

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4827145号
(P4827145)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.

A 61 K 6/087 (2006.01)

F 1

A 61 K 6/087

請求項の数 1 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2007-521601 (P2007-521601)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月13日 (2005.7.13)
 (65) 公表番号 特表2008-506697 (P2008-506697A)
 (43) 公表日 平成20年3月6日 (2008.3.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/024822
 (87) 國際公開番号 WO2006/019797
 (87) 國際公開日 平成18年2月23日 (2006.2.23)
 審査請求日 平成20年7月10日 (2008.7.10)
 (31) 優先権主張番号 60/587,977
 (32) 優先日 平成16年7月14日 (2004.7.14)
 (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
 (73) 特許権者 504169278
 スリーエム イーエスピーアー アーゲー
 ドイツ連邦共和国 82229 シーフェ
 ルド, イーエスピーアー ブラツツ
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二

最終頁に続く

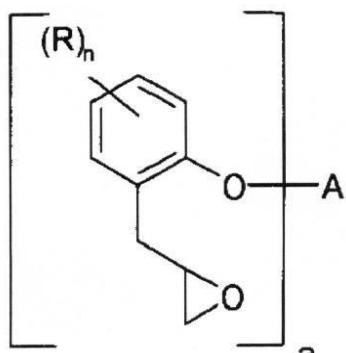
(54) 【発明の名称】オキシランモノマーを含有する歯科用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I) :

【化1】



(I)

(式中、

Aは、それぞれ炭素原子数が1~30で、1つ以上の炭素および/又は水素原子が任意に1つ以上のBr、Cl、N若しくはO原子又はこれらの組み合わせで置換されている、直鎖又は分岐鎖のアルキレン、シクロアルキレン、アリールアルキレン又はアリールシクロ

アルキレンを表し、
各Rは独立してアルキル、アリール又はエポキシアルキルを表し、
nは0～4であり、そして
aは2～4である)
の構造を有するエポキシ官能性エーテルモノマー、および
開始剤系、
を含む歯科用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

オキシランモノマーを含む歯科用組成物。

【背景技術】

【0002】

グラスアイオノマー以外、今日までの全ての有機ベース歯科用修復材は、メタクリレート/アクリレート化学をベースにしており、これは、重合収縮が非常に大きいため、硬化時に許容されないほど高い応力を示す。オキシラン化学は、市販されている最良のメタクリレートベースの材料よりも低い収縮および低い重合応力を示すことが実証された。

【0003】

しかし、今日まで、特定のオキシラン系の屈折率は、好ましいフィラー（石英/放射線不透過性溶融ガラス/放射線不透過性ゾルゲルフィラー）の屈折率（RI）に理想的には合致しない。そのため、このようなオキシラン系を用いて製造されたコンポジットの半透明性（審美性）は、所望するほど高くない。

20

【0004】

また、特定のオキシラン修復材系の重合応力およびポストゲル収縮（歪ゲージ法）は、今日市販されている収縮が最も小さいメタクリレートベースの修復材料のものの約半分しかない。

【0005】

このようにして、良好な審美性、機械的特性および低収縮を有する、オキシランベースの歯科用組成物に添加され得る又は単独で使用され得る新規な成分が依然として必要とされている。

30

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,187,836号明細書

【特許文献2】米国特許第6,084,004号明細書

【特許文献3】米国特許第6,245,828号明細書

【特許文献4】米国特許第5,037,861号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2003/035899号明細書

【特許文献6】米国特許第3,018,262号明細書

【特許文献7】国際公開第01/51540号パンフレット

【特許文献8】米国特許出願公開第2005-0113477A1

【特許文献9】欧州特許第0 897 710号明細書

40

【特許文献10】米国特許第5,856,373号明細書

【特許文献11】米国特許第6,187,833号明細書

【特許文献12】米国特許出願公開第2003/0166737号明細書

【特許文献13】米国特許第4,695,251号明細書

【特許文献14】米国特許第4,503,169号明細書

【特許文献15】米国特許第6,465,641号明細書

【特許文献16】米国特許第6,387,981号明細書

【特許文献17】米国特許第6,572,693号明細書

【特許文献18】国際公開第01/30305号パンフレット

【特許文献19】国際公開第01/30306号パンフレット

50

【特許文献 20】国際公開第 01/30307 号パンフレット
 【特許文献 21】国際公開第 03/063804 号パンフレット
 【特許文献 22】米国特許出願第 10/847,782 号明細書
 【特許文献 23】米国特許出願第 10/847,781 号明細書
 【特許文献 24】米国特許出願第 10/847,803 号明細書
 【特許文献 25】国際公開第 2002/066535 号パンフレット

【非特許文献 1】「エポキシ樹脂のハンドブック」リーおよびネヴィル著、マグローヒル出版社、ニューヨーク(1967年) ("Handbook of Epoxy Resins" by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967))

10

【非特許文献 2】接触応力に対する食物の剪断作用の影響およびそれに伴って起こる応力負担コンポジットの磨耗、P. パラブら、歯科研究誌、1993年1月 (Influence of Shearing Action of Food on Contact Stress and Subsequent Wear of Stress-bearing Composites, P. Pallav, et al., Journal of Dental Research, Jan. 1993)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

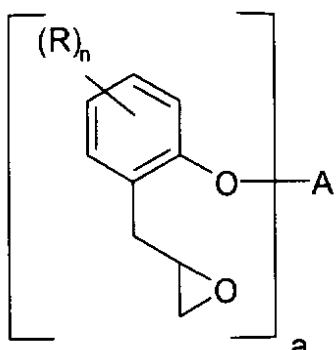
本発明は、歯科用組成物に使用されるエポキシ官能性エーテルモノマー(即ち、オキシランモノマー)を提供する。重要なことには、本発明のモノマーの1種類以上を他のオキシラン化合物と組み合わせて使用するとき、コンポジットの収縮又は他の物理的特性に著しく悪影響を及ぼすことなく、以下、即ち、改善された審美性、改善された機械的強度、および高い転化率の1つ以上を提供することができる。

20

【0008】

エポキシ官能性エーテルモノマーは、好ましくは、次式(I)の構造を有し：

【化1】



(I)

式中、Aは、それぞれ炭素原子数が1~30で、1つ以上の炭素および/又は水素原子が任意に1つ以上のBr、Cl、N又はO原子若しくはこれらの組み合わせで置換されている、直鎖又は分岐鎖のアルキレン、シクロアルキレン、アリールアルキレン又はアリールシクロアルキレンを表し；各Rは、独立してアルキル、アリール又はエポキシアルキルを表し；nは0~4であり；aは2~4である。

30

【0009】

これらのモノマーは、歯科用組成物に樹脂系として単独で、又は、典型的には芳香族基、脂肪族基、脂環式基およびこれらの組み合わせを含むエポキシ化合物などのオキシランベースの系に使用される他の樹脂系反応性成分と組み合わせて使用することができる。

【0010】

本組成物は、典型的には、開始剤系も含む。開始剤系は、1種類以上の開始剤を含んでもよい。このような開始剤は、好ましくは、カチオン開環重合反応を誘導することができ

40

50

る。

【0011】

特定の実施形態では、歯科用組成物は、フィラー系も含む。他の任意成分としては、例えば、着色剤、界面活性剤、香味剤、薬剤、安定剤、粘度調整剤、希釈剤、流れ調整添加剤、チキソトローブ剤、抗微生物剤、およびポリマー増粘剤が挙げられる。

【0012】

所望の効果を得るため、本明細書に列挙される各成分の様々な組み合わせを使用することができる。

【0013】

「含む (comprises)」の用語およびその変形は、これらの用語が説明および特許請求の範囲に記載される場合、限定的な意味を有していない。 10

【0014】

本明細書で使用される時、「1 (a)」、「1 (an)」、「その (the)」、「少なくとも1」および「1以上」は互換的に使用される。このようにして、例えば、「1種類の」オキシラン含有モノマーを含む歯科用組成物は、歯科用組成物が「1種類以上の」オキシラン含有モノマーを含むことを意味するものと解釈され得る。同様に、「1種類」のフィラーを含む組成物は、組成物が「1以上の」種類のフィラーを含むことを意味するものと解釈され得る。

【0015】

また本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲に包含される全ての数値を含む(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。 20

【0016】

本発明の前記要約は、本発明の開示される各実施形態又はあらゆる実施を記載することを意図していない。以下の説明は、例証の実施形態をより詳細に例示する。出願全体の幾つかの箇所では実施例の列挙により手引きするが、実施例は様々な組み合わせで使用され得る。各場合において、記載される列挙は代表的な群の役割をするに過ぎず、排他的な列挙と解釈されるべきではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

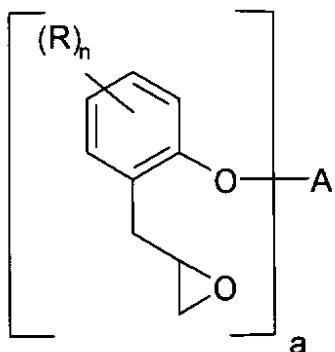
本発明は、歯科用組成物に使用されるエポキシ官能性エーテルモノマーを提供する。これらのモノマーを、歯科用組成物に樹脂系として単独で、又は、典型的には芳香族基、脂肪族基、脂環式基およびこれらの組み合わせを含むエポキシ化合物などのオキシランベースの系に使用される他の樹脂系反応性成分と組み合わせて使用することができる。 30

