選択されることが好ましい。

【0112】

50

本発明の歯科用コンポジットは粒状フィラーを含み得る。粒状フィラーは、粉末状の金属酸化物若しくは金属水酸化物、ケイ酸塩鉱物、若しくはイオン抽出性ガラス若しくはイオン抽出性セラミック、又はそれらの混合物である。粒状フィラーの例は、歯科用修復組成物に現在使用されているフィラーから選択することができる。

【0113】

粒状フィラーは、単峰性又は多峰性（例えば、二峰性）の粒径分布を有し得る。粒状フィラーは無機材料であってもよい。粒状フィラーはまた、重合性レジンに不溶性であり、かつ任意に、無機フィラーで充填される、架橋した有機材料とすることもできる。粒状フィラーは、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。

【0114】

好適な粒状無機フィラーの例として、天然又は合成材料、例えば、石英、窒化物、例えば、窒化ケイ素、例えば、C e、S b、S n、Z r、S r、B a、及びA l由来のガラス、コロイドシリカ、長石、ホウケイ酸ガラス、カオリン、タルク、チタニア、及び亜鉛ガラス、及び微細シリカ粒子、例えば、焼成シリカがある。好適な粒状有機フィラーの粒子の例として、充填又は未充填の微粉ポリカーボネート又はポリエポキシドが挙げられる。

【0115】

粒状フィラーとマトリックスとの結合を強化するために、フィラー粒子の表面をカップリング剤で処理するのが好ましい。好適なカップリング剤の使用としては、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン及び γ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0116】

粒状フィラーは通常、例えば、電子顕微鏡法を用いて、又はMALVERN Mastersizer S若しくはMALVERN Mastersizer 2000装置により実施されるような従来のレーザー回折式粒度測定法を用いて測定した場合、 $0.005\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim40\mu\text{m}$ の平均粒径を有する。

【0117】

本発明の歯科用組成物は、ナノスケールの粒子を含有し得る。本発明におけるナノスケールの粒子としては、歯科用組成物に使用される任意の既知のナノスケールの粒子を、制限なく使用することができる。ナノスケールの粒子の好ましい例として、無機酸化物の粒子、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、これらの酸化物のいずれかの複合酸化物の粒子、及びリン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、フッ化イットリウム、及びフッ化イッテルビウムの粒子が挙げられる。ナノスケールの粒子は、火炎熱分解により調製されたシリカ、アルミナ、及びチタニアの粒子であることが好ましい。

【0118】

ナノスケールの粒子の平均粒径は、好ましくは $1\text{nm}\sim50\text{nm}$ 、より好ましくは $3\text{nm}\sim40\text{nm}$ である。ナノスケールの粒子の平均粒径は、これらのナノスケールの粒子の電子顕微鏡写真を撮影して、100の無作為に選択されたナノスケールの粒子の直径の平均値を算出することによって、測定することができる。ナノスケールの無機粒子に事前に、表面処理剤による表面処理を施して、無機フィラーと本発明の重合性組成物との親和性を改善させるとともに、無機フィラーと重合性組成物との化学結合を向上させて、硬化物の機械強度を増強することが望ましい。

【0119】

粒状フィラーの総量は、重合性組成物100重量部当たり、好ましくは0.1重量部 $\sim$ 500重量部、より好ましくは75重量部 $\sim$ 350重量部、特に好ましくは100重量部 $\sim$ 300重量部である。ナノスケールの粒子の量は、重合性組成物100重量部当たり、好ましくは0.1重量部 $\sim$ 50重量部、より好ましくは1重量部 $\sim$ 40重量部、特に好ましくは3重量部 $\sim$ 30重量部である。

【0120】

その上、本発明による歯科用組成物中に含まれる重合性化合物は、 $1.500\sim1.540$ の屈折率を有する。

10

20

30

40

50

【0121】

本発明の歯科用組成物は溶媒を含んでいてもよい。好適な溶媒は、水、アルコール、ケトン及びエーテルから選択され得る。好適なアルコールは、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール及びn-ブタノールから選択され得る。好適なケトンは、アセトン及びメチルエチルケトンから選択され得る。好適なエーテルは、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランから選択され得る。溶媒は、2つ以上の溶媒の混合物であってもよい。

【0122】

本発明の歯科用コンポジットは、式(I)、式(II)及び/又は式(III)の重合性化合物以外の重合性モノマーを更に含有していてもよい。重合性モノマーは、単、二、三又は多官能性モノマーであってよい。重合性モノマーは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ラウリル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロリド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシル(hexadecyl)ピリジニウムクロリド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロリド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート(2,2-ビス[4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパン、一般に「BisGMA」として知られる)、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシオリオトキシ(olyothoxy)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパン、1,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、[2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート(一般に「UDMA」として知られる)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N,N'-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボニルオキシ)プロパン-1,3-ジオール]テトラメタクリレート、及び1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシペンタンから選択することができる。

【0123】

式(I)、式(II)及び式(III)の重合性化合物を除いた、歯科用組成物中に含まれる重合性モノマーの総量は、式(I)、式(II)及び式(III)の重合性化合物100重量部当たり、好ましくは1重量部~100重量部の範囲である。

【0124】

本発明の歯科用組成物は重合開始剤を含有するのが好ましい。重合開始剤のタイプは特に制限なく、歯科分野で一般に使用される重合開始剤から選択することができる。特に、光重合開始剤及び化学重合開始剤を単独で使用しても、それらの2つ以上を組み合わせ使用してもよい。

【0125】

好適な光重合開始剤の例として、 α -ジケトン又は（ビス）アシルホスフィンオキシドが挙げられる。

【0126】

光重合開始剤として使用される α -ジケトンの例として、カンファキノン、9, 10-フェナントレンキノン、2, 3-ペンタジオン、2, 3-オクタジオン、4, 4'-オキシベンジル、及びアセナフテンキノンが挙げられる。可視光範囲において最大吸収波長を有するカンファキノンが好ましい。

【0127】

アシルホスフィンオキシドの例として、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、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、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、及びベンゾイルジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスホネートが挙げられる。

【0128】

ビスアシルホスフィンオキシドの例として、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、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、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、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、及び（2, 5, 6-トリメチルベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが挙げられる。

【0129】

化学重合開始剤は、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、及びペルオキシジカーボネートから選択される有機過酸化物とすることができる。

【0130】

ケトンペルオキシドは、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、及びシクロヘキサノンペルオキシドから選択することができる。

【0131】

ヒドロペルオキシドは、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、及び t -ブチルヒドロペルオキシドから選択することができる。

【0132】

ジアシルペルオキシドは、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、及びラウロイルペルオキシドから選択することができる。

【0133】

ジアルキルペルオキシドは、ジ- t -ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 t -ブチルクミル (butyleumyl) ペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルペルオキシ）ヘキサノール、1, 3-ビス（ t -ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルペルオキシ）-3-ヘキシンから選択することができる。

【0134】

10

20

30

40

50

ペルオキシケタールは、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) ブタン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) オクタン、及び4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) 吉草酸-n-ブチルエステルから選択することができる。

【0135】

ペルオキシエステルは、t-ブチルペルオキシアセテート (正: t-butylperoxy acetate)、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -クミルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、2, 2, 4-トリメチルペンチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルペルオキシイソフタレート、ジ-t-ブチルペルオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、及びt-ブチルペルオキシマレイン酸から選択することができる。

10

【0136】

ペルオキシジカーボネートは、ジ-3-メトキシペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル (4-t-butylecyclohexyl)) ペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、及びジアリルペルオキシジカーボネートから選択することができる。

20

【0137】

ベンゾイルペルオキシドが好ましい。

【0138】

本発明において添加される重合開始剤の量は特に制限されない。好ましくは、重合性組成物100重量部当たり、0.01重量部~10重量部の重合開始剤が使用され得る。重合開始剤の量が0.01重量部未満である場合には、重合が十分に進行しないことがあるため、機械強度が低下するおそれがある。それ故、より好ましくはこの量は少なくとも0.1重量部である。他方、重合開始剤の量が10重量部を超えると、重合開始剤自体が低重合性能を有する場合、十分な機械強度が得られず、更には組成物からの析出が起こるおそれもある。

