

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6087355号
(P6087355)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.

C08F 2/38 (2006.01)
C07C 69/738 (2006.01)

F 1

C08F 2/38
C07C 69/738

Z

請求項の数 11 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2014-527176 (P2014-527176)
 (86) (22) 出願日 平成24年8月14日 (2012.8.14)
 (65) 公表番号 特表2014-529655 (P2014-529655A)
 (43) 公表日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/050725
 (87) 國際公開番号 WO2013/028401
 (87) 國際公開日 平成25年2月28日 (2013.2.28)
 審査請求日 平成27年7月28日 (2015.7.28)
 (31) 優先権主張番号 61/526,470
 (32) 優先日 平成23年8月23日 (2011.8.23)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】付加開裂剤

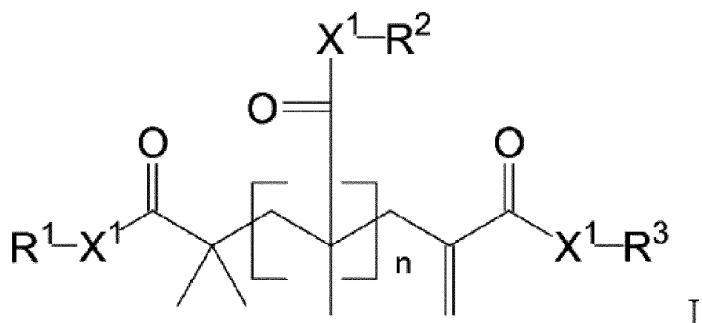
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) 不安定な付加開裂基、2) フリーラジカルにより重合可能な基、及び3) 基材表面と結合する表面改質官能基、を含み、

下記式で表される、付加開裂剤。

【化1】



[式中、

R¹、R² 及び R³ が、それぞれ独立して Z_m-Q-、Y_p-Q'-、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、但し、R¹、R² 及び R³ のうちの少なくとも

20

1つが、Z_m-Q-及びY_p-Q'-を両方有し、

Qが共有結合であるか又はm+1の価数を有する連結基であり、

Q'が共有結合であるか又はp+1の価数を有する連結基であり、

Zがエチレン性不飽和重合性基であり、

Yが、付加開裂剤を配置した基材に結合する官能基であり、

mが1~6であり、

pが1又は2であり、

各X¹が、独立して、-O-又は-NR⁴-（式中、R⁴がH又はC₁~C₄アルキルである。）であり、

nが0又は1である。】

10

【請求項2】

Qが、アルキレン、ヒドロキシル置換アルキレン、アリールオキシ置換アルキレン、又はアルコキシ置換アルキレンである、請求項1に記載の付加開裂剤。

【請求項3】

R¹-X¹-基が、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-(O)C(CH₃)C=CH₂)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH(CH₂OAr)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂CH₂-N(H)-C(O)-O-CH(CH₂OAr)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-(O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=C(H₂)-CH₂-O-CH₂-O-、H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-(O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)-CH₂-O-、CH₃-CH₂-CH(O-(O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)-CH₂-O-、H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(-O-(O)C(H)C=CH₂)-CH₂-O-及びH₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(-O-(O)C(H)C=CH₂)-CH₂-O-、並びにCH₃-CH₂-CH(O-(O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)-CH₂-O-、並びにCH₃-CH₂-CH(O-(O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)-CH₂-O-【式中、Arがアリール基である。】

20

から選択される、請求項1に記載の付加開裂剤。

【請求項4】

Yが、モノホスフェート、ホスホネート、ホスホン酸、ヒドロキサム酸、カルボン酸、及びアセトアセテート、無水物、イソニトリル基、シリル、ジスルフィド、チオール、アミノ、スルフィン酸、スルホン酸、ホスフィン、フェノール又はヘテロ芳香族基である、請求項1に記載の付加開裂剤。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか一項に記載の付加開裂剤、フリーラジカルにより重合可能な少なくとも1つのモノマー及び開始剤を含む、重合性組成物。

【請求項6】

40

モノマーa)~e)を合計した重量100部に基づき、

a) 85~100重量部の(メタ)アクリル酸エステル；

b) 0~15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー；

c) 0~10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー；

d) 0~5部のビニルモノマー；及び

e) 0~5部の多官能性(メタ)アクリレート；並びに

f) a)~e)の重量100部に基づき、0.1~1.0重量部の付加開裂剤を含む、請求項5に記載の重合性組成物。

【請求項7】

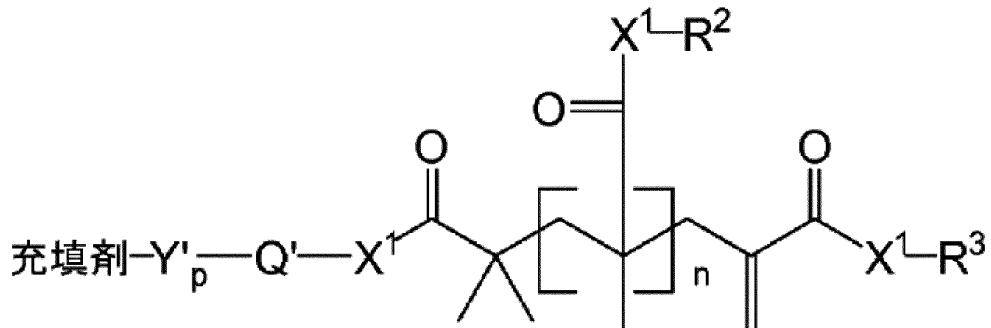
0.01~5部の多官能性(メタ)アクリレートを更に含む、請求項6に記載の重合性

50

組成物。

【請求項 8】

下記式で表される表面改質無機酸化物を更に含む、請求項5に記載の重合性組成物。
【化 2】



10

[式中、

充填剤が無機酸化物粒子であり、

R^2 及び R^3 が、それぞれ独立して、 $Z_m - Q -$ 、 $Y_p - Q' -$ 、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、但し、 R^2 及び R^3 のうちの少なくとも 1 つが、 $Z_m - Q -$ 及び $Y_p - Q' -$ を両方有し、

20

Q が共有結合又は $m + 1$ の価数を有する連結基であり、

Q' が共有結合又は $p + 1$ の価数を有する連結基であり、

Z がエチレン性不飽和重合性基であり、

Y' が、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質有機官能基の残基であり、

m が 1 ~ 6 であり、

p が 1 又は 2 であり、

X^1 が、独立して $-O-$ 又は $-NR^4-$ (式中、 R^4 が、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。) であり、

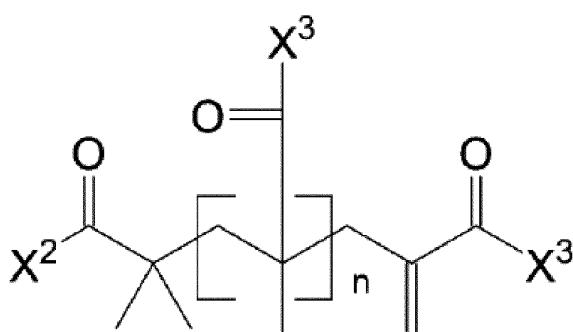
n が 0 又は 1 である。]

【請求項 9】

30

式：

【化 3】



40

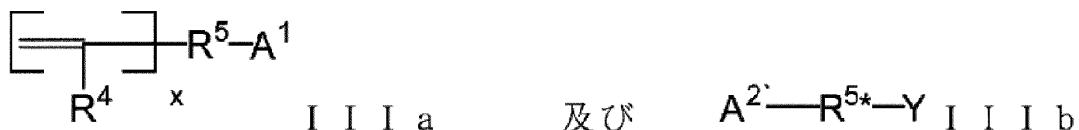
(式中、 X^2 は求電子性官能基又は求核性官能基を含み、

X^3 は X^2 、 $X^1 - R^2$ 又は $X^1 - R^3$ であり、及び

n は 0 又は 1 である)

の化合物を、式

【化4】



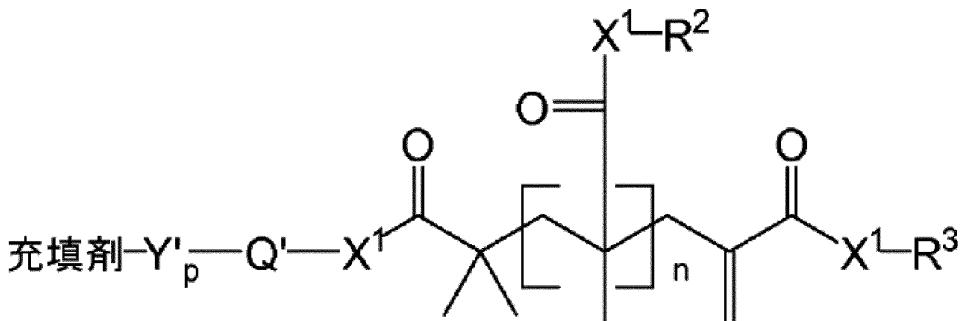
(式中、

A¹ 及び A² は、各々官能基 X² と共に反応性の官能基であり、R⁴ は水素、C₁ ~ C₄ アルキル基であり、R⁵ 及び R^{5*} は、各々単結合であるか、又はエチレン性不飽和基を反応性官能基 A¹ 及び A² と連結する二価若しくは三価の(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、x は 1 又は 2 である)の化合物と反応させる工程を含む、請求項 1 に記載の付加開裂剤の製造方法。

【請求項 10】

下記式で表される、表面改質された無機酸化物。

【化5】



[式中、

充填剤が無機酸化物粒子であり、

R² 及び R³ が、それぞれ独立して、Z_m-Q-、Y_p-Q'-、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、但し、R² 及び R³ のうちの少なくとも 1 つが、Z_m-Q- 及び Y_p-Q'- を両方有し、

Q が共有結合又は m + 1 の価数を有する連結基であり、

Q' が共有結合又は p + 1 の価数を有する連結基であり、

Z がエチレン性不飽和重合性基であり、

Y' が、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質有機官能基の残基であり、

m が 1 ~ 6 であり、

p が 1 又は 2 であり、

X¹ が、独立して -O- 又は -NR⁴- (式中、R⁴ が、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルである。) であり、

n が 0 又は 1 である。]

【請求項 11】

1 つ以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマー、及び請求項 1 に記載の付加開裂剤を含む、ハードコート組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は、米国特許出願番号第 61 / 526470 号(2012 年 8 月 23 日出願)の利益を主張し、その開示内容全体が参考により本明細書に組み込まれる。

【0002】

10

20

30

40

50

[背景]

本開示は、低応力重合性組成物に使用するための新規付加開裂剤を提供する。フリーラジカル重合では、典型的には、モノマーがポリマーへと変換されるにつれて体積が減少する。硬化した組成物には、体積の減少により応力が生成され、これにより微小クラック及び変形が生じる。硬化組成物と基材との界面に応力が伝達されることで、接着性に障害が生じ、硬化組成物の耐久性に影響を及ぼす恐れがある。

【0003】

本開示の付加開裂剤は、重合過程の間に開裂し、再形成することのできる不安定な架橋を含有させることで、応力緩和を提供する。架橋の開裂により、ネットワークの再形成、重合応力の緩和、並びに高応力領域の進展の防止を可能にする機序を更に提供することができる。本付加開裂剤は、更に、重合性組成物を粘稠な材料から弾性固体へと転移させるゲル化点を遅延させることにより応力緩和を提供する。重合性混合物がより長時間粘稠さを保つことで、より長時間にわたり、重合過程中の応力を緩和させるよう材料流を作用させることができるようになる。10

【0004】

付加開裂剤により、歯科用組成物、薄膜、ハードコート、複合材、接着剤、及び応力の減少の対象となるその他の使用法において用途を有する、新規の応力減少架橋剤が提供される。加えて、付加開裂過程により、更に官能化させることのできる新規ポリマーを提供する連鎖移動がもたらされる。

【0005】**[要約]**

本開示は、次の官能基：1) 開裂させ及び再形成させて歪を緩和させることのできる不安定な付加開裂基、2) フリーラジカルにより重合させることのできる基、並びに3) 基材の表面と結合する表面改質官能基、を有する付加開裂剤を提供する。加えて、付加開裂剤は架橋ポリマーであってよい。

【0006】

付加開裂剤を重合性モノマー混合物に添加することにより、重合により誘導される応力を減少させることができる。 Z が 2 以上である実施形態では、剤は更に、架橋が不安定である付加開裂架橋剤として機能する。本開示により、本明細書で更に開示される通りの式 I の付加開裂剤の調製方法が更に提供される。30

【0007】

本開示は、付加開裂剤及びフリーラジカルにより重合することのできる 1 つ以上のモノマーを含む硬化性組成物を更に提供し、付加開裂剤は、得られるポリマーの応力を減少させるものである。付加開裂剤は、架橋が重合時に不安定であり、持続的に開裂及び再形成することで重合により生じる応力が減少する付加開裂過程を介して、連鎖移動剤として機能する。

【0008】

本開示は、更に、基材表面と結合する又は基材表面と結合する表面改質官能基を有する、硬化性組成物を提供する。結果として、本開示の硬化性組成物は自己結合性であり、又は自己開始性である。40

【0009】

本明細書において使用するところの、

「アクリロイル」は一般的な意味で用いられ、アクリル酸の誘導体だけなくアミン誘導体及びアルコール誘導体もそれぞれ意味する。

「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する。すなわち、エステル及びアミドの両方を含む。

【0010】

「硬化性」は、コーティングすることのできる材料を、フリーラジカル重合法、化学的架橋法、又は放射線架橋法などにより、固体の、実質的に非流動性の材料へと変換させることができることを意味する。50

【0011】

「アルキル」は、直鎖、分枝鎖、及び環状アルキル基を含み、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。特に指定がない限り、アルキル基は、典型的には、1～20個の炭素原子を含有する。本明細書で使用するとき、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。特に記載しない限り、アルキル基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価アルキルであっても多価アルキレンであってもよい。

【0012】

「ヘテロアルキル」は、非置換及び置換アルキル基の両方と共にS、O及びNから独立して選択される1個以上のヘテロ原子を有する直鎖、分枝鎖及び環状アルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1～20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、以下に記載の「1個以上のS、N、O、P又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用するとき、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブチル及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。特に記載しない限り、ヘテロアルキル基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価ヘテロアルキルであっても多価ヘテロアルキレンであってもよい。

【0013】

「アリール」は、5～18個の環原子を含有する芳香族であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1～3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。特に記載しない限り、アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価アリールであっても多価アリーレンであってもよい。

【0014】

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1つ以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、任意追加的な、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基などの1つ以上のカテナリー(鎖内)官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非ポリマー(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1～60個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例には、本明細書で使用するとき、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例の硬化性組成物のワツシュリンクージ(WattsShrinkage)を示すグラフである。

【0016】

[詳細な説明]

本開示は、次の官能基：1)開裂させ及び再形成させて歪を緩和させることのできる不安定な付加開裂基、2)フリーラジカルにより重合させることのできる基、並びに3)基

10

20

30

40

50

材の表面と結合する表面改質有機官能基、を有する付加開裂剤を提供する。一部の実施形態では、付加開裂剤は、ポリマーを架橋することができる。

【0017】

付加開裂基により、不安定な基を付加し、断片化し、ポリマー又はポリマーネットワークの伸長に対する応力を減少させてポリマー鎖を伸長させることにより再度付加する、ポリマー系の架橋が可能になる。このような基は、G. Moad et al., Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, Polymer, Vol. 49, No. 5. (03 March 2008), pp. 1079~1131. から選択されるものであり得る。

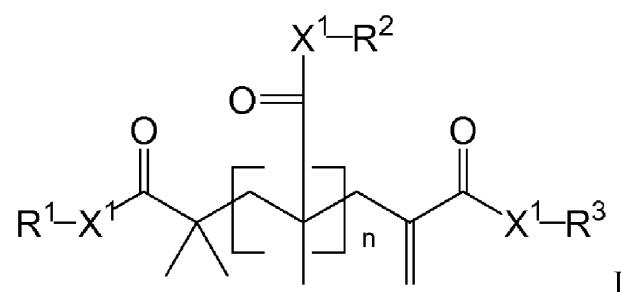
10

【0018】

好ましい実施形態では、本開示は、式：

【0019】

【化1】



20

式中、

R^1 、 R^2 及び R^3 が、それぞれ独立して $Z_m - Q -$ 、 $Y_p - Q' -$ 、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、但し、少なくとも 1 つの R^1 、 R^2 及び R^3 が $Z_m - Q -$ であり、但し、少なくとも 1 つの R^1 、 R^2 及び R^3 が $Y_p - Q' -$ であり、

Q は共有結合又は連結基であり、好ましくは、 $m + 1$ の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q' は共有結合又は連結基であり、好ましくは、 $p + 1$ の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

30

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

Y が、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質官能基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

p は 1 又は 2 であり、

各 X^1 が、独立して、-O- 又は -NR⁴- であり、 R^4 が、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

n は 0 又は 1 である、付加開裂剤を提供する。各 R^1 、 R^2 及び R^3 が $Z_m - Q -$ 及び $Y_p - Q' -$ 基を両方含み得ること、すなわち、重合性基及び表面改質基の両方が同じ「 R 」基の一部となり得ることが更に理解されるであろう。

40

【0020】

本開示は、上掲式 I の付加開裂剤を提供する。モノマーのエチレン性不飽和部分 Z としては、以下の化合物の調製に関してより十分に記載される、(メタ)アクリロキシ、ビニル、スチレン、及びエチニルを含む以下の構造を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0021】

【表1】

式中、R⁴はH又はC₁～C₄アルキルである。

【0022】

式Iの更なる態様に関しては、特に有用なY基（R¹-X¹-基及び場合によりR²-X-¹並びにR³-X¹-基）には、モノホスフェート、ホスホネート、ホスホン酸、ヒドロキサム酸、カルボン酸及びアセト酢酸、無水物、イソニトリル基、シリル基、ジスルフィド基、チオール基、アミノ基、スルフィン酸基、スルホン酸基、ホスフィン基、フェノール基（カテコール及び1,2,3-トリヒドロキシベンゼン誘導体）、又はヘテロ芳香環基が含まれる。式-SiR⁷₃のシリル基として選択されるYが特に対象とされ、式中、各R⁷基は、独立して、アルコキシ基、アセトキシ基、及びハライド基から選択される。

10

【0023】

付加開裂剤は、以下のスキーム1に示す付加開裂経路に従うと考えられる。このスキームでは、nが0である式Iの架橋剤を示す。工程1では、フリーラジカル種P[·]を架橋剤に添加する。次いで、架橋剤は、工程2に示すように開裂して、フリーラジカル種P[·]の残基を有する安定な-カルボニル三級ラジカル及び，-不飽和エステルを形成する。この-，-不飽和エステルは、工程5に示すようにラジカル付加され得る。ラジカル付加は、反応開始剤又はポリマーラジカルによって開始し得る。