【0018】

エポキシ官能性エーテルモノマーおよびその調製

本発明の好ましいエポキシ官能性エーテルモノマーは、式(I)の構造を有し：

【化2】



(I)

式中、Aは、それぞれ炭素原子数が1~30で、1つ以上の炭素および/又は水素原子が 50

任意に 1 つ以上の Br、Cl、N 又は O 原子若しくはこれらの組み合わせで置換されている、直鎖又は分岐鎖のアルキレン、シクロアルキレン、アリールアルキレン又はアリールシクロアルキレンを表し；各 R は、独立してアルキル、アリール又はエポキシアルキル（n = 0 で R が存在しない場合、芳香環の開いている炭素（open carbon）は、H 原子で置換されている）を表し；n は 0 ~ 4 であり；a は 2 ~ 4 である。ここで、R 基はハロゲンを含まないことが当業者に明らかである。

【0019】

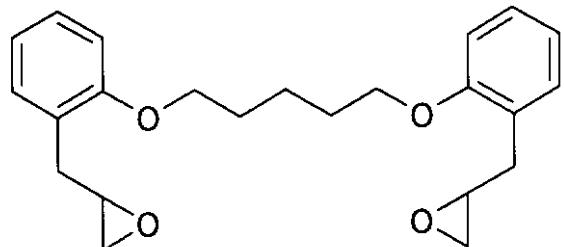
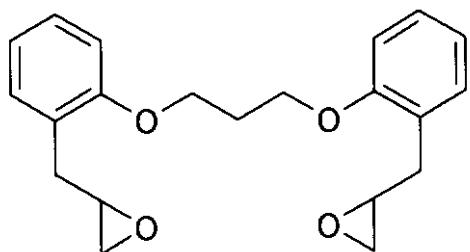
好ましくは、a は 3 であり、より好ましくは a は 2 である。好ましくは、n は 0 である（および、開いている炭素原子は全て H 原子で置換されている）。好ましくは、A はハロゲンを含まない。更に好ましくは、A はアルキレンを表す。

10

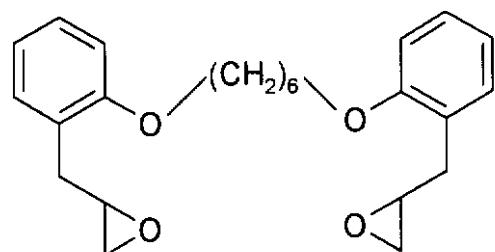
【0020】

式（I）によれば、次の化合物はエポキシ官能性エーテル誘導体の好ましい例である：

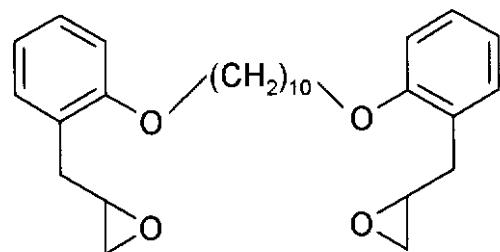
【化 3】



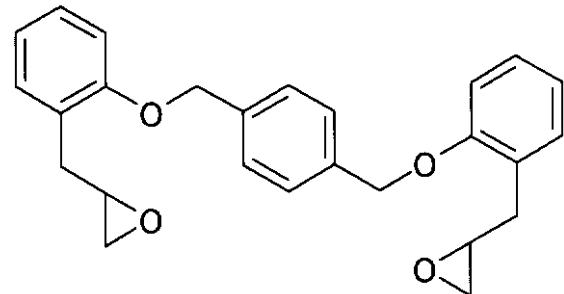
10



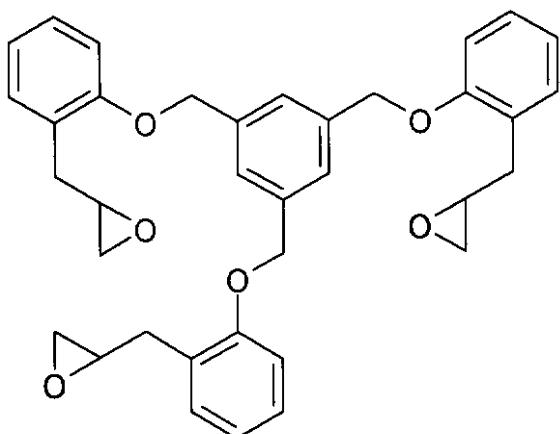
20



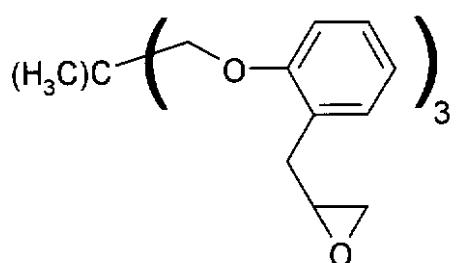
30



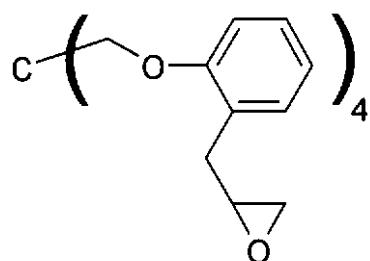
40



10



20



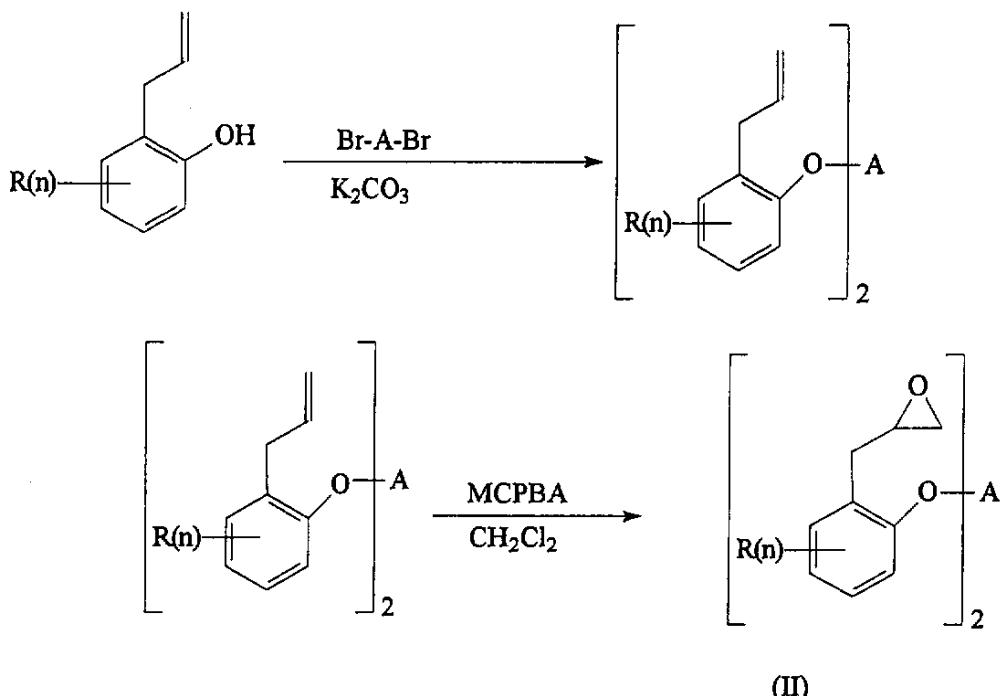
30

【0021】

化合物の調製

本発明のエポキシ官能性エーテルモノマーは、（例えば、ミズーリ州セントルイス、シグマ・アルドリッヂ（Sigma-Aldrich, St. Louis, MO）から）一般に市販されている2-アリルフェノールおよびその誘導体を出発材料として、およびオレフィン部分をエポキシドに転化するためMCPBA（m-クロロ過安息香酸）を使用し、次のスキームにより調製することができる。スキームは、式（II）（即ち、 $a = 2$ のときの式（I））で表されるような化合物の概略的な調製を示す。

【化4】



10

20

(II)

【0022】

実施例の項の実施例1～4（化合物A～D）で、式（II）（式中、n=0、およびA=(CH₂)_x、式中、それぞれx=3、5、6、又は10）の調製を詳述する。

【0023】

エポキシ官能性エーテルモノマーを歯科用コンポジットに配合することができ、この歯科用コンポジットは、総体積の2.0%以下の重合収縮（典型的には、1.0～2.0%の収縮）を示す（ここで、パーセンテージは、硬化前の組成物の体積を基準にする）とともに、好ましくは、優れた物理的特性を維持する。

【0024】

30

本発明のモノマーを、組成物の使用に応じて、歯科用組成物中100%までの量で使用することができる。好ましくは、歯科用組成物中のエポキシ官能性エーテルモノマーの総量は、組成物の総重量を基準にして少なくとも1重量%（wt%）、より好ましくは少なくとも3重量%、最も好ましくは少なくとも5重量%である。好ましくは、エポキシ官能性エーテルモノマーの総量は、組成物の総重量を基準にして80重量%以下、より好ましくは60重量%以下、最も好ましくは40重量%以下である。