30

【0139】

本発明の歯科用組成物は、重合促進剤を更に含有し得る。重合促進剤の例として、アミン及びスルフィン酸、並びにそれらの塩がある。

【0140】

アミンは、脂肪族アミン又は芳香族アミンであってよい。脂肪族アミンの例として、第一級脂肪族アミン、例えば、n-ブチルアミン、第二級脂肪族アミン、例えば、ジイソプロピルアミン、及び第三級脂肪族アミン、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、及びトリブチルアミンが挙げられ、第三級脂肪族アミンが好ましい。芳香族アミンは、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチルエステル、及び4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノンから選択することができる。

40

【0141】

スルフィン酸又はその塩は、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、及び2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムから選択することができる。

50

【0142】

重合促進剤の量は特に制限されない。この量は、重合性組成物100重量部当たり、0.001重量部～5重量部の範囲の重合促進剤から選択することができる。

【0143】

本発明の歯科用組成物は、pH調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合阻害剤、着色剤、抗菌剤、X線造影剤、増粘剤、及び蛍光剤を更に含有し得る。

【0144】

本発明の歯科用組成物は、フッ素イオン徐放性フィラー、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フルオロアルミノシリケートガラス、又はモノフルオロリン酸ナトリウムを更に含有し得る。

10

【0145】

歯科用組成物は、抗微生物剤を含有し得る。抗微生物剤は、抗菌活性を有する界面活性剤、例えば、12-（メタ）アクリロイルオキシデシルピリジニウムブロミド又はセチルピリジニウムクロリドであってよい。

【0146】

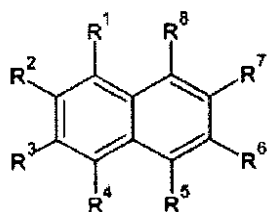
本発明はまた、本発明による歯科用組成物を製造する方法を提供する。

【0147】

第1の方法によれば、反応混合物を付加反応にかけることで、付加物がもたらされる。反応混合物は、式(VII)、式(VIII)及び／又は式(IX)の1つ又は複数の化合物を含む。

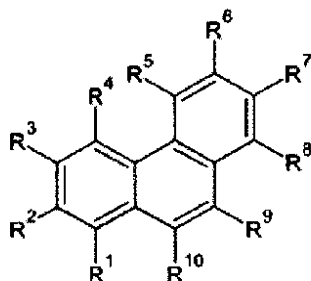
20

【化 2 2】



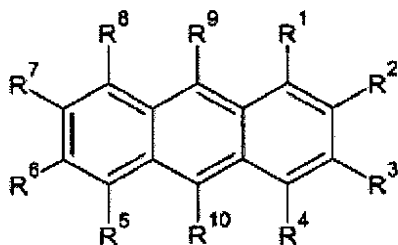
(VII)

10



(VIII)

20



(IX)

30

【0148】

式(VII)、式(VIII)及び／又は式(IX)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基は、 $-XH$ 基(式中、 X は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子である)であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい。反応混合物は、炭酸エチレン、又は式 ZRZ' (式中、 Z 及び Z' は独立して脱離基であり、 R は直鎖又は分岐状アルキレン基である)の化合物を更に含む。

40

【0149】

炭酸エチレンを使用した反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、成分(VII)、(VIII)及び／又は(IX)と、炭酸エチレンとを混合すること、及び、付加触媒の存在下において一段階で混合物を反応させて、付加物を得ることによって行うことができる。

【0150】

反応時間は特に制限なく、5分～8時間の範囲で選択することができる。好ましくは、

50

反応時間は、20分～5時間、より好ましくは30分～4時間の範囲で選択される。

【0151】

反応温度は特に制限なく、周囲温度から混合物の沸点までの範囲で選択することができる。好ましくは、反応温度は、50℃～250℃、より好ましくは70℃～200℃の範囲で選択される。

【0152】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧力は大気圧であることが好ましい。

【0153】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

10

【0154】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は塩基とすることができる。好適な塩基は、水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、又は炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩から選択することができる。

【0155】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分(VII)、(VIII)及び(IX)の総重量に対して、0.01重量パーセント～15重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント～10重量パーセントの範囲で選択することができる。

20

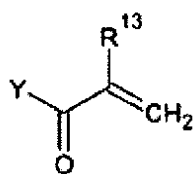
【0156】

得られた付加物は、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

【0157】

続いて、本方法は、炭酸エチレン付加物を、下記式(XI)：

【化23】



(XI)

30

(式中、Yは脱離基であり、R¹³は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状C₁～₆アルキル基を表すか、又は、Y及びR¹³は、結合する炭素原子とともに、炭素数4～8の環状のラクトン環又はカルボン酸無水物環を形成する)の化合物と反応させて、本発明の式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることを更に含む。

【0158】

本反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、付加物を、炭酸エチレン及び式(XI)の1つ又は複数の化合物と混合させること、及び、一段階で混合物を反応させて、本発明の式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることによって行うことができる。

40

【0159】

反応時間は特に制限なく、30分～48時間の範囲で選択することができる。好ましくは、反応時間は、1時間～30時間、より好ましくは2時間～24時間の範囲で選択される。

【0160】

反応温度は特に制限なく、-50℃から混合物の沸点までの範囲で選択することができる。好ましくは、反応温度は、-30℃～60℃、より好ましくは-10℃～40℃の範囲で選択される。

50

【0161】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧力は大気圧であることが好ましい。

【0162】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、ジクロロメタン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

【0163】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は塩基とすることができる。好適な塩基は、トリエチルアミン等のアミンから選択することができる。

10

【0164】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する付加物の総重量に対して、0.01重量パーセント～5重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント～3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0165】

成分(XI)が反応混合物中に存在する場合、阻害剤の存在下で反応が行われ得る。該阻害剤は、所望の反応を妨げるものでない任意の従来既知の阻害剤とすることができる。該阻害剤は、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、TEMPO及びフェノチアジンから選択することができる。好ましくは、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが使用され得る。

20

【0166】

阻害剤の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する付加物の総重量に対して、0.001重量パーセント～0.5重量パーセント、より好ましくは0.01重量パーセント～0.3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0167】

得られたメタクリレート末端マクロマーは、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

【0168】

式Z R Z' (式中、Z及びZ'は独立して脱離基であり、Rは直鎖又は分岐状アルキレン基である)の化合物を使用した反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、成分(VII)、(VIII)及び/又は(IX)と、式Z R Z'の化合物とを混合すること、及び、付加触媒の存在下において一段階で混合物を反応させて、付加物を得ることによって行うことができる。

30

【0169】

式Z R Z'中、Z及びZ'は独立して脱離基である。脱離基は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基及びトシル基から選択することができる。ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子とすることができる。臭素原子が好ましい。式Z R Z'中、Rは直鎖又は分岐状アルキレン基である。アルキレン基は好ましくは、C₂～₁₀アルキレン基、より好ましくは直鎖C₂～₈アルキレン基である。アルキレン基の例は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン及びオクチレンである。好ましくは、式Z R Z'の化合物は、下記式Br(CH₂)_nBr (式中、nは、2～10、より好ましくは2～8、更により好ましくは6である)の化合物である。

40

【0170】

反応時間は特に制限なく、1時間～36時間の範囲で選択することができる。好ましくは、反応時間は、2時間～30時間、より好ましくは5時間～24時間の範囲で選択される。

【0171】

反応温度は特に制限なく、-30℃から混合物の沸点までの範囲で選択することができ

50

る。好ましくは、反応温度は、 -10°C ～ 100°C 、より好ましくは 0°C ～ 80°C の範囲で選択される。

【0172】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧力は大気圧であることが好ましい。

【0173】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、アセトン、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

【0174】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は塩基とすることができる。好適な塩基は、水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、又は炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩から選択することができる。

【0175】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分(VII)、(VIII)及び(IX)の総重量に対して、0.01重量パーセント～15重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント～10重量パーセントの範囲で選択することができる。

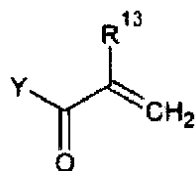
【0176】

得られた付加物は、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

【0177】

続いて、本方法は、炭酸エチレン付加物を、下記式(XI)：

【化24】



(XI)

(式中、Yは脱離基であり、 R^{13} は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_{1\sim6}$ アルキル基を表すか、又は、Y及び R^{13} は、結合する炭素原子とともに、炭素数4～8の環状のラクトン環又はカルボン酸無水物環を形成する)の化合物と反応させて、本発明の式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることを更に含む。

【0178】

本反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、付加物を、式 ZRZ' (式中、Z及び Z' は独立して脱離基であり、Rは直鎖又は分岐状アルキレン基である)の化合物及び式(XI)の1つ又は複数の化合物と混合させること、及び、一段階で混合物を反応させて、本発明の式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を得ることによって行うことができる。