20

【0024】

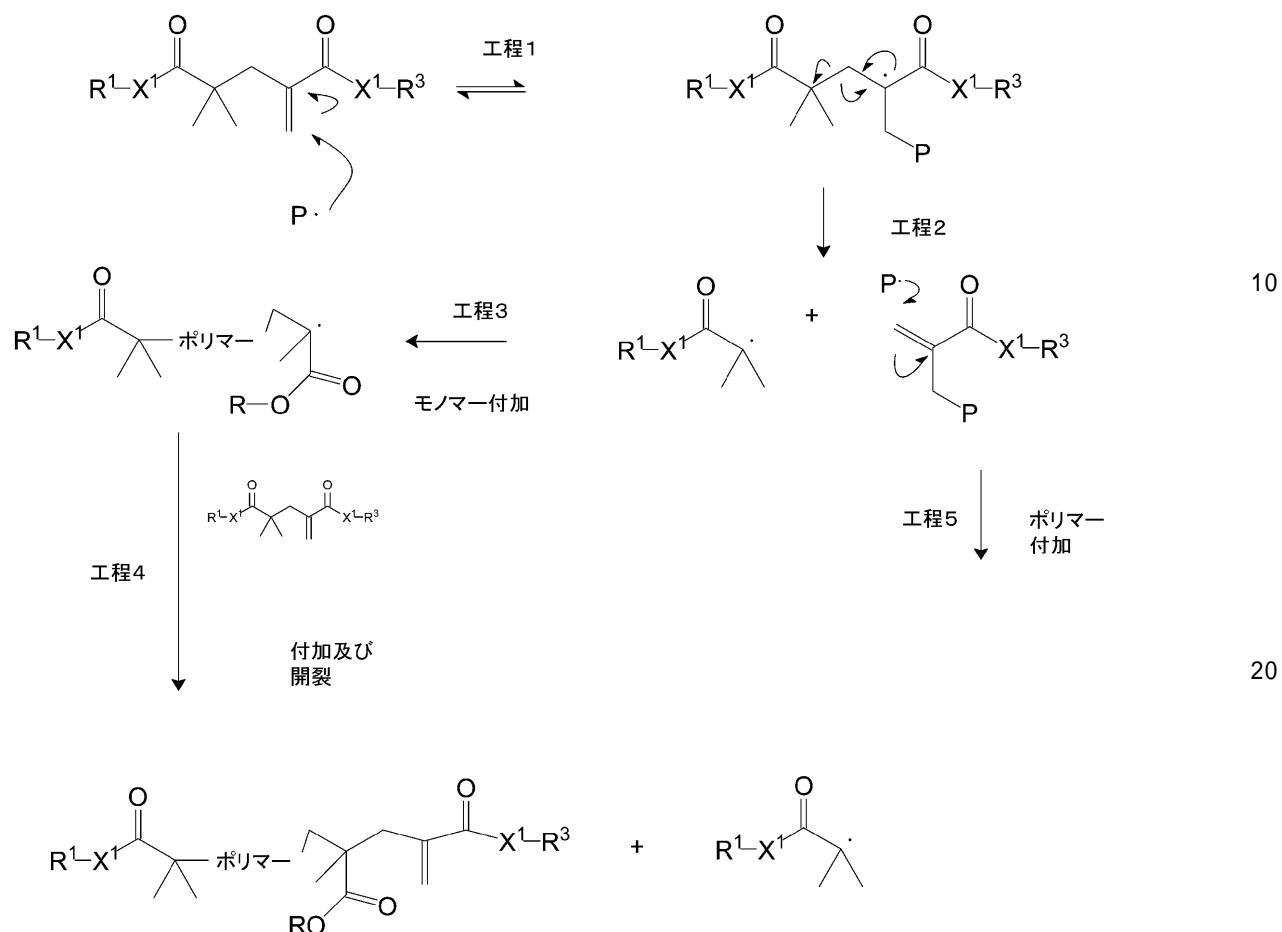
同時に、-カルボニル三級ラジカルは、工程3に示すように、モノマーの重合を開始させ得る。例示のために、メタクリレートモノマーを示す。モノマーが付加されると、メタクリレート末端ラジカル中間体が生成される。（工程4に示すように）式1の架橋剤の存在下では、三級ラジカルが得られる付加及び開裂の両方が生じる。

30

【0025】

【化2】

スキーム1



【0026】

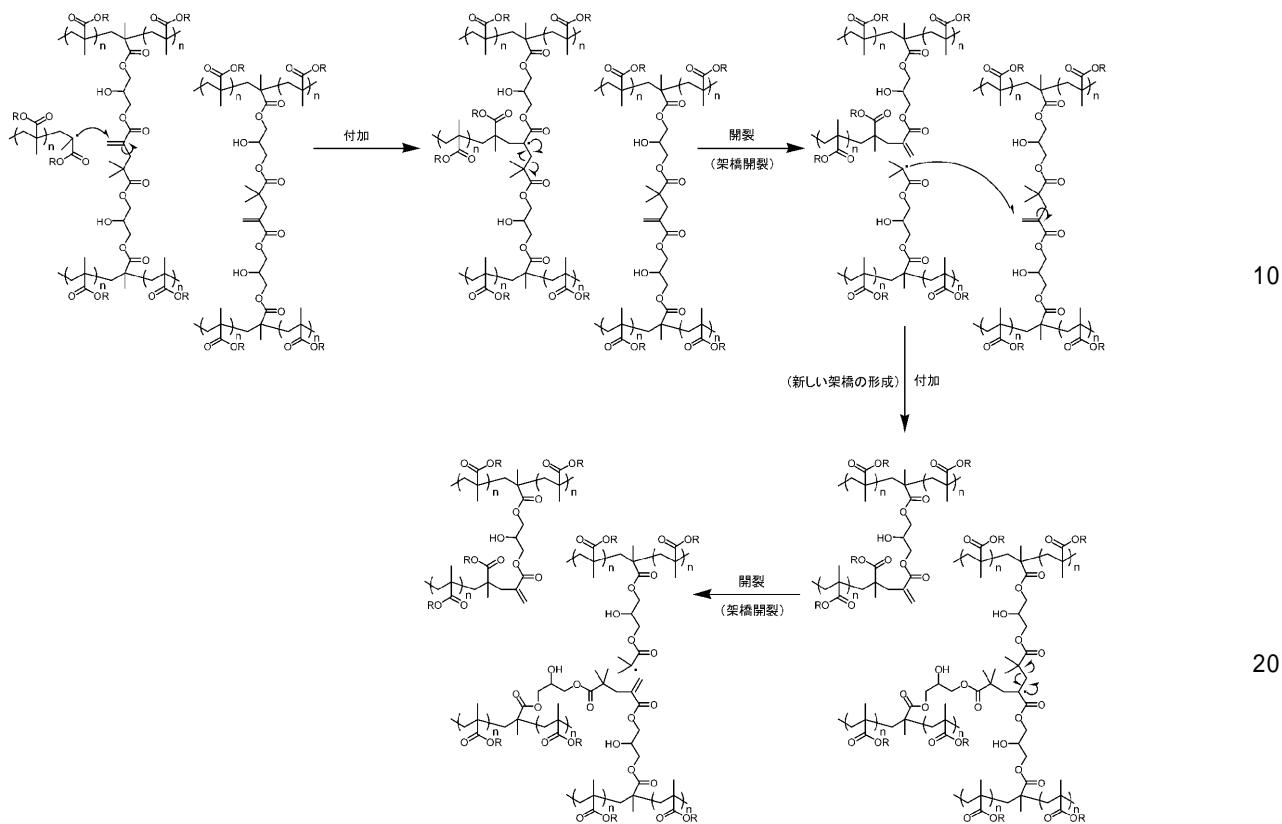
以下のスキーム2に示すように、付加開裂架橋剤は、応力を軽減するための複数の可能な機構を提供する。付加開裂架橋剤の2つの「Z」基によって架橋されている、単純化したメタクリレートポリマーを示す。エチレン性不飽和Z基間の結合は、不安定な架橋を形成する。付加開裂架橋剤の開裂は、架橋を切断するための機構を提供する。不安定な架橋の切断によって、特に高応力領域において、高分子網目が緩んだり再編成されたりすることができ、応力を軽減するための可能な機構を提供する。

【0027】

30

【化3】

スキーム2



【0028】

応力軽減は、また、付加開裂物質の存在下で反応速度が低下した（硬化速度が減速した）結果でもあり得る。ラジカルを付加開裂架橋剤に添加した結果、寿命の長い可能性がある三級ラジカル（スキーム1、工程1の生成物）が生じる。この寿命の長いラジカル中間体は、出発物質に戻って、モノマーに付加又は開裂し得る。開裂、逆付加（retro-addition）、及びモノマー付加が、付加と比べて緩徐である場合、中間体三級ラジカルは、比較的長い寿命を有する。この寿命の長いラジカル中間体は、次いで、ラジカルリザーバとして作用し、全体的重合プロセスを減速させる。硬化速度の低下は、粘稠な物質から弾性固体への物質の移行を遅らせ、ゲル化点を遅延させる役目をし得る。ゲル化後収縮は、応力発生の主な要素であり、したがって、わずかであってもゲル化点が遅延すると、硬化プロセス中に物質が流動する更なる時間を与えることによって応力の軽減を導くことができる。したがって、単一のZ基を有する式Iの化合物でさえも、重合応力を低減するために用いることができる。

【0029】

式Iの化合物は、置換、変位、又は縮合反応によって、（メタ）アクリレートダイマー及びトリマーから調製することができる。出発（メタ）アクリレートダイマー及びトリマーは、参照により本明細書に援用される米国特許第4,547,323号（Carlson）の方法を用いて、フリーラジカル反応開始剤及びコバルト（II）錯体触媒の存在下で、（メタ）アクリロイルモノマーのフリーラジカル付加によって調製することができる。あるいは、（メタ）アクリロイルダイマー及びトリマーは、参照により本明細書に援用される米国特許第4,886,861号（Janowicz）又は同第5,324,879号（Hawthorne）の方法を用いて、コバルトキレート錯体を用いて調製することができる。いずれのプロセスでも、反応混合物は、ダイマー、トリマー、より高級なオリゴマー、及びポリマーの複合混合物を含有し得、所望のダイマー又はトリマーは、蒸留によって該混合物から分離することができる。

【0030】

10

20

30

40

50

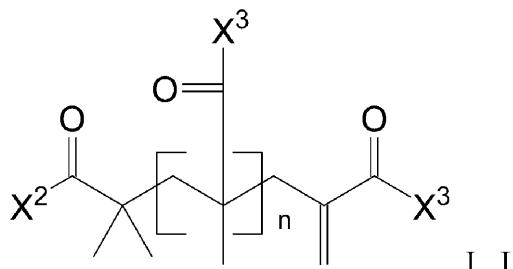
式 I に関し、必須のエチレン性不飽和「Z」基を、付加、縮合、置換及び置換反応により(メタ)アクリロイルダイマー又はトリマーに組み込むことができる。一般的に、(メタ)アクリロイルダイマー又はトリマーの1つ以上のアシル基は、式 I の Z - Q - X¹ - 基により提供される。

(0 0 3 1)

より詳細には、式：

(0 0 3 2)

【化 4】



10

の(メタ)アクリロイル化合物(式中、 X^2 は求電子性官能基又は求核性官能基を含み
 X^3 は X^2 、 $X^1 - R^2$ 又は $X^1 - R^3$ であり、及び
nは0又は1である)

20

[0 0 3 3]

【化 5】



30

A¹ 及び A² は、各々官能基 X² と共に反応性の官能基であり、R⁴ は水素、C₁ ~ C₄ アルキル基であり、R⁵ 及び R^{5*} は、各々単結合であるか、又はエチレン性不飽和基を反応性官能基 A¹ 及び A² と連結させる二価若しくは三価の（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基であり、x は 1 又は 2 である）と反応させることにより提供される。反応の結果として、付加開裂剤は、フリーラジカルにより重合可能な重合性基 Z 及び表面改質官能基 Y を両方備えることになる。式 I I I a 及び b の化合物による反応は、同時に又は連続して生じ、反応物の化学量は、得られる付加開裂剤が、平均的に、フリーラジカルにより重合可能な少なくとも 1 つの基 Z、及び少なくとも 1 つの表面改質官能基 Y を有するよう選択されることは理解されるであろう。

[0 0 3 4]

好ましくは、式 I I の化合物を、式 I I I a の化合物と反応させる。式中、A¹ は、エポキシ又はアジリジン官能基を含む。反応生成物は、必須の、フリーラジカルにより重合可能な基Zに加えて、ヒドロキシリル基、又は必須の、表面改質官能基Yを提供するために更に官能化させることのできる、アミン基を有する。

[0 0 3 5]

より詳細には、 R^5 及び R^{5*} は、各々単結合であるか、又はエチレン性不飽和基を共反応性の官能基 A と連結し、好ましくは最大 34 個、好ましくは最大 18 個、より好ましくは最大 10 個の炭素原子と、場合により酸素及び窒素原子、場合によりカテナリーエステル、アミド、尿素、ウレタン及び炭酸基を含有する、二価若しくは三価の連結基である。式中、 R^5 又は R^{5*} は単結合ではなく、 $-O-\cdot\cdot-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-SO_2-$ 、

50

- PO₂ -、 - CO -、 - OCO -、 - NR⁴ - CO -、 NR⁴ - CO - NR⁴ -、 - R⁶ -、 並びに例えば、 - CO - O - R⁶ -、 - CO - NR⁴ - R⁶ -、 及び - R⁶ - CO - O - R⁶ - シンドのこれらの組み合わせであり、

各R⁴は水素、C₁～C₄アルキル基、又はアリール基であり、各R⁶は、炭素原子を1～6個有するアルキレン基、炭素原子を5～10個有する5員又は6員シクロアルキレン基、又は炭素原子を6～16個有する二価芳香環基であり、A¹は、フリーラジカルにより重合可能な官能基「Z」を組み込むために共反応性の官能基と反応させることのできる反応性官能基であり、A²は、表面改質官能基「Y」を組み込むために共反応性官能基と反応させることのできる反応性官能基である。

【0036】

10

式IIのX²基と式IIIのA¹基との反応により、式IのZ_m - Q - X¹ - 基が形成され、したがって、Qは、- R⁵ - A¹ * - X² * - として定義され、A¹ * - X² * - は、上記の通り、A¹及びX²の間に形成された結合である。したがって、Qは、単結合又は二価の結合(ヘテロ)ヒドロカルビル基として定義することができる。より詳細には、Qは、単結合であるか、又はエチレン性不飽和基を共反応性の官能基Aと連結し、好ましくは最大34個、好ましくは最大18個、より好ましくは最大10個の炭素原子と、場合により酸素及び窒素原子、場合によりカテナリーエステル、アミド、尿素、ウレタン及び炭酸基を含有する、二価の連結基である。式中、Qは、単結合ではない場合、- O - . - S -、 - NR⁴ -、 - SO₂ -、 - PO₂ -、 - CO -、 - OCO -、 - R⁶ -、 並びに例えば、NR⁴ - CO - NR⁴ -、 NR⁴ - CO - O -、 NR⁴ - CO - NR⁴ - - CO - O - R⁶ -、 - CO - NR⁴ - R⁶ -、 及び - R⁶ - CO - O - R⁶ -、 - O - R⁶ - . - S - R⁶ - -、 - NR⁴ - R⁶ -、 - SO₂ - R⁶ -、 - PO₂ - R⁶ -、 - CO - R⁶ -、 - OCO - R⁶ -、 - NR⁴ - CO - R⁶ -、 NR⁴ - R⁶ - CO - O -、 NR⁴ - CO - NR⁴ -、 - R⁶ - などのこれらの組み合わせであってよく、但し、Q - Zは、過酸化結合、すなわちO - O、N - O、S - O、N - N、N - S結合を含有せず、各R⁴は水素、C₁～C₄アルキル基、又はアリール基であり、各R⁶は、炭素原子を1～6個有するアルキレン基、炭素原子を5～10個有する5員又は6員シクロアルキレン基、又は炭素原子を6～16個有する二価アリーレン基である。

【0037】

同様に、式IIのX²基と式IIIbのA²基との間の反応により、式IのY_p - Q' - 基が形成され得る。

30

【0038】

式に関して、特に有用なZ基(R¹ - X¹ - 基及び場合によりR² - X¹ - 基)としては、H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O -、 H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH₂ - CH(O - (O))C(C₂H₅) = CH₂) - CH₂ - O -、 H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH(C₂H₅O₂C₆H₅) - CH₂ - O -、 H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH₂CH₂N(H) - C(O) - O - CH(C₂H₅O₂C₆H₅) - CH₂ - O - . . 、 H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH₂CH₂O - (O)C(C₂H₅)C = CH₂) - CH₂ - O -、 H₂C = C(H)C(O) - O - (CH₂)₄ - O - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O -、 H₂C = C(C₂H₅)C(O) - O - CH₂ - CH(O - (O))C - N(H) - CH₂CH₂O - (O)C(C₂H₅)C = CH₂) - CH₂ - O -、 CH₃ - (CH₂)₇ - CH(O - (O))C - N(H) - CH₂CH₂O - (O)C(C₂H₅)C = CH₂) - CH₂ - O -、 H₂C = C(H)C(O) - O - (CH₂)₄ - O - CH₂ - CH(-O - (O))C(H) = CH₂) - CH₂ - O - 及び H₂C = C(H)C(O) - O - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - O - . . H₂C = C(H)C(O) - O - (CH₂)₄ - O - CH₂ - CH(-O - (O))C(H) = CH₂) - CH₂ - O - 並びに CH₃ - (CH₂)₇ - CH(O - (O))C - N(H) - CH₂CH₂O - (O)C(C₂H₅)C = CH₂) - CH₂ - O - が挙げられる。

