

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4866201号
(P4866201)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int. Cl.	F I
C08F 30/02 (2006.01)	C08F 30/02
A61K 6/087 (2006.01)	A61K 6/087
C07F 9/09 (2006.01)	C07F 9/09 C S P U
C08F 220/10 (2006.01)	C08F 220/10

請求項の数 26 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2006-274586 (P2006-274586)	(73) 特許権者	301069384 クラレメディカル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成18年10月6日(2006.10.6)	(74) 代理人	100113181 弁理士 中務 茂樹
(65) 公開番号	特開2008-94862 (P2008-94862A)	(74) 代理人	100114535 弁理士 森 寿夫
(43) 公開日	平成20年4月24日(2008.4.24)	(74) 代理人	100075960 弁理士 森 廣三郎
審査請求日	平成21年9月24日(2009.9.24)	(74) 代理人	100126697 弁理士 松浦 瑞枝
		(72) 発明者	関口 卓宏 岡山県倉敷市酒津2045-1 クラレメディカル株式会社内

最終頁に続く

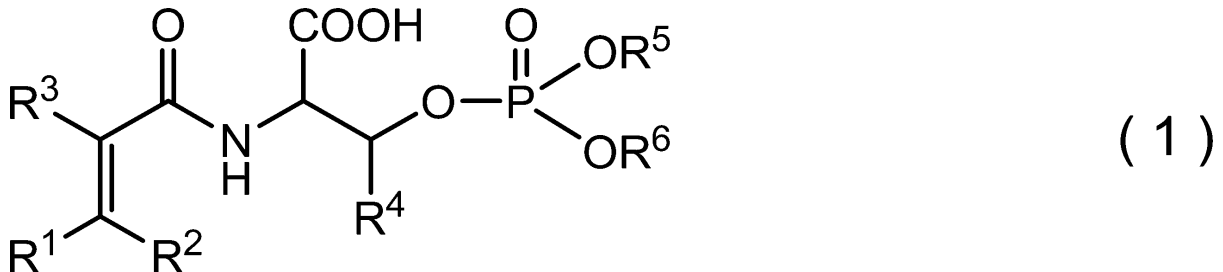
(54) 【発明の名称】 新規化合物及びそれを含む組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される化合物(A)。

【化1】



10

【式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁴は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基、又は金属原子である。】

【請求項2】

R¹及びR²が水素原子であり、R³が水素原子又はメチル基である請求項1記載の化合物(A)。

【請求項3】

R⁴が水素原子又はメチル基である請求項1又は2記載の化合物(A)。

20

[式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記式 (1) と同じである。]

【請求項 19】

前記縮合反応後に前記化合物 (a 1) を有機溶媒を用いて抽出する請求項 18 記載の化合物 (A) の製造方法。

【請求項 20】

前記縮合反応後に無機塩を陽イオン交換樹脂を用いて除去する請求項 18 又は 19 記載の化合物 (A) の製造方法。

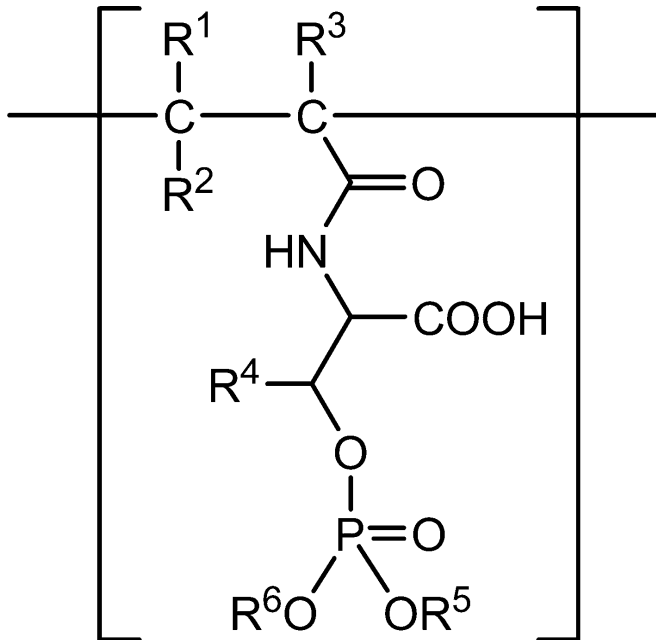
【請求項 21】

前記縮合反応後に無機塩を電気透析装置を用いて除去する請求項 18 ~ 20 のいずれか記載の化合物 (A) の製造方法。

【請求項 22】

下記一般式 (4) で示される構造単位を含む (共) 重合体。

【化 4】



(4)

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は金属原子である。]

【請求項 23】

前記一般式 (4) で示される構造単位の含有量が 0 . 1 ~ 100 モル % である請求項 22 記載の (共) 重合体。

【請求項 24】

請求項 22 又は 23 記載の (共) 重合体を含む歯科用組成物。

【請求項 25】

請求項 24 記載の歯科用組成物からなるセメント。

【請求項 26】

請求項 24 記載の歯科用組成物からなるう蝕治療剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性基、カルボキシル基及びリン酸基を有する化合物、及び該化合物を重合して得られる (共) 重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着剤が用いられる。歯科用接着剤としては、重合性基及び酸性基を有する化合物を配合したものが知られている。

【0003】

例えば、歯科材料・器械 Vol.17 No.2 120-125 (1998) (非特許文献1)には、分子内にメタクリロイル基を有し、メチレン鎖長の異なるアミノ酸誘導体であるN-メタクリロイル- -アミノ酸(以下「NM A」と略記することがある)について記載されている。このNM Aをプライマーとして象牙質コラーゲンに作用させると、NM Aのメチレン鎖長が長くなるにつれて、NM Aと象牙質コラーゲンとの相互作用が増大するとともに、象牙質とコンポジットレジンとの接着強度が良好となるとされている。しかしながら、接着強度に関してさらなる材料の改良が望まれていた。

10

【0004】

ここで、象牙質に対してこのような歯科用接着剤を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透したモノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層(以下、「樹脂含浸層」と呼ぶことがある)を形成する硬化作用を有することが重要である。

【0005】

現在までに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を順に適用する3液3ステップ型から、上記脱灰作用と上記浸透作用を統一した2液2ステップ型、さらに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を全て集約した1液1ステップ型へと歯科用接着剤の使用態様を簡略化する検討が行われている。いずれの使用態様においても接着性に優れた歯科用接着剤として使用可能な化合物が求められている。

20

【0006】

【非特許文献1】歯科材料・器械 Vol.17 No.2 120-125 (1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、歯科用組成物に好適な重合性基、カルボキシル基及びリン酸基を有する新規化合物(A)を提供することを目的とするものである。また、前記新規化合物(A)を重合して得られる(共)重合体を提供することを目的とするものである。

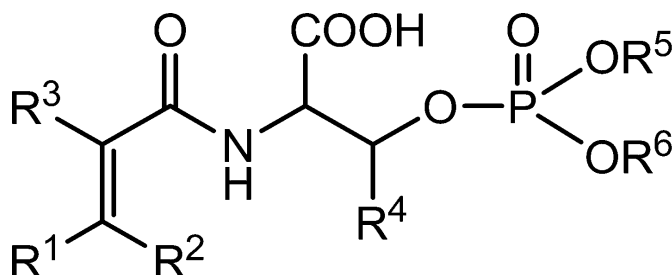
30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、下記一般式(1)で示される化合物(A)を提供することによって解決される。

【化1】



(1) 40

【式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁴は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基、又は金属原子である。】

【0009】

このとき、R¹及びR²が水素原子であり、R³が水素原子又はメチル基であることが好適であり、R⁴が水素原子又はメチル基であることが好適である。また、化合物(A)

50

を含む組成物であることが好適な実施態様である。化合物(A)と、前記化合物(A)以外の、前記化合物(A)と共重合可能な重合性単量体(B)を含むことが好適であり、前記重合性単量体(B)が(メタ)アクリレート化合物であることが好適である。重合開始剤(C)を含むことが好適であり、重合促進剤(D)を含むことが好適である。フィラー(E)を含むことが好適であり、溶媒(F)を含むことが好適であり、溶媒(F)が水(G)を含むことが好適である。

【0010】

このような化合物(A)を含む組成物の好適な実施態様は歯科用組成物であり、特にプライマー、ボンディング材、セメント、コンポジットレジン又はう蝕治療剤として好適である。

10

【0011】

また、化合物(A)の製造方法としては、下記一般式(2)で示されるカルボン酸、酸ハライド及び酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(a1)と、下記一般式(3)で示されるアミン(b1)とを縮合反応させる方法が好適なものとして提供される。

【化2】



[式中、R¹、R²及びR³は、前記式(1)と同じであり、n=1の場合にはXは水酸基又はハロゲン原子であり、n=2の場合にはXは酸素原子である。]

【化3】



[式中、R⁴、R⁵及びR⁶は、前記式(1)と同じである。]

【0012】

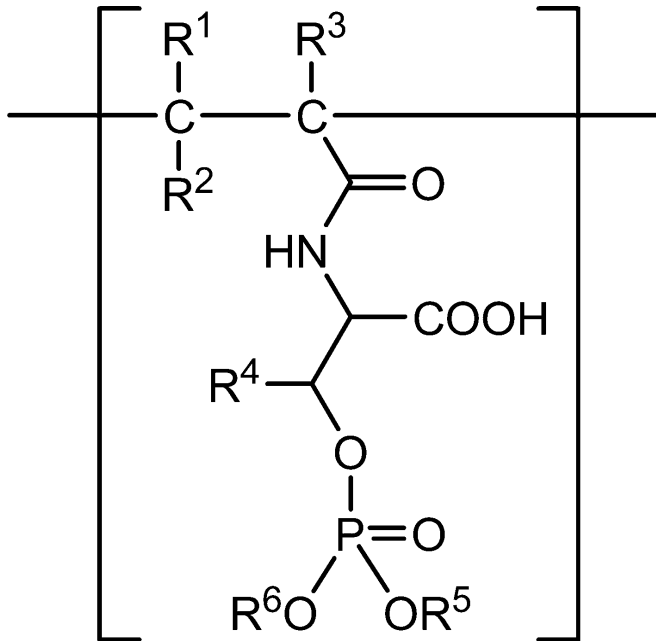
このとき、前記縮合反応後に前記化合物(a1)を有機溶媒を用いて抽出することが好適であり、前記縮合反応後に無機塩を陽イオン交換樹脂を用いて除去することが好適である。また、前記縮合反応後に無機塩を電気透析装置を用いて除去することが好適である。

【0013】

また、上記課題は、下記一般式(4)で示される構造単位を含む(共)重合体を提供することによっても解決される。

40

【化 4】



(4) 10

【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は金属原子である。】

20

【0014】

このとき、前記一般式 (4) で示される構造単位の含有量が 0.1 ~ 100 モル%であることが好適である。このような (共) 重合体を含む好適な実施態様は歯科用組成物であり、特にセメント又はう蝕治療剤として好適である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の新規化合物 (A) は、重合性基、カルボキシル基及びリン酸基を有するものである。本発明の化合物 (A) を含む組成物を歯科用途に用いた場合には、良好な接着強度を示す。したがって、歯科用組成物として適しており、特にプライマー、ボンディング材、セメント、コンポジットレジン及びう蝕治療剤として適している。また、前記新規化合物 (A) を重合して得られる (共) 重合体を含む組成物も歯科用組成物として適しており、特にセメント及びう蝕治療剤として適している。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の化合物 (A) は、重合性基、カルボキシル基及びリン酸基を有するものであり、それを含む組成物は歯科用組成物として有用である。