【0179】

反応時間は特に制限なく、30分～48時間の範囲で選択することができる。好ましくは、反応時間は、1時間～36時間、より好ましくは2時間～24時間の範囲で選択される。

【0180】

反応温度は特に制限なく、 -50°C から混合物の沸点までの範囲で選択することができる。好ましくは、反応温度は、 0°C ～ 100°C 、より好ましくは 10°C ～ 90°C の範囲で選択される。

【0181】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧

10

20

30

40

50

力は大気圧であることが好ましい。

【0182】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、酢酸エチル、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

【0183】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は、テトラブチルアンモニウムヨード等の第四級アミンとすることができる。

【0184】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する付加物の総重量に対して、0.01重量パーセント～5重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント～3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0185】

成分(XI)が反応混合物中に存在する場合、阻害剤の存在下で反応が行われ得る。該阻害剤は、所望の反応を妨げるものでない任意の従来既知の阻害剤とすることができる。該阻害剤は、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、TEMPO及びフェノチアジンから選択することができる。好ましくは、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが使用され得る。

【0186】

阻害剤の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する付加物の総重量に対して、0.001重量パーセント～0.5重量パーセント、より好ましくは0.01重量パーセント～0.3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0187】

得られたメタクリレート末端マクロマーは、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

【0188】

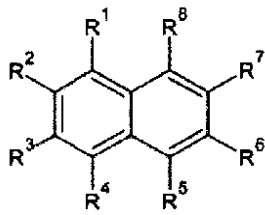
本発明の第2の方法によれば、反応混合物を付加反応にかける。反応混合物は、式(XII)、式(XIII)及び／又は式(XIV)：

10

20

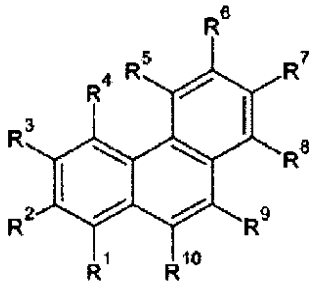
30

【化 2 5】



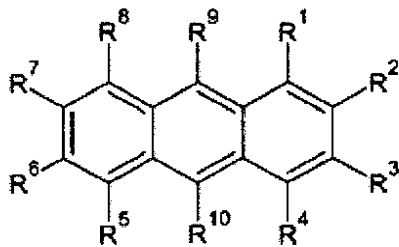
(XII)

10



(XIII)

20

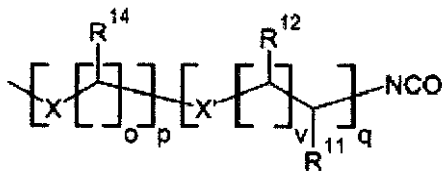


(XIV)

30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の 2 つ～4 つの基は独立して、下記式 (XV)：

【化 2 6】



(XV)

40

(式中、

X は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、 X' は、 $-\text{NH}-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{11} 及び R^{12} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基を表し、

R^{14} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基を表し、

o は独立して、2～10 の整数を表し、

p は独立して、0、1 又は 2 の整数であり、

q は独立して、0～10、好ましくは 1～10 の整数を表し、

50

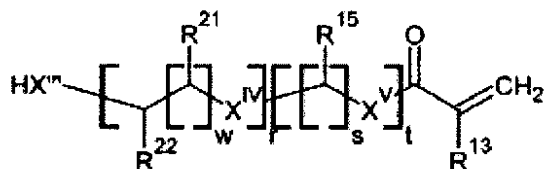
vは独立して、1～10の整数を表す)の基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物を含む。

【0189】

付加反応は、下記式(XVI)：

【化27】

10



(XVI)

(式中、

X^{III} は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

20

X^{IV} は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

X^V は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、

R^{21} 及び R^{22} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

R^{15} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

sは独立して、2～10の整数を表し、

tは独立して、0、1又は2の整数であり、

30

rは、同じであっても異なってもよく、独立して、0～10、好ましくは1～10の整数を表し、

wは独立して、1～10の整数を表す)の化合物により行うことで、上記に規定した式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物が得られる。

【0190】

本反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、成分(XII)、式(XIII)及び／又は(XIV)と、成分(XVI)とを混合すること、及び、一段階で混合物を反応させて、本発明の化合物を得ることによって行うことができる。好ましくは、r及びtが同時に0になることはない。

【0191】

40

反応時間は特に制限なく、30分～48時間の範囲で選択することができる。好ましくは、反応時間は、1時間～12時間、より好ましくは2時間～10時間の範囲で選択される。

【0192】

反応温度は特に制限なく、周囲温度から混合物の沸点までの範囲で選択することができる。好ましくは、反応温度は、50℃～150℃、より好ましくは70℃～130℃の範囲で選択される。

【0193】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧力は大気圧であることが好ましい。

50

【0194】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

【0195】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は相間移動触媒とすることができる。好適な相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩及びホスホニウム塩から選択することができる。具体的に、相間移動触媒は、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、及びヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミドとすることができる。好ましくは、トリエチルベンジルアンモニウムクロリドが使用され得る。

10

【0196】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分(XI)、(XII)及び(XIII)の総重量に対して、0.01重量パーセント～5重量パーセント、より好ましくは0.1重量パーセント～3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0197】

成分(XVI)が反応混合物中に存在する場合、阻害剤の存在下で反応が行われ得る。該阻害剤は、所望の反応を妨げるものでない任意の従来既知の阻害剤とすることができる。該阻害剤は、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、TEMPO及びフェノチアジンから選択することができる。好ましくは、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが使用され得る。

20

【0198】

阻害剤の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分(XI)、(XII)及び(XIII)の総重量に対して、0.001重量パーセント～0.5重量パーセント、より好ましくは0.01重量パーセント～0.3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0199】

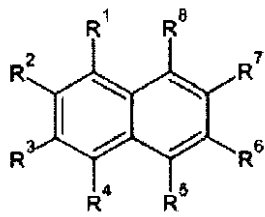
得られた重合性化合物は、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

30

【0200】

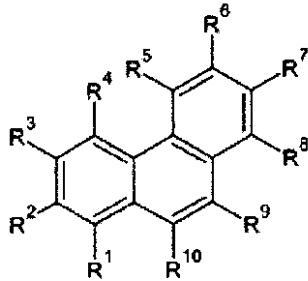
第3の方法によれば、反応混合物を付加反応にかけることで、付加物がもたらされる。反応混合物は、式(XVII)、式(XVIII)及び／又は式(IX)：

【化 2 8】



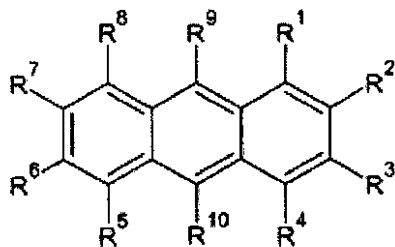
(XVII)

10



(XVIII)

20



(XIX)

30

(式中、

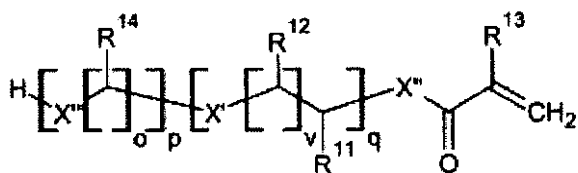
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の2つ～4つの基はイソシアナトメチル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 、並びに、存在する場合、 R^9 及び R^{10} の残りの基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基、又は $C_1 \sim 6$ アルキル $C_3 \sim 6$ シクロアルキル基を表し、これらの基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択される1個～3個のヘテロ原子を含有し得るか、又はハロゲン原子若しくはヒドロキシ基から選択される1つ～3つの置換基によって置換されていてもよい)の1つ又は複数の化合物を含む。

【0201】

40

付加反応は、下記式 (XX) :

【化 2 9】



(XX)

(式中、

50

X' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 X'' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 X''' は、 $-NH-$ 、酸素原子又は硫黄原子であり、
 R^{11} 及び R^{12} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、
 R^{13} は、水素原子、又はヒドロキシル基若しくはカルボキシル基によって置換されていてもよい直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、
 R^{14} は、同じであっても異なってもよく、独立して、水素原子、又は直鎖若しくは分岐状 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、
 o は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $2 \sim 10$ の整数を表し、
 p は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $0, 1$ 又は 2 の整数であり、
 q は、同じであっても異なってもよく、独立して、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 10$ の整数を表し、
 v は独立して、 $1 \sim 10$ の整数を表す) の化合物により行うことで、上記に規定した式 (I)、式 (I I) 又は式 (I I I) の重合性化合物が得られる。