【0039】

50

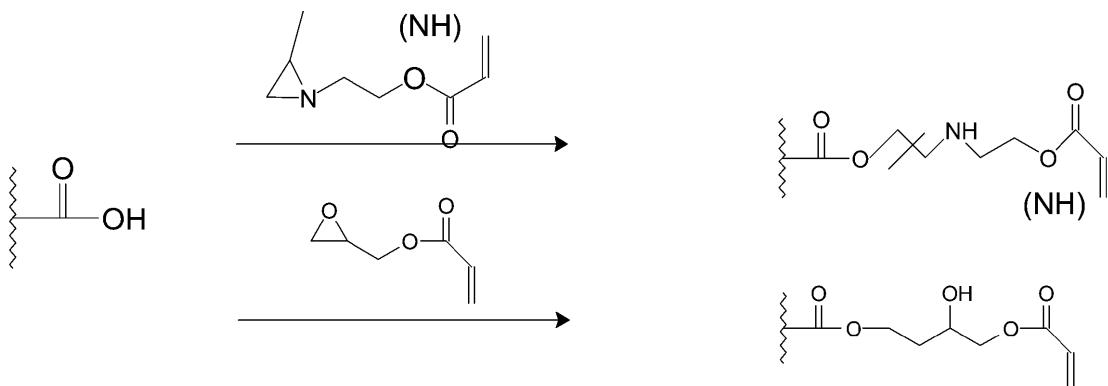
好ましくは、式 I I の化合物は、スキーム I I I に示す通り、アジリジン - 又はエポキシ - 官能性 (メタ) アクリロイルと反応させる。記載のこれらの異なる異性体は、開環反応により得ることができることは理解されるであろう。スキーム I I I では、横のメチル基は、隣接する炭素原子のいずれかに結合しているものとして記載されている。次に、アミン又はヒドロキシル基をそれぞれ有する、記載の生成物には、式 I I b : A² - R⁵^{*} - Y の化合物との反応により、表面改質官能基をもたらすことができる。例えば、記載の生成物には、シリルアルキルイソシアナトとの反応により、表面改質シリル基をもたらすこともできる。同様に、メチルアジリジンとの反応により、アクリル酸及びアクリルアミド生成物の混合物が生じ得ることにも留意されたい。

【0040】

10

【化6】

スキーム I I I



20

【0041】

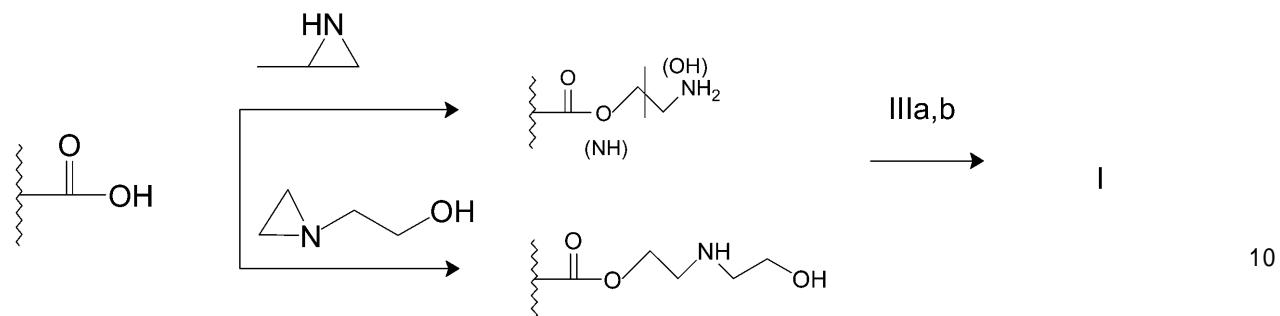
好ましさには劣るもの、式 I I の化合物をアジリジン - 又はエポキシ官能性化合物と反応させることで、スキーム I V に記載される通りの中間体官能基が形成される。この反応スキームでは、生成物を更に官能化することで、必須の、フリーラジカルにより重合可能な基 Z 及び表面改質基 Y を提供する。すなわち、利用可能なヒドロキシル及び / 又はアミノ基の一部を式 I I I a の化合物により官能化し、一部を式 I I I b の化合物により官能化する。別の方法としては、エポキシ - 又はアジリジン - 官能性ポリマーを、更に式 I I a 又は b の求核化合物により官能化して、式 I の化合物を生成することができる。

30

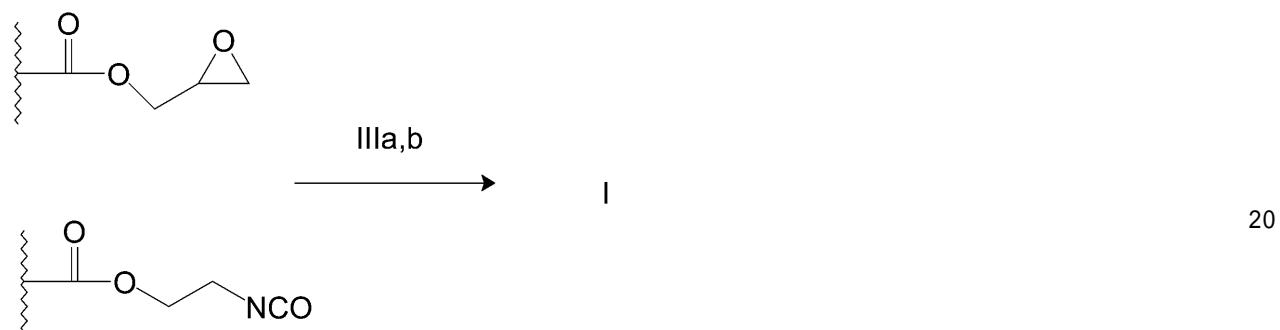
【0042】

【化7】

スキーム I V



又は



【0043】

有用な反応性（及び共反応性）官能基（X²並びに式IIIA及びb）としては、ヒドロキシル、二級アミノ、オキサゾリニル、オキサゾロニル、アセチルアセトナト、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、ハロゲン化アシル、及び環状無水物基が挙げられる。（メタ）アクリル酸ダイマー／トリマーの反応性官能基がイソシアナト官能基である場合、共反応性官能基は、好ましくは一級又は二級アミノ又はヒドロキシル基を含む。官能基がヒドロキシル基を含む場合、共反応性官能基は好ましくはカルボキシル、エステル、ハロゲン化アシル、イソシアナト、エポキシ、無水物、アズラクトニル又はオキサゾリニル基を含む。ペンダント基の反応性官能基がカルボキシル基を含む場合、共反応性官能基は、好ましくはヒドロキシル、アミノ、エポキシ、イソシアナト、又はオキサゾリニル基を含む。最も一般的には、反応は求核性官能基と求電子性官能基との間のものである。

【0044】

共反応性官能基を有する式IIIAの有用な化合物の代表例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及び2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；3-アミノプロピル（メタ）アクリレート及び4-アミノスチレンなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；2-エテニル-1,3-オキサゾリン-5-オン、2-ビニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オン及び2-プロペニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オンなどのオキサゾリニル化合物；（メタ）アクリル酸及び4-カルボキシベンジル（メタ）アクリレートなどのカルボキシ置換化合物；イソシアナトエチル（メタ）アクリレート及び4-イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのイソシアナト置換化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ置換化合物；N-アクリロイルアジリジン及び1-(2-プロペニル)-アジリジンなどのアジリジニル置換化合物；及び（メタ）アクリロイル塩化物など

30

40

50

のハロゲン化アクリロイル、が挙げられる。

【0045】

代表的な式 I II a のヒドロキシル基置換化合物としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、4 - ヒドロキシシクロヘキシリル(メタ)アクリレート、3 - アクリロイルオキシフェノール、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAモノアクリレートとも呼ばれる)、2 - プロピン - 1 - オール、及び3 - ブチン - 1 - オールなどのヒドロキシアルキルアクリレート及びヒドロキシアルキルアクリルアミドが挙げられる。
10

【0046】

代表的な式 I II a のアミノ基置換化合物としては、2 - メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3 - アミノプロピル(メタ)アクリレート、4 - アミノシクロヘキシリル(メタ)アクリレート、N - (3 - アミノフェニル)(メタ)アクリルアミド、N - (メタ)アクリロイルエチレンジアミン、及び4 - アミノフェニル - 4 - アクリルアミドフェニルスルホンが挙げられる。

【0047】

代表的な式 I II a のアズラクトン基置換としては、2 - エテニル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 - メチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 4 - メチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 , 3 - オキサゼピン - 7 - オン；2 - イソプロペニル - 5 , 6 - ジヒドロ - 5 , 5 - ジ(2 - メチルフェニル) - 4 H - 1 , 3 - オキサゼピン - 6 - オン；2 - アクリロイルオキシ - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - (2 - アクリロイルオキシ)エチル - 4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 , 5 - ジヒドロ - 6 H - 1 , 3 - オキサゼピン - 6 - オン；及び2 - エテニル - 4 , 5 - ジヒドロ - 4 , 4 - ジメチル - 6 H - 1 , 3 - オキサゼピン - 6 - オンが挙げられる。
20
30

【0048】

代表的な式 I II a のオキサゾリニル基置換化合物としては、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン、2 - (5 - ヘキセニル) - 2 - オキサゾリン、2 - アクリルオキシ - 2 - オキサゾリン、2 - (4 - アクリルオキシフェニル) - 2 - オキサゾリン、及び2 - メタクリルオキシ - 2 - オキサゾリンが挙げられる。

【0049】

代表的な式 I II のアセトアセチル基置換としては、2 - (アセトアセトキシ)エチルアクリレートが挙げられる。
40

【0050】

代表的な式 I II a のカルボキシル基置換としては、(メタ)アクリル酸、3 - (メタ)アクリロイルオキシ - プロピオン酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシ - 酪酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシ - 安息香酸、3 - (メタ)アクリロイルオキシ - 5 - メチル安息香酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシメチル - 安息香酸、フタル酸モノ - [2 - (メタ)アクリロイルオキシ - エチル]エステル、2 - ブチン酸、及び4 - ペンチン酸が挙げられる。

【0051】

代表的な式 I II a のイソシアナト基置換化合物としては、2 - イソシアナトエチル(50

メタ) アクリレート、3 - イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、4 - イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4 - イソシアナトスチレン、2 - メチル - 2 - プロペノイルイソシアナト、4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルアミノ)フェニルイソシアナト、アリル2 - イソシアナトエチルエーテル、及び3 - イソシアナト - 1 - プロペンが挙げられる。

[0 0 5 2]

代表的な式 I I I a のエポキシ基置換としては、グリシジル（メタ）アクリレート、チオグリシジル（メタ）アクリレート、3 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル（メタ）アクリレート、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシ - フェニル) プロパン、4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) シクロヘキシリル（メタ）アクリレート、2 , 3 - エポキシシクロヘキシリル（メタ）アクリレート、及び3 , 4 - エポキシシクロヘキシリル（メタ）アクリレートが挙げられる。

10

(0 0 5 3)

代表的な式 I I I a のアジリジニル基置換としては、N - (メタ) アクリロイルアジリジン、2 - (1 - アジリジニル) エチル(メタ) アクリレート、4 - (1 - アジリジニル) プチルアクリレート、2 - [2 - (1 - アジリジニル) エトキシ] エチル(メタ) アクリレート、2 - [2 - (1 - アジリジニル) エトキシカルボニルアミノ] エチル(メタ) アクリレート、12 - [2 - (2, 2, 3, 3 - テトラメチル - 1 - アジリジニル) エトキシカルボニルアミノ] ドデシル(メタ) アクリレート、及び 1 - (2 - プロペニル) アジリジンが挙げられる。

20

[0 0 5 4]

代表的な式 I I I a のハロゲン化アシリル基置換としては、(メタ)アクリロイルクロリド、-クロロ(メタ)アクリロイルクロリド、(メタ)アクリロイルオキシアセチルクロリド、5-ヘキセノイルクロリド、2-(アクリロイルオキシ)プロピオニルクロリド、3-(アクリロイルチオキシ)プロピオノイルクロリド、及び3-(N-アクリロイル-N-メチルアミノ)プロピオノイルクロリドが挙げられる。

[0 0 5 5]

代表的な無水物基置換モノマーとしては、マレイン酸無水物、(メタ)アクリル酸無水物、イタコン酸無水物、3-(メタ)アクリロイルオキシフタル酸無水物、及び2-(メタ)アクリルオキシシクロヘキサンジカルボン酸無水物が挙げられる。

30

〔 0 0 5 6 〕

反応性官能基（「官能性アクリル化合物」）を有する好ましいエチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート；3-アミノプロピル（メタ）アクリレート及び4-アミノスチレンなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；2-エテニル-1,3-オキサゾリン-5-オン及び2-プロペニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オンなどのオキサゾリニル化合物；（メタ）アクリル酸及び4-カルボキシベンジル（メタ）アクリレートなどのカルボキシ置換化合物；イソシアナトエチル（メタ）アクリレート及び4-イソシアナトシクロヘキシリ（メタ）アクリレートなどのイソシアナト置換化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ置換化合物；N-アクリロイルアジリジン及び1-(2-プロペニル)-アジリジンなどのアジリジニル置換化合物；並びに（メタ）アクリロイルクロリドなどのハロゲン化アクリロイルが挙げられる。

40

(0 0 5 7)

式 I I I b に關し、反応基 A² は、これらの上記のものから選択することができる。Y は、硬化性組成物を配置した基材（例えば、テープの裏材、金属表面、ガラス、ガラス布、又は Y 基が親和性を示す任意の表面）と相互作用する（すなわち、物理的に又は化学的に相互作用し、相互作用は、例えば共有結合又はイオン結合によるものであり得る）表面改質基である。一部の実施例では、Y は、チオール基（-SH）、モノホスフェート基、ホスホネート基又はホスホン酸基（-P(=O)(OH)₂）、ヒドロキサム酸基（-C(

50

O)NHOH)、カルボン酸基(-C(O)OH)、スルフィン酸又はスルホン酸基、ホスフィン基、フェノール酸基(カテコール及び1,2,3-トリヒドロキシベンゼン誘導体など)、アミン、イソニトリル基、シリル基、ジスルフィド基(-S-S-)、又は複素環式芳香族基(例えば、ベンゾトリアゾリルチアゾイル(thiazoyl)、ベンズイミダオイル(benzimidaoyl)又はピリジニル)が挙げられる。

【0058】

より好ましくは、Yは、チオール基、モノホスフェート基、ホスホン酸基、カルボン酸基、シリル基、又はベンゾトリアゾール基である。酸化アルミニウム表面に対しては、好ましくはYとしては、ホスホン酸基(-P(O)(OH)₂)、ヒドロキサム酸基(-C(O)NHOH)、又はカルボン酸基(-C(O)OH)が挙げられる。酸化鉄又は鉄鋼基材に対しては、好ましくはYとしては、ヒドロキサム酸基(-C(O)NHOH)が挙げられる。酸化銅に対しては、好ましくはYとしては、ヒドロキサム酸基(-C(O)NHOH)、チオール基(-SH)、モノホスフェート基、ホスホン酸又はホスホン酸基、トリアゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、又はピリジニル基が挙げられる。酸化ケイ素又はガラスに対しては、好ましくはYは式-SiR⁷₃のシリルであり、式中、各R⁷基は、独立して、アルコキシ、アセトキシ、及びハライドから選択される。金、銅、及び銀に対しては、好ましくはYは、チオール基(-SH)又はジスルフィド基(-S-S-)である。白金に対しては、好ましくはYとしては、ピリジニル又はホスフィン基が挙げられる。

【0059】

式IIの化合物は、単純なエステル又はアミドに加え、その他の求核性又は求電子性官能基を備えてもよいことも理解されるであろう。求電子性又は求核性官能基を含む式IIのX²基に関し、X²は-OH、-Cl、-Br、-NR⁴H、-R⁶-NCO、-R⁶-SH、-R⁶-OH、-R⁶-NR⁴H、-R⁶-Si(OR⁴)₃、-R⁶-ハロゲン化物、-R⁶-アジリジン、-R⁶-エポキシ、-R⁶-N₃、-R⁶-無水物、-R⁶-スクシネート、-R⁶-NR⁴H、及びその他の求電子性又は求核性官能基から選択することができる。

式中、各R⁶は、炭素原子を1~6個有するアルキレン基、炭素原子を5~10個有する5若しくは6員シクロアルキレン基、又は炭素原子を6~16個有する二価芳香族基である。R⁶は、エーテル、アミン、チオエーテル、エステル、アミド、尿素、及びウレタン官能基、例えば、R⁶-NH-CO-O-R⁶'-NCOなどの1つ以上の鎖内官能基により置換されていてもよく、式中、R⁶'はR⁶として定義される。R⁴はH又はC₁~C₄アルキルである。

【0060】

上記の通り、1つ以上のR¹、R²及びR³基は、重合性基「Z」及び表面改質基「Y」を両方含む。これらの実施形態の具体例としては、次の構造A~Eが挙げられる。このような構造は、式IIの(メタ)アクリロイル化合物とグリシジルメタクリレートなどの式IIIaのエポキシ官能性(メタ)アクリレートとを反応させて、続いて、得られるヒドロキシル(エポキシ基の開環による)をジアシル化合物により官能化させ、又は化合物A~Cについては環状無水物をPOCl₃により官能化させ、続いて化合物Dを加水分解し、あるいは化合物Eをシリル官能性イソシアナト化することにより製造され得ることは明らかであろう。

【0061】

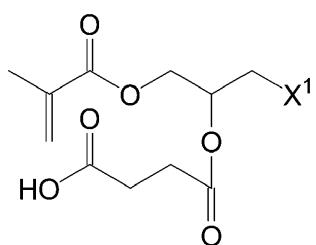
10

20

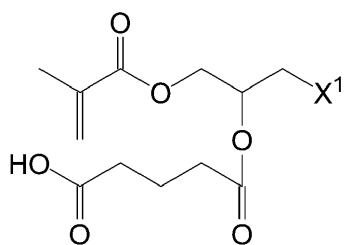
30

40

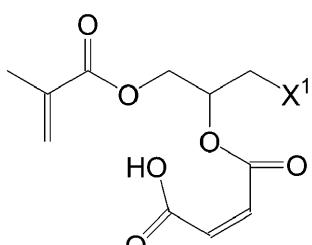
【化 8】



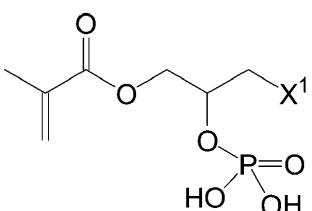
A



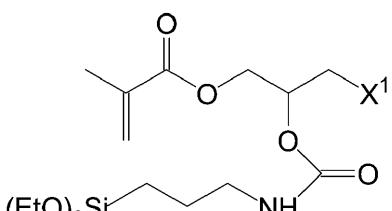
B



1



D



E

(0 0 6 2)

本開示は更に、式 I の付加開裂剤、及び少なくとも 1 つの重合性モノマー、例えば、(メタ)アクリレートホモ及びコポリマーを製造するためのアクリレートエステル、アミド、及び酸を含む、(メタ)アクリロイルモノマーなど、を含む重合性組成物を提供する。一般的に、式 I の付加開裂剤は、総モノマーの 100 重量部に基づき、0.1 ~ 10 重量部、好ましくは、0.1 ~ 5 重量部の量で使用される。

10

(0 0 6 3)

(メタ)アクリレートポリマーの調製に有用な(メタ)アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマーであり、このアルコールは、炭素原子を1~14個含有し、好ましくは炭素原子を平均4~12個含有する。