【0017】

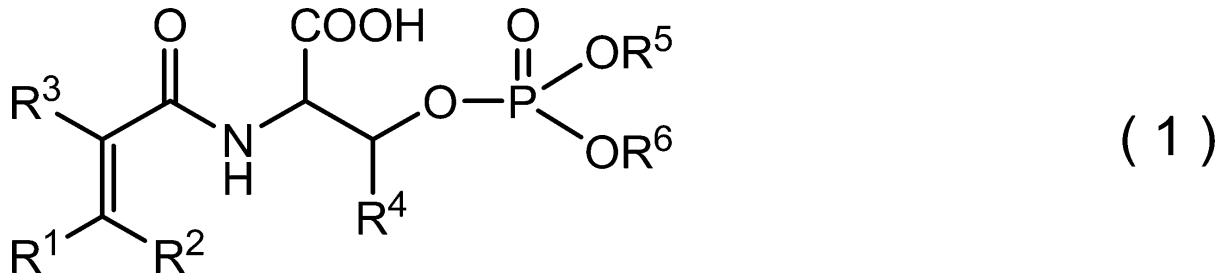
本発明の化合物 (A) は、下記一般式 (1) で示されるものであり、重合性基を有する。重合性基を有することによりラジカル重合が可能となるとともに、他の単量体との共重合が可能となる。重合性基の例としては、(メタ)アクリル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル(チオ)エーテル基、アリル(チオ)エーテル基、ビニルエステル基、スチリル基等が挙げられる。これらの中でも、ラジカル重合が容易である観点から、(メタ)アクリル基、又は(メタ)アクリルアミド基が好ましい。また、本発明の化合物 (A) は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。前記加水分解への耐性を考慮した場合は、重合性基として、(メタ)アクリルアミド基を用いることがより好ましい。さらに、脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合は、特に、メタクリル基又はメタクリルアミド基を用いることが好ましい。

40

50

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^4 は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基、又は金属原子である。〕

10

【 0 0 1 9 】

上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基である。置換基を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基等が挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

ここで、本発明において、置換基を有してもよいアルキル基とは、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が置換基を有していてもよいものであり、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明において、置換基を有してもよいアルケニル基とは、直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が置換基を有していてもよいものであり、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 2 】

本発明において、置換基を有してもよいアルキニル基とは、直鎖又は分岐鎖のアルキニル基が置換基を有していてもよいものであり、アルキニル基としては、例えば、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-ペンチニル、1-エチル-2-プロピニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、1-メチル-2-ブチニル、4-ペンチニル、1-メチル-3-ブチニル、2-メチル-3-ブチニル、1-ヘキシニル、2-ヘキシニル、1-エチル-2-ブチニル、3-ヘキシニル、1-メチル-2-ペンチニル、1-メチル-3-ペンチニル、4-メチル-1-ペンチニル、3-メチル-1-ペンチニル、5-ヘキシニル、1-エチル-3-ブチニル等が挙げられる。

40

【 0 0 2 3 】

本発明において、置換基を有してもよいアリール基とは、芳香族炭化水素基が置換基を有していてもよいものであり、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

50

本発明において、置換基を有してもよいアリールアルキル基とは、アリール基によって置換された直鎖又は分岐鎖のアルキル基が置換基を有していてもよいものであり、アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、トリチル基、1-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、3-(2-ナフチル)プロピル基等が挙げられる。

【0025】

本発明において、置換基を有してもよいアリールアルケニル基とは、アリール基によって置換された直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が置換基を有していてもよいものであり、アリールアルケニル基としては、例えば、スチリル基等が挙げられる。

【0026】

本発明において、置換基を有してもよいアリールアルキニル基とは、アリール基によって置換された直鎖又は分岐鎖のアルキニル基が置換基を有していてもよいものであり、アリールアルキニル基としては、例えば、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0027】

本発明において、置換基を有してもよいシクロアルキル基とは、環状のアルキル基が置換基を有していてもよいものであり、シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロノナニル基、シクロデカニル基、シクロウンデカニル基、シクロドデカニル基等が挙げられる。

【0028】

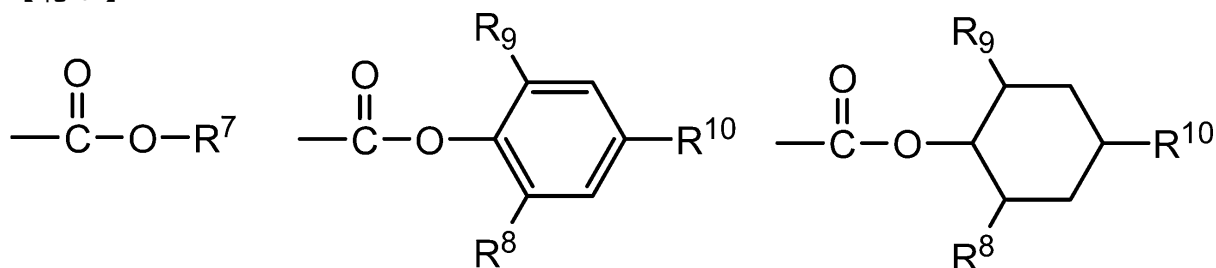
上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が水素原子であることが好ましく、このことにより重合性に優れるという利点がある。また、上記一般式(1)において、 R^3 が水素原子又はメチル基であることが好ましく、このことにより重合性に優れるという利点がある。特に、 R^1 及び R^2 が水素原子であって、かつ R^3 がメチル基である場合は、上述の通り、本発明の化合物が加水分解等の作用を受け重合性基が脱離した場合においても、生体に対する刺激性が小さいという利点を有する。

【0029】

ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 の炭化水素基が有する置換基の数及び種類は特に限定されず、 R^1 、 R^2 及び R^3 と、二重結合性の炭素との間に置換基を有する場合も含まれる。 R^3 ではこのような置換基がエステル結合であることが好ましい。 R^3 の例としては、以下に示されるものが挙げられる。

【0030】

【化6】



[式中、 R^7 は置換基を有してもよいアルキル基であり、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基である。]

【0031】

上記エステル結合を有する炭化水素基において、 R^7 は、 R^1 、 R^2 及び R^3 の説明のところで例示されたアルキル基を採用することができる。 R^7 がアルキル基である場合は、化合物の重合性の観点からは炭素数4以下のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。また、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基であり、置換基を有してもよいアルキル基としては、 R^1 、 R^2 及び R^3 の説明のところで例示されたものを採用することができる。 R^8 、 R^9 及び R^{10} がアルキル基である場合は、化合物の重合性の観点から

10

20

30

40

50

は炭素数4以下のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基又はtert-ブチル基であることがより好ましい。

【0032】

上記一般式(1)において、 R^4 は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基である。置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基としては、 R^1 、 R^2 及び R^3 の説明のところで例示された置換基を採用することができる。上記一般式(1)において、 R^4 が水素原子又はメチル基であることが好ましい。 R^4 が水素原子又はメチル基であることにより、分子内におけるカルボキシル基及びリン酸基の配置が、カルシウムイオンとの相互作用に適した状態となり、接着性の向上に寄与する。かかる観点からは、 R^4 が水素原子であることがより好ましい。 R^4 はまた、本発明の化合物(A)は、ホスホセリン又はホスホスレオニンのようなアミノ酸のリン酸エステルを原料の1つとして用いて製造されることが好ましく、ホスホセリンを用いた場合には、 R^4 は水素原子であり、ホスホスレオニンを用いた場合には、 R^4 はメチル基である。

10

【0033】

上記一般式(1)において、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基、又は金属原子である。置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基としては、 R^1 、 R^2 及び R^3 の説明のところで例示された置換基を採用することができる。また、金属原子としては、周期律表第1族又は第2族の金属原子であることが好ましく、具体的にはナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。化合物(A)の酸性度の観点からは、 R^5 及び R^6 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~6の炭化水素基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

20

【0034】

本発明の化合物(A)の製造方法は特に限定されない、好適には、下記一般式(2)で示されるカルボン酸、酸ハライド及び酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(a1)と、下記一般式(3)で示されるアミン(b1)とを縮合反応させることにより得ることができる。

【0035】

【化10】

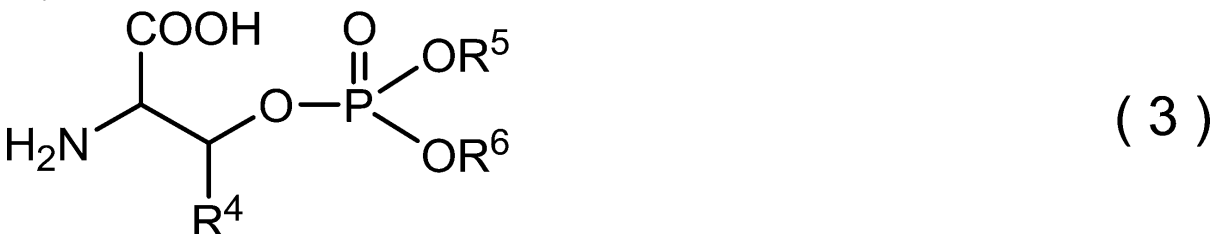


(2)

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記式(1)と同じであり、 $n=1$ の場合にはXは水酸基又はハロゲン原子であり、 $n=2$ の場合にはXは酸素原子である。]

40

【化11】



(3)

[式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記式(1)と同じである。]

【0036】

上記一般式(2)において、 $n=1$ の場合にはXは水酸基又はハロゲン原子であり、X

50

が水酸基のとき、化合物 (a 1) はカルボン酸であり、X がハロゲン原子のとき、化合物 (a 1) は酸ハライドとなる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、酸ハライドの安定性及び調製の容易さの観点からは、塩素が好適に採用される。また、n = 2 の場合にはX は酸素原子であり、このとき化合物 (a 1) は酸無水物となる。酸無水物を用いた場合には、後述の酸ハライドを用いた際に発生するハライドイオンをナトリウムイオンのようなアルカリ金属イオン等によりトラップする必要がない等の利点がある。このような酸無水物としては、(メタ)アクリル酸無水物などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

上記一般式 (2) で示される化合物 (a 1) は、重合性基を含む。重合性基としては特に限定されず、(メタ)アクリル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル(チオ)エーテル基、アリル(チオ)エーテル基、ビニルエステル基、スチリル基等が挙げられるが、これらの中でも、ラジカル重合が容易である観点から、(メタ)アクリル基、又は(メタ)アクリルアミド基が好ましい。また、本発明の化合物 (A) は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。前記加水分解への耐性を考慮した場合は、重合性基として、(メタ)アクリルアミド基を用いることがより好ましい。さらに、脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合は、特に、メタクリル基又はメタクリルアミド基を用いることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記一般式 (3) で示されるアミン (b 1) は、アミノ酸のリン酸エステルであることが好ましい。アミノ酸のリン酸エステルとは、ヒドロキシ基を有するアミノ酸のヒドロキシ基にリン酸基が結合したものである。アミン (b 1) がアミノ酸のリン酸エステルであることにより、アミン (b 1) が有するアミノ基と上記化合物 (a 1) が縮合反応して、得られる本発明の化合物 (A) がカルボキシル基を有するとともに、リン酸基を有することとなる。

【 0 0 3 9 】

本発明の化合物 (A) の製造方法において用いられるアミン (b 1) が、ホスホセリン又はホスホスレオニンから選択されることが好ましい。アミノ酸は生体内に広く存在しており、ヒドロキシ基を有するアミノ酸は生体内でリン酸化され、アミノ酸のリン酸エステルの形で存在するケースが多く見られる。このため、本発明の化合物 (A) が生体内に長期間適用された結果、加水分解などの作用で分解物が生成された場合であっても、アミン (b 1) として上述のようなアミノ酸のリン酸エステルを用いることで、分解により元々生体内に含まれている物質が放出されることになる。したがって、安全性の観点から非常にメリットが大きい。上記一般式 (3) において、R⁴、R⁵及びR⁶が水素原子である場合がホスホセリンであり、上記一般式 (3) において、R⁴がメチル基であり、R⁵及びR⁶が水素原子である場合がホスホスレオニンである。

【 0 0 4 0 】

上記一般式 (2) で示される化合物 (a 1) と、上記一般式 (3) で示されるアミン (b 1) とを反応させる方法は特に限定されない。化合物 (a 1) が酸ハライドである場合、アルカリ存在下で反応させるシュotten - バウマン反応を採用することができる。この方法では、アミン (b 1) が均一に溶解している反応系に対して水酸化ナトリウム等を加えてpHをアルカリにし、これに酸ハライドを滴下する。滴下後に反応液を酸性にすることにより沈殿が生じ、この沈殿物を精製することにより本発明の化合物 (A) が得られるものである。この方法で反応させることにより、温和な条件下で本発明の化合物 (A) を得ることができる。