10

【0202】

本反応は、好ましくは加熱しながら反応ベッセル内で、成分 (X V I I)、式 (X V I I I) 及び／又は (X I X) と、成分 (X X) とを混合すること、及び、一段階で混合物を反応させて、本発明の重合性組成物を得ることによって行うことができる。好ましくは、 p 及び q が同時に 0 になることはない。

20

【0203】

反応時間は特に制限なく、 30 分～ 48 時間の範囲で選択することができる。好ましくは、反応時間は、 1 時間～ 12 時間、より好ましくは 2 時間～ 10 時間の範囲で選択される。

【0204】

反応温度は特に制限なく、周囲温度から混合物の沸点までの範囲で選択することができる。好ましくは、反応温度は、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で選択される。

【0205】

反応圧力は特に制限なく、大気圧から高圧までの範囲で選択することができる。反応圧力は大気圧であることが好ましい。

30

【0206】

本反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。好適な溶媒は、ジメチルスルホキシド、トルエン、DMF 及びエチレングリコールモノメチルエーテル等の非プロトン性溶媒から選択することができる。

【0207】

本反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒は相間移動触媒とすることができる。好適な相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩及びホスホニウム塩から選択することができる。具体的に、相間移動触媒は、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、及びヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミドとすることができる。好ましくは、トリエチルベンジルアンモニウムクロリドが使用され得る。

40

【0208】

触媒の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分 (X V I I)、(X V I I I) 及び (X I X) の総重量に対して、 0.01 重量パーセント～ 5 重量パーセント、より好ましくは 0.1 重量パーセント～ 3 重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0209】

成分 (X X) が反応混合物中に存在する場合、阻害剤の存在下で反応が行われ得る。該阻害剤は、所望の反応を妨げるものでない任意の従来既知の阻害剤とすることができる。該阻害剤は、 $2, 6$ -ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、ヒドロキノン

50

、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、TEMPO及びフェノチアジンから選択することができる。好ましくは、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが使用され得る。

【0210】

阻害剤の量は特に制限なく、反応混合物中に存在する成分(XVII)、(XVIII)及び(IX)の総重量に対して、0.001重量パーセント～0.5重量パーセント、より好ましくは0.01重量パーセント～0.3重量パーセントの範囲で選択することができる。

【0211】

得られたメタクリレート末端マクロマーは、クロロホルム、DMF及びTHF等の有機溶媒に、またトリエチレングリコールジメタクリレート等の反応性希釈剤に可溶性のものとなり得る。

【0212】

特定の実施形態によれば、R¹³のいずれかにヒドロキシル基を含有する、式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物、カルボン酸ハロゲン化物化合物、環状カルボン酸無水物、又はカルボン酸化合物と更に反応させて、ヒドロキシル基を置換させることができる。好ましくは、R¹⁴及び／又はR¹⁵のいずれかにヒドロキシル基を含有する、式(I)、式(II)又は式(III)の重合性化合物を置換させる。

【0213】

イソシアネート化合物は、脂肪族及び／又は芳香族であってもよい。イソシアネートの例としては、メチルイソシアネート(MIC)、アリルイソシアネート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、3-イソシアナトプロピルメタクリレート、4-イソシアナトブチルメタクリレート、及び6-イソシアナトヘキシルメタクリレートが挙げられ得る。

【0214】

ジイソシアネート化合物は、脂肪族及び／又は芳香族であってもよい。ジイソシアネート化合物の例としては、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、及びイソホロンジイソシアネート(IPDI)が挙げられ得る。

【0215】

イソチオシアネート化合物は、脂肪族及び／又は芳香族であってもよい。イソチオシアネートの例としては、メチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネート、2-イソチオシアナトエチルメタクリレート、2-イソチオシアナトエチルアクリレート、3-イソチオシアナトプロピルメタクリレート、4-イソチオシアナトブチルメタクリレート、及び6-イソチオシアナトヘキシルメタクリレートが挙げられ得る。

【0216】

カルボン酸ハロゲン化物化合物は好ましくは、カルボン酸塩化物又はカルボン酸臭化物とすることができる。カルボン酸ハロゲン化物化合物の例としては、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、臭化アクリロイル、臭化メタクリロイルが挙げられ得る。

【0217】

環状カルボン酸無水物は、ペンタン二酸無水物(pentandioic anhydride)、無水フタル酸、無水イタコン酸、又は無水マレイン酸から選択することができる。

【0218】

カルボン酸化合物は、脂肪族(aliphatic)及び／又は芳香族であってもよく、アクリル酸及びメタクリル酸から選択することができる。

【0219】

これより、以下の実施例に基づき本発明を更に説明する。

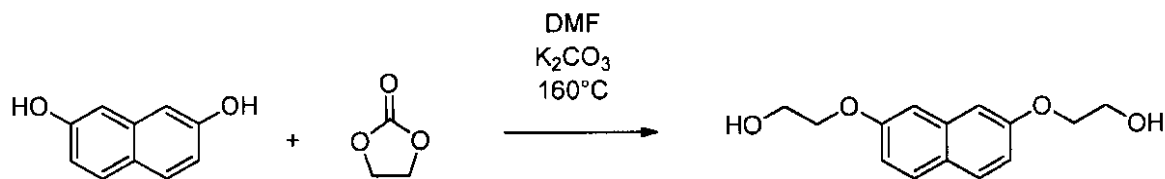
【実施例】

【0220】

実施例 1—ナフタレン—2, 7—ジイルビス（オキシ））ビス（エタン—2, 1—ジイル）ビス（2—メタクリレート）

2, 2'—（ナフタレン—2, 7—ジイルビス（オキシ））ジエタノール

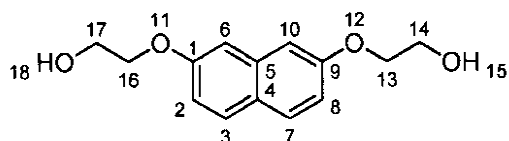
【化 30】



10

5.00 g の 2, 7—ジヒドロキシナフタレン（31.21 mmol）、6.05 g の炭酸エチレン（68.66 mmol、2.2 eq.）、及び 8.62 g の炭酸カリウム（68.43 mmol）を、100 mL の DMF に溶解した。この混合物を 160℃ に 2 時間加熱した。その後、混合物を、ロータリーエバポレーターを介して濃縮させてから、生成物を 1000 mL の NaOH（1 M）中に沈殿させた。僅かに褐色の固体を濾過し、500 mL の水で数回洗浄した。得られた暗褐色の固体は高真空下で乾燥させた。

【化 31】



20

収率：5.02 g（64%）

元素分析：理論値 [%] C：68.74；H：6.29

実測値 [%] C：67.29；H：6.28

¹H-NMR [ppm]：[300 MHz；DMSO-d₆]：δ 7.70（d, 2H, Pos. 3, 7）；δ 7.20（d, 2H, Pos. 6, 10）；δ 7.00（dd, 2H, Pos. 2, 8）；δ 4.91（s, 2H, Pos. 15, 18）；δ 4.08（t, 4H, Pos. 13, 16）；δ 3.78（m ブロード, 4H, Pos. 14, 17）

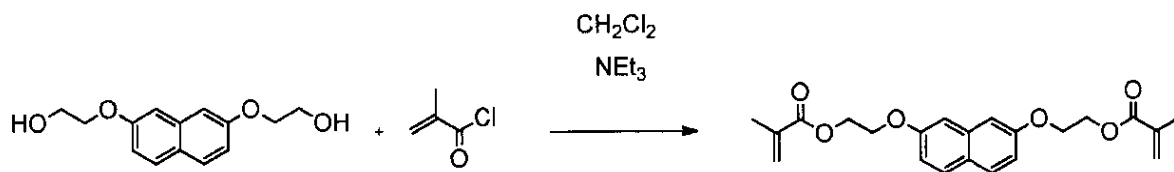
30

¹³C-NMR [ppm]：[150 MHz；DMSO-d₆]：δ 157.11（C 1, 9）；δ 135.77（C 5）；δ 128.97（C 3, 7）；δ 123.68（C 4）；δ 115.98（C 2）、8；δ 106.10（C 6）、10；δ 64.47（C 13, 16）；δ 59.57（C 14, 17）