[0 0 6 4]

(メタ)アクリレートエステルモノマーとしての使用に好適なモノマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかと、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの非第三級アルコールとのエステルが挙げられる。一部の実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール又はこれらの混合物とのエステルであるが、2つ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。一部の実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、2-オクタノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源由來のアルコールとのエステルである。

30

[0 0 6 5]

一部の実施例では、(メタ)アクリル酸エステルモノマーには、少なくとも25%及び好ましくは少なくとも50%のT_gを有する高T_gモノマーを含有させる。本発明に有用な好適なモノマーの例としては、限定するものではないが、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチ

50

ルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*s* - ブチルメタクリレート、*t* - ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3 , 3 , 5 トリメチルシクロヘキシリアクリレート、シクロヘキシリアクリレート、N - オクチルアクリルアミド及びプロピルメタクリレート又は組み合わせが挙げられる。

【0066】

(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ポリマーの調製に使用した総モノマー含量100重量部に基づき、最大で100重量部、好ましくは85~99.5重量部の量で存在する。好ましくは、(メタ)アクリレートエステルモノマーは、総モノマー含量100重量部に基づき、90~95重量部の量で存在する。高T_gモノマーを含有させる場合、コポリマーには最大30重量部、好ましくは最大20重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含有させることができる。10

【0067】

ポリマーには、更に酸官能性モノマーを含有させててもよく、この場合、酸官能基はそれ自体がカルボン酸などの酸であってよく、あるいは一部はアルカリ金属カルボキシレートなどのそれらの酸の塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、限定するものではないが、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。20

【0068】

それらの可溶性により、酸官能性コポリマーの酸官能基性モノマーは、一般的にエチレン性不飽和カルボン酸、すなわち、(メタ)アクリル酸から選択される。更に強力な酸が望ましい場合、酸性モノマーには、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、概して、総モノマーの100重量部に基づき、0.5~1.5重量部、好ましくは1~1.5重量部、最も好ましくは5~10重量部の量で使用される。30

【0069】

ポリマーには、更に極性モノマーを含ませてもよい。コポリマーの調製に有用な極性モノマーは、ある程度油溶性及び水溶性の両方を帯びるものであり、これにより、乳化重合において水相及び油相の間に極性モノマーが分配されることになる。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」からは、酸官能性モノマーを除外する。

【0070】

好適な極性モノマーの代表例としては、限定するものではないが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド；*t*-ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート；ビニルメチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられる。好ましい極性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリジノンからなる群から選択されるものが挙げられる。極性モノマーは、総モノマーの100重量部に基づき、0~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で存在させることができる。40

【0071】

ポリマーには、更にビニルモノマーを含ませてもよい。使用する場合、(メタ)アクリレートポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、-メチルスチレン)、ビニルハロゲン化物、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーからは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、及び極性モノマーを除外する。このようなビニルモノマーは、概して、総モノマーの100重量部に基づき、0~5重量部、好ましくは1~5重量部使用される。

【0072】

組成物の貼着性強度を増強させる目的で、多官能性(メタ)アクリレートを重合性モノマーのブレンドに組み込んでもよい。乳化重合又はシロップ重合の際には多官能性アクリレートが特に有用である。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例としては、限定するものではないが、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレンギリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート及びプロポキシル化グリセリントリ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート及びテトラ(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられる。多官能性(メタ)アクリレートの量及び同一性は、接着剤組成物の用途に応じて調整される。典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、接着剤組成物の総乾燥重量に基づき5部未満の量で存在する。より詳細には、架橋剤は、接着剤組成物の総モノマー100部に基づき、0.01~5部、好ましくは0.05~1部の量で存在させてよい。

10

【0073】

このような実施形態では、コポリマーは、総モノマーの100重量部に基づき：
i. 最大で100重量部、好ましくは85~99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステル；
ii. 0~15重量部、好ましくは0.5~15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー；
iii. 0~15重量部の非官能性エチレン性不飽和極性モノマー；
iv. 0~5部のビニルモノマー；及び
v. 0~5部の多官能性(メタ)アクリレート；並びに
vi. 0~5部の重合性光開始剤を含み得る。

20

30

【0074】

組成物は、熱開始剤又は光開始剤のいずれかにより重合させることができる。任意の従来のフリーラジカル反応開始剤を使用して反応を開始させるラジカルを生成させることができる。好適な熱開始剤の例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、例えば、tert-ブチルヒドロペルオキシド、及びクメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、2,2,-アゾ-ビス(イソブチロニトリル)、及びt-ブチルペルベンゾエートなどの過酸が挙げられる。市販の熱開始剤の例としては、DuPont Speciality Chemical (Wilmington, Del.) から商品名VAZOで市販の、VAZO(商標)67(2,2'-アゾ-ビス(2-メチルブチロニトリル(methylbutyronitrile))) VAZO(商標)64(2,2'-アゾ-ビス(イソブチロニトリル))及びVAZO(商標)52(2,2'-アゾ-ビス(2,2-ジメチルバレロニトリル(dimethylvaleronitrile)))など、Elf Atochem(North America, Philadelphia, Pa)から市販のLucidol(商標)70などが挙げられる。

40

【0075】

有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル；Irgacure(商標)651光開始剤(Ciba Specialty Chemicals)として市販の2,2-ジメトキシアセトフェノン、Esacure(商標)KB-1光開始剤(Sartomer Co.; West

50

Chester, PA)として市販の2,2ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、並びにジメトキシヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトール；2-ナフタレン-スルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド；並びに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシムなどの光活性オキシムが挙げられる。これらのうちの特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

【0076】

開始剤は、付加開裂架橋剤に対するフリーラジカルによる付加を促進させるのに効果的な量で使用され、この量は、例えば、開始剤の種類、ポリマーの分子量、及び所望される官能度に基づき、変化する。開始剤は、総モノマー100重量部に基づき、約0.001重量%～約5重量%の量で使用することができる。10

【0077】

硬化性組成物にはその他の添加剤を含有させてもよい。好適な添加剤の例としては、粘着付与剤(例えば、ロジンエステル、テルペン、フェノール、及び脂肪族、芳香族、又は脂肪族と芳香族の混合物、合成炭化水素樹脂)、界面活性剤、可塑剤(物理的発泡剤以外)、造核剤(例えば、タルク、シリカ又はTiO₂)、顔料、染料、補強剤、固体充填剤、安定剤(例えば、UV安定剤)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。添加剤は、製造する硬化組成物に所望される特性を得るのに十分な量で添加することができる。所望の特性は、得られるポリマー物品に意図される用途により大部分が決定される。

【0078】

一部の実施例では、架橋性組成物には充填剤を含有させることができる。一部の実施形態では、充填剤の総量は、最大で50重量%、好ましくは最大で30重量%、並びにより好ましくは最大で10重量%の充填剤である。充填剤は、当該技術分野において周知の広範な材料のうち1つ以上から選択することができ、有機及び無機充填剤が含まれる。無機充填剤粒子としては、シリカ、サブマイクロメートルのシリカ、ジルコニア、サブマイクロメートルのジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。20

【0079】

充填材成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤はまた、米国特許第7,090,721号(Craig et al.)、同第7,090,722号(Budd et al.)、同第7,156,911号、及び同第7,649,029号(Kolb et al.)に記載されている。30

【0080】

いくつかの好ましい実施形態では、硬化性組成物は、充填剤と樹脂の間の結合を強化するために、有機金属カップリング剤で処理されたナノ粒子、並びにモノマー/及び/又はポリマーを含む。有機金属カップリング剤は、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基などの反応性硬化基により官能化されていてよく、かつシラン、ジルコネート又はチタネート系カップリング剤を含み得る。

【0081】

好適な共重合性有機金属化合物は次式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_3$ - 又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m\text{C=OOR}^{2-1}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_3 - n$ を有することができ、式中、mは0又は1であり、Rは炭素原子を1～4個有するアルキル基であり、R²⁻¹は2価有機連結基であり、nは1～3である。好ましいカップリング剤としては、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン及びこれらに類するものが挙げられる。40

【0082】

ナノ粒子の表面を改質するには、例えばナノ粒子に表面改質剤(例えば、粉末又はコロイド分散液の形態で)を加えて、表面改質剤をナノ粒子と反応させるなどの多くの従来法がある。他の有用な表面改質法は、各々参照により本案件に組み込まれる米国特許第2,50

801, 185号(Iller)、同第4, 522, 958号(Das et al.)、
同第6, 586, 483号(Kolb et al.)が挙げられる。

【0083】

表面修飾基は表面改質剤から誘導することができる。模式的に、表面改質剤は、式A-Bにより表すことができ、式中、A基は粒子の表面(すなわち、シリカ粒子のシラノール基)に結合することができ、B基は、組成物の成分に対して反応性であっても非反応性であってもよい官能基である。非官能基は系(例えば、基材)中の他の成分と反応しないものである。非反応性官能基は、粒子の極性を比較的高く、比較的低く、又は比較的非極性とするように、選択することができる。一部の実施例では、非反応性官能基「B」は、酸基(カルボキシレート、スルホネート及びホスホネート基)、アンモニウム基又はポリ(オキシエチレン)基、又はヒドロキシル基などの親水性基である。他の実施形態では、「B」は、フリーラジカルにより重合性樹脂又はモノマーと重合させることのできる、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロキシなどといった、エチレン性不飽和重合性基などの反応性官能基であってよい。
10

【0084】

このような、場合に応じて用いられる表面改質剤は、シリカナノ粒子の表面官能基(Si-OH基)の0~100%、一般には1~90%(存在する場合)が官能化されるような量で使用することができる。官能基の数は、所定量のナノ粒子を、利用可能な反応部位がすべて表面改質剤によって官能化されるように過剰量の表面改質剤と反応させることによって実験的に決定される。この結果から、より低い官能化率を計算することができる。
20

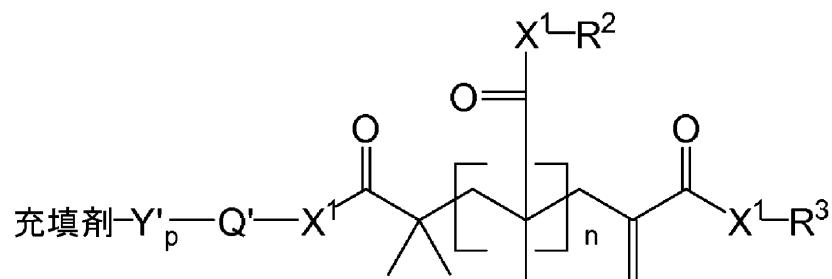
一般に表面改質剤は、無機ナノ粒子の重量に対して同じ重量の表面改質剤の最大で2倍の重量が与えられるだけの充分な量で使用される。使用される場合、無機ナノ粒子に対する表面改質剤の重量比は2:1~1:10であることが好ましい。表面改質されたシリカナノ粒子が望ましい場合、コーティング組成物に添加する前にナノ粒子を改質することが好ましい。

【0085】

一部の好ましい実施形態では、充填剤、特にシリカ充填剤は、式Iの付加開裂剤により表面改質されていてよい。したがって、本発明は付加開裂剤モノマー改質粒子を開示する。本明細書に記載の通り、これらの表面改質充填剤粒子を重合性混合物と混ぜあわせ、硬化させることができ、結果として、充填剤粒子が硬化性組成物に組み込まれる。式Iを参考する際、表面改質粒子充填剤は、次の通りに記載することができる：
30

【0086】

【化9】



式中、

充填剤は無機充填剤粒子であり、

R²及びR³は、それぞれ独立して、Z_m-Q-、Y_p-Q'-、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、

Qは共有結合又は連結基であり、好ましくは、m+1の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q'は共有結合又は連結基であり、好ましくは、p+1の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

40

50

30

40

50

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

Y' は、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質有機官能基の残基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

p は 1 又は 2 であり、

X¹ は、独立して -O- 又は -NR⁴- (式中、R⁴ は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

n は 0 又は 1 である。

【0087】

上記式において、式 I の R¹ 基は「Y - Q' -」表面改質基により選択され、及び R¹、R² 及び / 又は R³ が例示されることとは理解されるであろう。各 R¹、R² 及び R³ が Z_m - Q - 及び Y_p - Q' - 基を両方含み得ること、すなわち、重合性基及び表面改質基の両方が同じ「R」基の一部となり得ることが更に理解されるであろう。10

【0088】

本明細書で使用するとき、用語「残基」は、官能基と無機粒子の表面との反応性を保持している官能基を定義するために使用される。例えば、式 -SiR⁷₃ のシラン官能基 Y の「残基」は、-O-Si(R⁷)₂- である。

【0089】

更なる例に際し、粒子充填剤は、シリカ（又はシリカ複合体）から選択することができ、表面改質有機官能基「Y」は、式 -SiR⁷₃ のシリル基から選択することができ、各 R⁷ 基は、独立してアルコキシ基、アセトキシ基、及びハライド基から選択される。これにより、シリカ粒子と付加開裂剤との間に、シリカ - O - Si(R⁷)₂ - 結合により例示される共有結合が生じる。シリル基がシリカ粒子と 1 つ（例示される通り）又は 1 つ以上のシロキサン結合を形成し得ること、あるいはオチルシリル (ethyl silyl) 基とシロキサン結合を形成し得ることは理解されるであろう。式 I に関し、Y には、高屈折率コーティング / フィルムに、並びに歯科用組成物に使用される充填剤であるジルコニアに結合することのできるヒドロキサム酸又は N - ヒドロキシ尿素を選択することができ、またアルミナ充填剤には、Y がホスフェート及びホスホネートであることも有用であり、金の場合には Y はチオールである。20

【0090】

概して、無機充填粒子の表面官能基のすべて又は一部は、式 I の付加開裂剤により改質することができる。充填剤は、未改变であっても、従来の表面改質材により表面改質されても、式 I の表面改質材により表面改質されていても、あるいは従来の表面改質剤と式 I の表面改質剤との混合物により表面改質されていてもよい。好ましくは、付加開裂剤は、充填剤粒子の重量に対して 0.5 ~ 10 重量 % の量で使用される。30

【0091】

表面改質は、重合性モノマーとの混合に続いて、すなわち、混合後に行うこともできる。樹脂へ組み込む前に、オルガノシラン表面処理化合物をナノ粒子と組み合わせることが一般的に好ましい。表面変性剤の必要量は、粒子サイズ、粒子タイプ、変性剤の分子量、及び変性剤のタイプのようないくつかの因子に応じ異なる。一般的には、ほぼ単層の変性剤を粒子の表面に付着させることが好ましい。40

【0092】

本発明の付加開裂剤は、ハードコートの調製にも有用である。用語「ハードコート」又は「ハードコート層」は、対象の外部表面上に配置された層又はコーティングを意味し、層又はコーティングは、対象を少なくとも磨耗から保護するよう設計される。本開示は、式 I の付加開裂剤、並びに 3 つ以上の（メタ）アクリレート基、及び / 又は多官能性（メタ）アクリレートオリゴマー及び場合により（メタ）アクリレート官能性希釈剤を含む、多官能性（メタ（meth））アクリレートモノマーを含むハードコート組成物を提供する。

【0093】

3 つ又はそれ以上の（メタ）アクリレート基を含む有用な多官能性（メタ）アクリレートモノマー；多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、これによりハードコート層に耐50

摩耗性が付与されることから、本発明の実施に有用である。3つ又はそれ以上の(メタ)アクリレート基を含む好ましい多官能性(メタ)アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(TMPTA)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(Sartomer 355)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(Sartomer 399)、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート(DPHPA)、グリセリルプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられる。本発明において有用な他の放射線硬化性成分には、2つ又はそれ以上の(メタ)アクリレート基を有し、かつ約400~2000の範囲の平均分子量(M_w)を有する多官能性(メタ)アクリレートオリゴマーが挙げられる。10

【0094】

有用な多官能性(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリレート化ポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。比較的に低粘度を有する傾向があり、したがって、スピニコーティング法により、IIより均一な層を適用することができるようになることから、(メタ)アクリレート化ポキシ(メタ)アクリレート及びポリエステル(メタ)アクリレートは最も好ましい。具体的には、好ましい多官能性(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、UCB Radcure, Inc. (Smyrna, Georgia)から市販の、商品名Ebecryl(Eb) : Eb40(四官能性アクリレート化ポリエステルオリゴマー)、ENO(ポリエステルテトラ官能性(メタ)アクリレートオリゴマー)、Eb8-I(多官能性(メタ)アクリレート化ポリエステルオリゴマー)、Eb600(ビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート)、Eb605(25%トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートにより希釈したビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート)、Eb639(ノボラックポリエステルオリゴマー)、Eb2047(三官能性アクリレート化ポリエステルオリゴマー)、Eb3500(二官能性ビスフェノール-Aオリゴマーアクリレート)、Eb3604(多官能性ポリエステルオリゴマーアクリレート)、Eb6602(三官能性芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー)、Eb8301(六官能性脂肪族ウレタンアクリレート)、EbW2(二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー)、並びにこれらの混合物が挙げられる。これらのうち、最も好ましいのはEb600、Eb605、Eb80、及びEb81である。20

【0095】

本明細書において、「反応性希釈剤」としても参照される(メタ)アクリレート官能性希釈剤は、比較的低分子量のモノ又は一又は二官能性非芳香族(メタ)アクリレートモノマーである。これらの比較的低分子量の反応性希釈剤は、例えば、25Cにて約30センチポワズ(cps)未満のものであることが有利である。二官能性非芳香族(メタ)アクリレートは硬化時間をより早くすることから、二官能性非芳香族(メタ)アクリレートは、概して一官能性芳香族(メタ)アクリレートよりも好ましい。好ましい反応性希釈剤としては、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート(UCB Radcure, Inc. (Smyrna, Georgia)のHODDA)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート(1130A, Radcure)、2(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート(SARTOMER Company, Inc. (Exton, Pennsylvania)から商品名Sartomer 256で市販)、n-ビニルホルムアミド(Sartomer 497)、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート(Sartomer 285)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(Sartomer 344)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(Radcure)、ネオペンチルグリコールジアルコキシジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びこれらの混合物が挙げられる。30

【0096】

ハードコート組成物は、

(0.1～10重量%のAFM及び/又はAFM改質シリカ、重量%は官能化された充填剤又は官能化されていない充填剤のいずれかとしてのAFMそれ自体に対するものである(0.1～10重量%のAFM))

20～75重量%の多官能性(メタ)アクリレートモノマー及び/又は多官能性(メタ)アクリレートオリゴマー、

0～25重量%範囲の(メタ)アクリレート希釈剤、(0～25重量%)