【 0 0 4 1 】

上記酸ハライドと上記アミン (b 1) の使用量は特に限定されないが、アミン (b 1) 1 モルに対して酸ハライドを0.5 ~ 3 モル用いることが好ましく、0.6 ~ 2 モル用いることがより好ましい。上述の使用量は、上記酸ハライドと上記アミン (b 1) のそれぞれの入手の容易さにも依存する。すなわち、上記酸ハライドの方が上記アミン (b 1) と

10

20

30

40

50

比較して入手が困難であれば、上記酸ハライドの使用量をアミン (b 1) 1 モル以下とし、上記酸ハライドを総て反応させた方が経済的に有利である。上記アミン (b 1) の方が入手が困難である場合は、その逆となる。

【 0 0 4 2 】

上記酸ハライドと上記アミン (b 1) を反応させる際の反応温度は特に限定されない。好ましくは、上記アミン (b 1) を含む溶液を攪拌しながら、上記酸ハライドを徐々に滴下する製造方法が採用される。前記酸ハライドはニートで滴下してもよいし、溶媒で希釈してから滴下してもよい。滴下の際の温度は特に限定されないが、好ましくは - 1 0 ~ 1 0 であり、より好ましくは - 5 ~ 5 である。滴下終了後、反応が完結するまで攪拌を行うが、その際の反応温度は通常、1 0 ~ 6 0 の温度が採用され、好適には 1 5 ~ 4 5 である。

10

【 0 0 4 3 】

上記酸ハライドと上記アミン (b 1) を反応させる際の反応時間は特に限定されず、通常、1 ~ 6 時間であり、好適には 2 ~ 4 時間である。また、本反応においては反応系の pH の維持が重要であり、酸性条件下では前記アミン (b 1) のアミノ基の反応性が低下するために、反応が進行しないおそれがある。一方、反応系の塩基性が強すぎる場合は、得られる本発明の化合物 (A) におけるアミド結合が加水分解されるおそれがある。このため、本反応を実施する際には、反応系の pH は 8 ~ 9 であることが好ましい。前記酸ハライドの滴下や反応の進行に伴って、系内の pH は小さくなり酸性側にシフトするため、pH メーター等を用いて系内の pH を観測しながら、塩基性の溶液を添加して適宜反応系の pH を調整することが好ましい。塩基性の溶液としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの溶液が好適に用いられる。

20

【 0 0 4 4 】

本発明の化合物 (A) の製造方法において、化合物 (a 1) とアミン (b 1) との縮合反応後に前記化合物 (a 1) を有機溶媒を用いて抽出することが好ましい。前記化合物 (a 1) が酸ハライドの場合に、上述のようにアルカリ存在下で反応させるショッテン - バウマン反応を採用することができるが、その際、縮合反応後に得られる化合物 (A) を反応系中に存在させたまま過剰の酸ハライドを除去することができるため好ましい。用いられる有機溶媒としては、特に限定されない。好ましい有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル t - ブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；酢酸エチルなどのエステル系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタンなどの含ハロゲン系溶媒等が挙げられる。これらの中でも、過剰の酸ハライドのみを選択的に除去する選択性から炭化水素系溶媒を用いることがより好ましく、安全性等を考慮するとヘキサンを用いることがさらに好ましい。

30

【 0 0 4 5 】

本発明の化合物 (A) の製造方法において、化合物 (a 1) とアミン (b 1) との縮合反応後に無機塩を陽イオン交換樹脂を用いて除去することが好ましい。上述のように化合物 (a 1) が酸ハライドであり、ショッテン - バウマン反応を採用する場合には、反応の進行に伴って酸ハライドから発生したハライドイオンが、例えば、ナトリウムイオンのようなアルカリ金属イオン等によりトラップされ、反応終了後には反応生成物と等モルの無機塩が生じることになる。特に、縮合反応により得られる化合物 (A) の親水性が高い場合には、前記化合物 (A) と無機塩とを分離することが困難となるため、陽イオン交換樹脂を用いる意義が大きい。

40

【 0 0 4 6 】

また、本発明の化合物 (A) の製造方法において、化合物 (a 1) とアミン (b 1) との縮合反応後に無機塩を電気透析装置を用いて除去することが好ましい。このことにより無機塩由来の陽イオンだけではなく、陰イオンも除去することができる。

【 0 0 4 7 】

ここで、陽イオン交換樹脂のみを用いて無機塩を除去する場合には、反応系中の陰イオ

50

ンを除去することが困難である。その結果、反応系中に残存する陰イオンが、陽イオンの除去効率を低下させるおそれがある。電気透析装置のみを用いて無機塩を除去する場合には、用いられる電気透析膜がアルカリに弱いことが多いため、無機塩を含む溶液のpHが高い場合には好ましくない。さらに、電気透析装置のみを用いる場合は、解離状態にあるイオンを除去することは可能であるが、電離していない塩を除去することができず、リン酸塩を遊離のリン酸基にすることが困難となるおそれがある。かかる観点からは、陽イオン交換樹脂を用いて無機塩を除去した後に、電気透析装置を用いてさらに無機塩を除去する2ステップ処理を行うことがより好ましく、また、電気透析装置を用いて無機塩を除去した後に、陽イオン交換樹脂を用いて無機塩を除去する2ステップ処理を行うことがより好ましい。中でも先に陽イオン交換樹脂を用いて無機塩を除去すると、無機塩由来の陽イオンが水素イオンと交換され、無機塩を含む溶液が酸性となり、後の電気透析装置を用いて無機塩を除去する際に電気透析膜が破損しにくい利点があるため好ましい。無機塩由来の陽イオン及び陰イオンを十分に除去する観点からは、陽イオン交換樹脂を用いて無機塩を除去した後に、電気透析装置を用いてさらに無機塩を除去する上述の2ステップ処理に加えて、さらに陽イオン交換樹脂を用いて無機塩を除去する3ステップ処理を行うことが好ましい。このような3ステップ処理により、十分に無機塩を除去することができ、本発明の化合物(A)をリン酸基が遊離の状態として得ることができる。

10

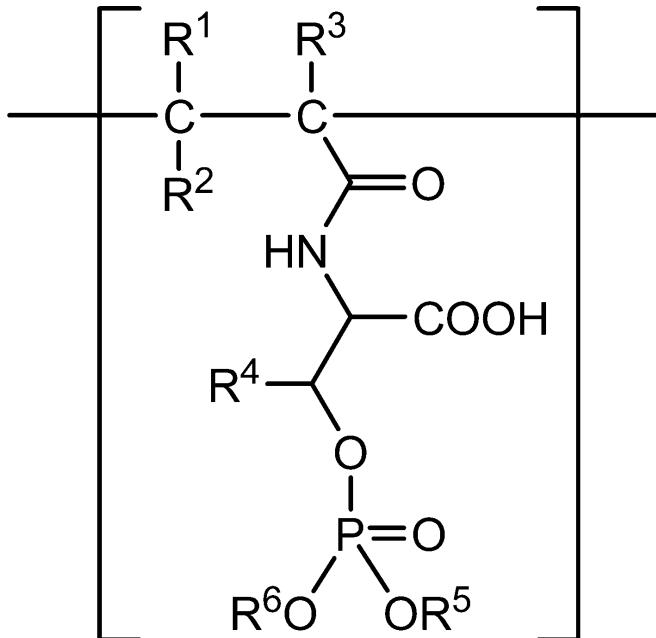
【0048】

また、本発明では、上記化合物(A)を重合反応させることにより、下記一般式(4)で示される構造単位からなる(共)重合体を得ることができる。この(共)重合体も新規なものである。

20

【0049】

【化12】



30

(4)

40

[式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して水素原子、シアノ基又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁴は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基、又は金属原子である。]

【0050】

上記一般式(4)で示される構造単位からなる(共)重合体において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、上記一般式(1)と同じであり、上記一般式(1)のところで説明したのと同様のものが採用される。

【0051】

50

上記（共）重合体は、カルボキシル基及びリン酸基を有する。カルボキシル基及びリン酸基の双方を有することで酸性度が高くなり、このことにより上記（共）重合体を歯科用途に用いた場合には、歯質を良好に脱灰させることが可能である。

【 0 0 5 2 】

上記（共）重合体は、単独重合体であっても共重合体であってもよく、使用する目的によって適宜調製すればよい。共重合体である場合には、本発明の化合物（A）と上記重合性単量体（B）との共重合体であることが好ましい。（共）重合体は、上記一般式（4）で示される構造単位の含有量が0.1～100モル%であることが好ましい。前記構造単位の含有量の下限は1モル%以上であることがより好ましく、3モル%以上であることがさらに好ましく、5モル%以上であることが特に好ましい。一方、前記構造単位の含有量の上限は特に限定されず、100モル%のもの、すなわち上記一般式（4）で示される構造単位のみからなる重合体も好ましく用いられる。前記（共）重合体に疎水性基や架橋性基などを導入し、耐水性や機械強度などを付与したい場合には、前記構造単位の含有量の上限は、より好ましくは98モル%以下であり、さらに好ましくは95モル%以下であり、特に好ましくは90モル%以下である。また（共）重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、通常、1,000～40,000であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

上述のような方法で得られる本発明の化合物（A）及び上記（共）重合体は、それぞれ単独で用いることもできるし、本発明の化合物（A）と上記（共）重合体とを混合して用いることもできるが、他の成分を混合して組成物として用いることが好ましい。組成物として用いる際には、前記化合物（A）以外の重合性単量体（B）を含むことが好ましい。このような重合性単量体（B）としては、特に限定されないが、本発明の化合物（A）と混合して用いる場合には、化合物（A）と共重合可能であることが好ましい。中でも、（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。（メタ）アクリレート化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 5 4 】

酸性基を持たない一官能性単量体の例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（N,N-ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、2,3-ジブプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2,4-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-（ジヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

また、分子内に1つのカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性単量体の例としては、例えば（メタ）アクリル酸、N-（メタ）アクリロイルグリシン、N-（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、N-（メタ）アクリロイル-5-アミノサリチル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2-（メタ）ア

10

20

30

40

50

クリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート、6 - (メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン - 1, 2, 6 - トリカルボン酸、0 - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルフェニルアラニン、N - (メタ)アクリロイル - p - アミノ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - o - アミノ安息香酸、p - ビニル安息香酸、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安息香酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - 5 - アミノサリチル酸、N - (メタ)アクリロイル - 4 - アミノサリチル酸等及び上記ラジカル重合性単量体の酸無水物あるいは酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0056】

分子内に複数のカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性単量体としては、例えば11 - (メタ)アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、10 - (メタ)アクリロイルオキシデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、12 - (メタ)アクリロイルオキシドデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキサン - 1, 1 - ジカルボン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 3' - メタクリロイルオキシ - 2' - (3, 4 - ジカルボキシベンゾイルオキシ)プロピルサクシネート、4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル)トリメリテートアンハイドライド、4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル)トリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリテート、6 - (メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン - 1, 2, 6 - トリカルボン酸無水物、6 - (メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン - 2, 3, 6 - トリカルボン酸無水物、4 - (メタ)アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオニル - 1, 8 - ナフタル酸無水物、4 - (メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン - 1, 8 - トリカルボン酸無水物、9 - (メタ)アクリロイルオキシノナン - 1, 1 - ジカルボン酸、13 - (メタ)アクリロイルオキシトリデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、11 - (メタ)アクリルアミドウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸などが挙げられる。

【0057】

分子内にホスフィニコキシ基又はホスホノキシ基を有する一官能性単量体(一官能性ラジカル重合性酸性リン酸エステルと呼ぶことがある)の例としては、例えば、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンフォスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンフォスフェート、10 - (メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンフォスフェート、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンフォスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 2 - ブロモエチルヒドロジェンフォスフェート、2 - (メタ)アクリルアミドエチルジヒドロジェンフォスフェート、ビス(6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシル)ヒドロジェンフォスフェート、ビス(10 - (メタ)アクリロイルオキシデシル)ヒドロジェンフォスフェート、ビス{2 - (メタ)アクリロイルオキシ - (1 - ヒドロキシメチル)エチル}ヒドロジェンフォスフェート等が挙げられる。