【0221】

（ナフタレン—2, 7—ジイルビス（オキシ））ビス（エタン—2, 1—ジイル）ビス（2—メタクリレート）

【化 32】



40

5.00 g の 2, 2'—（ナフタレン—2, 7—ジイルビス（オキシ））ジエタノール（20.14 mmol）及び 4.89 g のトリエチルアミン（19.33 mmol、2.4 eq.）を、80 mL の CH₂Cl₂ に添加し、0℃ に冷却した。強力攪拌しながら（Under high stirring）、5.05 g の塩化メタクリロイル（48.33 mmol、2.4 eq.）を、20 mL の CH₂Cl₂ に溶解し、反応混合物に徐々に添加した。この混

50

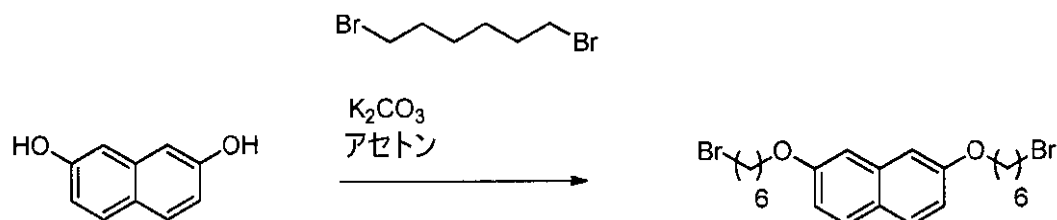
合物を60分間0℃としてから、混合物を室温で24時間攪拌した。その後、混合物を、ロータリーエバポレーターを介して濃縮させた。混合物は、100mLの Na_2CO_3 (1M)で二回洗浄し、100mLの水で一回洗浄した。有機層は MgSO_4 で乾燥させた。

【0222】

実施例2-(ナフタレン-2,7-ジイルビス(オキシ))ビス(ヘキサン-6,1-ジイル)ビス(2-メタクリレート)

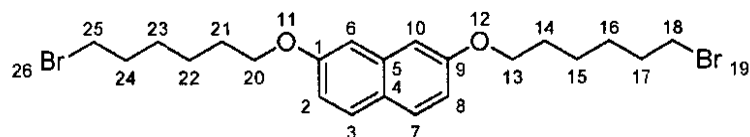
2,7-ビス((6-ブロモヘキシル)オキシ)ナフタレン

【化33】



5gの2,7-ジヒドロキシナフタレン(31.21mmol)及び9.49gの炭酸カリウム(68.60mmol)を、500ml容の一つ口フラスコに入れ、250mlのアセトンで溶解した。この反応混合物を2時間還流し、室温まで冷却させてから、60.92gの1,6-ジブロモヘキサン(249.70mmol)を添加した。その後、反応混合物を48時間還流した。次に、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去し、残渣を80mlの CHCl_3 に溶解してから、溶液を2M HCl (2×80ml)及び H_2O (2×80ml)で洗浄した。回収した有機層は MgSO_4 上で乾燥させた。ロータリーエバポレーターを介して溶媒を除去した後、褐色/緑色混合物が得られた。これに、300mLのエタノールを添加したところ、黄色/緑色固体が沈殿した。生成物は、カラムクロマトグラフィ(CHCl_3 :n-ヘキサン=9:1)を介して無色の粉末として得られた。

【化34】



収率：4.55g (29%)

元素分析：理論値 [%] C : 54.34 ; H : 6.22

実測値 [%] C : 54.20 ; H : 6.21

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] : [300MHz ; CDCl_3] : δ 7.64 (d, 2H, Pos. 3, 7) ; δ 7.01 (d, 2H, Pos. 6, 10) ; δ 6.95 (d, 2H, Pos. 2, 8) ; δ 4.05 (t, 4H, Pos. 13 ; 20) ; δ 3.42 (t, 4H, Pos. 18, 25) ; δ 1.92~1.82 (m, 8H, Pos. 14, 17, 21, 24) ; δ 1.52 (m, 4H, Pos. 15, 16, 22, 23)

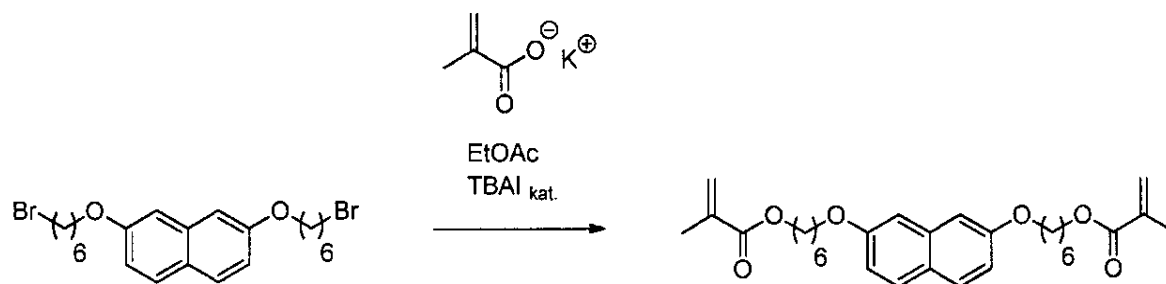
$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] : [150MHz ; CDCl_3] : δ 157.78 (C1, 9) ; δ 136.13 (C5) ; δ 129.28 (C4) ; δ 116.43 (C2, 8) ; δ 106.21 (C6, 10) ; δ 67.88 (C13, 20) ; δ 34.04 (C18, 25) ; δ 32.91 (C17, 24) ; δ 29.30 (C14, 21) ; δ 28.16 (C16, 23) ; δ 25.58 (C15, 22)

ESI (MS) : 487 : 1M+ H^+ [m/z]

【0223】

(ナフタレン-2,7-ジイルビス(オキシ))ビス(ヘキサン-6,1-ジイル)ビス(2-メタクリレート)

【化 3 5】

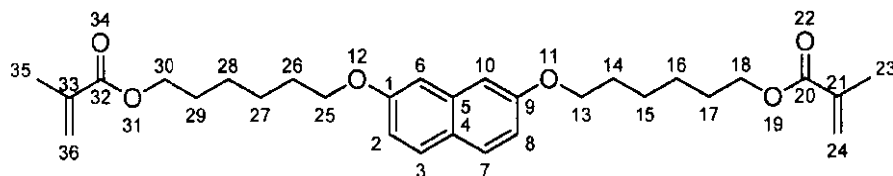


10

3.6 g の 2, 7-ビス（（6-ブロモヘキシル）オキシナフタレン）（7.40 mmol）、3.67 g のメタクリル酸カリウム（29.61 mmol、4 eq.）、及び 0.054 g のテトラブチルアンモニウムヨード（0.1 mmol）を、60 mL の酢酸エチルに溶解した。この懸濁液を 75℃ に 24 時間加熱した。その後、懸濁液を濾過し、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。残渣を 50 mL のジエチルエーテルに溶解し、幾らか BHT 結晶を添加した。溶液は、50 mL の 1 M HCl、50 mL の 1 M NaOH 及び 50 mL の水で洗浄した。有機層は MgSO₄ 上で乾燥させた。生成物は僅かに黄色の粘性油として得られた。

【化 3 6】

20



収率：2.5 g（68%）

元素分析：理論値 [%] C：72.55；H：8.12

実測値 [%] C：72.55；H：8.01

¹H-NMR [ppm]：[300 MHz；CDCl₃]：δ 7.63（d, 2H, Pos. 3, 7）；δ 7.00（d, 2H, Pos. 6, 10）；δ 6.95（dd, 2H, Pos. 2, 8）；δ 6.08（m, 2H, Pos. 24a；36a）；δ 5.52（m, 2H, Pos. 24b, 36b）；δ 4.15（t, 4H, Pos. 13, 25）；δ 4.04（t, 4H, Pos. 18, 30）；δ 1.93（m, 6H, Pos. 23, 35）；δ 1.84（m, 4H, Pos. 14, 26）；δ 1.71（m, 4H, Pos. 17, 29）；δ 1.50（m, 8H, Pos. 15, 16, 27, 28）

30

¹³C-NMR [ppm]：[150 MHz；CDCl₃]：δ 167.72（C20, 32）；δ 157.78（C1, 9）；δ 136.99（C21, 33）；δ 136.13（C5）；δ 129.25（C3, 7）；δ 125.41（C24, 36）；δ 124.37（C4）；δ 116.41（C2, 8）；δ 106.19（C6, 10）；δ 67.92（C13, 25）；δ 64.86（C18, 30）；δ 29.36（C14, 26）；δ 28.78（C15, 16, 27, 28）；δ 18.53（C23, 35）