【0025】

オキシラン樹脂系

本発明のエポキシ官能性エーテルモノマーは、歯科用組成物に樹脂系として単独で、又は、典型的には芳香族基、脂肪族基、脂環式基およびこれらの組み合わせを含むエポキシ化合物などのオキシランベースの系に使用される他の樹脂系反応性成分と組み合わせて使用され得る。

40

【0026】

好適な樹脂系反応性成分（即ち、光重合性材料および組成物）としては、エポキシ樹脂（カチオン活性エポキシ基を含有する）、ビニルエーテル樹脂（カチオン活性ビニルエーテル基を含有する）、エチレン性不飽和化合物（フリーラジカル活性不飽和基を含有する）およびこれらの組み合わせを挙げてもよい。有用なエチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性アクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性メタクリル酸エステル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。単一の化合物中にカチオン活性エポキシ基とフリーラジカル活性官能基の両方を含有する重

50

合性材料も好適である。例としては、エポキシ官能性アクリレート、エポキシ官能性メタクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0027】

樹脂系反応性成分としては、フリーラジカル活性官能基を有する化合物を挙げてもよく、これには1つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー、オリゴマーおよびポリマーを挙げてもよい。好適な化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を含有し、付加重合を経ることができる。このようなフリーラジカル重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリレート(即ち、アクリレートおよびメタクリレート)および(メタ)アクリルアミド(即ち、アクリルアミドおよびメタクリルアミド)が挙げられる。具体例としては、(特許文献1)(オックスマン(Oxman)ら)に記載されているようなモノ、ジ、又はポリ-アクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。

10

【0028】

樹脂系反応性成分としては、カチオン重合性エポキシ樹脂などのカチオン活性官能基を有する化合物を挙げてもよい。このような重合性材料としては、開環により重合可能なオキシラン環を有する有機化合物が挙げられる。これらの材料としては、モノマーのエポキシ化合物およびポリマータイプのエポキシが挙げられ、脂肪族、脂環式、芳香族、又は複素環とすることができる。これらの化合物は、一般に、平均で、1分子当たり少なくとも1つの重合性エポキシ基を有し、幾つかの実施形態では、少なくとも約1.5、他の実施形態では、1分子当たり少なくとも約2つの重合性エポキシ基を有する。ポリマーのエポキシドとしては、末端エポキシ基を有する直鎖ポリマー(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、骨格オキシラン単位を有するポリマー(例えば、ポリブタジエンポリエポキシド)、および、ペンダントのエポキシ基を有するポリマー(例えば、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー)が挙げられる。エポキシドは、純粋な化合物であってもよく、又は、1分子当たり1つ、2つ又はそれより多くのエポキシ基を含有する化合物の混合物であってもよい。1分子当たりのエポキシ基の「平均」数は、エポキシ含有材料中のエポキシ基の総数を、存在するエポキシ含有分子の総数で除することによって決定される。

20

【0029】

これらのエポキシ含有材料は、低分子量モノマー材料から高分子量ポリマーまで様々であってよく、骨格基および置換基の性質が様々であってよい。許容できる置換基の例としては、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホン酸基、シロキサン基、カルボシラン基、ニトロ基、およびリン酸基等が挙げられる。エポキシ含有材料の分子量は、約58~約100,000以上まで様々であってよい。

30

【0030】

本発明の樹脂系反応性成分として有用な、好適なエポキシ含有材料は、(特許文献1)(オックスマン(Oxman)ら)および(特許文献2)(ワインマン(Weinmann)ら)に列挙されている。

【0031】

樹脂系反応性成分として有用な、他の好適なエポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、および、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートに代表されるエポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのシクロヘキサンオキサイド基を含有するものが挙げられる。この性質を有する有用なエポキシドの更に詳細な列挙については、(特許文献3)(ワインマン(Weinmann)ら)、および(特許文献4)(クリベロ(Crivello)ら)および(特許文献5)(クレッケ(Klette)ら)を参照されたい。本発明の組成物に有用となり得る他のエポキシ樹脂としては、グリシジルエーテルモノマーが挙げられる。例としては、多価フェノールを過剰量のクロロヒドリン(エピクロロヒドリンなど)と反応させることによって得られる多価フェノールのグリシジルエーテル(例えば、2,2-ビス-(2,3-エポキシブ

40

50

ロポキシフェノール) プロパンのジグリシジルエーテル) がある。このタイプのエポキシドの他の例は、(特許文献6)(シュレーダー(Schroeder))、および、(非特許文献1)に記載されている。

【0032】

樹脂系反応性成分として有用な特に好適なエポキシドはケイ素を含有するものであり、その有用な例は、(特許文献7)(クレッケ(Klettke)ら)に記載されている。

【0033】

多数の市販のエポキシドを含む、樹脂系反応性成分として有用な追加の好適なエポキシドは、2005年5月26日に公開された(特許文献8)に記載されている。

【0034】

様々なエポキシ含有材料のブレンドも想到される。このようなブレンドの例は、低分子量(200未満)、中程度の分子量(約200~10,000)および高分子量(約10,000超)などのエポキシ含有化合物の2つ以上の重量平均分子量分布を含む。代替として、又は追加で、エポキシ樹脂は、異なる化学的性質(脂肪族および芳香族など)又は官能性(極性および非極性など)を有するエポキシ含有材料のブレンドを含有してもよい。

【0035】

カチオン活性官能基を有する他の種類の有用な樹脂系反応性成分としては、ビニルエーテル、オキセタン、スピロ-オルトカーボネート、およびスピロ-オルトエステル等が挙げられる。

【0036】

必要に応じて、単一の分子中にカチオン活性官能基とフリーラジカル活性官能基の両方を含有してもよい。例えば、ジ-又はポリ-エポキシドを1当量以上のエチレン性不飽和カルボン酸と反応させることによってこのような分子を得てもよい。このような材料の一例には、UVR-6105(ユニオンカーバイド(Union Carbide)から入手可能)と1当量のメタクリル酸との反応生成物がある。エポキシおよびフリーラジカル活性官能基を有する市販の材料としては、日本、ダイセル化学工業(株)(Daicel Chemical, Japan)から入手可能なCYCLOMER(サイクロマー)M-100、M-101、又はA-200などのCYCLOMER(サイクロマー)シリーズ、および、ジョージア州アトランタ、ラドキュア・スペシャルティーズ、UCBケミカルズ(Radcure Specialties, UCB Chemicals, Atlanta, GA)から入手可能なエベクリル(EBECRYL)-3605が挙げられる。

【0037】

カチオン硬化型樹脂系反応性成分は、更に、ヒドロキシル含有有機材料を含んでもよい。好適なヒドロキシル含有材料は、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つのヒドロキシル官能基を有する任意の有機材料であってもよい。好ましくは、ヒドロキシル含有材料は、2つ以上の一级又は二级脂肪族ヒドロキシル基を含有する(即ち、ヒドロキシル基は、非芳香族炭素原子に直接結合している)。ヒドロキシル基は、末端に位置しても、又は、ポリマー若しくはコポリマーのペンドント基であってもよい。ヒドロキシル含有有機材料の分子量は、非常に低いもの(例えば、32)から非常に高いもの(例えば、100万以上)まで様々であってよい。好適なヒドロキシル含有材料は、低分子量(即ち、約32~約200)、中程度の分子量(即ち、約200~約10,000)又は高分子量(即ち、約10,000超)を有し得る。本明細書に記載する場合、分子量は全て重量平均分子量である。

【0038】

ヒドロキシル含有材料は、本質的に非芳香族であってもよく、又は芳香族官能基を含有してもよい。ヒドロキシル含有材料は、任意に、分子の主鎖に窒素、酸素、およびイオウ等のヘテロ原子を含有してもよい。ヒドロキシル含有材料は、例えば、天然又は合成で調製されたセルロース材料から選択されてもよい。ヒドロキシル含有材料は、熱又は光分解

10

20

30

40

50

に不安定となり得る基を実質的に含まないものでなければならない、即ち、材料は約 100 未満の温度で、又は重合性組成物に対する所望の光重合条件で受ける場合がある化学線の存在下で分解してはならない、又は揮発性成分を遊離してはならない。

【 0 0 3 9 】

本発明に有用な、好適なヒドロキシル含有材料は、(特許文献 1) (オックスマン (O x m a n) ら) に列挙されている。

【 0 0 4 0 】

重合性組成物に使用されるヒドロキシル含有有機材料の量は、ヒドロキシル含有材料とカチオン重合性成分および / 又はフリーラジカル重合性成分との適合性、ヒドロキシル含有材料の当量および官能性、最終組成物に所望される物理的特性、並びに所望の重合速度等の要因に応じて広範囲にわたり様々であつてよい。

【 0 0 4 1 】

様々なヒドロキシル含有材料のブレンドを使用してもよい。このようなブレンドの例は、低分子量 (約 200 未満)、中程度の分子量 (約 200 ~ 約 10,000) および高分子量 (約 10,000 超) などのヒドロキシル含有化合物の 2 つ以上の分子量分布を含む。代替として、又は追加で、ヒドロキシル含有材料は、異なる化学的性質 (脂肪族および芳香族などの) 又は官能性 (極性および非極性など) を有するヒドロキシル含有材料のブレンドを含有してもよい。追加の例として、2 種類以上の多官能性ヒドロキシ材料の混合物、又は 1 種類以上の一官能性ヒドロキシ材料と多官能性ヒドロキシ材料との混合物を使用してもよい。