【0058】

その他の酸性基を有する一官能性単量体として、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、10 - スルホデシル(メタ)アクリレート等の分子内にスルホ基を有する一官能性単量体などが挙げられる。

【0059】

二官能性単量体は、芳香族化合物系のものと、脂肪族化合物系のものとの大きく二つに分けられる。芳香族化合物系の二官能性単量体の例としては、2, 2 - ビス((メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - (メタ)アクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン(通称「Bis-GMA」)、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4

10

20

30

40

50

- (メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン)、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジトリエトキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス(2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル)ピロメリテートなどが挙げられる。

10

【0060】

脂肪族化合物系の二官能性単量体の例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)エタン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンビス(2 - カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称「UDMA」)及びビス[2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル]ヒドロジェンホスフェート等が挙げられる。

20

【0061】

三官能性以上の単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N, N - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン)ビス[2 - (アミノカルボキシ)プロパン - 1, 3 - ジオール]テトラメタクリレート、及び1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタン等が挙げられる。

30

【0062】

上記(メタ)アクリレート化合物は、単独で1種類のみ用いてもよく、複数種類を組み合わせ用いてもよい。また、(メタ)アクリレート化合物とともに、 α -シアノアクリル酸、 α -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和有機酸のエステル類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N

40

【0063】

前記化合物(A)と前記重合性単量体(B)の配合量比は特に限定されない。好ましい実施態様では、前記(A)及び前記(B)の合計を100重量部とした場合に、配合量比は前記(A)1~99重量部及び前記(B)1~99重量部である。前記配合量比は、前記(A)2~90重量部及び前記(B)10~98重量部であることがより好ましく、前記(A)3~80重量部及び前記(B)20~97重量部であることがさらに好ましい。また、前記化合物(A)を重合して得られる(共)重合体と前記重合性単量体(B)の配合量比も特に限定されない。好ましい実施態様では、前記(共)重合体と前記(B)の合計を100重量部とした場合に、配合量比は前記(共)重合体1~99重量部及び前記(

50

B) 1 ~ 99 重量部である。前記配合量比は、前記(共)重合体 2 ~ 90 重量部及び前記(B) 10 ~ 98 重量部であることがより好ましく、前記(共)重合体 3 ~ 80 重量部及び前記(B) 20 ~ 97 重量部であることがさらに好ましい。

【0064】

本発明に用いられる重合開始剤(C)としては、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられる。特に、光重合及び化学重合の重合開始剤を、単独又は2種以上適宜組み合わせで使用される。

【0065】

本発明に用いられる重合開始剤(C)のうち光重合開始剤としては、(ビス)アシルホスフィンオキサイド類、水溶性アシルホスフィンオキサイド類、チオキサントン類又はチオキサントンの第4級アンモニウム塩、ケタール類、 α -ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物類、 α -アミノケトン系化合物などが挙げられる。

【0066】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる(ビス)アシルホスフィンオキサイド類のうち、アシルフォスフィンオキサイド類としては、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サイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ-(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネートなどが挙げられる。ビスアシルフォスフィンオキサイド類としては、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、(2, 5, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0067】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる水溶性アシルフォスフィンオキサイド類は、アシルフォスフィンオキサイド分子内にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ピリジニウムイオン又はアンモニウムイオンを有することが好ましい。例えば、水溶性アシルフォスフィンオキサイド類は、ヨーロッパ特許No. 0009348号又は特開昭57-197289号公報に開示されている方法により合成することができる。

【0068】

上記水溶性アシルフォスフィンオキサイド類の具体例としては、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチルベンゾイルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソブチル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(2-メチル-1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、アセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、アセチルメチルフォスフォネート・ナトリウム、メチル4-(ヒドロキシメトキシフェニル)-4-オキソブタノエート・ナトリウム塩、メチル-4-オキソブタノエート・モノナトリウム塩、アセチルフェニルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-オキソプロピル)ペンチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシペンチルフォスフィニル)-4-オ

10

20

30

40

50

キソブタノエート・ナトリウム塩、アセチルペンチルフォスフィネート・ナトリウム、アセチルエチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル(1, 1-ジメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノエート・リチウム塩、4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノイックアシッド・ジリチウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(2-メチルパーヒドロ-1, 3-ディアジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、アセチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジエトキシエチル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフォナイト・ナトリウム塩、メチル(2-メチルオキサチオラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2, 4, 5-トリメチル-1, 3-ジオキソラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1, 1-プロポキシエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1-メトキシビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-エチルチオビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1, 3-ジアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1, 3-チアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-ジアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(2, 2-ジシアノ-1-メチルエチニル)フォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートオキシム・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネート-O-ベンジルオキシム・ナトリウム塩、1-[(N-エトキシイミノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルイミノエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルイヒドラゾンエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、[-(2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートセミカルバゾン・ナトリウム塩、(1-シアノ-1-ヒドロキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(ジメトキシメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、フォーミルメチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-オキソプロピル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ドデシルグアニジン塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・イソプロピルアミン塩、アセチルメチルフォスフィネートチオセミカルバゾン・ナトリウム塩、1, 3, 5-トリブチル-4-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルフォスフィネート、1-ブチル-4-ブチルアミノメチルアミノ-3, 5-ジプロピル-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルフォスフィネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドナトリウム塩、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドカリウム塩、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドのアンモニウム塩などが挙げられる。さらに、特開2000-159621号公報に記載されている化合物も挙げられる。

【0069】

これら(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類及び水溶性アシルフォスフィンオキサイド類の中でも、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)アシルフォスフィンオキサイド及び2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドナトリウム塩が特に好ましい。

【0070】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩としては、例えば、チオキサントン、2-クロルチオキサントン-

9 - オン、2 - ヒドロキシ - 3 - (9 - オキシ - 9 H - チオキサントン - 4 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - プロパンアミノウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - (1 - メチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサントン - 4 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - プロパンアミノウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - (9 - オキシ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - プロパンアミノウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - (1 , 3 , 4 - トリメチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロライドなどが使用できる。

10

【 0 0 7 1 】

これらチオキサントン類又はチオキサントン類の第 4 級アンモニウム塩の中でも、特に好適なチオキサントン類は、2 - クロルチオキサントン - 9 - オンであり、特に好適なチオキサントンの第 4 級アンモニウム塩は、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロライドである。

【 0 0 7 2 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる - ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファーキノン、2 , 3 - ペンタジオン、2 , 3 - オクタジオン、9 , 10 - フェナンスレンキノン、4 , 4 ' - オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、カンファーキノンが特に好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるクマリン化合物の例としては、3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノ) クマリン、3 - (4 - メトキシベンゾイル) クマリン、3 - チェノイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイルクマリン、7 - メトキシ - 3 - (p - ニトロベンゾイル) クマリン、3 - (p - ニトロベンゾイル) クマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 , 5 - カルボニルビス (7 - メトキシクマリン)、3 - ベンゾイル - 6 - プロモクマリン、3 , 3 ' - カルボニルビスクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、3 - カルボキシクマリン、3 - カルボキシ - 7 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 6 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 8 - メトキシクマリン、3 - アセチルベンゾ [f] クマリン、7 - メトキシ - 3 - (p - ニトロベンゾイル) クマリン、3 - (p - ニトロベンゾイル) クマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - ニトロクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、7 - ジメチルアミノ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル) クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル) クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - ジエチルアミノ) クマリン、7 - メトキシ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル) クマリン、3 - (4 - ニトロベンゾイル) ベンゾ [f] クマリン、3 - (4 - エトキシシンナモイル) - 7 - メトキシクマリン、3 - (4 - ジメチルアミノシンナモイル) クマリン、3 - (4 - ジフェニルアミノシンナモイル) クマリン、3 - [(3 - ジメチルベンゾチアゾール - 2 - イリデン) アセチル] クマリン、3 - [(1 - メチルナフト [1 , 2 - d] チアゾール - 2 - イリデン) アセチル] クマリン、3 , 3 ' - カルボニルビス (6 - メトキシクマリン)、3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - アセトキシクマリン)、3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジメチルアミノクマリン)

30

40

50

、 3 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 7 - (ジエチルアミノ) クマリン、 3 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 7 - (ジブチルアミノ) クマリン、 3 - (2 - ベンゾイミダゾイル) - 7 - (ジエチルアミノ) クマリン、 3 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 7 - (ジオクチルアミノ) クマリン、 3 - アセチル - 7 - (ジメチルアミノ) クマリン、 3 , 3 - カルボニルビス (7 - ジブチルアミノクマリン)、 3 , 3 ' - カルボニル - 7 - ジエチルアミノクマリン - 7 ' - ビス (ブトキシエチル) アミノクマリン、 10 - [3 - [4 - (ジメチルアミノ) フェニル] - 1 - オキソ - 2 - プロベニル] - 2 , 3 , 6 , 7 - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル 1 H , 5 H , 1 1 H - [1] ベンゾピラノ [6 , 7 , 8 - i j] キノリジン - 1 1 - オン、 10 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル 1 H , 5 H , 1 1 H - [1] ベンゾピラノ [6 , 7 , 8 - i j] キノリジン - 1 1 - オン等の特開平 9 - 3 1 0 9 号公報、特開平 10 - 2 4 5 5 2 5 号公報に記載されている化合物が挙げられる。

10

【 0 0 7 5 】

上述のクマリン化合物の中でも、特に、 3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノクマリン) 及び 3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジブチルアミノクマリン) が好適である。

【 0 0 7 6 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるアントラキノン類の例としては、アントラキノン、 1 - クロロアントラキノン、 2 - クロロアントラキノン、 1 - ブロモアントラキノン、 1 , 2 - ベンズアントラキノン、 1 - メチルアントラキノン、 2 - エチルアントラキノン、 1 - ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

20

【 0 0 7 7 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるベンゾインアルキルエーテル類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる - アミノケトン類の例としては、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

これらの光重合開始剤の中でも、 (ビス) アシルフォスフィンオキサイド類及びその塩、 - ジケトン類、及びクマリン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード (LED)、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す化合物 (A) を含む接着性組成物が得られる。

30

【 0 0 8 0 】

本発明に用いられる重合開始剤 (C) のうち化学重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

40

【 0 0 8 1 】

上記ケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

上記ヒドロパーオキサイドとしては、 2 , 5 - ジメチルヘキサノ - 2 , 5 - ジヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド及び t - ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

50

【0083】

上記ジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。ジアルキルパーオキサイドとしては、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン等が挙げられる。

【0084】

上記パーオキシケタールとしては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン及び4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレリックアシッド-n-ブチルエステル等が挙げられる。

【0085】

上記パーオキシエステルとしては、t-クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート及びt-ブチルパーオキシマレリックアシッド等が挙げられる。

【0086】

上記パーオキシジカーボネートとしては、ジ-3-メトキシパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0087】

これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドが特に好ましく用いられる。

【0088】

前記重合開始剤(C)の配合量は特に限定されない。得られる組成物の硬化性等の観点からは、前記化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体と前記重合性単量体(B)の合計100重量部に対して、前記重合開始剤(C)が0.01~15重量部配合されることが好ましく、0.03~10重量部配合されることがより好ましい。

【0089】

好ましい実施態様では、上述の重合開始剤(C)は重合促進剤(D)と共に用いられる。本発明に用いられる重合促進剤(D)としては、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物などが挙げられる。

【0090】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン等の第1級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン等の第2級脂肪族アミン；N-メチルジエタノール

10

20

30

40

50

ルアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - n - ブチルジエタノールアミン、N - ラウリルジエタノールアミン、2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N - メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N - エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN - メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