20～75重量%のシリカ。(20～75重量%)、重量範囲は、官能化された又は官能化されていないいずれかのシリカのそれ自体に対するものである。

【0097】

10

一部の実施例では、AFM表面改質シリカ、従来の表面改質剤により改質されたシリカ、並びに未改質シリカを含むシリカの量は、20～75重量%であり、好ましくは50～70重量%である。

【0098】

付加開裂剤は、参照によりその全体が組み込まれる同時係属出願、表題「付加開裂剤を含む歯科用組成物」(米国特許第61/526437号(2011年8月23日出願))に記載の通りの歯科用組成物の調製にも有用である。

【実施例】

【0099】

20

%及び比は全て、特に明記されていない限り重量基準である。

【0100】

試験方法

ワツツ収縮試験方法

ワツツ収縮(ワツツ)試験方法は、硬化後の体積変化により、試験サンプル組成物の収縮を測定する。サンプル調製(90mgの非硬化複合材の試験サンプル組成物)及び試験手順は、次の参考文献に記載されるように行なわれた: Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials: Methods Development, Dental Materials, October 1991, pages 281～286。結果を負の収縮率(%)として報告する。

30

【0101】

ダイヤメトラル引張強度(DTS)試験方法

本試験では、硬化性組成物のダイヤメトラル引張強度を測定した。未硬化の試験サンプル組成物を4mm(内径)のガラス管に注入し、前記管にシリコーンゴムのプラグで蓋をした。管を5分間、約2.88kg/cm²の圧力で軸方向に圧縮した。その後、XL1500歯科用硬化光(3M ESPE, St. Paul, MN)に曝露することにより、サンプルを80秒間光硬化させ、続いてKulzer Unix S硬化ボックス(Heraeus Kulzer GmbH, Germany)内で90秒間照射した。試験サンプルをダイヤモンドの鋸で切断して、厚さ約2mmのディスクを形成し、これを試験前に約24時間37の蒸留水中で保存した。測定は、ISO規格7489(又はAmerican Dental Association(ADA)規格番号27)に従って、10キロニュートン(kN)のロードセルを用い、クロスヘッド速度1mm/分でInstron試験機(Instron 4505, Instron Corp., Canton, MA)で実施した。試験結果は、複数の測定値の平均として、MPa(メガパスカル)で記録した。

40

【0102】

応力試験法

応力試験法により、硬化工程時に試験サンプル複合体に発生する応力を測定する。15×8×8mmの矩形アルミニウムブロック内に、8×2.5×2mmスロットを機械加工し、各試験サンプル用の試験装置を作製した。スロットは端に沿って2mmの位置に配置

50

し、したがって、試験する組成物を含有させた 2 mm 幅の空洞に隣接し並行した 2 mm 幅のアルミニウム尖点を作製した。線状可変変位変換器（モデル G T 1 0 0 0 、 E 3 0 9 アナログ増幅器とともに使用、両方とも R D P Electronics , United Kingdom 製）を図示の通りに配置して、組成物を室温で光硬化させたときの尖点の変位を測定した。試験前に、アルミニウムブロックにおけるスロットを Rocatec Plus Special Surface Coating Blasting Material (3M ESPE , St . Paul , MN) を用いて砂で磨き、 Relay X Ceramic , Primer (3M ESPE) で処理し、最後に、歯科用接着剤 Adper Easy Bond (3M ESPE) で処理した。約 100 mg の試験組成物によりスロットを完全に充填した。スロット中の材料とほぼ接触するよう ($< 1 \text{ m}$) 配置された歯科用硬化ランプ (Ellipar S - 10 、 3M ESPE) を用いて材料に 1 分間照射し、次いで、ランプを消した 9 分後に尖点の変位を μm で記録した。
10

【 0 1 0 3 】

硬化深度の試験方法

試験サンプル組成物を硬化させた後、硬化深度 (D O C) を測定した。8 mm の開口部を備える試験装置のステンレス鋼性の型穴にポリエステルフィルムを配置し、サンプル組成物を充填した。第 2 のポリエステルフィルムを樹脂及び装置の上に配置し、圧縮し、組成物に対して水平にした。充填した試験装置を背景が白色の表面に配置し、組成物に歯科用硬化光 (3M Dental Products Curing Light 250 0 又は 3M ESPE Ellipar Freelight 2 、いずれも 3M ESPE Dental Products 製) を 20 秒照射した。硬化後、型からサンプルを取り外し、未硬化の樹脂を優しく取り外した (例えば、サンプルの底部から、すなわち硬化光の照射を受けていない面から材料を優しく掻き出すようにして)。留まった硬化材料の厚みを測定した。報告する深度は、実際の硬化された厚さ (mm) を 2 で除したものである。
20

【 0 1 0 4 】

重なり剪断試験

測定値 $1 \times 4 \times 1 / 16$ インチ ($2.54 \times 10.2 \times 0.159 \text{ cm}$) のアルミニウム製試験片を使用し、重なり剪断強度を試験した。試験片の約 2.54 cm の結合表面を、研磨パッド (Scotch-Brite Heavy Duty Scour Pad , 3M Company ; St . Paul , MN , USA) により研磨した。次に、紙タオルの上で、試験片に対してメチルエチルケトン (M E K) を吹きかけて試験片を洗浄し、紙タオルにより M E K を拭きとった。各試験用接着サンプル用に 3 つの試験片を用意した。
30

【 0 1 0 5 】

接着試験サンプルは、接着剤組成物を混合し、研磨面上に、接着剤が $2.54 \times 1.27 \text{ cm}$ の面積を覆うよう、接着剤により 4 本の線を描いて分配することで準備した。接着剤表面にはスペーサービーズ (3 ~ 5 ミル ($0.0762 \sim 0.127 \text{ mm}$) 直径のビーズ (Class VI Soda Lime Glass Sphere beads , MO - SCI Specialty Products ; Rolla , MO , USA) を撒いた。接着剤の重なり合いが $2.54 \text{ cm} \times 1.27 \text{ cm} \times 0.127 \text{ mm}$ となるよう第 2 の試験片を配置し、反対方向に試験片の自由端を延ばした。試験片の重なりあってい部分上に大型クリップを配置し、第 2 の大型クリップを試験片の反対側に配置した。接着試験サンプルを室温で 5 ~ 7 日間硬化させた。
40

【 0 1 0 6 】

1 cm あたり 0.1 インチ ($0.25 \text{ cm} / \text{分}$) の速度で、 56251 lb (2551.5 kg) ロードセルにより、引張試験機で試験を実施した。破壊強度を平方インチ当たりのポンド量として記録し、及びメガパスカル (M P a) で報告した。引張試験機は、商標名 30 MTS 又は Sintech 5 / GL (MTS Systems Corporation , Eden Prairie , MN , USA) のものが利用可能である。
50

【0107】

接着剤取り扱い性試験

基材を接着剤で濡らし、接着剤組成物の取り扱い性、並びに可使時間、すなわちゲル化及び硬化させるまでにどの程度の間、接着剤を使用することができるかを評価する。8×2インチ(20.3×5.08cm)高密度ポリエチレン(HDPE)試験片上に接着剤を円状(直径約1.8cm)に一列に12箇所に分配し、接着剤試験サンプルを準備した。スペーサービーズ(重なり剪断試験を参照のこと)を各ドットの接着剤表面全体にまぶし、ストップウォッチを開始させるまでの間、最初の2つのドット上にガラス製スライドカバーを載せ、押さえた。5分後、カバーガラスを次のドット上に載せ、押さえた。すべてのドットを覆って処理するまで、この工程を続けた。結合を形成するのに十分な程度接着剤がカバーガラスを濡らす最大の時間を、分数で濡れ時間として記録した。例えば、接着剤がカバーガラスの端を10分濡らしたもの、15分間濡らすことはできなかった場合には、濡れ時間は10分として記録した。10

【0108】

最初の2ドットから1分間隔で木製爪楊枝により優しく歪ませ、各接着剤の可使時間を評価した。カバーガラスを爪楊枝で動かせなくなるまでの時間として可使時間を記録する。。

【0109】

接着剤硬化応力試験

硬化後に、アルミニウムシムに対する接着剤の変形を測定し重合時に構造接着剤が受けける硬化応力を評価した。カール測定値が大きくなるほど、硬化させた接着剤中の応力が大きいことを示す。試験手順及び装置は、米国特許第13/169306号(2012年2月11日出願)に記載されている。20

【0110】

材料 - 市販の試薬を、販売元から購入した状態で使用した。

- 1, 2 - エポキシ - 3 - フェノキシプロパン (TCI America, Portland and OR, USA)
 - 1, 2 - エポキシデカン - (TCI America, Portland, OR, USA)
 - 2 - イソシアナトエチル (Isocyanatoethyl) メタクリレート (TCI America, Portland, OR, USA)
 - 2, 6 - ジ - t - プチル - 4 - メチルフェノール (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)
 - 2 - [(メチルスルホニル) オキシエチル] 2 - メチルアクリレート (M. J. Barnes and J. Peska in Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, 3065~3070に報告されている手順により調製)
 - 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン (シグマアルドリッヂ, St. Louis, MO, USA)
 - 3 - メルカブトプロピル) トリエトキシシラン - (Alfa Aesar)
 - 3 - メルカブトプロピル) トリメトキシシラン - (Alfa Aesar)
 - 4 - (ジメチルアミノ) ピリジン - (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)
 - 4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (日本化成株式会社、東京、日本)
 - 4 - ビニルベンジルクロリド - (Aldrich, Milwaukee, WI)
 - アクリロイルクロリド - (シグマアルドリッヂ, St. Louis, MO, USA)
 - Aerosil 200シリカ - (Degussa Corporation, Piscataway, NJ, USA)
 - アンモニウム水酸化物溶液 - 30% 溶液 - (シグマアルドリッヂ)
 - ベンゾトリアゾール - (シグマアルドリッヂ)
- 30
- 40
- 50

- ・ BHT - ブチル化ヒドロキシトルエン (シグマアルドリッヂ, Milwaukee, WI, USA)
- ・ ビス - EMA - 6 - Sartomer CD541 (エトキシ化 (6 mol エチレンオキシド) ビスフェノールAジメタクリレート (Union Carbide; Pisca天涯, NJ))
- ・ ビスGMA - (2, 2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタアクリロイルオキシ - プロポキシ) フェニル] プロパン (シグマアルドリッヂ))
- ・ カプロラクトン - (Alfa Aesar, Heysham, Lanc, England)
- ・ 二硫化炭素 - (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ) 10
- ・ CPQ - カンファーキノリン (シグマアルドリッヂ)
- ・ ジブチル錫ジラウレート - (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)
- ・ ジクロロメタン : (EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ, USA)
- ・ DPIHFP : ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート (98%) (シグマアルドリッヂ)
- ・ DMAEMA : 2 - N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (シグマアルドリッヂ)
- ・ DMAAP : 4 - N, N - ジメチルアミノピリジン (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) 20
- ・ DP807接着剤 - 2部硬化性アクリル系樹脂 ; 3M Scotch-Weld (商標) アクリル系接着剤樹脂 DP807 Duo-pak (3M Company; St. Paul, MN)
- ・ EDMAB - エチル4 - N, N - ジメチルアミノベンゾアート, シグマアルドリッヂ
- ・ ENMP - エチルN - メチル - N - フェニル - 3 - アミノプロピオネート光開始剤, CAS番号2003 - 76 - 1 ; この化合物は、米国特許第2010 - 0311858号 (Holmes) に記載の式Iの化合物である。化合物は、Adamson, et al., JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1949; sp1. 144, 152に記載の方法により合成することができる (この文献は参照により本明細書に組み込まれる)。 30
- ・ エタノール - (Pharmaco-AAPER, Brookfield, CT, USA)
- ・ 酢酸エチル - (EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ, USA)
- ・ GF - 31シラン (3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン, Wacker Chemie AG, Munich, Germany)
- ・ グルタル酸無水物 - (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)
- ・ グリシジルアクリレート - (Polysciences Inc., Warrington, PA, USA)
- ・ グリシジルメタクリレート - (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) 40
- ・ HEMA - ヒドロキシエチルメタクリレート (シグマアルドリッヂ)
- ・ Irgacure (商標) 651光開始剤 (Ciba Specialty Chemicalsから得られる)
- ・ Irgacure (商標) 819光開始剤 - (BASF Corporation, Ludwigshafen, Germany)
- ・ Lucirin 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, Polysciences, Inc, Warrington, PA, USA)
- ・ 無水マレイン酸 - (Avocado Research Chemicals, Ltd., Lancashire, England) 50

- ・メタアクリロイルクロリド - (A l f a A e s a r , W a r d H i l l , M A , U S A)
- ・メトキシプロパノール - (J . T . B a k e r (M a l l i n k r o d t))
- ・メチレンクロリド - シグマアルドリッヂ
- ・M H P - 6 - メタアクリロイルオキシヘキシルホスフェート - 化合物の調整法は米国特許第2009-0011388号(C r a i g , e t a l .)に記載される
- ・N a l c o 2 3 2 9 k - 4 1 . 3 3 重量% 2 0 n m ナノシリカメトキシプロパノール; (N a l c o C o m p a n y ; N a p e r v i l l e , I L)
- ・ナノジルコニア充填剤 - S I L Q U E S T A - 1 2 3 0 の代わりにS I L Q U E S T A - 1 7 4 シランを使用することを除き、米国特許第7,156,911号調製例1 10 Aに記載の通りに調製したシラン処理ナノジルコニア粉末S I L Q U E S T A - 1 7 4 は約1.2mmolシラン/gオキシドで充填した。
- ・ナノシリカ充填剤(20nmシリカとも参照される) - 名目粒径20nmのシラン処理ナノシリカ粉末; 米国特許第6,572,693号(第21段、第63~67行、ナノ化粒子充填剤、タイプ2)に記載の通りに調製
- ・粒子A(85m²/gシリカ/ジルコニアナノクラスター) - 米国特許第6,730,156号調製例Aにおいて一般的に記載の通りに調製した粒子クラスターを凝集させた材料。材料は、85m²/gの表面積を有し、かつ73/27のシリカ/ジルコニア重量比を有した。材料の調製は、米国特許第20110196062号のジルコニア及びシリカナノ粒子(B r a d l e y)を含む充填剤及び複合材の段落[0067]~[0073] 20 (2009年10月9日出願)並びにその参照文献(すなわち、米国特許第6,376,590号(K o l b , e t a l .) (1999年10月28日出願)、又は米国特許第7,429,422号(D a v i d s o n e t a l .) (2007年6月7日出願))に、より詳細に記載されており、これらの文献の各々は、参照により本明細書に組み込まれる。
- ・粒子B(125m²/gシリカ/ジルコニアナノクラスター) - 粒子が125m²/gの表面積を有していたことを除き、粒子Aと同様の方法で調製した凝集粉末材料粒子比は、シリカ/ジルコニアが重量比で73/27である。
- ・P E G 6 0 0 DMA - ポリエチレングリコールジメタクリレート(C A S 番号 2 5 8 5 2 - 4 7 - 5)、シグマアルドリッヂ 30
- ・ペンタエリスリトールトリアクリレートは、 S a r t o m e r U S A , L L C ; E x t o n , P A から得た
- ・石油エーテル - (E M D C h e m i c a l s I n c . , G i b b s t o w n , N J , U S A)
- ・五酸化リン(P₄O₁₀) - (A l f a A e s a r , W a r d H i l l , M A , U S A)
- ・Proststab - ヒドロキシT E M P O (シグマアルドリッヂ; S t . L o u i s , M O U S A)
- ・ピリジン - (A l f a A e s a r , H e y s h a m , L a n c , E n g l a n d)
- ・S I L Q U E S T A - 1 7 4 シラン - M o m e n t i v e (商標) P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s (A l b a n y , N Y , U S A) 40
- ・水素化ナトリウム - 60%油中分散体(A l f a A e s a r , W a r d H i l l , M A)
- ・コハク酸無水物 - (A l f a A e s a r , W a r d H i l l , M A , U S A)
- ・T E G D M A - トリエチレングリコールジメタクリレート(T C I A m e r i c a , P o r t l a n d , O R , U S A)
- ・テトラヒドロフラン - (E M D C h e m i c a l s I n c . , G i b b s t o w n , N J , U S A)
- ・錫(II)オクタノエート - (A l f a A e s a r , H e y s h a m , L a n c , E n g l a n d) 50

・トルエン - (E M D C h e m i c a l s I n c . , G i b b s t o w n , N J , U S A)

・トリエチルアミン - (シグマアルドリッヂ , S t . L o u i s , M O , U S A)

・トリメリト酸無水物クロリド - (T C I , P o r t l a n d , O R , U S A)

・トリフェニルアンチモニ - (シグマアルドリッヂ , S t . L o u i s , M O , U S A)

・トリフェニルホスフィン - (A l f a A e s a r , W a r d H i l l , M A , U S A)

・U D M A - R o h a m e r e (商標) 6 6 6 1 - 0 (ジウレタンジメタクリレート , C A S 番号 4 1 1 3 7 - 6 0 - 4) (R o h m T e c h , I n c . , M a l d e n , M A)

・V B C P - 米国特許第 5 , 1 3 0 , 3 4 7 号に記載の通りに調製された、アクリル酸及びイタコン酸のコポリマーと、2 - イソシアナトエチルメタクリレートとの反応生成物

・Z 2 5 0 - F i l t e k (商標) Z 2 5 0 汎用修復材 - 3 M E S P E

【 0 1 1 1 】

装置 - 核磁気共鳴スペクトル (プロトン - 1 H N M R ; 炭素 - 1 3 C ; リン - 3 1 P N M R) を解析し、N M R 分光器 (U l t r a S h i e l d (商標) P l u s 4 0 0 M H z N M R 分光器 ; B r u k e r C o r p o r a t i o n ; B i l l e r i c a , M A) を利用して記録した。

【 0 1 1 2 】

メチルメタクリレートオリゴマー混合物の蒸留

【 化 1 0 】



メチルメタクリレートオリゴマー

【 0 1 1 3 】

米国特許第 4 , 5 4 7 , 3 2 3 号 (C a r l s o n , G . M .) の実施例 1 に記載の手順に従い、メチルメタクリレートオリゴマー混合物を調製した。以降に詳細を記載する通り、M o a d , C . L . ; M o a d , G . ; R i z z a r d o , E . ; a n d T h a n g , S . H . M a c r o m o l e c u l e s , 1 9 9 6 , 2 9 , 7 7 1 7 ~ 7 7 2 6 に記載の通りに混合物を蒸留した。

【 0 1 1 4 】

磁気攪拌子を入れた 1 L の丸底フラスコに、5 0 0 g のメチルメタクリレートオリゴマー混合物を充填した。フラスコに V i g r e u x カラム、凝縮器、分布アダプター、及び 4 つの収集フラスコを取り付けた。室温、減圧下で (0 . 2 5 m m H g (3 3 . 3 P a)) 蒸留装置を配置し、ガス (メチルメタクリレートモノマーの除去を確認する) の大部分が収まるまで持続的に攪拌する。次に油浴でフラスコを還流温度まで加熱し、オリゴマー混合物を蒸留した。この手順によって単離された画分を表 1 に列挙する。