【 0 0 4 2 】

樹脂系反応成分は、また、単一の分子中にヒドロキシル基とフリーラジカル活性官能基を含有してもよい。このような材料の例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキルメタクリレート；グリセロールモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート；トリメチロールプロパンモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート；ペンタエリトリトールモノ - 、ジ - 、およびトリ - (メタ) アクリレート；ソルビトールモノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ - 、又はペンタ - (メタ) アクリレート；および、2,2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロポキシ) フェニル] プロパンが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

樹脂系反応性成分は、単一の分子中にヒドロキシル基およびカチオン活性官能基を含有してもよい。一例には、ヒドロキシル基とエポキシ基の両方を含む単一の分子がある。

【 0 0 4 4 】

開始剤系

本発明の組成物は、オキシラン樹脂系を硬化 (例えば、重合および / 又は架橋) させるのに好適な開始剤系、即ち、1 種類の開始剤又は 2 種類以上の開始剤の混合物を含む。

【 0 0 4 5 】

このような開始剤は、光硬化型又は化学硬化型又はレドックス硬化型とすることができる。このような開始剤の例には、例えば、 $B F_3$ 又はそのエーテル付加物 ($B F_3 \cdot THF$ 、 $B F_3 \cdot Et_2O$ など)、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 H_2PF_6 、 $HAsF_6$ 、 $HSbF_6$ 、又は HB_2F_4 などの重合を開始するルイス酸若しくはブレンステッド酸、又はこのような酸を遊離する化合物、又は、例えば、(⁶-クメン) (⁵-シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロスフェート、(⁶-クメン) (⁵-シクロペンタジエニル) 鉄テトラフルオロボレート、(⁶-クメン) (⁵-シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロアンチモネート、置換ジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩などのUV 若しくは可視光による照射後、又は、熱および / 又は圧力により重合を開始する物質がある。使用できる促進剤には、過酸エステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、ハイドロパーオキサイドタイプのパーオキシ化合物がある。好ましくはハイドロパーオキサイドが使用される。クメンハイドロパーオキサイドの約 70 % ~ 90 % クメン溶液が特に好ましい促進剤として使用される。光開始剤対クメンハイドロパーオキサ

10

20

30

40

50

イドの比は、1:0.001~1:10までの広い範囲で様々であってよいが、好ましく使用される比は、1:0.1~1:6、最も好ましくは1:0.5~1:4である。シュウ酸、8-ヒドロキシキノリン、エチレンジアミン四酢酸および芳香族ポリヒドロキシ化合物などの錯化剤の使用も可能である。

【0046】

カチオン光重合性組成物を重合させるのに好適な光開始剤としては、二元系および三元系が挙げられる。典型的な三元光開始剤は、(特許文献9)(ワインマン(Weinmann)ら)に; (特許文献10)(カイサキ(Kaisaki)ら)、(特許文献2)(ワインマン(Weinmann)ら)、(特許文献11)(オックスマン(Oxman)ら)、および、(特許文献1)(オックスマン(Oxman)ら)に; (特許文献12)(デデ(Dede)ら)に; および、2005年5月26日に公開された(特許文献8)に記載されているように、ヨードニウム塩、光増感剤、および電子供与化合物を含む。

【0047】

好適なヨードニウム塩としては、トルイルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トルイルクミルヨードニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル)ボレート、およびジアリールヨードニウム塩、例えば、ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、およびジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボレートが挙げられる。好適な光増感剤には、約450ナノメートル(nm)~約520nm(好ましくは、約450nm~約500nm)の範囲内の何らかの光を吸収するモノケトンおよびジケトンがある。より好適な化合物には、約450nm~約520nm(より好ましくは、約450nm~約500nm)の範囲内の何らかの光を吸収する-ジケトンがある。好ましい化合物には、カンファーキノン、ベンジル、フリル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘキサンジオン、フェナントラキノン、および、他の環状-ジケトンがある。最も好ましいのはカンファーキノンである。好適な電子供与化合物としては、置換アミン、例えば、エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートおよび2-ブトキシエチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート; および、重縮合芳香族化合物(例えば、アントラセン)が挙げられる。

【0048】

開始剤系は、所望の硬化(例えば、重合および/又は架橋)速度を提供するのに十分な量で存在する。光開始剤では、この量は、一部には、光源、放射エネルギーに露光される層の厚さ、および光開始剤の吸光係数に依存する。好ましくは、開始剤系は、組成物の重量を基準にして、少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.03重量%、最も好ましくは少なくとも0.05重量%の総量で存在する。好ましくは、開始剤系は、組成物の重量を基準にして、10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、最も好ましくは2.5重量%以下の総量で存在する。

【0049】

フィラー系

本発明の組成物は、任意に、フィラー系(即ち、1種類以上のフィラー)を含んでもよい。フィラー系に使用されるフィラーは、樹脂系に組み込まれる様々な従来のフィラーから選択されてもよい。好ましくは、フィラー系は、例えば、現在、歯科用修復材組成物に使用されているフィラーなどの、医療用途に使用される組成物に組み込むのに好適な1種類以上の従来の材料を含む。このようにして、本発明の組成物に使用されるフィラー系を樹脂系に組み込む。

【0050】

フィラーは、本質的に粒子状であっても又は纖維状であってよい。粒子状フィラーは、一般に、長さ対幅の比、又はアスペクト比が20:1以下、より一般的には10:1以下であるものと定義され得る。纖維は、アスペクト比が20:1より大きく、より一般的には100:1より大きいものと定義され得る。粒子の形状は、球状~エリプソイド、又は、より平面的(フレーク若しくはディスクなど)なものにわたって様々であってよい。巨

10

20

30

40

50

視的特性は、フィラー粒子の形状、特に形状の均一性に大きく依存し得る。

【0051】

好ましい粒子状フィラーは、微粉碎されており、平均粒子サイズ（好ましくは、直径）が10マイクロメートル（即ち、ミクロン）未満である。

【0052】

好ましいミクロンサイズの粒子状フィラーは、平均粒子サイズが少なくとも0.2ミクロン～1マイクロメートルである。ナノスコピック（nanoscopic）粒子は、平均一次粒子サイズが200nm（0.2ミクロン）未満である。フィラーは、単峰型又は多峰型（例えば、双峰型）の粒子サイズ分布を有してもよい。

【0053】

ミクロンサイズの粒子は、ポストキュア磨耗特性を改善するのに非常に有効である。対照的に、ナノスコピックフィラーは、一般に粘度およびチキソトロピー調整剤として使用される。これらの材料は、サイズが小さく、表面積が大きく、水素結合で会合するため、集合して凝集した網目構造になることが既知である。この種の材料（「ナノスコピック（nanoscopic）」材料）は、平均一次粒子サイズ（即ち、最大寸法、例えば、非凝集材料の直径）が1000ナノメートル（nm）以下である。好ましくは、ナノスコピック粒子状材料は、平均一次粒子サイズが少なくとも2ナノメートル（nm）、好ましくは少なくとも7nmである。好ましくは、ナノスコピック粒子状材料は、平均一次粒子サイズが50nm以下、より好ましくは20nm以下のサイズである。このようなフィラーの平均表面積は、好ましくは、1グラム当たり少なくとも20平方メートル（m²/g）、より好ましくは少なくとも50m²/g、最も好ましくは少なくとも100m²/gである。

10

【0054】

フィラー系は、無機材料を含んでもよい。これは、また、重合性樹脂に不溶性で、任意に無機フィラーで充填されている架橋有機材料を含んでもよい。フィラー系は、好ましくは、一般に非毒性であり、口内で使用するのに好適である。

【0055】

好適なフィラーは、放射線不透過性、放射線透過性、又は非放射線不透過性とすることができます。歯科用途に使用されるフィラーは、典型的には、本質的にセラミックである。好適な無機フィラーの例には、石英、窒化物（例えば、窒化ケイ素）、例えば、Ce、Sb、Sn、Zr、Sr、Ba、又はAlに由来するガラス、コロイダルシリカ、長石、ホウケイ酸ガラス、カオリン、タルク、チタニア、および亜鉛ガラス、ジルコニア-シリカフィラーなどの天然材料又は合成材料；並びに、（特許文献32）（ランドクレーフ（Randklev））に記載されているものなどの低モース硬度のフィラーがある。好適な有機フィラー粒子の例としては、充填又は無充填の微粉状ポリカーボネート、およびポリエポキシド等が挙げられる。好ましいフィラー粒子には、石英、サブミクロンシリカ、および、（特許文献33）（ランドクレーフ（Randklev））に記載されている種類の非ガラス質微粒子がある。また、これらのフィラーの混合物、並びに、有機および無機材料から製造されたコンビネーションフィラーを使用してもよい。

30

【0056】

好適なフィラーの一例には、放射線不透過性のための三フッ化イットリウムを有するOTA-6フィラー（ノースカロライナ州スプルースパイン、ユニミン社（Unimin Corp., Spruce Pine, NC））（ミル粉碎された石英）がある。カチオン重合性組成物に有用な放射線不透過フィラー、放射線不透過フィラーの組み合わせ、および、放射線不透過フィラーと非放射線不透過フィラーとの組み合わせの記載は、（特許文献15）（ブレッチャー（Bretschler）ら）にも提供されている。