【0091】

また、芳香族アミンとしては、例えば、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ジメチルアニリン、N, N - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 4 - ジメチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - エチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - イソプロピルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - t - ブチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ジ - イソプロピルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジメチル - p - トルイジン、N, N - ジメチル - m - トルイジン、N, N - ジエチル - p - トルイジン、N, N - ジメチル - 3, 5 - ジメチルアニリン、N, N - ジメチル - 3, 4 - ジメチルアニリン、N, N - ジメチル - 4 - エチルアニリン、N, N - ジメチル - 4 - イソプロピルアニリン、N, N - ジメチル - 4 - t - ブチルアニリン、N, N - ジメチル - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリン、4 - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4 - N, N - ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、N, N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチルエステル、4 - N, N - ジメチルアミノ安息香酸2 - (メタクリロイルオキシ)エチルエステル、4 - N, N - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N, N - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン、4 - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチルエステル及び4 - N, N - ジメチルアミノベンゾフェノンからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0092】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるスルフィン酸及びその塩としては、例えば、p - トルエンスルフィン酸、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム、p - トルエンスルフィン酸カリウム、p - トルエンスルフィン酸リチウム、p - トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - イソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0093】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるボレート化合物は、好ましくはアリー

10

20

30

40

50

ルボレート化合物である。好適に使用されるアリールボレート化合物を具体的に例示すると、1分子中に1個のアリール基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル(p-クロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-フロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、トリアルキル[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、トリアルキル(p-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びトリアルキル(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

【0094】

また、1分子中に2個のアリール基を有するボレート化合物としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ(p-クロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-フロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、ジアルキルジ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、ジアルキルジ(p-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びジアルキルジ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0095】

さらに、1分子中に3個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ(p-クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-フロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、モノアルキルトリ(p-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びモノアルキルトリ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基又はn-ドデシル基等から選択される1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0096】

さらに1分子中に4個のアリール基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス(p-クロロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-フロロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、テトラキス[3

10

20

30

40

50

、5 - ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフロロ - 2 - メトキシ - 2 - プロピル)フェニル]ホウ素、テトラキス(p - ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(m - ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(p - ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(m - ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(p - ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m - ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(p - オクチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m - オクチルオキシフェニル)ホウ素、(p - フロロフェニル)トリフェニルホウ素、(3, 5 - ビストリフロロメチル)フェニルトリフェニルホウ素、(p - ニトロフェニル)トリフェニルホウ素、(m - ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p - ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(m - オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素及び(p - オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

10

【0097】

これらアリアルボレート化合物の中でも、保存安定性の観点から、1分子中に3個又は4個のアリアル基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。また、これらアリアルボレート化合物は1種又は2種以上を混合して用いることも可能である。

【0098】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるバルビツール酸誘導体としては、バルビツール酸、1, 3 - ジメチルバルビツール酸、1, 3 - ジフェニルバルビツール酸、1, 5 - ジメチルバルビツール酸、5 - ブチルバルビツール酸、5 - エチルバルビツール酸、5 - イソプロピルバルビツール酸、5 - シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - 5 - エチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - n - ブチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - 5 - イソブチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - 5 - シクロペンチルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - 5 - シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3 - ジメチル - 5 - フェニルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 1 - エチルバルビツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸、5 - メチルバルビツール酸、5 - プロピルバルビツール酸、1, 5 - ジエチルバルビツール酸、1 - エチル - 5 - メチルバルビツール酸、1 - エチル - 5 - イソブチルバルビツール酸、1, 3 - ジエチル - 5 - ブチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - メチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - オクチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - ヘキシルバルビツール酸、5 - ブチル - 1 - シクロヘキシルバルビツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸及びチオバルビツール酸類、ならびにこれらの塩(特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい)が挙げられ、これらバルビツール酸類の塩としては、例えば、5 - ブチルバルビツール酸ナトリウム、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸ナトリウム及び1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸ナトリウム等が例示される。

20

30

【0099】

特に好適なバルビツール酸誘導体としては、5 - ブチルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸、及びこれらバルビツール酸類のナトリウム塩が挙げられる。

40

【0100】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるトリアジン化合物としては、例えば、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフ

50

エニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メチルチオフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - プロモフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (o - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - ブトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4, 5 - トリメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ビフェニリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N - ヒドロキシエチル - N - エチルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N, N - ジアリルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が例示される。

10

20

【0101】

上記で例示したトリアジン化合物の中で特に好ましいものは、重合活性の点で2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジンであり、また保存安定性の点で、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、及び2 - (4 - ビフェニリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジンである。上記トリアジン化合物は1種又は2種以上を混合して用いても構わない。

30

【0102】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれる銅化合物としては、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸第2銅、オレイン酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅等が好適に用いられる。

【0103】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるスズ化合物としては、例えば、ジ - n - ブチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。特に好適なスズ化合物は、ジ - n - オクチル錫ジラウレート及びジ - n - ブチル錫ジラウレートである。

40

【0104】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるバナジウム化合物は、好ましくはIV価及び/V又はV価のバナジウム化合物類である。IV価及び/V又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化バナジウム(IV)、酸化バナジウムアセチルアセトナート(IV)、シュウ酸バナジル(IV)、硫酸バナジル(IV)、オキソビス(1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオネート)バナジウム(IV)、ビス(マルトラート)オキソバナジウム(IV)、五酸化バナジウム(V)、メタバナジン酸ナトリウム(V)、メタバナジン酸アンモン(V)等の特開2003 - 96122号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【0105】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるハロゲン化合物としては、例えば、ジ

50

ラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムプロマイド等が好適に用いられる。

【0106】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるアルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオキシベンズアルデヒド、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。

10

【0107】

本発明に用いられる重合促進剤(D)に含まれるチオール化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸等が挙げられる。

【0108】

前記重合促進剤(D)の配合量は特に限定されない。得られる組成物の硬化性等の観点からは、前記化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体と前記重合性単量体(B)の合計100重量部に対して、前記重合促進剤(D)が0.01~15重量部配合されることが好ましい。

20

【0109】

本発明の化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体を含む組成物は、実施態様によっては、さらにフィラー(E)を配合することが好ましい。このようなフィラーは、通常、有機フィラー、無機フィラー及び有機-無機複合フィラーに大別される。有機フィラーとしては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上の混合物として用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記有機フィラーの平均粒子径は0.001~50 μ mであることが好ましく、0.001~10 μ mであることがより好ましい。

30

【0110】

無機フィラーとしては、石英、シリカ、アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。これらもまた、単独又は2種以上を混合して用いることができる。無機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記無機フィラーの平均粒子径は0.001~50 μ mであることが好ましく、0.001~10 μ mであることがより好ましい。

40

【0111】

無機フィラーの形状としては、不定形フィラー及び球状フィラーが挙げられる。組成物の機械強度を向上させる観点からは、前記無機フィラーとして球状フィラーを用いること

50

が好ましい。さらに、前記球状フィラーを用いた場合、本発明の化合物(A)を含む組成物を歯科用コンポジットレジンとして用いた場合に、表面滑沢性に優れたコンポジットレジンが得られるという利点もある。ここで球状フィラーとは、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるフィラーである。前記球状フィラーの平均粒子径は好ましくは0.1~5 μm である。平均粒子径が0.1 μm 未満の場合、組成物中の球状フィラーの充填率が低下し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が5 μm を超える場合、前記球状フィラーの表面積が低下し、高い機械的強度を有する硬化体が得られないおそれがある。

【0112】

前記無機フィラーは、組成物の流動性を調整するため、必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、 -グリシド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メトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0113】

本発明で用いられる有機-無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーに重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎することにより得られるものである。前記有機-無機複合フィラーとしては、例えば、TMPFフィラー(トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉碎したもの)などを用いることができる。前記有機-無機複合フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記有機-無機複合フィラーの平均粒子径は0.001~50 μm であることが好ましく、0.001~10 μm であることがより好ましい。

【0114】

前記フィラー(E)の配合量は特に限定されない。好ましい実施態様では、前記化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体と前記重合性単量体(B)の合計100重量部に対して、前記重合促進剤(D)が0.1~2000重量部配合される。フィラー(E)の好適な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の化合物(A)の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じたフィラー(E)の好適な配合量を示すこととする。

【0115】

本発明の化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体を含む組成物は、その具体的な実施態様によっては、溶媒(F)を含むことが好ましい。溶媒(F)としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、生体に対する安全性と、揮発性に基づく除去の容易さの双方を勘案した場合、水、エタノール及びアセトンからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく用いられる。中でも、本発明の化合物(A)又は前記(共)重合体を含む組成物は、水(G)をさらに含むことが好ましい。水(G)を含むことにより、本発明の化合物(A)又は前記(共)重合体を含む組成物を歯科用組成物として用いた場合には、歯質の脱灰作用を促進させることができるなどの利点がある。水(G)としては、悪影響を及ぼすような不純物を含有していないことが好ましく、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。上記水(G)は単独で用いてもよいし、水(G)と水(G)以外の溶媒(F)との混合溶媒として用いてもよい。前記溶媒(F)の配合量は特に限定されず、実施態様によっては前記溶媒(F)の配合を必要としないものもある。前記溶媒(F)を用いる実施態様においては、前記化合物(A)又は前記(共)重合体と前記重合性単量体(B)の合計100重量部に対して、前記溶媒(F)が1~5000重量部配合される。前記溶媒(F)の好適

10

20

30

40

50

な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の化合物（A）の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じた前記溶媒（F）の好適な配合量を示すこととする。

【0116】

この他、本発明の化合物（A）を含む組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で重合禁止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、着色剤、抗菌剤、香料等を配合してもよい。

【0117】

本発明の化合物（A）を含む組成物、及び該化合物（A）を重合して得られる（共）重合体を含む組成物は、歯科用組成物として好適に用いられる。本発明の化合物（A）を含む歯科用組成物は、プライマー、ボンディング材、コンポジットレジン、セメント（レジ
ンセメント、グラスアイオノマーセメント、レジン強化型グラスアイオノマーセメント）
、う蝕治療剤、小窩裂溝充填塞材、義歯床用レジン等として用いることができ、中でも、本
発明の化合物（A）を含む歯科用組成物は、プライマー、ボンディング材、コンポジット
レジン、セメント、又はう蝕治療剤として好適に用いられる。また、上記（共）重合体
を含む組成物は、セメント又はう蝕治療剤として好適に用いられる。以下、それぞれの実
態様について詳細に説明する。

【0118】

上述の通り、歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着剤が用
いられる。典型的には、前記歯科用接着剤は象牙質に対して作用させられる。ここで、象
牙質に対してこのような歯科用接着剤を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶
かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透した
モノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層（以下、「樹脂含浸層」と呼ぶこ
とがある）を形成する硬化作用を有することが重要である。これらの「脱灰」、「浸透」
及び「硬化」の三工程を別々に行う接着システムは、通常、「3ステップ接着システム」
と呼ばれている。基本的には、浸透工程に用いられる製品がプライマーであり、硬化工
程に用いられる製品がボンディング材である。

【0119】

近年では作業工程の簡素化のため、前記脱灰工程と前記浸透工程とを併せて一段階で
行う製品が開発され、実用化されており、前記製品は「セルフエッチングプライマー」と呼
ばれている。セルフエッチングプライマーとボンディング材とを用いた接着システムは、
通常、「2ステップ接着システム」と呼ばれている。本発明の化合物（A）は、リン酸基
を有するため高い酸性を示し、優れた脱灰能力を有する。また、リン酸基及びカルボキシル
基を分子内に有するため、象牙質のコラーゲン層に対して高い浸透性を示す。このため
、本発明の化合物（A）を含む組成物は、歯科用プライマーとして用いることが好ましく
、歯科用セルフエッチングプライマーとして用いることが好ましい。実際に、後述する実
施例における実施例1及び2と、比較例1との対比から明らかなように、本発明の化合物
（A）を用いることにより、接着力が格段に向上しており、セルフエッチングプライマー
として優れた性能を示すことが明らかである。

【0120】

本発明の化合物（A）を含むプライマーは、化合物（A）、重合性単量体（B）、重合
開始剤（C）、重合促進剤（D）及び溶媒（F）を含む組成物であることが好ましい。各
成分の配合量は、前記（A）及び前記（B）の合計を100重量部とした場合に、（A）
10～50重量部及び（B）50～90重量部であることが好ましく、（A）15～45
重量部及び（B）55～85重量部であることがより好ましく、（A）20～45重量部
及び（B）55～80重量部であることがさらに好ましい。また、前記（A）及び前記（
B）の合計100重量部に対して、（C）0.1～5重量部、（D）1～30重量部及び
（F）20～300重量部含むことが好ましく、（C）0.2～4重量部、（D）2～2
5重量部及び（F）30～250重量部含むことがより好ましく、（C）0.3～3重量
部、（D）3～20重量部及び（F）40～200重量部含むことがさらに好ましい。