40

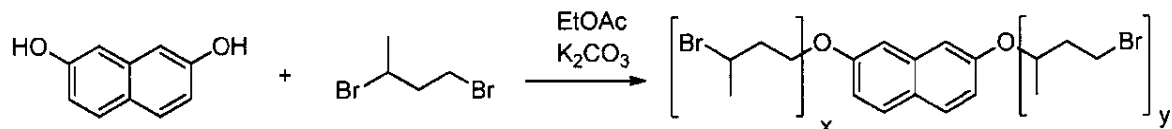
ESI（MS）：497.5 M+H⁺ [m/z]

【0224】

実施例 3-4-（（7-（（4-（メタクリロイルオキシ）ブタン-2-イル）オキシ）ナフタレン-2-イル）オキシ）ブタン-2-イルメタクリレート

2-（（4-ブロモブタン-2-イル）オキシ）7-（3-ブロモブトキシ）ナフタレン

【化 3 7】



5 g の 2, 7-ジヒドロキシナフタレン (31.2 mmol) 及び 9.49 g の炭酸カリウム (68.6 mmol) を、500 ml 容の一つ口フラスコに入れ、250 ml のアセトンで溶解した。この反応混合物を 2 時間還流し、室温まで冷却してから、40.43 g の 1, 3-ジブロモブタン (187.26 mmol) を添加した。その後、反応混合物を 24 時間還流した。次に、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。生成物は、カラムクロマトグラフィ (CHCl₃ : n-ヘキサン = 10 : 1、R_f = 0.8) を介して僅かに黄色の固体として得られた。

収率：7.50 g (55%)

元素分析：理論値 [%] C : 50.26 ; H : 5.15

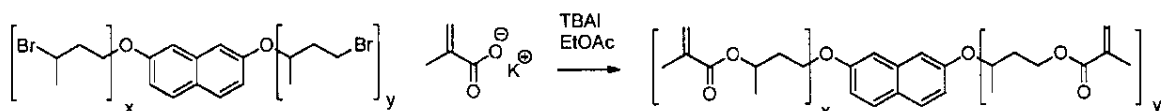
実測値 [%] C : 56.69 ; H : 5.58

EI (MS) : 430 [M] + [m/z]

【0225】

4-((7-((4-(メタクリロイルオキシ)ブタン-2-イル)オキシ)ナフタレン-2-イル)オキシ)ブタン-2-イル-メタクリレート

【化 3 8】



7.5 g の 2-((4-ブロモブタン-2-イル)オキシ)7-(3-ブロモブトキシ)ナフタレン (17.43 mmol)、8.66 g のメタクリル酸カリウム (69.73 mmol、4 eq.)、及び 0.110 g のテトラブチルアンモニウムヨージド (0.35 mmol) を、200 mL の酢酸エチルに溶解した。この懸濁液を 75 °C に 24 時間加熱した。その後、懸濁液を濾過し、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。残渣を 100 mL のジエチルエーテルに溶解し、幾らか BHT 結晶を添加した。溶液を、100 mL の 1M HCl、100 mL の 1M NaOH 及び 100 mL の水で洗浄した。有機層は MgSO₄ 上で乾燥させた。生成物は僅かに黄色の粘性油として得られた。

収率：4.60 g (59%)

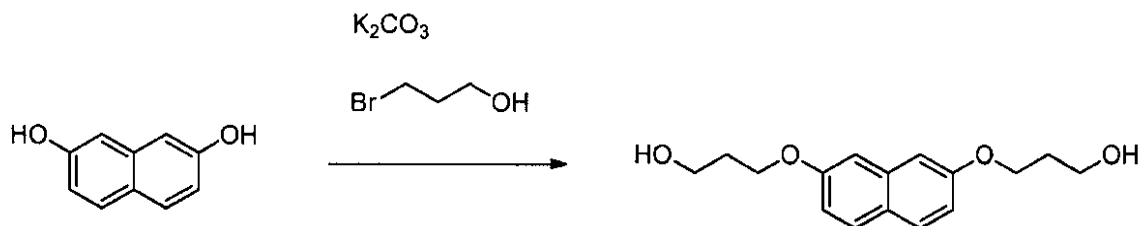
EI (MS) : 441 [M+H] + ; 458.3 [M+NH₄+] [m/z]

【0226】

実施例 4-((ナフタレン-2, 7-ジイルビス(オキシ))ビス(プロパン-3, 1-ジイル)ビス(2-メタクリレート))

3, 3'-((ナフタレン-2, 7-ジイルビス(オキシ))ビス(プロパン-1-オール))

【化 3 9】



2.5 g の 2, 7-ジヒドロキシナフタレン (15.6 mmol) 及び 4.89 g の

10

20

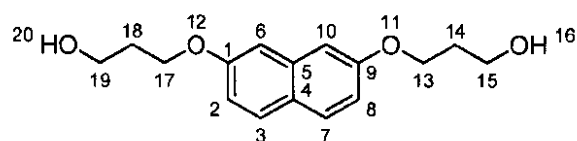
30

40

50

炭酸カリウム（35.43 mmol）を、125 ml のアセトンに溶解した。この反応混合物を2時間還流し、室温まで冷却させてから、4.77 g の1,3-ジブロモプロパン（dibromopropane）（34.44 mmol）を添加した。その後、反応混合物を24時間還流した。次に、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。生成物は、カラムクロマトグラフィ（酢酸エチル：n-ヘキサン=10：1）を介して無色の固体として得られた。

【化40】



10

収率：0.9 g（21%）

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] : [300 MHz ; メタノール- d_4] : δ 7.63 (d, 2H, Pos. 3, 7) ; δ 7.13 (d, 2H, Pos. 6, 10) ; δ 6.96 (dd, 2H, Pos. 2, 8) ; δ 4.16 (t, 4H, Pos. 13, 17) ; δ 3.78 (t, 4H, Pos. 15, 19) ; δ 2.03 (quint., 4H, Pos. 14, 18)

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] : [75 MHz ; メタノール- d_4] : δ 159.07 (C 1, 9) ; δ 137.72 (C 23, 27) ; δ 130.10 (C 3, 7) ; δ 125.89 (C 4) ; δ 117.30 (C 2, 8) ; δ 107.31 (C 6, 10) ; δ 65.81 (C 13, 17) ; δ 59.81 (C 15, 19) ; δ 33.53 (C 14, 18)

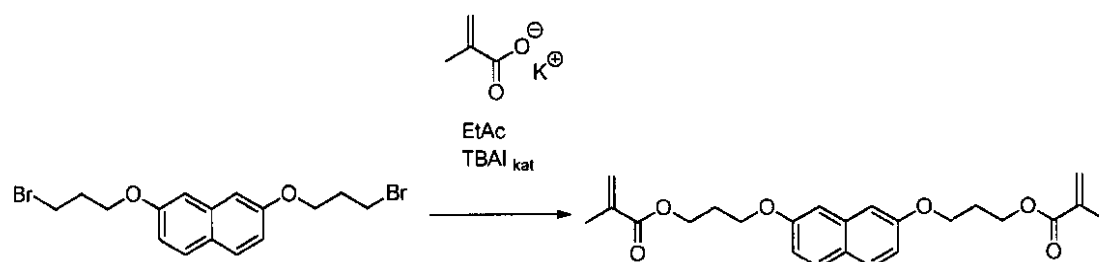
20

EI (MS) : 276 M ; 277 M + H^+

【0227】

（ナフタレン-2,7-ジイルビス（オキシ））ビス（プロパン-3,1-ジイル）ビス（2-メタクリレート）

【化41】

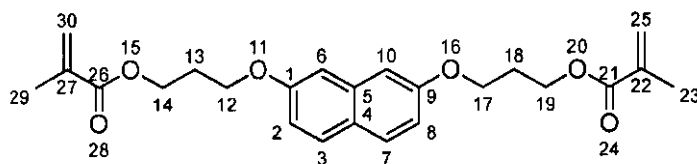


30

4.00 g の2,7-ビス（3-ブロモプロポキシ）ナフタレン（9.94 mmol）、4.93 g のメタクリル酸カリウム（39.76 mmol、4 eq.）、及び0.073 g のテトラブチルアンモニウムヨード（0.2 mmol）を、60 mL の酢酸エチルに溶解した。この懸濁液を75℃に24時間加熱した。その後、懸濁液を濾過し、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。残渣を50 mL のジエチルエーテルに溶解し、幾らかBHT結晶を添加した。溶液を、50 mL の1M HCl、50 mL の1M NaOH及び50 mL の水で洗浄した。有機層はMgSO₄上で乾燥させた。生成物は無色の固体として得られた。