40

【0057】

フィラー系と樹脂系との結合を向上させるため、任意に、フィラー粒子の表面はシランカップリング剤などの表面処理剤で処理されてもよい。カップリング剤はエポキシ、（メタ）アクリレート等の反応性硬化基で官能化されてもよい。

50

【0058】

他の好適なフィラーは、(特許文献34)(チャン(Z h a n g)ら)および(特許文献35)(ワー(W u)ら)、並びに、(特許文献36)(チャン(Z h a n g)ら)、(特許文献37)(ワインディッシュ(W i n d i s c h)ら)、(特許文献38)(チャン(Z h a n g)ら)および(特許文献39)(ワー(W u)ら)に開示されている。これらの参考文献に記載のフィラー成分には、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、およびこれらの組み合わせが含まれる。ナノフィラーは、「ナノジルコニアフィラーを含有する歯科用組成物」(“Dental Compositions Containing Nanosized Zirconia Fillers,”)と題された米国特許出願である(特許文献40);「ナノフィラーを含有する歯科用組成物および関連する方法」(“Dental Compositions Containing Nanofillers and Related Methods,”)と題された米国特許出願である(特許文献41);および、「歯科用組成物の屈折率を調整するためのナノ粒子の使用」(“Use of Nanoparticles to Adjust Refractive Index of Dental Compositions,”)と題された米国特許出願である(特許文献42)にも記載されており、これらは3つとも全て2004年5月17日に出願された。

【0059】

好ましくは、フィラー系の総量は、組成物の総重量を基準にして50重量%より多く、更に好ましくは60重量%より多く、最も好ましくは70重量%より多い。好ましくは、フィラー系の総量は、組成物の総重量を基準にして95重量%以下、更に好ましくは80重量%以下である。

【0060】

他の添加剤

組成物は、更に、着色剤(例えば、シェード調整のために従来使用されている顔料又は染料)、界面活性剤、香味剤、薬剤、安定剤((BHT)など)、粘度調整剤、希釈剤、流れ調整添加剤、チキソトロープ剤、抗微生物剤、およびポリマー増粘剤等の任意選択的試剤を含んでもよい。必要に応じて、これらの任意選択的添加剤の様々な組み合わせを使用することができる。このような試剤は、それらが樹脂と共に重合するように、任意に反応性官能基を含んでもよい。

【0061】

好ましくは、任意選択的成分の総量は、組成物の総重量を基準にして、5.0重量%以下、より好ましくは約2.5重量%以下、最も好ましくは1.5重量%以下である。

【0062】

使用方法

前述のオキシラン含有モノマーを硬化性の歯科用組成物の成分として使用することができる。本発明の歯科用組成物を、例えば、歯科用修復材又は補綴デバイス、又は歯科矯正器具(例えば、プラケットおよびバンド)用の接着剤として使用することができる。修復材の例としては、歯科用コンポジット、充填材料、シーラント、接着剤、および根管充填材が挙げられる。補綴デバイスの例としては、歯冠(特に、予備形成された化学歯冠)、ブリッジ、ベニア、インレー、アンレー、ポスト、およびピン等が挙げられる。

【実施例】

【0063】

以下の実施例で本発明の目的および利点を更に例証するが、これらの実施例に記載される特定の材料およびその量、並びに、他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するものと解釈されるべきではない。別途明記しない限り、部およびパーセンテージは全て重量を基準にしており、水は全て脱イオン水であり、分子量は全て重量平均分子量である。

【0064】

試験方法

圧縮強度(CS)試験方法

10

20

30

40

50

改定米国規格協会(ANSI/ASA)規定27番(1993年)に従って、試験サンプルの圧縮強度を測定した。サンプルを3.2ミリメートル(mm)(内径)のプレキシガラス管に充填し、この管にシリコーンゴム栓で蓋をし、約0.28メガパスカル(MPa)で5分間、軸方向に圧縮した。次いで、サンプルを、対向配置された2つのビジルクス(VISILUX)モデル2500青色光ガン(ミネソタ州セントポール、3M社(3M Co., St. Paul, MN))に露光することにより90秒間光硬化させた。圧縮強度を測定するため、硬化したサンプルをダイヤモンドソーで切断し、長さ6~7mmの円筒状プラグを形成した。試験する前にプラグを37の蒸留水中に24時間貯蔵した。インストロン(Instron)試験機(インストロン(Instron)4505、マサチューセッツ州カントン、インストロン社(Instron Corp. Canton, MA))で10キロニュートン(kN)のロードセルを用いて1mm/分のクロスヘッド速度で測定を実施した。硬化したサンプルの5本の円筒を準備して測定し、その結果を5つの測定の平均としてMPaで報告した。

【0065】

ポストキュア曲げ強度(FS)および曲げ弾性率(FM)試験方法

以下の試験手順に従って、曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。ペーストサンプルをデルリン(Delrin)型内で室温で1平方インチ当たり1万ポンド(kpsi)(69MPa)で5分間加圧し、2mm×2mm×25mmの試験片を形成した。試験片を直ぐに、上面の3つの重なり合う位置で2つのビジルクス(Visilux)2500歯科用キュアリングライト(3M社(3M Company))を用いて合計120秒間硬化させ、更に、底面の2つの重なり合う位置で2つのビジルクス(Visilux)2500歯科用キュアリングライトを用いて更に合計60秒間硬化させた。

【0066】

次いで、試験片を600グリットのサンドペーパーで軽く研磨し、成形プロセスによるバリを除去した。37の蒸留水中に24時間貯蔵した後、インストロン(Instron)試験機(インストロン(Instron)4505、マサチューセッツ州カントン、インストロン社(Instron Corp. Canton, MA))で、ANSI/ADA(米国規格協会/米国歯科協会)規定27番(1993年)に従って0.75mm/分のクロスヘッド速度で試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。硬化したペーストコンポジットの5本の試験片を準備して測定し、結果を5つの測定の平均としてメガパスカル(MPa)で報告した。

【0067】

ゲル化時間試験方法

ゲル化時間は、スパチュラの先端を用いて容易に手でへこませることができないようにペーストサンプルが固体に変わるために要する最短時間と定義された。試験手順は以下のとおりであった。

【0068】

試験ペーストサンプル(50~70ミリグラム(mg))を1枚の白色ワックス紙上に載せ、混合棒を用いて丸め、球にした。次いで、サンプルがゲル化するまで、エリパー・トライライト(Elipar Tri light)歯科用キュアリングライト(3M社(3M Company))上のタイマーを使用して連続的な2秒間の照射にサンプルを露光させた。ライトをサンプルのできるだけ近くに、接触しないように配置した。ペーストが最初にゲル化する(容易にへこませられない点まで硬化する)時間をゲル化時間として記録した。

【0069】

ポストゲル収縮試験方法

サンプルをポリコートされた紙パッド上でスパチュラ又は歯科用配置器具を用いて丸めることにより、試験ペーストサンプル(約20mg)をボールに成形した。球状のペーストサンプルを、モデル2120信号調整器(ノースカロライナ州ローリー、マイクロ・メジャメンツ・グループ社(Micro-Measurements Group Inc))

., Raleigh, NC) に接続された非結合二軸歪ゲージ (CEA-06-032WT-120) 上に載置した。ペーストを僅かに平坦にし、ペーストが歪ゲージ能動回路素子に十分に接着したことが確実になるように操作した。XL-2500光ガイド (3M社 (3M Company) の先端をサンプルのできるだけ近くに、ペーストに接触しないように (約1mmの距離) 位置決めした。XL-2500光ガイドを用いてペーストサンプルを60秒間硬化させ、照射1時間後に歪ゲージが示した微小歪収縮を記録した。

【0070】

エポキシ当量 (EEWg / モル) 試験方法

0.0001グラム (g) の精度までペースト又は樹脂サンプルの重量を測定し、滴定用ビーカーに入れた。200~300EEWを有する樹脂ではサンプル0.2グラムを使用し、フィラー又は高充填ペーストではサンプル4.0グラムを使用した。過塩素酸の0.1規定 (N) 氷酢酸溶液を用いて滴定する間、変曲点で1~9ミリリットル (ml) の容積が分注されているようにサンプルの重量を調整した。滴定用ビーカーにアセトニトリル (25ml) をピペットを用いて添加し、次いでそれをパラフィルムで被覆し、室温で2分間超音波処理した。ソニケータの液位はサンプル溶液の高さであった。氷酢酸 (25ml) と、テトラブチルアンモニウムプロマイドの20%氷酢酸溶液 (20ml) をピペットを用いてビーカーに逐次的に添加した。得られた溶液を、攪拌棒を用いて2分間混合した後、メトラーDL21滴定装置 (Mettler DL21 Titrator) およびメトラーDG111-SC電極 (Mettler DG 111-SC Electrode) を使用して、過塩素酸の0.1N氷酢酸溶液で滴定した。サンプルのEEWを次のように計算した：

$$EEW = \text{サンプルのmg} / ((\text{総ml} - \text{プランクのml}) \times HClO_4 \text{滴定剤の規定度})$$