【0121】

組成物の親水性を高め、象牙質のコラーゲン層への浸透性を向上させる観点からは、用いられる重合性単量体（B）としては、分子内に水酸基を有するものがより好ましい。同様に、重合促進剤（D）としてはアミン類が好ましく、溶媒（F）が水（G）を含むことが好ましい。溶媒（F）中の水（G）の含有量は、50重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましく、90重量%以上であることが特に好ましく、前記溶媒（F）が実質的に水（G）のみからなることが最も好ましい。

【0122】

本発明の化合物（A）は、分子内にリン酸基及びカルボキシル基を有するため、歯質を構成するハイドロキシアパタイト中のカルシウムと強く相互作用する。このため、本発明の化合物（A）を含む組成物はボンディング材として好ましく用いられる。上述の「2ステップ接着システム」におけるボンディング材としては、前述の（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を含む組成物であることが好ましい。各成分の配合量は、前記（A）及び前記（B）の合計を100重量部とした場合に、（A）1～30重量部及び（B）70～99重量部であることが好ましく、（A）2～20重量部及び（B）80～98重量部であることがより好ましく、（A）3～15重量部及び（B）85～97重量部であることがさらに好ましい。硬化物の機械強度を高める観点からは、用いられる前記（B）としては、重合性基を2個以上含む重合性単量体がより好ましい。また、前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、（C）0.1～10重量部、（D）0.1～20重量部及び（E）1～30重量部含むことが好ましく、（C）0.2～8重量部、（D）0.5～15重量部及び（E）3～20重量部含むことがより好ましく、（C）0.3～6重量部、（D）1～10重量部及び（E）4～15重量部含むことがさらに好ましい。

【0123】

また、近年ではさらなる作業の簡素化が求められていることから、「脱灰」、「浸透」及び「硬化」の三工程を併せて一段階で実施する製品も開発されており、「1ステップ接着システム」と呼ばれている。かかる1ステップ接着システムに用いられるボンディング材としては、A液及びB液に分けられた2液を使用直前に混和して用いるボンディング材と、最初から1液の形で提供されている、いわゆる1液型1ステップ接着システムのボンディング材の二種類が代表的な製品である。この中でも、1液型の方がより工程が簡素化されるため、使用上のメリットは大きい。本発明の化合物（A）を含む組成物を前記1液型1ステップ接着システムのボンディング材として用いる場合、前記組成物は（A）、（B）、（C）、（D）、（E）及び（F）を含む組成物であることが好ましい。各成分の配合量は、前記（A）及び前記（B）の合計を100重量部とした場合に、（A）1～30重量部及び（B）70～99重量部であることが好ましく、（A）5～25重量部及び（B）75～95重量部であることがより好ましく、（A）7～20重量部及び（B）80～93重量部であることがさらに好ましい。なお、1液型1ステップ接着システムでは、「浸透」及び「硬化」を一度に行うことから、用いられる前記（B）としては、水酸基を含有する重合性単量体と重合性基を2個以上含む重合性単量体との混合物であることがより好ましい。また、前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、（C）0.5～20重量部、（D）0.1～20重量部、（E）1～40重量部及び（F）5～70重量部含むことが好ましく、（C）1～17重量部、（D）0.5～15重量部、（E）3～30重量部及び（F）10～65重量部含むことがより好ましく、（C）3～15重量部、（D）1～10重量部、（E）5～25重量部及び（F）20～60重量部含むことがさらに好ましい。

【0124】

本発明の化合物（A）は、分子内にリン酸基及びカルボキシル基を有するため、歯質を構成するハイドロキシアパタイト中のカルシウムと強く相互作用する。このため、本発明の化合物（A）を含む組成物はコンポジットレジンとして好ましく用いられる。本発明の化合物（A）を含む組成物をコンポジットレジンとして用いる場合、前記組成物は（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を含む組成物であることが好ましい。コンポジットレジン通常、う蝕発生部位を切削し窩洞を形成した後に、前記窩洞に充填される形態で

用いられる。その後、充填されたコンポジットレジンは、通常、光重合によって硬化させる。このため、前記(C)としては、光重合開始剤を用いることが好ましい。また、上述のように充填・硬化したコンポジットレジンは口腔内において咬合圧を受けるため、優れた機械強度を求められる。このため、前記組成物は、前記(A)及び前記(B)の合計100重量部に対して、フィラー(E)を200~2000重量部含むことが好ましく、250~1500重量部含むことがより好ましく、300~1200重量部含むことがさらに好ましい。フィラー(E)の含有量が200重量部未満の場合、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、フィラー(E)の含有量が2000重量部を超える場合は、前記(A)及び前記(B)中にフィラー(E)を均一に分散させることが難しくなり、機械強度及びハンドリング性の面で不十分な組成物となるおそれがある。

10

【0125】

また、本発明の化合物(A)を、その歯質との強い相互作用を活かし、歯科用セメントとして用いることも好適な実施態様の一つである。前記セメントとしては、レジンセメント、グラスアイオノマーセメント、レジン強化型グラスアイオノマーセメントなどが好適なものとして例示される。本発明の化合物(A)を含む組成物をレジンセメントとして用いる場合、前記組成物は(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を含む組成物であることが好ましい。歯科用セメントは、例えば、インレーやクラウンと呼ばれる金属やセラミックス製の歯冠用修復材料を歯牙に固定する際の合着材として好ましく用いられる。したがって、咬合圧などに耐えるために優れた機械強度が求められる。かかる観点から、前記(B)としては、重合性基を2個以上含む重合性単量体がより好ましい。また、上述の

ような使用形態の場合、前記歯冠用修復材料の多くは光不透過性であるため、前記セメントを光重合により硬化させることは容易ではない。このため、前記(C)として化学重合開始剤を用いることが好ましい。そして、化学重合開始剤を用いて化合物(A)を重合させる際に、その反応性を高めるためには、前記(D)としてアミン類及び/又はスルフィン酸及びその塩を用いることが好ましく、アミン類とスルフィン酸及びその塩とを同時に用いることがより好ましい。また、用いられるフィラー(E)としては特に限定されない。前記セメントにフッ素徐放性を付与したい場合は、前記フィラー(E)として、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス及びストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及び/又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。一方、前記セメントにX線造影性を付与したい場合は、前記フィラー(E)として、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス及びバリウムフルオロアルミノシリケートガラスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、バリウムガラス及び/又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。

20

30

【0126】

また、化学重合開始剤を用いる場合は、保存安定性の観点から、前記(C)と前記(D)とを、それぞれ別々の容器に保存することが好ましい。すなわち、好ましい実施態様では、前記レジンセメントは2剤型の形態で用いられる。また、好適な実際態様では、フィラー(E)を配合する場合は、本発明の化合物(A)を含む組成物(液状)とフィラー(E)(粉末)とを混練してペースト化する。このため、より好ましい実施態様では、前記レジンセメントは2ペースト型の形態で用いられる。それぞれのペーストをペースト同士が隔離された状態で保存し、使用直前にその2つのペーストを混練し、化学重合を進行させて硬化させることが好ましい。また、本発明の化合物(A)は分子内にリン酸基を有し、強い酸性を示すため、前記(D)としてアミン類及び/又はスルフィン酸及びその塩を用いた場合は、保存安定性の観点から、前記(A)と前記(D)とは別々の容器に保存することが好ましい。上述の2つのペーストをそれぞれAペースト及びBペーストと称した

40

50

場合、前記Aペーストが(A)、(B)、(C)及び(E)を含み、前記Bペーストが(B)、(D)及び(E)を含む実施態様が特に好ましく用いられる。

【0127】

本発明の化合物(A)を含む組成物を歯科用セメントとして用いる場合の各成分の配合量は特に限定されないが、前記(A)及び前記(B)の合計を100重量部とした場合に、(A)0.1~30重量部及び(B)70~99.9重量部であることが好ましく、(A)0.3~20重量部及び(B)80~99.7重量部であることがより好ましく、(A)0.5~10重量部及び(B)90~99.5重量部であることがさらに好ましい。また、前記(C)及び前記(E)の配合量としては、適切な硬化時間が得られることを考慮した場合、前記(A)及び前記(B)の合計100重量部に対して、(C)0.1~10重量部及び(D)0.1~10重量部を含むことが好ましく、(C)0.3~8重量部及び(D)0.3~8重量部を含むことがより好ましく、(C)0.5~6重量部及び(D)0.5~6重量部を含むことがさらに好ましい。

10

【0128】

さらに、前記(A)及び前記(B)の合計100重量部に対して、フィラー(E)を20~1000重量部含むことが好ましく、40~600重量部含むことがより好ましく、70~400重量部含むことがさらに好ましい。フィラー(E)の含有量が20重量部未満の場合は、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、フィラー(E)の含有量が1000重量部を超える場合は、前記レジンセメントをその好適な実施態様である2ペースト型のセメントとして用いたときに、前記ペーストの流動性が不足し、充分な混和を行うことが困難となるため、硬化物の強度が低下するおそれがある。

20

【0129】

また、本発明の化合物(A)を含む組成物は、ガラスアイオノマーセメントとして用いることが好ましく、より好ましくはレジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いられる。ガラスアイオノマーセメントは、典型的にはフルオロアルミノシリケートガラスのような無機フィラーと、ポリアクリル酸のようなポリアルケン酸とが酸-塩基反応によって反応、硬化し、かつ、前記ポリアクリル酸と歯質を構成するハイドロキシアパタイト中のカルシウムとが相互作用することにより、接着機能が発現すると考えられている。ここで、本発明の化合物(A)は上述の通りカルシウムと非常に強い相互作用を示すため、ガラスアイオノマー用途に用いることが適していると考えられる。本発明の化合物(A)を含む組成物をガラスアイオノマーセメント、特に好ましくはレジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いる場合は、前記組成物が(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)及びポリアルケン酸を含む組成物であることが好ましい。

30

【0130】

前記ポリアルケン酸とは、不飽和モノカルボン酸あるいは不飽和ジカルボン酸の重合体である。前記ポリアルケン酸の具体的な例示としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、2-シアノアクリル酸、アコニチン酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸、ウトラコン酸等の単独重合体、あるいはこれらの不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体との共重合体を挙げることができる。共重合体の場合には、不飽和カルボン酸単位の割合は、全構造単位に対して50モル%以上であることが好ましい。共重合可能な単量体としてはエチレン性不飽和重合性単量体が好ましく、例えばスチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニル、1,1,6-トリメチルヘキサメチレンジメタクリレートエステルなどを挙げることができる。これらポリアルケン酸の中でも、アクリル酸又はマレイン酸の単独重合体又は共重合体が好ましい。これらのポリアルケン酸は、重量平均分子量が5,000未満の場合には、歯科用セメント組成物の硬化物の強度が低くなり、耐久性が劣る場合がある。一方、重量平均分子量が40,000を超える場合には、歯科用セメント組成物の練和時の稠度が硬くなり、操作性が低下する場合がある。したがって、好ましいポリアルケン酸の重量平均分子量は、5,000~40,000である。

40

50

【0131】

用いられるフィラー（E）としては、酸 - 塩基反応における硬化性及び組成物のフッ素徐放性の観点から、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス及びストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及び/又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。

【0132】

また、用いられる溶媒（F）としては、酸 - 塩基反応を円滑に進行させる観点から、前記溶媒（F）が水（G）を含むことが好ましい。前記溶媒（F）中の水（G）の含有量は、50重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましく、90重量%以上であることが特に好ましく、前記溶媒（F）が実質的に水（G）のみからなることが最も好ましい。