【 0 1 1 5 】

【 表 2 】

表 1 - メチルメタクリレートオリゴマー混合物の蒸留由来の画分

画分	圧力 (mmHg (Pa))	沸点 (°C)	質量 (g)	おおよその組成
A	0. 25 (33. 3)	59	63. 27	ダイマー
B	0. 09 (12. 0)	47	115. 97	ダイマー
C	0. 10 (13. 3)	60~87	25. 40	ダイマー (~50~75%)、オリゴマー (主にトリマー)
D	0. 10 (13. 3)	87	15. 20	ダイマー (~5%)、オリゴマー (主にトリマー)
E	0. 13 (17. 3)	105	156. 66	オリゴマー (トリマー以上)

10

20

30

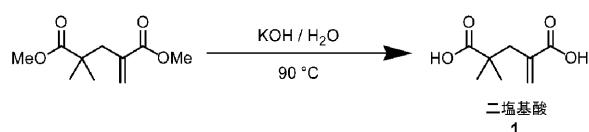
40

50

【0116】

メチルメタクリレートダイマーの加水分解

【化11】



【0117】

以下に詳細を記載する通り、Hutson, L. ; Krstina, J. ; Moad, G. ; Morrow, G. R. ; Postma, A. ; Rizzardo, E. ; and Thang, S. H. *Macromolecules*, 2004, 37, 4441~4452に記載の通り、画分B由来のダイマーを二酸1に加水分解した。

10

【0118】

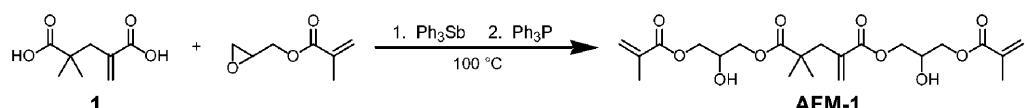
磁気攪拌子を入れた1Lの丸底フラスコに脱イオン水(240mL)及び水酸化カリウム(60.0g、1007mmol)を充填した。均質になるまで混合物を攪拌した。画分B由来のメチルメタクリレートダイマー(75.0g、374.6mmol)を加えた。フラスコに還流凝縮器を取り付け、油浴中で90まで加熱した。17時間後、フラスコを油浴槽から取り出し、室温に放冷した。濃HClを加えて反応溶液をpH約1まで酸性化した。酸性化した際、白色の沈殿物が形成された。不均質な混合物を真空濾過し、50~100mLの脱イオン水で素早く2回洗浄した。白色の固体を、約4時間かけて固体から空気を引くことによって乾燥させた。次いで、白色の固体を約1750mLのジクロロメタンに溶解させた。1g未満の固形が不溶性のままだった溶液を24時間静置し、次に減圧濾過して未溶解の白色固体を除去した。濾過したジクロロメタン溶液を真空下で濃縮して、白色の固体を得た。固形物を高真空中で更に乾燥させて、白色の粉末として二塩基酸1(55.95g、325.0mmol、87%)を得た。

20

【0119】

AFM-1の調製

【化12】



30

【0120】

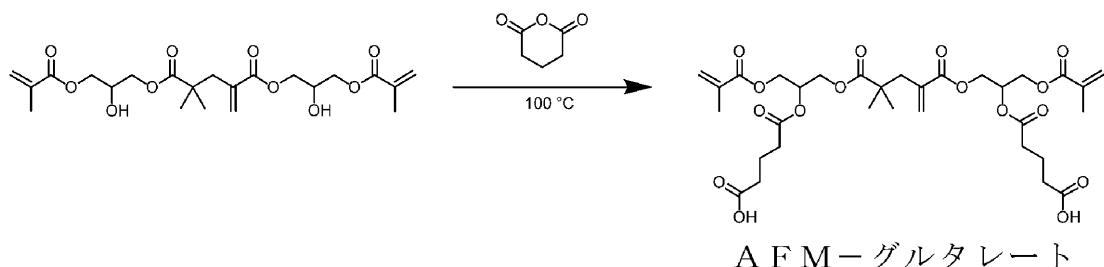
磁気攪拌子を入れた約250mLのアンバーボトルに、グリシジルメタクリレート(23.0mL、24.8g、174mmol)及びトリフェニルアンチモン(0.369g、1.04mmol)を充填した。蓋を貫通させて16ゲージの針を取り付けたプラスチック製の蓋によりボトルに栓をし、蓋を介して反応物に空気が送り込まれるようにした。混合物を攪拌しながら油浴中で100にまで加熱した。二塩基酸1(15.0g、87.1mmol)を、1.5時間かけて少しづつ反応物に添加した。21時間後、トリフェニルホスフィン(0.091g、0.35mmol)を添加した。反応物を100で更に6.5時間攪拌した。この辞典で反応混合物由来のサンプルを分析し、¹H NMR分析により、異性体混合物としてAFM-1の構造を確認し、それとグリシジルメタクリレートが消費されていることを示した。反応物を室温まで冷却して、透明で非常に薄い黄色の粘稠な物質としてAFM-1を得た。

40

【0121】

実施例1 - AFM-1の調製

【化13】



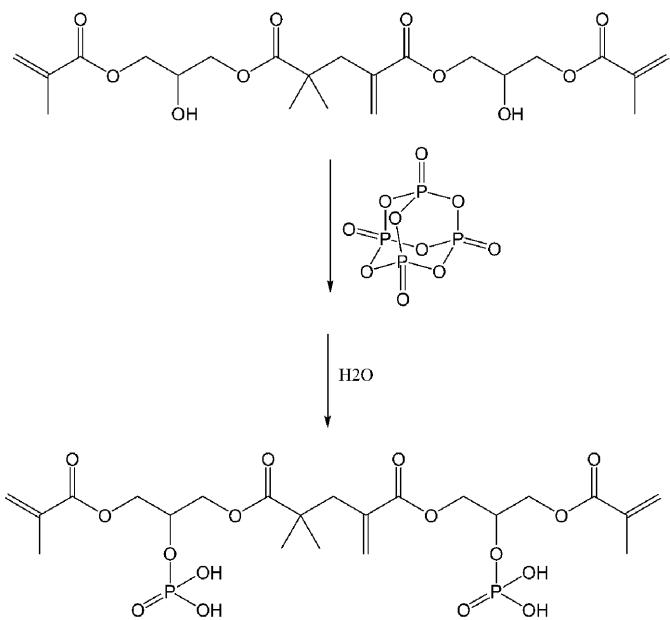
【0122】

磁気攪拌子を入れた約25mLのアンバーボトルにAFM-1(5.00g、10.95mmol)及びグルタル酸無水物(2.50g、21.91mmol)を充填した。反応物に空気を送り込むために小さなアナを3つ開けたアルミ箔によりボトルに蓋をした。攪拌しながら反応物を100℃に加熱した。25.25時間後、反応物を室温に冷却し、サンプリングした。¹H NMR分析によると、少量のグルタル酸が残存していた。攪拌しながら、反応物を再度100℃に加熱した。更に24時間後、反応物を室温に冷却した。¹H NMR分析により、異性体混合物としてAFM-グルタレートの構造を確認した。非常に粘稠で、非常に淡黄色の油として、AFM-グルタレート(7.39g、10.8mmol、99%)を得た。

【0123】

実施例2 - AFM-ホスフェートの調製

【化14】



【0124】

磁気攪拌子を入れたガラス製広口びんで、五酸化リン(2.06g、0.00725mol)をジクロロメタンに懸濁した。AFM-1(6.6g、0.0144mol)を加え、混合物を室温で4時間攪拌した。次に、瓶の底に少量の不溶性残留物が分離されたまま残り、混合物が透明になるまで水(0.25g、0.014mol)を加えた。3時間攪拌を続け、次に混合物を一晩室温で静置した。混合物頂部の透明な部位を丸底フラスコにデカントし、ロータリーエバポレーターにより溶媒を蒸発させて、透明で淡黄色の粘稠の液体を得た。反応物の収率は85%であった。生成物の構造を¹H及び³¹P NMRにより確認した。

【0125】

実施例3 - AFMスクシネートの調製

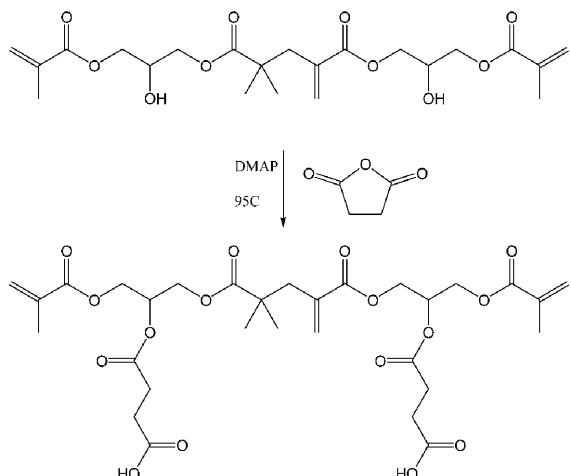
10

20

30

40

【化15】



10

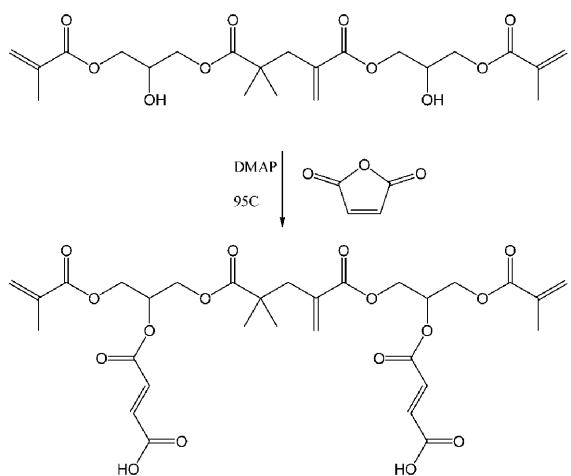
【0126】

磁気攪拌子を入れ、ドライエアプランケットを取り付けた 50 mL の丸底フラスコに A F M - 1 (5 . 95 g 、 0 . 013 mol) 、無水コハク酸 (2 . 55 g 、 0 . 0255 mol) 、 D M A P (80 mg) 、 B H T (8 mg) を入れた。 95 ~ 100 に設定した油浴で、持続的に攪拌しながらフラスコを 5 時間加熱した。加熱を止め、透明な淡黄色の液体として、ほぼ 100 % の収率で生成物を回収した。 A F M - スクシネートの構造を 1 H 及び 13 C NMR により確認した。

【0127】

実施例 4 - A F M - マレートの調製

【化16】



30

【0128】

A F M - スクシネートを調製した際と同様の手順により、 A F M - 1 (6 . 6 g 、 0 . 0145 mol) 及び無水マレイン酸 (Avocado Research Chemicals, Ltd, Lancashire, England) (2 . 8 g 、 0 . 028 mol) から A F M - マレートを調製した。反応収率はほぼ 100 % であった。 A F M - マレートを透明の赤色液体として単離し、構造を 1 H 及び 13 C NMR により確認した。

【0129】

実施例 5 ~ 7 、比較例 C 1 - A F M 材料を含む組成物

実施例 2 ~ 4 に示した通りの酸性 A F M を使用し、表 2 に掲載の材料を混合し、組成物を調製した。値は重量 % である。 A F M 材料の代わりに MHP を用い対照組成物 C 1 を調製した。

【0130】

50

紙片に各樹脂を塗布し、エアガンにより吹き付け乾燥を行い、次に 3 M Curing Light XL 3000 (3 M Company; St. Paul, MN) を使用し 80 秒間硬化させることにより、硬化及び応力緩和について組成物を試験した。

【0131】

固形フィルムへと硬化させたすべての組成物は十分な硬化を示していた。硬化後、対照はカールしたのに対し、実施例 5 ~ 7 は、平坦さを維持した。平坦さは、応力緩和剤として酸性 AFM を添加したことによるものであった。

【0132】

【表3】

表 2

成分	組成(重量%)			
	比較例C1	実施例5	実施例6	実施例7
BHT	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
EDMAB	0. 97	0. 97	0. 97	0. 97
CPQ	1. 55	1. 55	1. 55	1. 55
Lucirin TPO	2. 31	2. 31	2. 31	2. 31
VBCP	3. 18	3. 18	3. 18	3. 18
HEMA	22. 26	22. 26	22. 26	22. 26
ビスGMA	18. 6	18. 6	18. 6	18. 6
DMAEMA	2. 44	2. 44	2. 44	2. 44
MHP	15. 15			
AFM-ホスフェート		15. 15		
AFM-スクシネート			15. 15	
AFM-マレエート				15. 15
水	10. 62	10. 62	10. 62	10. 62
エタノール	12. 55	12. 55	12. 55	12. 55
アエロシリ(Aerosil)200	7. 72	7. 72	7. 72	7. 72
Silane GF31	2. 55	2. 55	2. 55	2. 55

【0133】

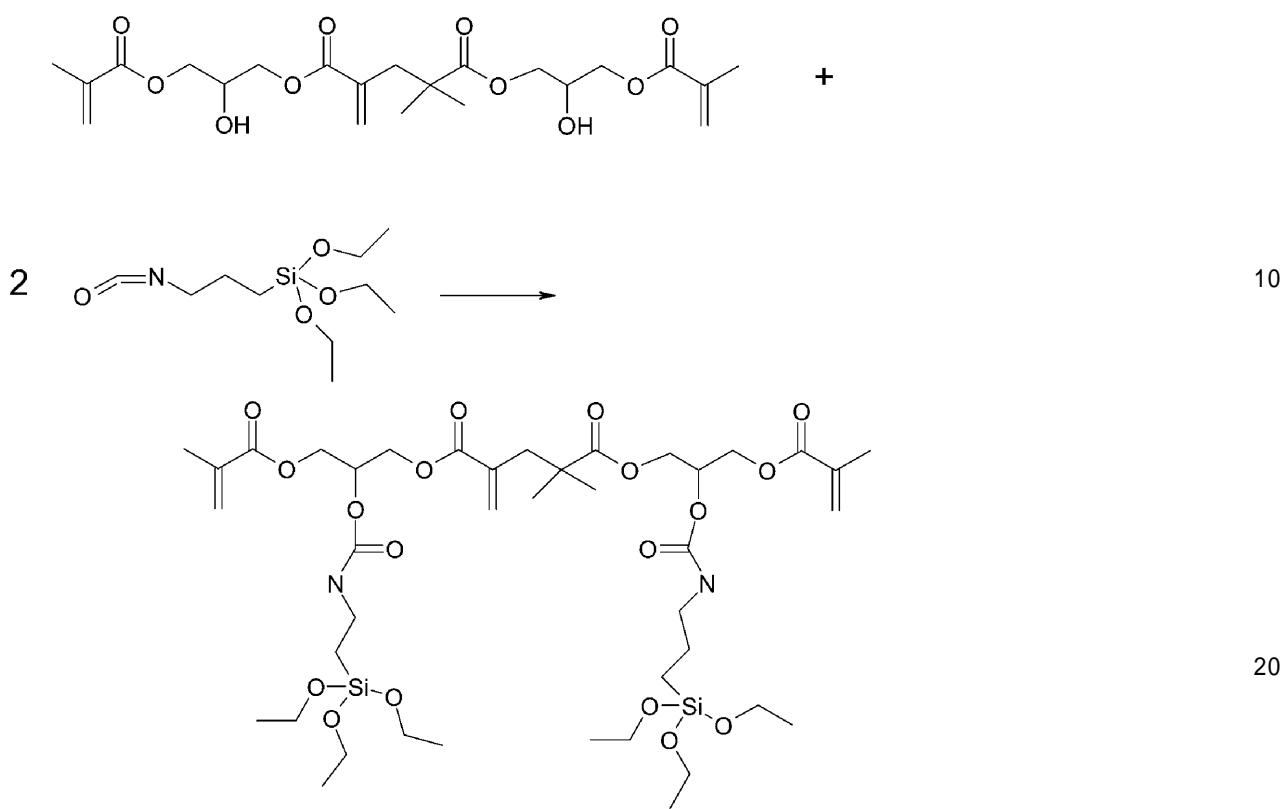
実施例 8 - AFM - シランの調製

10

20

30

【化17】

AFM-1**A F M - シラン**

【0134】

容器中で、AFM-1(3.00g)、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン(3.24g)、及び1滴のジブチル錫ジラウレートを混合し、AFM-シランを調製した。混合物を一晩室温(約23)で反応させた。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)により分析を行い、AFM-シランを確認した。シランからイソシアナトピークが損なわれていることが示された。

【0135】

実施例9 - 充填剤1

50.03gの粒子B、4.51gのGF-31シラン、0.77gのAFM-シラン、5.8gの酢酸エチルを混合して充填剤を調製し、1.004gの30%アンモニウム水酸化物溶液により反応を触媒した。室温で、攪拌プレートで混合物を一晩攪拌した。翌朝、ドラフトで溶媒を吹き払い、85で30分加熱し、反応を完了させた。粒子は1.5%のAFM-シランを含有した。

【0136】

実施例10 - 充填剤2

50.00gの粒子B、1.27gのAFM-シラン、4.01gのGF-31シラン、1.055gの30%のアンモニウムヒドロキシド溶液、及び50.7gの酢酸エチルを使用したことを除き、実施例9に記載の通りに充填剤を調製した。粒子は2.5%のAFM-シランを含有した。

【0137】

実施例11 - 充填剤3

50.07gの粒子B、2.51gのAFM-シラン、2.753gのGF-31、1.041gの30%のアンモニウムヒドロキシド溶液、及び50.6gの酢酸エチルを使用したことを除き、実施例9に記載の通りに充填剤を調製した。粒子は5%のAFM-シランを含有した。

40
50

【0138】

実施例12 - 充填剤4

29.98 g の粒子A、0.965 g のAFM-シラン、1.61 g のGF-31シラン、41.7 g の酢酸エチル及び0.64 g の30%のアンモニウムヒドロキシド溶液を使用したことを除き、実施例9に記載の通りに充填剤を調製した。

【0139】

実施例13～14、比較例C2 - ペースト組成物

すべての成分が溶解するまで、約45にて表3に示す成分を搅拌し、歯科用樹脂組成物を調製した。

【0140】

【表4】

表3

歯科用樹脂組成物	
成分	使用量(重量%)
BisGMA	13.94
90/10樹脂(ビスGMA/TEGDMA)	11.82
UDMA樹脂	34.40
ビスEMA6樹脂	34.40
PEG 600 DMA	3.74
CPQ	0.22
DPIHFP	0.35
イルガキュア(IRGACURE)819	0.05
ENMP	0.81
BHT	0.15
ベンゾトリアゾール	0.12