【0071】

ACTA三体磨耗試験方法

フィルテックZ250万能修復材 (3M社) (FILTEK Z250 Universal Restorative (3M Company)) と比較した試験サンプルのACTA三体磨耗試験を、次の参考文献、(非特許文献2)に記載されているのと全く同じように行った。

【0072】

光示差走査熱量計 (DSC) 試験方法

樹脂 (10mg) 又はペースト (25mg) の試験サンプルの重量を測定してDSC皿に入れ、その重量を±0.00001グラム (g) まで記録した。未硬化のサンプルをサンプルセル上に載置し、同じ公称重量のプレキュアしたサンプルをTAインスツルメンツ2920光DSC (デラウェア州ニューカッスル、TAインスツルメンツ) (TA Instruments 2920 Photo DSC (TA Instruments, New Castle, DE)) の対照セル上の同じタイプのDSCパンを入れた。5分間緩速な窒素バージを用いて37で平衡になるように光DSCプログラムを設定し、同じ緩速な窒素バージを使用し37の恒温における照射時間を1時間に設定した。得られた熱流 (1グラム当たりのワット (ワット/g)) 対時間の曲線から、最大反応速度の時間 (ピーク最大時間)、反応の開始 (誘導時間) および反応のエンタルピー (1時間照射する間の曲線の下の面積) を記録した。

【0073】

10

20

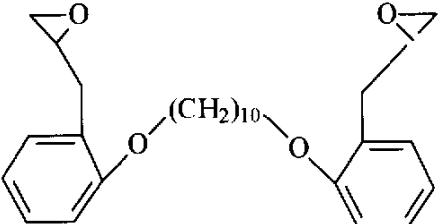
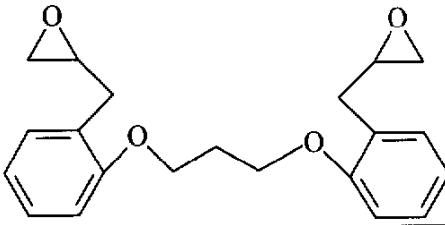
20

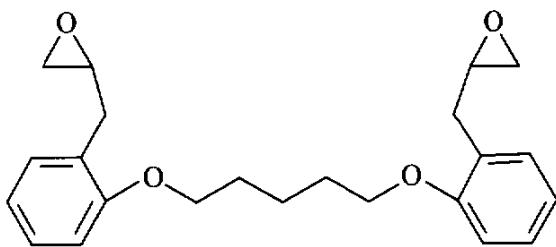
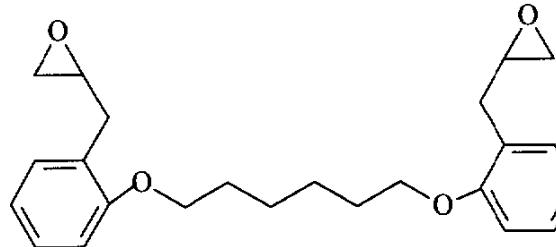
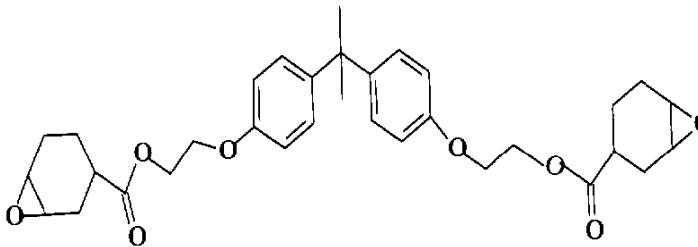
30

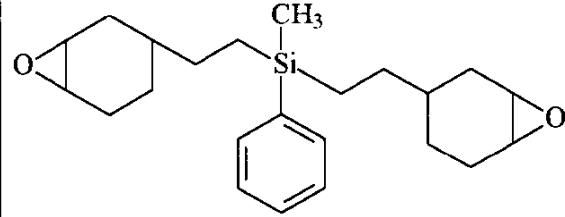
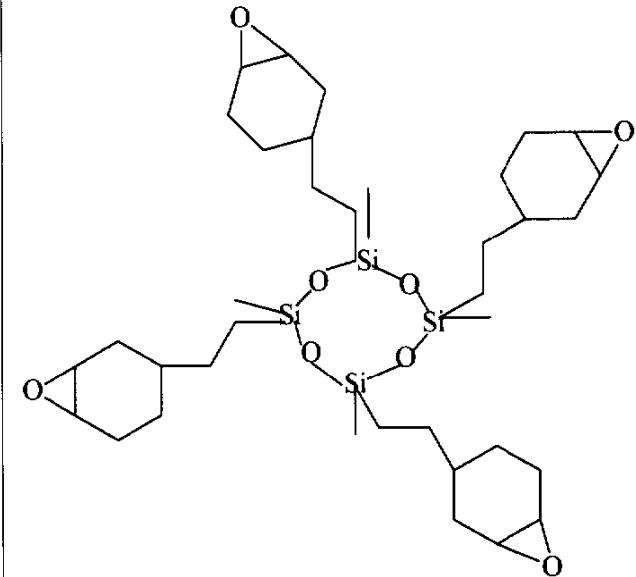
40

【表1】

材料の略称、説明および供給元

略称	材料の説明および供給元	
CPQ	カンファーキノン (ミズーリ州セントルイス、シグマーアルドリッヂ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))	
EDMAB	エチル4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾエート (シグマーアルドリッヂ (Sigma-Aldrich))	
ローダーシル (Rhodorsil) 2074	ヨードニウムボレート塩光開始剤 (ニュージャージー州クランベリー、ローディア社 (Rhodia, Inc., Cranbury, NJ))	10
シラキュア (Cyracure) UVR6105	脂環式ジエポキシド (CPQおよびEDMAB成分の溶媒として使用) (ミシガン州ミッドランド、ダウケミカル (Dow Chemical, Midland, MI))	
ポリ-THF (Poly-THF)	ポリテトラヒドロフラン、分子量 (MW) 250 (シグマーアルドリッヂ (Sigma-Aldrich))	
化合物A	実施例1 1, 10-ビス [2-(2, 3-エポキシプロピル)フェノキシ] デカン	20
		
化合物B	実施例2 1, 3-ビス [2-(2, 3-エポキシプロピル)フェノキシ] プロパン	30
		

化合物C	<p>実施例3 1, 5-ビス [2-(2, 3-エポキシプロピル) フェノキシ] ペンタン</p> 	10
化合物D	<p>実施例4 1, 6-ビス [2-(2, 3-エポキシプロピル) フェノキシ] ヘキサン</p> 	20
化合物E	<p>参照化合物 [調製例 (P r e p a r a t o r y E x a m p l e) 1 (E-p-C h-E-エステル)]</p> 	30

化合物F	<p>参考化合物 ((特許文献5) (クレッケ (Klettke) ら) に記載されている手順に従って調製) ビス [2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] メチルフェニルシリラン</p> 
化合物G	<p>参考化合物 ((特許文献3) (ワインマン (Weinmann) ら) に記載されている手順に従って調製) 1, 3, 5, 7-テトラキス [2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] -1, 3, 5, 7-テトラメチルシリクロヘキサン</p> 

10

20

30

化合物H	参照化合物 ((特許文献5) (クレッケ (Klettke) ら)、(特許文献3) (ワインマン (Weinmann) ら)、および、(特許文献25) (クレッケ (Klettke) ら) に記載されている手順に従って調製)	10
化合物I	参照化合物 ((特許文献25) (クレッケ (Klettke) ら) に記載されている手順に従って調製)	20
化合物J	参照化合物 (Proglycy) (ミシガン州ミッドランド、ダウケミカル (Dow Chemical, Midland, MI))	30

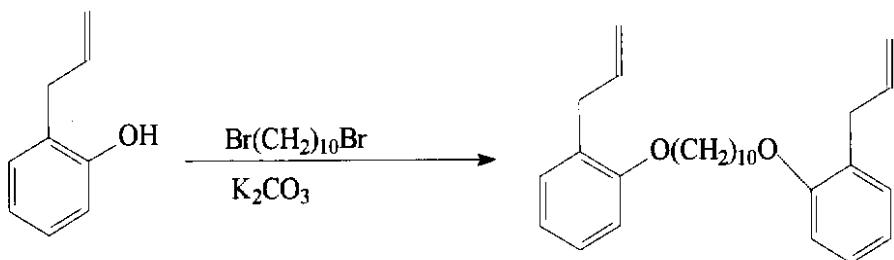
【0074】

実施例1

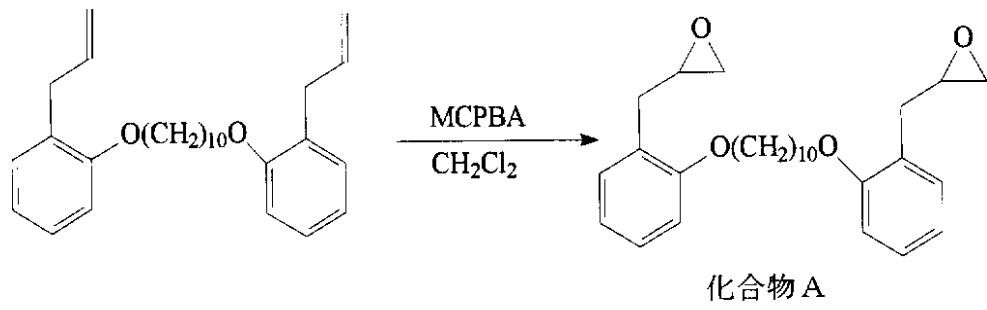
1,10-ビス [2 - (2,3-エポキシプロピル) フェノキシ] デカン (化合物A) の合成