40

【化42】



50

収率：2.73 g (66%)

融点：約60℃ (任意)

元素分析：理論値 [%] C: 69.88; H: 6.84

実測値 [%] C: 69.88; H: 6.68

$^1\text{H-NMR}$ [ppm]: [300MHz; CDCl_3] : δ 7.58 (d, 2H, Pos. 3, 7); δ 6.96 (d, 2H, Pos. 6, 10); δ 6.93 (dd, 2H, Pos. 2, 8); δ 6.05 (m, 2H, Pos. 25a; 30a); δ 5.49 (m, 2H, Pos. 25b, 30b); δ 4.31 (t, 4H, Pos. 12, 17); δ 4.09 (t, 4H, Pos. 14, 19); δ 2.15 (qui., 4H, Pos. 13, 18); δ 1.88 (m, 6H, Pos. 23, 29)

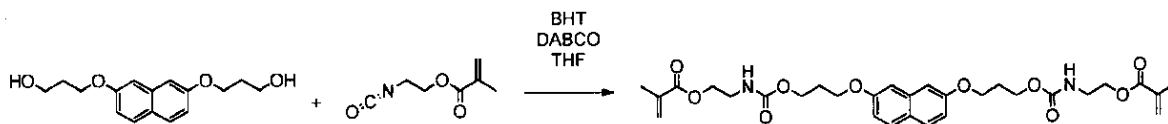
$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm]: [150MHz; CDCl_3] : δ 167.57 (C21, 26); δ 157.53 (C1, 9); δ 136.50 (C22, 27); δ 136.00 (C5); δ 129.37 (C3, 7); δ 125.73 (C25, 30); δ 124.81 (C4); δ 116.47 (C2, 8); δ 106.23 (C6, 10); δ 64.58 (C12, 17); δ 61.78 (C14, 19); δ 28.88 (C13, 18); δ 18.53 (C23, 29)

ESI (MS): 413.2M+H⁺; 435.2M+Na⁺ [m/z]

【0228】

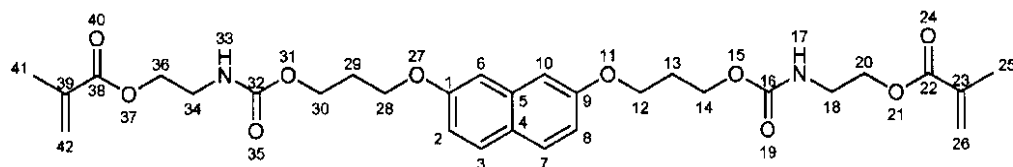
実施例5- { [(((ナフタレン-2, 7-ジイルビス (オキシ)) ビス (プロパン-3, 1-ジイル)) ビス (オキシ)) ビス (カルボニアル (carbonyl))] ビス (アザンジイル) } ビス (エタン-2, 1-ジイル) ビス (2-メタクリレート)

【化43】



2gの3,3-(ナフタレン-2,7-ジイルビス (オキシ)) ビス (プロパン-1-オール) (7.23mmol)、2.69gのイソシアナトエチルメタクリレート (17.37mmol、2.4eq.)、0.081gの1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (0.723mmol)、及び0.0031gの2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (kresol) (0.014mmol)を、50mLのTHFに溶解した。この溶液を75℃に24時間加熱した。その後、溶媒を、ロータリーエバポレーターを介して除去した。生成物は、カラムクロマトグラフィ (酢酸エチル:n-ヘキサン=2:1)を介して無色の固体として得られた。

【化44】



収率：2.12 g (52%)

元素分析：理論値 [%] C: 61.42; H: 6.53; N: 4.78

実測値 [%] C: 61.46; H: 6.44; N: 4.77

$^1\text{H-NMR}$ [ppm]: [300MHz; CDCl_3] : δ 7.64 (d, 2H, Pos. 3, 7); δ 7.00 (d, 2H, Pos. 6, 10); δ 6.95 (dd, 2H, Pos. 2, 8); δ 6.09 (m, 2H, Pos. 26a; 42a); δ 5.56 (m, 2H, Pos. 26b, 42b); δ 4.93 (s, 2H, Pos. 17, 33); δ 4.29 (t, 4H, Pos. 20, 36); δ 4.21 (t, 4H, Pos. 12,

28) ; δ 4.12 (t, 4H, Pos. 14, 30) ; δ 3.49 (q, 4H, Pos. 18, 34) ; δ 2.15 (quin., 4H, Pos. 13, 29) ; δ 1.91 (m, 6H, Pos. 25, 41)

^{13}C -NMR [ppm] : [150MHz ; CDCl_3] : δ 167.50 (C22, 38) ; δ 157.57 (C16, 32) ; δ 156.63 (C1, 9) ; δ 136.15 (C5) ; δ 136.03 (C23, 39) ; δ 129.37 (C3, 7) ; δ 126.28 (C26, 42) ; δ 124.58 (C4) ; δ 116.47 (C2, 8) ; δ 106.29 (C6, 10) ; δ 64.55 (C20, 36) ; δ 63.93 (C12, 28) ; δ 62.17 (C14, 30) ; δ 40.43 (C18, 34) ; δ 29.23 (C13, 29) ; δ 18.52 (C25, 41)

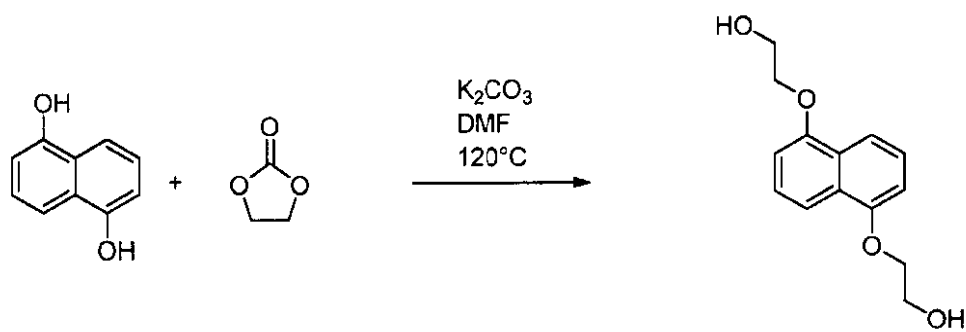
ESI (MS) : 587.5M+H+ [m/z]

【0229】

実施例6-(ナフタレン-1,5-ジイルビス(オキシ))ビス(エタン-2,1-ジイル)ビス(2-メタクリレート)

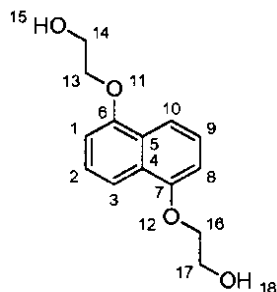
2,2'- (ナフタレン-1,5-ジイルビス(オキシ))ジエタノール

【化45】



5.00gの1,5-ジヒドロキシナフタレン(31.21mmol)、6.05gの炭酸エチレン(68.66mmol、2.2eq.)、及び8.62gの炭酸カリウム(68.43mmol)を、100mlのDMFに溶解した。この混合物を160℃に2時間加熱した。その後、混合物を、ロータリーエバポレーターを介して濃縮させてから、生成物を1000mLのNaOH(1M)中に沈殿させた。僅かに褐色の固体を濾過し、500mLの水で数回洗浄した。得られた僅かに褐色の固体は高真空下で乾燥させた。

【化46】



収率：4.65g(60%)

元素分析：理論値 [%] C : 67.73 ; H : 6.50

実測値 [%] C : 66.85 ; H : 6.24

^1H -NMR [ppm] : [300MHz ; $\text{DMSO}-d_6$] : δ 7.80 (d, 2H, Pos. 3, 10) ; δ 7.37 (t, 2H, Pos. 2, 9) ; δ 6.98 (d, 2H, Pos. 1, 8) ; δ 4.98 (s, 2H, Pos. 15, 18) ; δ 4.14 (t, 4H, Pos. 13, 16) ; δ 3.86 (t, 4H, Pos. 14, 17)

^{13}C -NMR [ppm] : [75MHz ; $\text{DMSO}-d_6$] : δ 154.07 (C7, 6) ; δ 126.07 (C4, 5) ; δ 125.29 (C2, 9) ; δ 113.96 (