【0141】

実施例C2(ペースト1)は、4.40 g の歯科用樹脂を0.82 g のナノジルコニア充填剤、1.5216 g のナノシリカ充填剤、及び13.26 g の粒子Bを混合し、均一な混合物を製造することによりペーストとして調製した。

【0142】

実施例13(ペースト2)は、13.26 g の実施例10(充填剤2)の充填剤、0.83 g のナノジルコニア充填剤、1.54 g のナノシリカ充填剤、及び4.4021 g の歯科用樹脂を混合し、均一な混合物を製造することによりペーストとして調製した。

【0143】

実施例14(ペースト3)は、4.40 g の歯科用樹脂、0.83 g のナノジルコニア充填剤、1.52 g のナノシリカ充填剤、及び13.26 g の実施例11の充填剤(充填剤3)を混合し、均一な混合物を製造することによりペーストとして調製した。

【0144】

上記ワツツ収縮試験方法による収縮率試験手順、並びにダイヤメトラル引張強度試験手順による機械手順に従い、各実施例のペーストを試験した。

【0145】

収縮率(収縮量生データのスロープから測定される)を図1に示す。データから観察することができる通り、AFM-シラン材料濃度を増加させるにつれて収縮率が大幅に減少している(応力測定値と対応していた)ことが見て取れた。ペースト1はオニルGF-31(3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)のみを含有させたのに対し、ペースト2及び3では、処方に組み込んだ充填剤クラスターに対しAFMシランの量を増加

10

20

30

40

50

させた。

【0146】

ダイヤメトラル引張強度試験結果を表4に示す。AFMシラン処理した粒子により、歯科用組成物に望ましい機械特性がもたらされたことが示されている。

【0147】

【表5】

表4－ダイヤメトラル引張強度

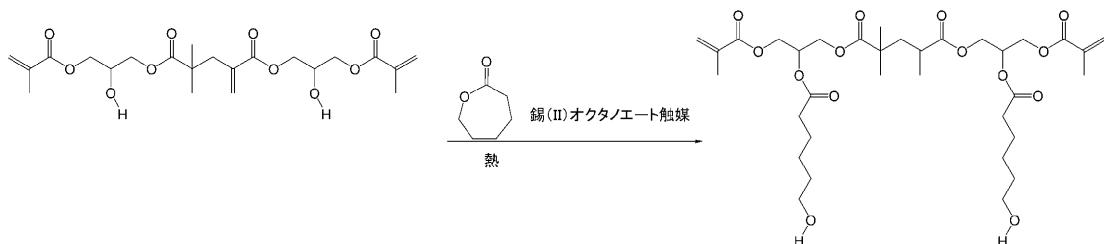
実施例	ダイヤメトラル引張強度(MPa)
13	80.7
14	76.3
C2	70.9

10

【0148】

実施例15-AFM-カプロラクトンの調製

【化18】



20

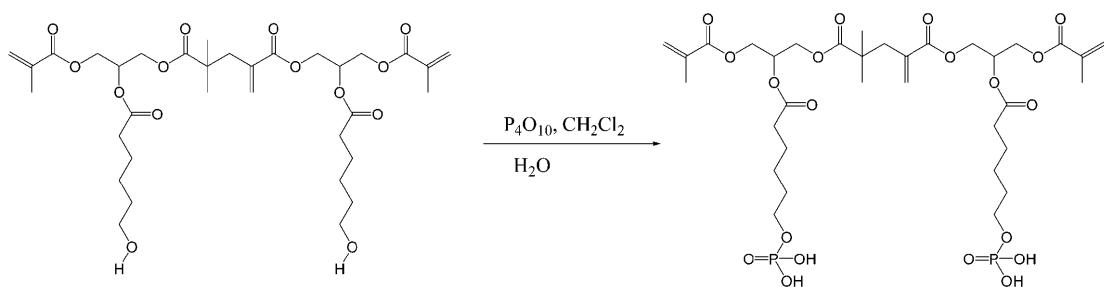
【0149】

機械攪拌子を入れ、100mLの丸底フラスコにAFM-1(32g、0.07mol)、カプロラクトン(16g、0.14mol)、錫(II)オクタノエート(0.05g)及びBHT(0.08g)を充填し、乾燥機流によりフラスコからバブラー及び濃縮器に吹き込んだ。持続的に攪拌しながら混合物を130～140で一晩攪拌し、収率95%で粘稠な黄色液体を得た。NMRによって構造を確認した。

【0150】

実施例16-AFM-カプロラクトニルホスフェートの調製

【化19】



30

【0151】

500mLの3口丸底フラスコ中で、五酸化リン(P4O10、5.10g、0.0180mol)を10mLのCH2Cl2に懸濁した。ヒートガンにより窒素を吹き込んでフラスコを前乾燥させ、次に窒素下で室温に冷却させた。フラスコには機械攪拌子を入れ、温度調節器を取り付け、フラスコ内を通過させて隣接するバブラー及び滴下漏斗に窒素を吹き込んだ。約30分かけて、AFM-1(24.5g、0.0358mol)の50mLのCH2Cl2溶液をゆっくりと懸濁液に加えた。滴下漏斗を濃縮器に置き換えた。混合物を45分間還流させた。加熱を止め、室温に冷却後、水(0.68g、0.038mol)を加え、還流を更に45分行った。室温に冷却後、混合物を濾過し、次に濃縮して収率90%で黄色油を得た。³¹P NMRにより、P各種の存在を確認

40

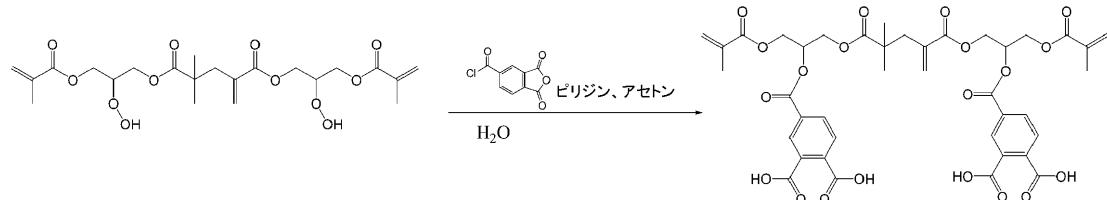
50

した。

【0152】

実施例17 - A F M - トリメリト酸付加物の調製

【化20】



10

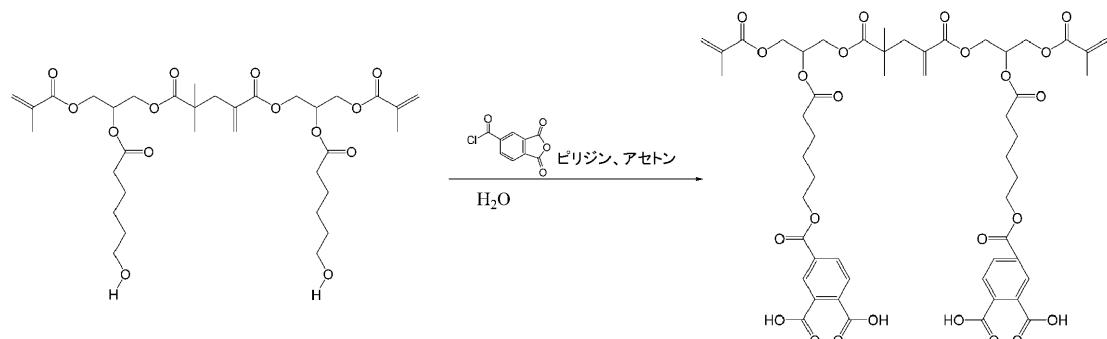
【0153】

窒素下で、3口フラスコで、トリメリト酸無水物クロリド（32.40 g、0.154 mol）を100 mLのアセトンに溶解した。フラスコを氷浴で冷却した。溶液を持続的に攪拌しながら、滴下漏斗を使用して、氷冷溶液にA F M - 1（35.25 g、0.0773 mol）及びピリジン（12.32 g、0.154 mol）の50 mLのアセトン溶液をゆっくりと加えた。添加後、フラスコの内容物を室温で4時間持続的に攪拌した。水（2.77 g、0.154 mol）を加え、室温で一晩攪拌した。次に、生じた固体を真空濾過により除去し、アセトンで洗浄した。濾液を濃縮し、乾燥させて、収率73%で白色固体を得た。構造をNMRにより確認した。

【0154】

実施例18 - A F M - カプロラコニル（caprolaconyl）トリメリト酸の調製

【化21】



30

【0155】

窒素下で、3口フラスコ中で、トリメリット酸無水物クロリド（50 g、0.240 mol）を150 mLのアセトンに溶解させる。フラスコを氷浴で冷却する。氷冷溶液を持続的に攪拌しながら、滴下漏斗により、A F M - カプロラクトン中間体（82.05 g、0.12 mol）及びピリジン（19.0 g、0.240 mol）の80 mLのアセトン溶液をゆっくりと加えた。添加後、フラスコの内容物を室温で4時間持続的に攪拌する。水（4.32 g、0.240 mol）を加え、溶液を室温で一晩持続的に攪拌する。形成された固体を真空濾過により除去し、アセトンで洗浄する。濾液を濃縮し、乾燥させて生成物を得る。

40

【0156】

実施例19～24、比較例C3～C4樹脂組成物

実施例2、3、4、16及び17のA F Mを表5及び6に記載の成分と混合し、均一な混合物として樹脂組成物を調製した。成分量は重量%である。実施例19～22を調製し、比較例C3により試験し、及び実施例23～24を調製し、比較例C4により試験した。

【0157】

上記試験手順に従い、たわみ（応力）量についてはマイクロメートル（μm）で、及び硬化深度（D O C）についてはミリメートル（mm）で樹脂組成物を試験した。表5及び6に掲載の試験結果により、樹脂組成物中のA F M量を增量させるにつれ、樹脂硬化時の

50

応力試験において、尖点のたわみ量が減少することが見て取れる。硬化深度値は歯科用組成物として使用するのに容認できるものであった。

【0158】

【表6】

表5

成分	樹脂組成物－重量%								
	C3	実施例19		実施例20		実施例21		実施例22	
AFM	なし	実施例3		実施例2		実施例16		実施例17	
AFM	0.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00	2.00	4.00
ビスGMA	17.2	16.34	15.48	16.34	15.48	16.34	15.48	16.34	15.48
HEMA	8.0	7.60	7.20	7.60	7.20	7.60	7.20	7.60	7.20
UDMA	4.0	3.80	3.60	3.80	3.60	3.80	3.60	3.80	3.60
MHP	10.0	9.50	9.00	9.50	9.00	9.50	9.00	9.50	9.00
CPQ	0.16	0.152	0.144	0.152	0.144	0.152	0.144	0.152	0.144
EDMAB	0.44	0.418	0.396	0.418	0.396	0.418	0.396	0.418	0.396
DPIHFP	0.20	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18
Z250	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
試験結果									
たわみ(μm)	5.94	3.95	2.33	4.36	2.72	4.18	3.34	4.35	3.18
DOC(mm)	3.89	3.56	3.28	3.66	3.40	3.74	3.47	3.81	3.61

10

20

【0159】

【表7】

表6

成分	樹脂組成物－重量%				
	C4	実施例23		実施例24	
AFM	なし	実施例3		実施例4	
AFM	0.00	2.00	4.00	2.00	4.00
ビスGMA	17.40	16.53	15.66	16.53	15.66
HEMA	11.60	11.02	10.44	11.02	10.44
MHP	10.00	9.50	9.00	9.50	9.00
CPQ	0.32	0.30	0.29	0.30	0.29
EDMAB	0.48	0.46	0.43	0.46	0.43
DPIHFP	0.20	0.19	0.18	0.19	0.18
Z250	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
試験結果					
たわみ(μm)	3.62	2.57	1.74	2.86	1.91
DOC(mm)	3.58	3.13	2.89	2.90	2.63

30

40

【0160】

実施例25～28、比較例C5-AFMシランとナノ粒子充填剤

以降の手順に従い、表7に示す成分を含有する組成物を調製した。テフロンコーティングされた糸を利用し、8オンス(235mL)のガラスボトルにシリカゾル(Na1c02327k)を加え、磁気攪拌子により攪拌した。115mLのアンバーガラスボトルで実施例8に記載の通りにメトキシプロパノール、Prostabs、シラン(3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)、及びAFM-シランを混合して溶液を調製し、次にシリカゾルを加え、約5分間攪拌した。

【0161】

テフロンコーティングされた金属蓋、テフロンテープ及び電気テープによりガラスジャ

50

一を密閉した。攪拌しながら反応物を90℃に加熱した。約18時間後、反応混合物を250mLの丸底フラスコに移し、減圧下で固体分約45重量%（元の量の約半量）濃縮した。約55gのメトキシプロパノールを加え、固体分含量を約20重量%に再度低下させた。次に、溶液を再度濃縮し、約45重量%の官能化ナノ粒子固体（約50mL）を得た。

【0162】

テフロンコーティングした糸により16オンス（470mL）のガラスジャー100gのシリカゾル（Nalco 2329k sol；41.33重量%）を加えたことを除き、同様の手順により比較例C5を調製した。メトキシプロパノール（112.5g）、Prostabil（0.0250gの0.05重量%水溶液）及びシラン（3.182g）溶液をシリカゾルに加え、攪拌した。AFMシランは添加しなかった。

【0163】

最終溶液約0.250gをアルミニウムパンに入れ、125℃に設定した炉で45分間乾燥させて、各実施例の固体分重量%を測定した。次にサンプルを炉から取り出し、室温に冷却させて、乾燥サンプルの質量を測定し、ナノ粒子溶液の固体分含量を算出するのに使用した。官能化したナノ粒子組成物は、樹脂組成物において充填剤として好適である。

【0164】

【表8】

表7

成分	ナノ粒子組成物(g)				
	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	比較例C5
シリカゾル(g)	50	50	50	50	100
メトキシプロパノール(g)	56.25	56.25	56.25	56.25	112.5
シラン(g)	2.864	2.546	1.909	1.273	3.182
AFMシラン(g)	0.609	1.219	2.437	3.656	なし
Prostabil-0.05重量%水溶液(g)	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125	0.250
最終固体分(重量%)	38.0	40.6	37.8	41.7	45.0

10

20

【0165】

30

実施例29～32、比較例C6～ハードコート

表8に示す量で、実施例25～28及びC5に由来の官能性シリカナノ粒子のメトキシプロパノール溶液、ペンタエリスリトールトリアクリレート、Irgacure（商標）651を、20mLガラスバイアル中で混合し、ハードコート溶液を調製した。メトキシプロパノールを添加し、溶液の固体分重量を50%とした。溶液を十分に混合し、2～5分間超音波処理した。

【0166】

【表9】

表8

成分	ハードコート組成物(g)				
	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	比較例C6
実施例25のナノ粒子組成物	6.586				
実施例26のナノ粒子組成物		6.153			
実施例27のナノ粒子組成物			6.619		
実施例28のナノ粒子組成物				5.997	
比較例C5のナノ粒子組成物					5.559
ペンタエリスリトールトリアクリレート	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
Irgacure（商標）651	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
追加のメトキシプロパノール	0.914	1.347	0.881	1.503	1.941

40

【0167】

10番巻き線型ロッド（R D Specialties, Webster, NYから得

50

られる)を使用し、溶液を、5ミル(0.127mm)厚さのPETフィルム(米国特許第6,893,731号(Kauch)に記載の実施例29に記載の通りに調製)の6×14インチ(15.2×35.6cm)シートにコーティングした。コーティングしたサンプルを、75℃に設定した炉で30分間乾燥させた。次に、Hバルブを取り付けたUVプロセッサ(Fusion UV System, Inc., Gaithersburg, MD)を使用し、UV光(1000mJ/cm², UVB)を用い、コーティングフィルムに放射線を照射し硬化させ、窒素雰囲気下で、ライン速度24フィート/分(7.3メートル/分)(2回通過させる)で操作し、PETフィルム上にハードコーティングを行った。

【0168】

照射後、コーティングしたフィルムの湾曲度、コーティング厚、及びペンシル硬度を測定した。結果を表9に示した。コーティングしたフィルムから切り出した7.6×7.6cm平方のサンプルを用い、フィルム湾曲度を測定した。サンプルを平らな表面上に配置し、定規を使用し、各角部の高さを測定した。4つの角部の高さを合計することにより、総湾曲度を測定した。

【0169】

ダイヤルゲージ(Mitutoyo Digital Dial Gauge, Model ID-F125E, Mitutoyo Corp.; Aurora, IL)を使用し、7.6×7.6平方cmのフィルムの各角部の厚み、及び各辺の中央を測定した(合計8箇所を測定)。平均フィルム厚は、これら8箇所の測定値を用い算出した。

【0170】

Elcometer 3086モーター駆動型鉛筆引っかき試験機(Elcometer Inc. (Rochester Hills, MI)から得られる)を使用し、ASTM D3363に従い、7.5N荷重により各ハードコーティングに対して鉛筆硬度を測定した。

【0171】

【表10】

表9

実施例	ハードコーティング特性				
	比較例C6	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
フィルム湾曲度測定					
角部高さ測定値(mm)	16.0	16.0	13.5	10.0	12.5
	17.0	2.0	3.0	11.0	12.0
	2.5	0.5	1.0	3.0	1.0
	3.0	14.0	18.0	3.0	1.0
総角部高さ(mm)	38.5	32.5	35.5	27.0	26.5
対照に対する割合(%)	100	84.4	92.2	70.1	68.8
ハードコーティング厚					
角部及び辺測定値(μm)	5	7	7	7	6
	5	6	7	6	6
	6	7	7	7	7
	7	6	7	7	7
	6	7	7	6	7
	7	5	6	7	7
	7	6	7	5	6
	7	6	7	5	7
平均ハードコーティング厚(μm)	6.3	6.0	6.8	5.8	6.8
標準偏差	0.9	0.8	0.5	1.0	0.5
対照に対する割合(%)	100.0	96.0	108.0	92.0	108.0
硬度					
鉛筆硬度	3H	3H	3H	4H	4H

【0172】

実施例33~36、比較例C7-AFM改質構造接着剤

A2-部分構造接着剤(DP807)を、表9に示す量の実施例1のAFM-グルタレートにより改質した。DP807接着剤をデュオパックカートリッジに補充した。各部

10

20

30

40

50

をカートリッジから取り出し、別個に、表10に示す通り同量の、例えば、0.38%のAFM-グルタレートと混合した。混合後、各部をカートリッジ内のそれぞれの容器に再補充した。接着剤を混合し、AFMの全体の割合が同じままであるよう、例えば0.38%であるよう1:1比でカートリッジから分配した。