40

【化5】



10



20

メチルエチルケトン (M E K) 150m1 中に 2 - アリルフェノール (シグマ - アルドリッチ (Sigma - Aldrich)) 35グラム、1,10 - ジブロモデカン (シグマ - アルドリッチ (Sigma - Aldrich)) 39グラム、および炭酸カリウム 36グラムを含有する混合物を 80 ℃ に 24 時間加熱し、続いて水 200m1 およびヘキサン 200m1 を添加した。得られた混合物は有機相と水相に分離した。有機相を水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を除去し、真空下で残留液体を蒸留した。210 ~ 215 (0.1mmHg、13パスカル) で沸騰する物質を捕集し、ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC / MS) により 1,10 - ビス (2 - アリルフェノキシ) ヘキサンであることが特徴付けられた液体 26グラムを得た。

30

【0075】

塩化メチレン 210m1 中に 1,10 - ビス (2 - アリルフェノキシ) ヘキサン (21グラム) を溶解させた溶液に、77% m - クロロ過安息香酸 (シグマ - アルドリッチ (Sigma - Aldrich)) 41.6グラムを添加した。m - クロロ過安息香酸の溶解によって起こる初期冷却の後、僅かな発熱反応があり、低温の水浴で反応温度を 25 ~ 26 ℃ に保持した。混合物を 6 時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーによる反応混合物の分析は、所望の生成物が 92 % であることを示した。水 150m1 とヘキサン 200m1 中に水酸化ナトリウム 40グラムを含有する溶液に反応混合物を注ぎ入れた。得られた混合物を攪拌し、氷浴で 10 ℃ に冷却した。有機層を取り出し、5 % のヒドロ亜硫酸ナトリウム溶液 100m1 で洗浄し、10 % の塩化カリウム溶液 100m1 で 3 回洗浄した。溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムに通し、ヘキサン 75 % / 酢酸エチル 25 % の混液で溶離し、色のほとんどを除去した。得られた油を、10 % 酢酸エチル含有ヘキサン 100m1 に溶解させ、塩基性酸化アルミニウム 3グラムと共に攪拌して処理し、更に色を除去した。濾過して酸化アルミニウムを除去し、溶媒を分離し、核磁気共鳴分光法 (NMR) により、1,10 - ビス [2 - (2,3 - エポキシプロピル) フェノキシ] デカン (化合物 A) であることが特徴付けられた液体 13グラムを得た。

40

【0076】

実施例 2

1,3 - ビス [2 - (2,3 - エポキシプロピル) フェノキシ] プロパン (化合物 B) の合成

50

1,10-ジブロモデカンの代わりに1,3-ジブロモプロパン(シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich))を使用したこと以外、実施例1に記載の手順で1,3-ビス[2-(2,3-エポキシプロピル)フェノキシ]プロパン(化合物B)を合成した。両方の工程の全収率は48%であり、化合物Bの構造はNMRで確認された。

【0077】

実施例3

1,5-ビス[2-(2,3-エポキシプロピル)フェノキシ]ペンタン(化合物C)の合成

1,10-ジブロモデカンの代わりに1,5-ジブロモペンタン(シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich))を使用したこと以外、実施例1に記載の手順で1,5-ビス[2-(2,3-エポキシプロピル)フェノキシ]ペンタン(化合物C)を合成した。両方の工程の全収率は38%であり、化合物Cの構造はNMRで確認された。

【0078】

実施例4

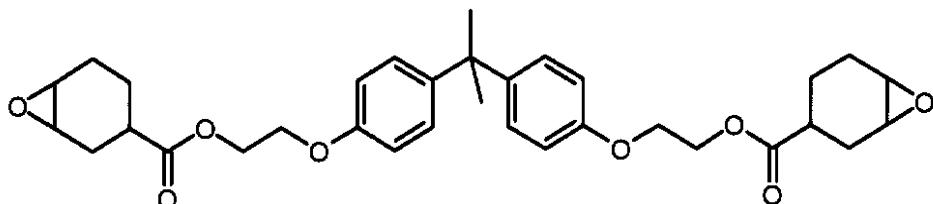
1,6-ビス[2-(2,3-エポキシプロピル)フェノキシ]ヘキサン(化合物D)の合成

1,10-ジブロモデカンの代わりに1,6-ジブロモヘキサン(シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich))を使用したこと以外、実施例1に記載の手順で1,6-ビス[2-(2,3-エポキシプロピル)フェノキシ]ヘキサン(化合物D)を合成した。両方の工程の全収率は25%であり、化合物Dの構造はNMRで確認された。

【0079】

調製化合物(化合物E)

【化6】



ビスフェノールA50グラム、エチレンカーボネート42.4グラム、およびトリエチルアミン24グラムを含有する混合物を105に24時間加熱した。水流アスピレーターで真空にして、混合物を110に加熱し、トリエチルアミンのほとんどを除去した。混合物を冷却し、酢酸エチル300ml中に溶解させ、5%HCl水100mlで洗浄した。次いで、有機相を水100ml、5%炭酸カリウム100ml、および塩化カリウム溶液100mlで洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を除去すると油が得られ、これは放置すると一部結晶化した。一部結晶化した油を酢酸エチル100ml中に再溶解させ、濁るまでヘキサンを添加した。2日間放置してこの物質を結晶化させ、濾過して2-(4-{1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-1-メチル-エチル}-フェノキシ)エタノール25.8グラムを得た。

【0080】

前記で調製した2-(4-{1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-1-メチル-エチル}-フェノキシ)エタノール11グラム、1-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-エタノン(ERL414、ダウケミカル、ミッドランドケミカル(Dow Chemical, Midland Chemical))11.8グラム、および酢酸ナトリウム0.3グラムを含有する混合物を、メタノールの除去を助けるため、攪拌しながら窒素パージ下で120に加熱した。3時間後、薄層クロマトグラフィーで示されたように反応は完了した。混合物を酢酸エチル中に溶解させ、水で洗浄した。真空下で溶媒を除去し、残留物を高温のヘキサンで4回抽出した。残留溶媒を除去し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで1:5の酢酸エチル/塩化メチレンで溶離させて残留物を精製し、透明で粘稠な液体として生成物10.6グラムを得た。化合物

10

20

20

30

40

50

E の構造は N M R で確認された。

【 0 0 8 1 】

実施例 5 ~ 1 9 および比較例 1 ~ 4 (C 1 ~ C 4)

オキシランモノマーを含むモノマーの混合物

オキシランモノマーを他のオキシランモノマーを組み合わせて、又はケイ素含有オキシランモノマーと組み合わせて含有する一連のモノマー混合物を調製した。目的は、屈折率 (R I) の値が石英フィラーのもの (約 1 . 5 4) に近いモノマー混合物を形成することであった。重合時に期待される R I の約 0 . 0 1 増加を加味して、モノマー混合物の目標 R I 値は 1 . 5 3 5 付近であった。

【 0 0 8 2 】

10

調製されたモノマー混合物のそれぞれに、光開始剤系を添加し、表示される重量パーセンテージで次の成分から構成される樹脂組成物を得た : E D M A B (0 . 3 %) 、 C P Q (0 . 5 %) 、 ローダーシル (R h o d o r s i l) 2 0 7 4 (3 . 0 %) 、 ポリ T H F (p o l y - T H F) (3 . 0 %) 、 シラキュア (C y r a c u r e) U V R 6 1 0 5 (2 . 2 %) 、 およびオキシランモノマー混合物 (9 1 . 0 %) 。得られた樹脂組成物のそれぞれに、エポキシ官能性シラン処理石英フィラー (I O T A - 6 、 平均粒子サイズ 1 マイクロメートル、 ノースカロライナ州スブルースパイン、 ユニミン社 (U n i m i n C o r p . , S p r u c e P i n e , N C)) を添加し、樹脂組成物 3 0 % とフィラ - 7 0 % の重量比のペースト状の光硬化型 (重合性) 組成物を得た。 D A C 1 5 0 F V Z スピード・ミキサー (S p e e d M i x e r) (サウスカロライナ州ランドラム、 フラクテック (F l a k t e c k , L a n d r u m , S C)) を用いて、毎分 3 0 0 0 回転 (r p m) で、混合中の過剰な熱の発生を回避するため短い混合サイクルで樹脂成分とフィラー成分の混合を達成した。得られた重合性ペースト組成物は実施例 5 ~ 1 9 と称され、参照化合物しか含有しない比較例 C 1 ~ C 4 と共に表 1 に列挙されている。実施例 1 6 ~ 1 9 および比較例 C 1 は、光開始剤系の C P Q および E D M A B 成分の溶媒として使用されたシラキュア (C y r a c u r e) U V R 6 1 0 5 以外、 単一のエポキシ官能性モノマー (それぞれ、 化合物 A ~ D および化合物 F) しか含有しなかったことに留意されたい。表 1 は、組成物に使用されるモノマーの相対的な量、 および、 光開始剤系を添加した後で、 且つフィラーを添加する前の混合物の対応する R I 値を記載している。 (対応する樹脂組成物は、 実施例 5 R ~ 1 9 R および比較例 C 1 - R ~ C 4 - R と称された。)