10

【0133】

本発明の化合物（A）を含む組成物をガラスアイオノマーセメント、特に好ましくはレジジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いる場合の各成分の配合量は特に限定されないが、前記（A）及び前記（B）の合計を100重量部とした場合に、（A）1～99重量部及び（B）1～99重量部であることが好ましく、（A）3～90重量部及び（B）10～97重量部であることがより好ましい。また、前記（C）及び前記（E）の配合量としては、適切な硬化時間が得られることを考慮した場合、前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、（C）0.1～10重量部及び（D）0.1～10重量部を含むことが好ましく、（C）0.3～8重量部及び（D）0.3～8重量部を含むことがより好ましく、（C）0.5～6重量部及び（D）0.5～6重量部を含むことがさらに好ましい。さらに、前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、フィラー（E）を10～1000重量部含むことが好ましく、20～600重量部含むことがより好ましく、25～400重量部含むことがさらに好ましい。フィラー（E）の含有量が10重量部未満の場合は、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、フィラー（E）の含有量が1000重量部を超える場合は、組成物ペーストの流動性が低下して十分な混和を行うことが困難となるため、酸 - 塩基反応が円滑に進行しなくなる場合がある。その結果、硬化物の強度が低下するおそれがある。

20

30

【0134】

また、前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、溶媒（F）を10～300重量部含むことが好ましく、20～250重量部含むことがより好ましく、30～200重量部含むことがさらに好ましい。溶媒（F）をかかるとして含有することで、酸 - 塩基反応を円滑に進行させることができ、かつ、得られる硬化物の機械強度及び歯質への接着性が良好なものとなる。

【0135】

前記（A）及び前記（B）の合計100重量部に対して、前記ポリアルケン酸を10～300重量部含むことが好ましく、20～250重量部含むことがより好ましく、30～200重量部含むことがさらに好ましい。ポリアルケン酸をかかるとして含有することで、酸 - 塩基反応による硬化が円滑に進行し、かつ、得られる硬化物の口腔内での加水分解などによる崩壊を小さくすることができる。

40

【0136】

上述の通り、ガラスアイオノマーセメントでは酸 - 塩基反応の進行により硬化が起こるため、保存安定性の観点からは、フィラー（E）とポリアルケン酸とが別々の容器に包装され、使用直前に混和されて用いられることが好ましい。製品の形態としては、いわゆる粉 - 液型の製品形態も好ましく用いられるが、ハンドリング性を向上させる観点から、2種類のペーストを含むいわゆる2ペースト型ガラスアイオノマーセメントの形態をとることがより好ましい。2ペースト型の製品形態の場合は、上述の2つのペーストをそれぞれ

50

Aペースト及びBペーストと称した場合、前記Aペーストが(A)、(B)、(D)、(E)、(F)及びポリアルケン酸を含み、前記Bペーストが(B)、(C)及び(E)を含む実施態様が好ましい。また、前記Aペーストが(A)、(B)、(C)、(E)、(F)及びポリアルケン酸を含み、前記Bペーストが(B)、(D)及び(E)を含む実施態様も同様に好ましく用いられる。いずれの実施態様においても、前記Aペースト側にポリアルケン酸を含有するため、前記Bペーストに含まれるフィラー(E)として、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス及びストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及びノ又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。一方、前記Aペーストに含まれるフィラー(E)としては、ポリアルケン酸に対して反応性を示さないものを用いることが好ましく、石英が特に好ましく用いられる。

10

【0137】

本発明の化合物(A)は、上述のように歯科用組成物の成分として好適に用いられるが、前記化合物(A)を重合して得られる(共)重合体を歯科用組成物の成分として用いる場合には、セメントとして好適に用いられる。前記セメントの中でも、グラスアイオノマーセメントとして用いることが好ましく、より好ましくはレジン強化型グラスアイオノマーセメントとして用いられる。上述のようにグラスアイオノマーセメントは、フルオロアルミノシリケートガラスとポリアルケン酸が水の存在下で酸塩基反応を起こして硬化することにより得ることができるが、このようにして得られたグラスアイオノマーセメントは、酸性成分がポリアルケン酸由来のカルボキシル基のみである。そのため、接着の際に必要な歯質表面の脱灰作用やスマア層の除去等が必ずしも充分ではないこと、及び歯質中のカルシウムとの相互作用が充分ではないことが本発明者らにより確認されている。本発明の化合物(A)を重合して得られる(共)重合体は、カルボキシル基とリン酸基の双方を有しているため酸性度が高く、この(共)重合体をポリアルケン酸の代わりに用いることにより得られるグラスアイオノマーセメントは、良好な脱灰作用及び良好なカルシウムとの相互作用が期待される。また、前記(共)重合体と前記ポリアルケン酸を併用することも、好ましい実施態様の一つである。

20

【0138】

また、本発明の化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体は、歯質の再石灰化促進剤として好適に用いることができる。歯質の再石灰化促進剤としては、ホスホセリン等を含むペプチドが配合されたものが知られており、このようなリン酸基を有するペプチドが配合されることにより、口腔内のカルシウムイオンとリン酸イオンの存在比(Ca/P比)が高められて歯質の再石灰化が促進される。本発明の化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体は、リン酸基だけではなくカルボキシル基を有するので、より優れたカルシウム担持能力が期待される。具体的には、このようなカルシウム担持能力を有する前記化合物(A)又は前記(共)重合体を含む水溶液を初期脱灰が起こっている部位に塗布すると、前記化合物(A)又は前記(共)重合体が歯質に吸着されるとともに、口腔内においてCa/P比が高められて脱灰した歯質の再石灰化が促進される。したがって、本発明の化合物(A)又は該化合物(A)を重合して得られる(共)重合体は、う蝕治療剤、特に初期う蝕治療剤として好適に用いることができる。

30

40

【0139】

また、本発明の化合物(A)を重合して得られる(共)重合体の好適な使用態様としては、カルシウムの存在量が少ない部位にカルシウムを徐放するカルシウム徐放源、カルシウムは存在するがCa/P比が小さい部位に投与することでカルシウム比が高い反応場を提供するカルシウム供給源、カルシウムを担持させた前記(共)重合体を生体内に投入してカルシウムが必要な部位にカルシウムを輸送するカルシウムキャリアー等が挙げられる。

50

【 0 1 4 0 】

本発明の化合物（A）を含む組成物、及び該化合物を重合して得られる（共）重合体は、骨セメント、建築用接着剤、陶磁器用接着剤、封止材、コーティング材など、歯科用途以外の用途にも有用である。

【実施例】

【 0 1 4 1 】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

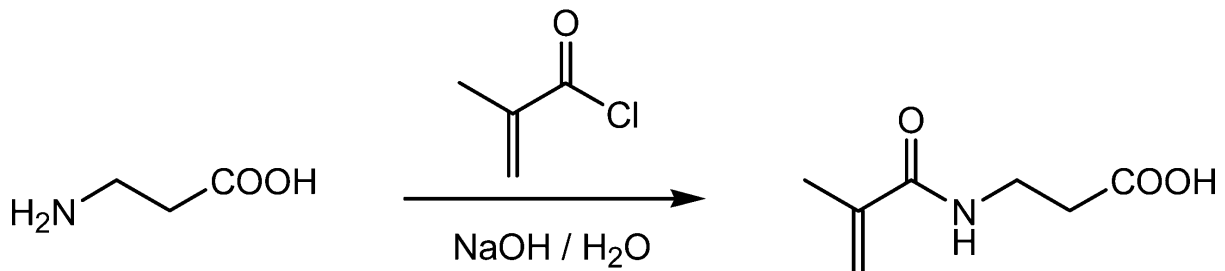
【 0 1 4 2 】

【 N - メタクリロイル - - アラニンの合成 】

500 mL の反応容器に水 100 mL を加え、次いで水酸化ナトリウム 44.3 g 及び - アラニン 44.5 g（和光純薬工業株式会社製）を加えて攪拌し、完全に溶解させた溶液を調製した。続いて、氷 - 食塩浴を用いて、反応系の内温を - 5 まで冷却した。前記冷却処理後、反応系を攪拌しながら、滴下ロートを用いて、メタクリロイルクロリド（和光純薬工業株式会社製）57 g を 30 分間掛けて滴下した。滴下の際には、反応系の内温が 0 を超えないように冷却を行った。滴下終了後、さらに反応系を 1 時間攪拌した。1 時間攪拌後、濃度 6 mol / L の塩酸水溶液を添加して、反応液の pH を 3 以下にした。前記の塩酸水溶液の添加に伴い、反応系中に白色の沈殿が生成した。当該溶液を酢酸エチル 1000 mL を用いて 3 回抽出した。得られた酢酸エチル溶液を水 700 mL で洗浄した後、酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを添加して脱水を行った。脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを減圧留去することで、淡褐色の油状物質を得た。得られた油状物質を用いてジエチルエーテルから再結晶を行い、白色結晶 31.4 g を得た（融点 76 ）。化学反応式を以下に示す。

【 0 1 4 3 】

【 化 1 3 】



【 0 1 4 4 】

【 ホスホセリンメタクリレートの合成 】

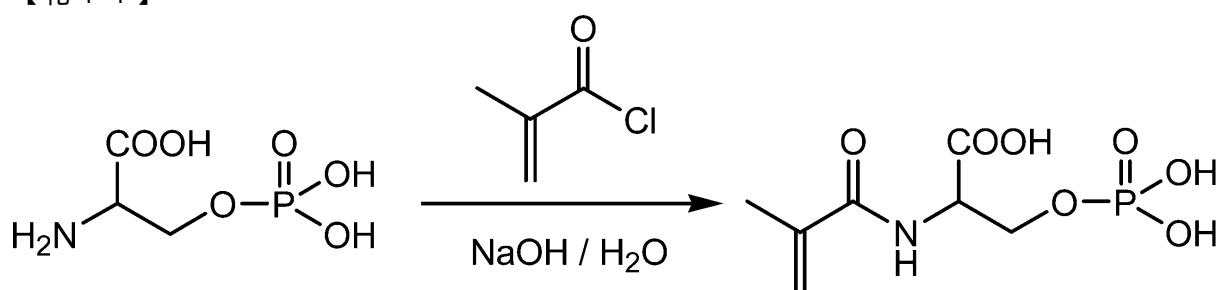
（合成例 1）

ホスホセリン（東京化成工業株式会社製）5.0 g 及び水酸化ナトリウム 2.0 g を反応容器である 100 mL ビーカーに投入した。水 10 mL を加えて室温で攪拌した。ホスホセリン及び水酸化ナトリウムを完全に溶解させて無色透明の溶液を得た。pH メーター（株式会社堀場製作所製「pH メーター F - 55」）をセットし、pH が 9 になるまで攪拌しながら 6 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。反応系に氷浴をセットして冷却した。以降、反応系を 1 ~ 4 程度に保った。反応系の pH が 8 ~ 9 になるように維持しつつ、メタクリロイルクロリド（和光純薬工業株式会社製）3.5 mL、及び 6 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれパスツールピペットを用いて少量ずつ交互に滴下した。滴下終了後、反応系を氷浴で冷却しながら 2 時間攪拌した。反応の進行に伴い反応系が酸性になっていくので、6 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8 ~ 9 に保持した（反応開始から 1 時間 30 分程度で、反応系の pH の動きが急激に小さくなる）。原料の消失と目的物の生成とを TLC で確認した後に、50 mL の水を用いて反応系を 300 mL の分液ロートに移し、20 mL のヘキサンで洗浄して過剰のメタクリロイルクロリドを除去した。得られた水層に対して、陽イオン交換樹脂（Aldrich 社製「Amberlite IR120」）を加えて中和を行い、生成物を含む溶液を得た。前記溶液の pH が 1.2 となったところで、それ以上陽イオン交換樹脂を添加しても pH が変化しな

くなったので、その段階で中和反応を終了した。前記溶液から陽イオン交換樹脂をろ過により別した。得られた溶液に水を加えて全量を150 mLとした後、卓上電機透析装置（株式会社アストム製「MICRO ACILYZER S1」）及び電気透析膜（株式会社アストム製「AC-110-10」）を用いて、前記溶液から無機塩を除去した。無機塩の除去操作開始から3時間後に、前記溶液の電気伝導度が減少しなくなったため、操作を停止した。前記除去操作を行うことにより、操作前は60 μ Sであった溶液の電気伝導度が、終了時には10 μ Sまで低下していた。無機塩除去後の溶液のpHは2.0であった。当該溶液に対し、再度、陽イオン交換樹脂を加えて中和を行った。前記溶液のpHが1.1となったところで、それ以上陽イオン交換樹脂を添加してもpHが変化しなくなったので、その段階で中和反応を終了した。前記溶液を500 μ Lサンプリングし、エバポレーターを用いて減圧濃縮後（バス温度：28 $^{\circ}$ C）、重水を溶媒として 1 H-NMR測定を行い、目的とする本発明の化合物（A）であるホスホセリンメタクリレートが得られていることを確認した。化学反応式を以下に示す。