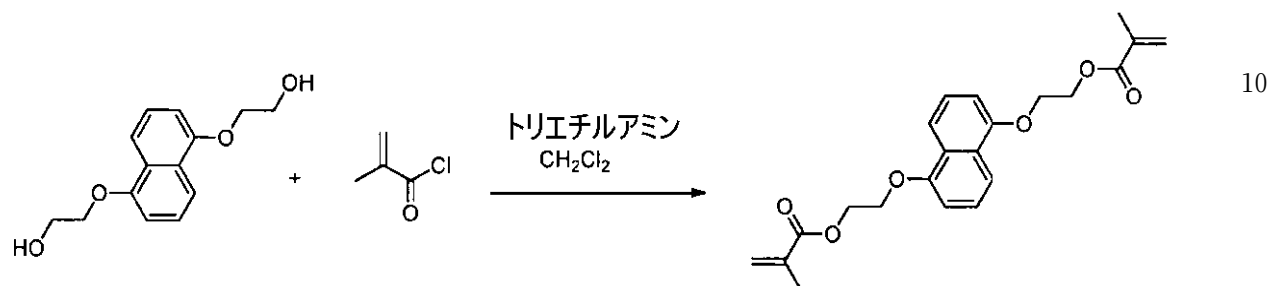
C 3, 10) ; δ 105.78 (C 1, 8) ; δ 69.92 (C 13, 16) ; δ 59.74 (C 14, 17)

E I (MS) : 248M ; 249M+H⁺

【0230】

(ナフタレンー1, 5-ジイルビス(オキシ))ビス(エタン-2, 1-ジイル)ビス(2-メタクリレート)

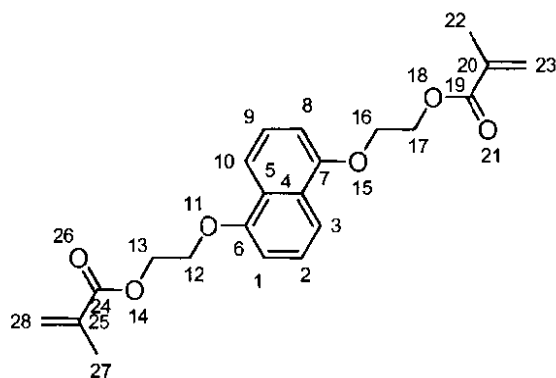
【化47】



2.00 g の 2, 2'-(ナフタレンー1, 5-ジイルビス(オキシ))ジエタノール (8.05 mmol) 及び 1.95 g の トリエチルアミン (19.33 mmol、2.4 eq.) を、50 mL の CH₂Cl₂ に添加し、0℃ に冷却した。強力攪拌しながら、2.02 g の 塩化メタクリロイル (正: methacroyl chloride) (19.33 mmol、2.4 eq.) を、10 mL の CH₂Cl₂ に溶解し、反応混合物に徐々に添加した。この混合物を 60 分間 0℃ としてから、混合物を室温で 24 時間攪拌した。その後、混合物を、ロータリーエバポレーターを介して濃縮させた。混合物を 100 mL の Na₂CO₃ (1 M) で二回洗浄し、100 mL の水で一回洗浄した。有機層は MgSO₄ で乾燥させた。生成物は、カラムクロマトグラフィ (CH₂Cl₂ : n-ヘキサン = 4 : 1) を介して無色の固体として得られた。

20

【化48】



収率 : 0.87 g (28%)

¹H-NMR [ppm] : [300 MHz ; CDCl₃] : δ 7.84 (d, 2H, Pos. 3, 10) ; δ 7.35 (t, 2H, Pos. 2, 9) ; δ 6.85 (d, 2H, Pos. 1, 8) ; δ 6.14 (m, 2H, Pos. 23a/28a) ; δ 5.56 (m, 2H, Pos. 23b, 23b) ; δ 4.62 (m, 4H, Pos. 13, 17) ; δ 4.36 (m, 4H, Pos. 12, 16) ; δ 1.94 (dd, 6H, Pos. 22, 27)

40

¹³C-NMR [ppm] : [75 MHz ; CDCl₃] : δ 167.59 (C19, 24) ; δ 154.33 (C6, 7) ; δ 136.24 (C20, 25) ; δ 127.01 (C4, 5) ; δ 126.26 (C2, 9) ; δ 125.38 (C23, 28) ; δ 115.06 (C3, 10) ; δ 106.11 (C1, 8) ; δ 66.61 (C12, 16) ; δ 63.22 (C13, 17) ; δ 18.53 (C22, 27)

50

【0231】

応用例 1

実施例 2 による（ナフタレンー 2，7ージイルビス（オキシ））ビス（ヘキサンー 6，1ージイル）ビス（2ーメタクリレート）（FSE4C6KM）を、均質混合物が得られるまで、1.0mol-%のカンファキノン（CQ）及び1.3mol-%のエチル4ージメチルアミノベンゾエート（DMABE）と混合させた。ISO4049に従って、6つのサンプルをとり、調製して硬化試料とした。続いて、 (25 ± 2) mm $\times$ (2 ± 0.2) mm $\times$ (2 ± 0.2) mmの寸法をとるサンプルの曲げ強度及び弾性率を、ISO4049に従い試験した。

【0232】

この手順を、FSE4C6KMと、30wt.-%のトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合物（FSE4C6KM-T30）を用いて繰り返した。

【0233】

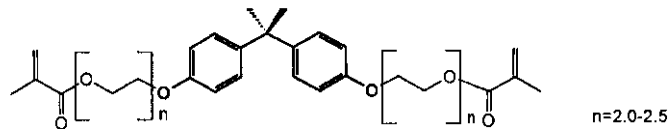
【表 1】

バッチ		FSE4C6KM	FSE4C6KM-T30
TEGDMA濃度	wt.-%	0	30
粘度	Pa·s	0.51	-
屈折率	-	1.539	-
曲げ強度	MPa	77.5 $\pm$ 5.3	83.4 $\pm$ 8.6
弾性率	MPa	1369 $\pm$ 53	1636 $\pm$ 68

【0234】

比較例 1

【化 49】



2,2ービスー[4ー(メタクリロイルオキシジエトキシ)フェニル]ープロパン（EBA）を、均質混合物が得られるまで、1.3mol-%のカンファキノン（campherquinone）（CQ）及び1.3mol-%のエチル4ージメチルアミノベンゾエート（DMABE）と混合させた。ISO4049に従って、6つのサンプルをとり、調製して硬化試料とした。続いて、 (25 ± 2) mm $\times$ (2 ± 0.2) mm $\times$ (2 ± 0.2) mmの寸法をとるサンプルの曲げ強度及び弾性率を、ISO4049に従い試験した。

【0235】

この手順を、EBAと、30wt.-%のトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合物（AG18-92-1）を用いて繰り返した。

【0236】

【表 2】

バッチ		EBA	AG18-92-1
TEGDMA濃度	wt.-%	0	30
粘度	Pa·s	0.65	0.158
屈折率	-	1.535	1.513
曲げ強度	MPa	76.6 $\pm$ 4.6	95.3 $\pm$ 0.7
弾性率	MPa	1223 $\pm$ 116	1923 $\pm$ 48

フロントページの続き

(74)代理人 100136799

弁理士 本田 亜希

(72)発明者 クレー, ヨアヒム エー.

ドイツ 78315 ラードルフツェル, エスペルヴェク 3/4

(72)発明者 ヴェーバー, クリストフ

ドイツ 78464 コンスタンツ, ヘンデルシュトラッセ 1

(72)発明者 マイヤー, マクシミリアン

ドイツ 40213 デュッセルドルフ, ブルクプラッツ 12

(72)発明者 スツィラート, フロリアン

ドイツ 40474 デュッセルドルフ, ユルディンガーシュトラッセ 122

(72)発明者 ショイフラー, クリスティアン

ドイツ 78234 エンゲン, リンデンシュトラッセ 28

(72)発明者 リッター, ヘルムート

ドイツ 42111 ヴッパートール, ロートドルンヴェク 37

審査官 佐々木 大輔

(56)参考文献 特開2001-151620 (JP, A)

特開2010-235465 (JP, A)

特開2013-060373 (JP, A)

特開2012-171885 (JP, A)

国際公開第2014/025406 (WO, A1)

特表2010-532378 (JP, A)

特開平11-315059 (JP, A)

特開2001-151808 (JP, A)

特開平10-218721 (JP, A)

特開2015-182962 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00-6/10

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN)

REGISTRY (STN)