【 0 0 8 3 】

20

30

【表2】

実施例	モノマー混合物（樹脂組成物中の重量%）			モノマー混合物のR I (23°C)	
	（樹脂組成物30%とフィラー70%を含有する）				
	モノマー	化合物	モノマー		
5	化合物C (41.8)	化合物F (49.2)	-	1.5368	
6	化合物B (71.0)	化合物J (20.0)	-	1.5347	
7	化合物B (60.1)	化合物H (30.9)	-	1.5333	
8	化合物B (47.3)	化合物I (43.7)	-	1.5328	
9	化合物B (23.7)	化合物F (67.3)	-	1.5367	
10	化合物B (67.3)	-	化合物G (23.7)	1.5328	
11	化合物B (56.4)	化合物F (17.3)	化合物G (17.3)	1.5359	
12	化合物B (42.2)	化合物F (24.4)	化合物I (24.4)	1.5306	
13	化合物B (45.7)	化合物E (27.8)	化合物G (17.5)	1.5360	
14	化合物B (37.3)	化合物E (28.1)	化合物F (12.8) 化合物G (12.8)	1.5366	
15	化合物B (34.3)	化合物E (36.3)	化合物H (20.4)	1.5342	
16	化合物A (91.0)	-	-	1.5299	
17	化合物B (91.0)	-	-	1.5460	
18	化合物C (91.0)	-	-	1.5432	
19	化合物D (91.0)	-	-	1.5410	
C1	-	化合物F (91.0)		1.5322	
C2	-	-	化合物G (91.0)	1.4929	
C3	-	化合物F (45.5)	化合物G (45.5)	1.5138	
C4	-	化合物E (60.7)	化合物F (30.3)	1.5362	

【0084】

評価

エイムス変異原性

カンザス市のミズーリ大学(UMKC)、薬学部によって化合物A～Dのエイムス変異原性試験評価が実施された。今日までの結果は、化合物A、CおよびDがTA100株およびTA97A株で陰性であることを示した。化合物Bは、TA100株、TA1535株、TA98株、TA102株で陰性であり、TA97A株では僅かに陽性であった。

【0085】

硬化度(光示差走査熱量計(DSC))

実施例5～19および比較例1～4の光DSCの結果を表2(フィラーを含まない樹脂組成物としての実施例)および表3(フィラーを有する重合性ペースト組成物としての実施例)に示す。また、表2および表3に、

1.樹脂およびペーストの測定されたエポキシ当量(EEW)、エポキシ基1モル当たりの材料のグラムの単位、および

2.樹脂およびペーストの計算されたエンタルピー、材料中のエポキシ基1モル当たりのジュール(J / モル)

も示す。

EEW = エポキシ基1モル当たりのグラム(滴定測定値から)

ジュール / エポキシ基のモル = (ジュール / グラム) × (グラム / モル) = J / g × EEW

ジュール / モルの値は、低強度照射(1平方センチメートル当たり約3ミリワット(mW/cm²))、セントポール(S t . P a u l)、3M E S P E、TA2920光DSCに特徴的)で得ることができる相対的な反応の程度(転化率)を示す

10

20

30

40

50

【0086】

機械的特性

実施例5～19および比較例1～4（フィラーを有する重合性ペースト組成物としての実施例）の圧縮強度、曲げ強度、および曲げ弾性率を本明細書に記載の試験方法に従って評価したが、その試験結果を表4に示す。

【0087】

ゲル化時間、ポストゲル収縮、およびACTA三体磨耗

実施例5～19および比較例1～4（フィラーを有する重合性ペースト組成物としての実施例）のゲル化時間、ポストゲル収縮、およびACTA三体磨耗を本明細書に記載の試験方法に従って評価したが、その試験結果を表4に示す。

【0088】

【表3】

表2. 樹脂組成物の光DSCの結果

樹脂 実施例 番号	EEW	PDSC			エンタルピー	
		平均 EEW (g/モル)	平均 エネルギー (ジュール/g)	平均 誘導時間 (分)	平均 ピーク 最大 (分)	平均エネ ルギー (J/モル)
C1-R	217	200	0.16	0.54	43363	414
C2-R	196	184	0.36	0.91	36025	2301
C3-R	216	203	0.19	0.58	43783	1146
C4-R	276	103	0.23	0.90	28502	761
5R	216	265	0.17	0.89	57253	1801
6R	201	293	0.27	2.80	58646	1956
7R	191	353	0.31	5.34	67257	2402
8R	203	314	0.19	1.21	63531	917
9R	207	266	0.16	0.69	55235	454
10R	195	305	0.24	1.53	59493	2264
11R	199	290	0.19	1.18	57741	2757
12R	202	299	0.26	1.11	60178	3735
13R	218	234	0.24	1.38	50917	3599
14R	223	214	0.22	1.14	47844	741
15R	224	239	0.27	2.60	53663	539
16R	235	319	0.31	4.88	74900	4200
17R	191	320	0.44	6.65	61100	2240
18R	205	356	0.29	6.9	72800	727
19R	NT*	337	0.27	7.68	NT	NT

*NT-試験せず

【0089】

10

20

30

40

【表4】

表3. ペースト組成物のDSCの結果						
	EEW	PDSC			エンタルピー	
ペースト 実施例 番号	平均 EEW (g/モル)	平均 エネルギー (ジュール/g)	平均 誘導時間 (分)	平均 ピーク 最大 (分)	平均 エネルギー (J/モル)	伝搬誤差 エネルギー (J/モル)
C1	710	72.1	0.60	1.21	51212	2008
C2	NT	44.9	0.60	1.63	NT	NT
C3	748	52.9	0.52	1.22	39607	1047
C4	871	48.4	0.67	1.66	42181	480
5	696	100.6	0.52	1.49	70036	3514
6	656	96.3	0.57	3.71	63128	1196
7	641	102.9	0.49	5.46	65906	45
8	656	84.6	0.52	1.86	55489	116
9	695	77.7	0.37	1.12	53969	1661
10	647	89.8	0.49	2.01	58104	197
11	667	86.5	0.47	1.73	57689	773
12	666	91.7	0.51	1.66	61020	1017
13	716	70.2	0.49	1.84	50263	1165
14	744	65.5	0.61	1.85	48709	121
15	745	75.6	0.52	3.36	56273	132
16	762	95.1	0.93	7.41	72500	3190
17	599	114.0	0.67	6.35	68300	1830
18	646	119.5	0.62	6.49	77100	-
19	736	93.37	1.20	9.99	68700	-

【0090】

10

20

【表5】

表4. ペースト組成物の様々な試験の結果						
ペースト 実施例 番号	ゲル化 時間(秒)	CS (MPa)	曲げ 強度 (MPa)	曲げ 弾性率 (MPa)	ポストゲル 収縮 (*)	ACTA 三体磨耗 (サンプル対Z250)
C1	1	291	118	9358	547	2.11
C2	1	309	108	7963	578	NT
C3	2	306	122	8818	520	2.00
C4	9	239	127	8469	38	2.99
5	1	260	122	9457	1158	2.21
6	7	276	140	10449	793	2.85
7	8	291	141	9339	1212	2.20
8	2	303	140	9328	937	2.02
9	1	260	147	10615	824	1.87
10	1	297	159	11565	797	1.85
11	2	284	144	11468	749	1.87
12	2	293	153	10474	1045	1.79
13	3	286	176	11779	241	1.89
14	3	285	127	9945	163	2.26
15	7	304	132	7963	163	2.31
16	8	NT	NT	NT	219	NT
17	13	259	119	8759	896	NT
18	12	NT	NT	NT	188	NT
19	13	NT	NT	NT	61	NT

(*) - 3600秒 (sec) における平均微小歪

10

20

30

【0091】

本明細書に引用される特許、特許文献、および出版物の完全な開示は、参照により、それぞれが個々に組み込まれるかのごとく、その内容全体が組み込まれる。当業者には、本発明の範囲および趣旨を逸脱することなく、本発明の様々な修正および変更が明らかである。本発明は、本明細書に記載される例証の実施形態および実施例によって不当に限定されるものではなく、このような実施例および実施形態は例示の目的で示されるに過ぎず、本発明の範囲は前述の特許請求の範囲によってのみ限定されることを理解されたい。

フロントページの続き

(74)代理人 100093676
弁理士 小林 純子
(74)代理人 100120134
弁理士 大森 規雄
(74)代理人 100114409
弁理士 古橋 伸茂
(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 マダー, ロジャー エー.
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
(72)発明者 ジャコブズ, ドゥワイト ダブリュ.
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
(72)発明者 エッカート, アドリアン エス.
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

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 特表2008-505941 (JP, A)

Yourtee D. et.al., Quantum mechanical quantitative structure activity relationships to avoid mutagenicity in dental monomers, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2001年, Vol.12, No.1, p.89-105

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K6/00-6/10
CA/REGISTRY(STN)