【0145】

【化14】



【0146】

上記方法により得られたホスホセリンメタクリレートの 1 H-NMRスペクトル（400 MHz、 D_2O ）の化学シフト（ppm、TMS）は、以下のとおりであった。

= 1.83 (s; 3H)、4.08 (ddd; 1H)、4.18 (ddd; 1H)、4.54 (t; 1H)、5.40 (s; 1H)、5.67 (s; 1H)

【0147】

また、上記方法により得られたホスホセリンメタクリレートの ^{13}C -NMRスペクトル（100 MHz、 D_2O （内部標準： CD_3OD ））を測定したところ、化学シフト（ppm）は、以下のとおりであった。

= 18.5、54.5、65.6、122.7、139.3、172.6、173.3

【0148】

続いて、以下の方法にしたがってホスホセリンメタクリレートの収量を測定した。

〔内部標準溶液の調製〕

メチル- β -グルコピラノシド（ナカライテスク株式会社製）1.000 gを重水に溶解し、全体の体積をメスフラスコを用いて10 mLとした（以下、得られた溶液を「内部標準溶液」と記載することがある）。メチル- β -グルコピラノシドの分子量は194.18であるため、当該溶液の濃度は 5.15×10^{-1} mol/Lである。

【0149】

〔ホスホセリンメタクリレートの収量測定〕

メスフラスコを用いて、ホスホセリンメタクリレートを含む溶液の体積を200 mLとした。本反応の収率が100%であった場合、前記溶液中には27.0 mmolのホスホセリンメタクリレートが含まれることになる。前記溶液5.0 mL（理論的にはホスホセリンメタクリレートが 6.75×10^{-1} mmol含まれる）をサンプリングし、重さを予め秤量したメスフラスコに移し、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行った（バス温度：28 $^{\circ}$ C）。濃縮がある程度進んだ段階で濃縮を中断し、濃縮溶液の重量をメスフラスコごと秤量したところ、濃縮溶液の重量は309 mgであった。前記溶液は無色透明であり

10

20

30

40

50

沈殿物等は全く見られず、全体が均一であった。次いで、前記溶液を3 mL サンプル管に30.6 mg 秤量した(理論的にはホスホセリンメタクリレートが 6.68×10^{-2} mmol 含まれる)。このサンプル管に対して、さらに上述の「内部標準溶液」100 μ L をマイクロピペット(エッペンドルフ株式会社製「Eppendorf Reference 4910」)を用いて加えた(この操作によって、サンプル管中にはホスホセリンメタクリレートが 6.68×10^{-2} mmol、メチル- β -グルコピラノシドが 5.15×10^{-2} mmol と、ほぼ同程度の量が含まれることになる)。得られた混合溶液を用いて、重水を溶媒とするNMR用の試料を調製し、 ^1H -NMRを測定した。得られたスペクトルチャートのホスホセリンメタクリレート由来のシグナル(5.40、5.67 ppm)の積分強度の平均値と、内部標準(メチル- β -グルコピラノシド)由来のシグナル(3.60、3.70 ppm)の積分強度の平均値を比較した。前記混合溶液に含まれるメチル- β -グルコピラノシドが 5.15×10^{-2} mmol であることと、上述のホスホセリンメタクリレート由来のシグナルと内部標準(メチル- β -グルコピラノシド)由来のシグナルとの積分強度の比から、当該混合溶液中にはホスホセリンメタクリレートが 5.61×10^{-2} mmol 含まれていることが明らかとなった。したがって、収量は5.74 g であり、収率は84%であった。また、濃縮後のホスホセリンメタクリレートを含む溶液の濃度は47重量%であった。

10

【0150】

[ホスホスレオニンメタクリレートの合成]

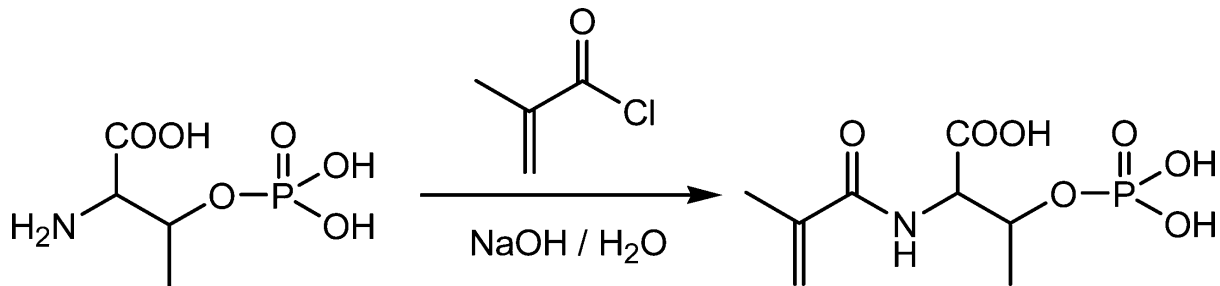
(合成例2)

20

合成例1において、ホスホセリンの代わりにホスホスレオニン(東京化成工業株式会社製)を用いた以外は合成例1と同様にしてホスホスレオニンメタクリレートを合成した。重水を溶媒として ^1H -NMR測定を行い、目的とする本発明の化合物(A)であるホスホスレオニンメタクリレートが得られていることを確認した。化学反応式を以下に示す。

【0151】

【化15】



30

【0152】

上記方法により得られたホスホスレオニンメタクリレートの ^1H -NMRスペクトル(400 MHz、 D_2O)の化学シフト(ppm、TMS)は、以下のとおりであった。

= 1.23 (s; 3H)、1.83 (s; 3H)、4.53 (d; 1H)、4.73 (m; 1H)、5.40 (s; 1H)、5.65 (s; 1H)

【0153】

また、上記方法により得られたホスホスレオニンメタクリレートの ^{13}C -NMRスペクトル(100 MHz、 D_2O (内部標準: CD_3OD))を測定したところ、化学シフト(ppm)は、以下のとおりであった。

= 19.3、19.5、58.7、75.6、123.2、140.2、173.6、173.7

40

【0154】

続いて、後述する化合物(A)を含む歯科用組成物の評価のために、化合物(A)を含む高濃度水溶液を以下に示す方法にしたがって調製した。

【0155】

[高濃度水溶液の調製]

50

上記作成した、ホスホセリンメタクリレートを含む200mLの水溶液から100mLをサンプリングした。前記溶液をエバポレーターを用いて減圧濃縮した(バス温度: 28)。この際、容器底部に白色粉末が析出した段階で濃縮を停止した。濃縮後の溶液から、底部に析出した白色粉末を含まないように、パスツールピペットを用いて液体部分だけを抜き取り、サンプル管に移した。このようにして得られた濃縮後の無色透明の溶液を用いて、前記溶液に含まれるホスホセリンメタクリレートの濃度を、上述の内部標準溶液を使用する定量方法によって定量した。その結果、前記溶液の濃度は52重量%であった。このようにして得られた高濃度水溶液を用いて、ホスホセリンメタクリレートを含む組成物を調製し、歯科用組成物としての評価を行った。また、同様の手法を用いて、ホスホスレオニンメタクリレートの高濃度水溶液(濃度: 47重量%)を調製した。前記ホスホスレオニンメタクリレートの高濃度水溶液を用いて、ホスホスレオニンメタクリレートを含む組成物を調製し、歯科用組成物としての評価を行った。

10

【0156】

以下で用いる略記号は次のとおりである。

【0157】

[酸性モノマー]

A - 1 : ホスホセリンメタクリレート

A - 2 : ホスホスレオニンメタクリレート

A - 3 : N - メタクリロイル - アラニン

【0158】

[水溶性を有する重合性単量体]

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

【0159】

[架橋性を有する重合性単量体]

BisGMA : ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

#801 : 1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)エタン

NPG : ネオペンチルグリコールジメタクリレート

【0160】

[光重合開始剤]

TMDPO : 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サイド

【0161】

[無機フィラー]

無機フィラー1 : 日本アエロジル製「R972」

無機フィラー2 : 日本アエロジル製「Ar380」

【0162】

[2液型歯科用組成物の調製]

(実施例1)

下記の各成分を常温下で混合してプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度を測定した。

40

プライマー組成物:

A - 1 10重量部

HEMA 40重量部

水 40重量部

#801 15重量部

エタノール 8重量部

TMDPO 0.5重量部

【0163】

ボンディング材組成物:

BisGMA 40重量部

50

HEMA	40重量部
NPG	20重量部
TMDPO	3重量部
無機フィラー1	5.5重量部
無機フィラー2	1.5重量部

【0164】

[牛歯エナメル質との接着評価方法]

【0165】

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコン・カーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して、エナメル質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコン・カーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μ mの粘着テープを貼着し、接着面積を規制した。

10

【0166】

上記作製したプライマー組成物を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、20秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布したプライマー組成物の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、上述のボンディング材組成物を、前記プライマーを塗布・乾燥した歯面に重ね塗りした。続いて、歯科用可視光線照射器「JETライト3000」（J. Morita USA製）にて20秒間光照射することにより、塗布したプライマー組成物及びボンディング材組成物を硬化させた。

20

【0167】

得られたボンディング材組成物の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジジン（クラレメディカル株式会社製、商品名「クリアフィルAP-X」（登録商標））を塗布し、離型フィルム（ポリエステル）で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジジンに対して前記照射器「JETライト3000」を用いて20秒間光照射を行い、前記コンポジットレジジンを硬化させた。

【0168】

得られた歯科充填用コンポジットレジジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジンセメント（クラレメディカル株式会社製、商品名「パナピア21」）を用いてステンレス製円柱棒（直径7mm、長さ2.5cm）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。得られた蒸留水に浸漬したサンプルを、37 $^{\circ}$ Cに保持した恒温器内に24時間静置することで、接着試験供試サンプルを作製した。接着試験供試サンプルは全部で5個作製した。

30

【0169】

[接着強度の測定]

上記の5個の接着試験供試サンプルの引張接着強度を、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強度とした。牛歯エナメル質との接着強度は9.7MPaであった。得られた結果を表1にまとめて示す。

40

【0170】

(実施例2)

実施例1において、酸性モノマーである「A-1」を10重量部用いる代わりに、「A-2」を10重量部用いた以外は実施例1と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度を測定した。得られた結果を表1にまとめて示す。

【0171】

(比較例1)

実施例1において、酸性モノマーである「A-1」を10重量部用いる代わりに、「A-3」を10重量部用いた以外は実施例1と同様にしてプライマー組成物及びボンディン

50

グ材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 7 2 】

【表 1】

	酸性モノマー	エナメル質との接着強度(MPa)
実施例1	A-1	9.7
実施例2	A-2	9.2
比較例1	A-3	5.1

10

【 0 1 7 3 】

表 1 より、「A - 1」であるホスホセリンメタクリレートを酸性モノマーとして用いた実施例 1 では、コンポジットレジジンとエナメル質との接着強度が 9 . 7 M P a であり、「A - 2」であるホスホスレオニンメタクリレートを酸性モノマーとして用いた実施例 2 では、コンポジットレジジンとエナメル質との接着強度が 9 . 2 M P a であり、接着性が良好であり 2 液型歯科用組成物として有用であることが分かる。これに対し、リン酸基を有しない「A - 3」を酸性モノマーとして用いた比較例 1 では、コンポジットレジジンとエナメル質との接着強度が大きく劣った。

フロントページの続き

- (72)発明者 岡田 浩一
岡山県倉敷市酒津2045-1 クラレメディカル株式会社内
- (72)発明者 難元 愛
岡山県倉敷市酒津1621番地 クラレメディカル株式会社内

審査官 柴田 昌弘

- (56)参考文献 特開昭59-129278(JP,A)
特開昭63-222186(JP,A)
特開昭59-015468(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 30/0 - 32/02
A61K 6/00 - 6/10
C07F 9/00 - 9/14
C08F 220/00 - 220/70