【0173】

上記の試験手順に従い、重なり剪断強度、取り扱い性(濡れ性及び可使時間)、及び硬化負荷について構造接着剤を試験した。試験結果を表10に示す。重なり剪断強度についての結果によると、すべての接着剤において許容可能な強度が示され、AFM-グルタレートを含有させた実施例では濡れ性及び可使時間が向上していた。シムの湾曲度減少と対応して、2.125"(5.398cm)幅で、アルミニウム製シムの高さがかなり低下したことに示される通り、接着剤組成物へのAFMグルタレートの添加により、硬化時の応力においてかなりの減少も示された。

【0174】

【表11】

表10

実施例	構造接着剤組成物(重量%)				
	比較例C7	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
DP807	100	99.62	99.25	98.50	96.25
AFM-グルタレート	0	0.38	0.75	1.50	3.75
mwLについて調整したAFM-1に対する重量%	0	0.25	0.5	1	2.5
重なりせん断強度*(MPa)					
サンプル1	25.9	31.0	27.8	28.6	25.7
サンプル2	34.8	31.9	27.1	27.3	28.4
サンプル3	30.9	30.0	30.0	27.3	26.6
平均値	30.5	31.0	28.3	27.7	26.9
SD	4.5	1.0	1.5	0.7	1.4

*すべてのサンプルで凝集は示されなかった。すべての値は許容可能なものであった(>3000psi(20.7メガパスカル))。

	取り扱い特性(分)					
	濡れ性(分)	5	10	10	15	20
可使時間(分)	7	9.5	11.5	12.5	15	
硬化応力試験						
2.125インチ(5.398cm)幅でのシム高さ						
N	4	4	4	4	4	
平均値(μm)	1677	1675	1213	1296	957	
標準偏差(SD)	106	159	409	221	222	
平均(%)としてのSD	6.3	9.5	33.7	17.0	23.2	
対照の応力に対する(%)	100	99.8	72.3	77.3	57.1	
応力減少度(%)	0	0.2	27.7	22.7	42.9	

【0175】

本開示は、以降の例示的な実施形態を提供する。

1. 1) 不安定な付加開裂基、2) フリーラジカルにより重合可能な基、及び3) 基材表面と結合する表面改質官能基、を含む、付加開裂剤。

【0176】

2. 付加開裂基1)が式:

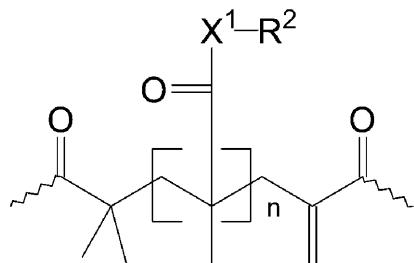
10

20

30

40

【化22】



10

式中、

R^2 が、 $Z_m - Q -$ 、 $Y_p - Q' -$ 、(ヘテロ)アルキル基、又は(ヘテロ)アリール基であり；

X^1 が、独立して、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、 R^4 が H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

Q が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $m + 1$ の価数を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q' が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $p + 1$ の価数を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

20

Y が、付加開裂剤を配置した基材に結合する官能基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

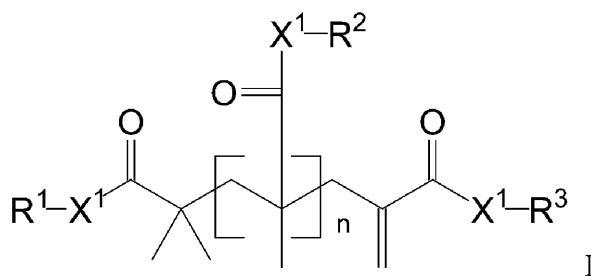
p は 1 又は 2 であり、

n は 0 又は 1 である、実施形態 1 に記載の付加開裂剤。

【0177】

3. 式：

【化23】



30

式中、

R^1 、 R^2 及び R^3 が、それぞれ独立して $Z_m - Q -$ 、 $Y_p - Q' -$ 、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、但し、少なくとも 1 つの R^1 、 R^2 及び R^3 が $Z_m - Q -$ であり、但し、少なくとも 1 つの R^1 、 R^2 及び R^3 が $Y_p - Q' -$ であり、

40

Q が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $m + 1$ の価数を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q' が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $p + 1$ の価数を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

Y が、付加開裂剤を配置した基材に結合する官能基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

p は 1 又は 2 であり、

各 X^1 が、独立して、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、 R^4 が、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

50

n は 0 又は 1 である、実施形態 1 又は 2 のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0178】

4. 少なくとも 1 つの R^1 、 R^2 及び R^3 が、 $Z_m - Q -$ 及び $Y_p - Q' -$ を両方有し、

Q が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $m + 1$ の価数を有する（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基であり、

Q' が共有結合であるか又は連結基であり、好ましくは、 $p + 1$ の価数を有する（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基であり、

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

p が 1 又は 2 であり、

Y が、付加開裂剤を配置した基材に結合する官能基である、実施形態 2 又は 3 に記載の付加開裂剤。

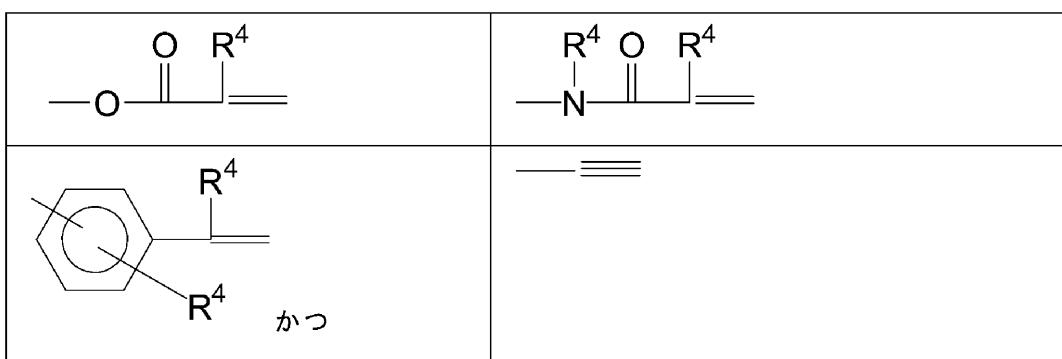
【0179】

5. ビニル、ビニルオキシ、（メタ）アクリルオキシ、（メタ）アクリルアミド、スチレン及びアセチレン官能基を含む、実施形態 2 ~ 4 のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0180】

6. Z が、

【表 12】



20

から選択され、式中、 R^4 が、H 又は C_1 ~ C_4 アルキルである、実施形態 2 ~ 5 のいずれかに記載の架橋剤。

【0181】

7. Q が、

-O- . -S-、-NR⁴-、-SO₂-、-PO₂-、-CO-、-OCO-、-R⁶-、-NR⁴-CO-NR⁴-、NR⁴-CO-O-、NR⁴-CO-NR⁴-CO-、O-R⁶-、CO-NR⁴-R⁶-、R⁶-CO-O-R⁶-、O-R⁶-、S-R⁶-、NR⁴-R⁶-、SO₂-R⁶-、PO₂-R⁶-、CO-R⁶-、OCO-R⁶-、NR⁴-CO-R⁶-、NR⁴-CO-R⁶-、NR⁴-R⁶-CO-O-、及び NR⁴-CO-NR⁴-、

式中、各 R^4 は、水素、 C_1 ~ C_4 アルキル基又はアリール基であり、各 R^6 は、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基、5 ~ 10 個の炭素原子を有する 5 若しくは 6 員シクロアルキレン基、又は 6 ~ 16 個の炭素原子を有する二価アリーレン基であり、但し、 $Q - Z$ は、過酸化結合を含有しない、実施形態の 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の付加開裂剤。

【0182】

8. Q がアルキレンである、実施形態 2 ~ 7 のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0183】

9. Q が式 $-C_rH_{2r}$ のアルキレンであり、式中、 r が 1 ~ 10 である、実施形態 8 に記載の付加開裂剤。

40

50

【0184】

10. Qがヒドロキシル置換アルキレンである、実施形態2～7に記載の付加開裂剤。

【0185】

11. Qが-CH₂-CH(OH)-CH₂-である、実施形態2～7のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0186】

12. Qがアリールオキシ置換アルキレンである、実施形態2～7のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0187】

13. Qがアルコキシ置換アルキレンである、実施形態2～7のいずれかに記載の付加開裂剤。 10

【0188】

14. 式中、R¹-X¹-基、並びに場合によりR²-X¹-及びR³-X¹-基は、
H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-O)C(CH₃)=CH₂)₂-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH(CH₂OAr)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂CH₂-N(H)-C(O)-O-CH(CH₂OAr)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂CH₂-N(H)-C(O)-O-CH₂-CH(O-O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)₂-CH₂-O-、H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-O)C-N(H)-C(H₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)₂-CH₂-O-、CH₃-(CH₂)₇-CH(O-O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)₂-CH₂-O-、H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(-O-O)C(H)=CH₂)₂-CH₂-O-及びH₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、H₂C=C(H)C(O)-O-(CH₂)₄-O-CH₂-CH(-O-O)C(H)=CH₂)₂-CH₂-O-、並びにCH₃-(CH₂)₇-CH(O-O)C-N(H)-CH₂CH₂-O-(O)C(CH₃)C=CH₂)₂-CH₂-O-から選択され、Arがアリール基である、実施形態2～13のいずれかに記載の付加開裂剤。 20

【0189】

15. 式中、Yがモノホスフェート、ホスホネート、ホスホン酸、ヒドロキサム酸、カルボン酸、及びアセトアセテート、無水物、イソニトリル基、シリル、ジスルフィド、チオール、アミノ、スルフィン酸、スルホン酸、ホスフィン、フェノール又はヘテロ芳香族基である、実施形態2～14のいずれかに記載の付加開裂剤。

【0190】

16. Yが、式-SiR⁷₃のシリル基であり、式中、各R⁷基が、独立して、アルコキシ、アセトキシ、及びハロゲン化物の群から選択される、実施形態15に記載の接着剤組成物。 40

【0191】

17. 式中、R¹-X¹-基、及び場合によりR²-X²-基は、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-PO₃H₂)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-C(O)-(CH₂)₃C(O)OH)-CH₂-O-、H₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-C(O)-(CH₂)₂C(O)OH)-CH₂-O-、及びH₂C=C(CH₃)C(O)-O-CH₂-CH(O-C(O)-NH-(CH₂)₃Si(OEt)₃)-CH₂-O-から選択される、実施形態2～16のいずれかに記載の歯科組成物。

【0192】

18. 実施形態1～17のいずれかに記載の付加開裂剤、フリーラジカルにより重合可能な少なくとも1つのモノマー及び開始剤を含む、重合性組成物。 50

【0193】

19.

モノマー a) ~ e) を合計した重量 100 部に基づき、

a) 85 ~ 100 重量部の(メタ)アクリル酸エステル；

b) 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー；

c) 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー；

d) 0 ~ 5 部のビニルモノマー；及び

e) 0 ~ 5 部の多官能性(メタ)アクリレート；並びに

f) a) ~ e) の重量 100 部に対し 0.1 ~ 1.0 重量部付加開裂剤を含む実施形態 1 8 に記載の重合性組成物。

10

【0194】

20.0.01 ~ 5 部の多官能性(メタ)アクリレートを更に含む、実施形態 19 に記載の重合性組成物。

【0195】

21.更に光開始剤を含む、実施形態 18 ~ 20 のいずれかに記載の重合性組成物。

【0196】

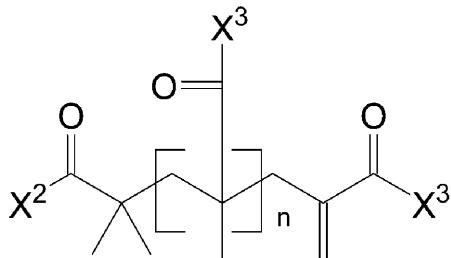
22.開始剤が熱開始剤である、実施形態 18 ~ 20 のいずれかに記載の重合性組成物。

【0197】

23.式：

20

【化24】



30

(式中、X²は求電子性官能基又は求核性官能基を含み、

X³はX²、X¹-R²又はX¹-R³であり、及び

nは0又は1である)

の化合物を、式

【化25】



40

(式中、

A¹及びA²は、各々官能基X²と共に反応性の官能基であり、R⁴は水素、C₁ ~ C₄アルキル基であり、R⁵及びR^{5*}は、各々単結合であるか、又はエチレン性不飽和基を反応性官能基A¹及びA²と連結させる二価若しくは三価の(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、×は1又は2である)の化合物と反応させる工程を含む、付加開裂剤の製造方法。

【0198】

24.式中、R⁵が、エチレン性不飽和基を共反応性官能基Aと連結させる一価結合基又は二価結合基から選択される、実施形態 23 に記載の方法。

【0199】

50

25. 式中、R⁵が、-O- . -S-、-NR⁴-、-SO₂-、-PO₂-、-CO-、-OCO-、-NR⁴-CO-、NR⁴-CO-O-、NR⁴-CO-NR⁴-、-R⁶-及びこれらの組み合わせから選択され、R⁶が、炭素原子を1~6個有するアルキレン基、炭素原子を5~10個有する5若しくは6員シクロアルキレン基、又は炭素原子を6~16個有する二価アリーレン基である、実施形態23又は24のいずれかに記載の方法。

【0200】

26. 共官能基A¹及びA²が、それぞれヒドロキシル、アミノ、オキサゾリニル、オキサゾロニル、アセチル、アセトニル、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、ビニルオキシ、及び環状無水物基から選択される、実施形態18に記載の方法。 10

【0201】

27.

反応性官能基X²が、イソシアナト官能基であり、共反応性官能基A¹及びA²が、それぞれ一級又は二級アミノ又はヒドロキシル基を含み；

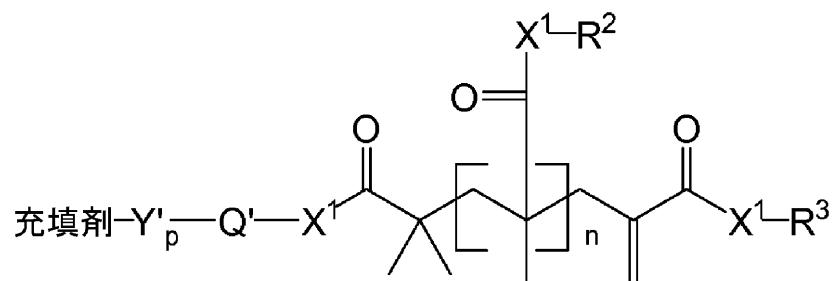
反応性官能基X²が、ヒドロキシル基を含み、共反応性官能基A¹及びA²が、それぞれカルボキシル、エステル、アシルハロゲン化物、イソシアナト、エポキシ、無水物、アズラクトニル、又はオキサゾリニル基を含み；

反応性官能基X²がカルボキシル基を含み、共反応性官能基A¹及びA²がそれぞれ、ヒドロキシル、アミノ、エポキシ、イソシアナト、又はオキサゾリニル基を含む、実施形態18~26のいずれかに記載の方法。 20

【0202】

28. 式：

【化26】



30

式中、

充填剤が無機酸化物粒子であり、

R²及びR³は、それぞれ独立して、Z_m-Q-、Y_p-Q'-、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、

Qは共有結合又は連結基であり、好ましくは、m+1の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q'は共有結合又は連結基であり、好ましくは、p+1の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、 40

Zはエチレン性不飽和重合性基であり、

Y'は、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質有機官能基の残基であり、

mは1~6であり、

pは1又は2であり、

X¹は、独立して-O-又は-NR⁴-、式中、R⁴は、H又はC₁~C₄アルキルであり、

nは0又は1である、表面改質された無機酸化物。

【0203】

29. フリーラジカルにより重合可能な少なくとも1つのモノマー、開始剤、及び実施

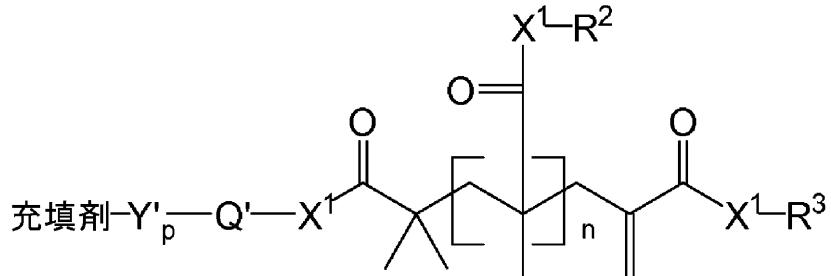
50

形態 2 8 に記載の表面改質された無機酸化物を含む、重合性組成物。

【0204】

30. 式

【化27】



10

(式中、

充填剤が無機酸化物粒子であり、

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、 $Z_m - Q -$ 、 $Y_p - Q' -$ 、(ヘテロ)アルキル基又は(ヘテロ)アリール基であり、

Q は共有結合又は連結基であり、好ましくは、 $m + 1$ の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Q' は共有結合又は連結基であり、好ましくは、 $p + 1$ の値数を有する有機(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

Z はエチレン性不飽和重合性基であり、

Y' は、付加開裂剤を配置した基材に結合する表面改質有機官能基の残基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

p は 1 又は 2 であり、

X^1 は、独立して $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、 R^4 は、H 又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、

n は 0 又は 1 である)の表面改質された無機酸化物を更に含む、実施形態 1 8 に記載の重合性組成物。

【0205】

30

31. 1つ以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマー、及び実施形態 1 ~ 17 のいずれかに記載の付加開裂剤を含む、ハードコート組成物。

【0206】

32. 1つ以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマー、及び実施形態 2 8 又は 2 9 の付加開裂剤を含む、ハードコート組成物。

【図1】

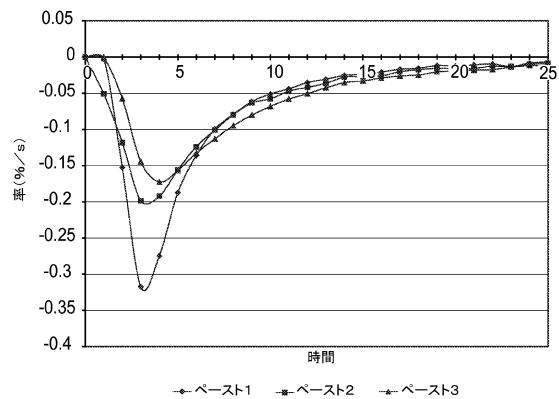


FIG. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョリー, ガイ ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 アブエルヤマン, アハメド エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 クレイグ, ブラッドリー ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ファルサフィ, アシン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 オックスマン, ジョエル ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 クレブスキ, ラリー アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 モーザー, ウィリアム エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ユルト, セルカン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 フォルノフ, アン アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特表2014-505105(JP,A)
特表2014-513154(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)