

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-526454

(P2014-526454A)

(43) 公表日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K 6/00 (2006.01)</b>	A 6 1 K 6/00 A	4 C 0 8 9
<b>A 6 1 K 6/083 (2006.01)</b>	A 6 1 K 6/083	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2014-529019 (P2014-529019)	(71) 出願人	501151539
(86) (22) 出願日	平成24年9月10日 (2012.9.10)		イフォクレール ヴィヴァデント アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月3日 (2014.4.3)		Ivoclar Vivadent AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/067680		リヒテンシュタイン公国 シャーアン エ フエルー9494 ベンデルレルストラッセ 2
(87) 国際公開番号	W02013/034778		Bendererstr. 2 FL-94 94 Schaan Liechten stein
(87) 国際公開日	平成25年3月14日 (2013.3.14)	(74) 代理人	100107489
(31) 優先権主張番号	11180645.1		弁理士 大塩 竹志
(32) 優先日	平成23年9月8日 (2011.9.8)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 必要に応じた剥離特性を有する化合物に基づく歯科材料

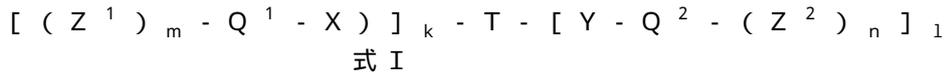
## (57) 【要約】

本発明は、式 I :  $[(Z^1)_m - Q^1 - X]_k - T - [Y - Q^2 - (Z^2)_n]_l$  (式中、Tは、非共有相互作用に基づく少なくとも1個の熱不安定性基を含有する熱不安定性単位を表し、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、各場合において独立に、ビニル基、 $CH_2 = CR^1 - CO - O -$  および  $CH_2 = CR^1 - CO - NR^2 -$  から選択される重合性基、または  $-Si(OR)_3$ 、 $-COOH$ 、 $-O - PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2OH$  および  $-SH$  から選択される接着性基を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$  および  $n$  は、明細書に記載のとおりである) の熱不安定性化合物を含む歯科修復材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 I の熱不安定性化合物：



(式中、

T は、非共有相互作用に基づく少なくとも 1 個の熱不安定性基を含有する熱不安定性単位を表し、

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> は、各場合において独立に、ビニル基、CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - O - および CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - NR<sup>2</sup> - から選択される重合性基または、- Si(OR)<sub>3</sub>、- COOH、- O - PO(OH)<sub>2</sub>、- PO(OH)<sub>2</sub>、- SO<sub>2</sub>OH および - SH から選択される接着性基を表し、

Q<sup>1</sup> は、各場合において独立に、欠けているかまたは、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> -、- NR<sup>3</sup> - CO -、- O - CO - NR<sup>3</sup> -、- NR<sup>3</sup> - CO - O - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - NR<sup>3</sup> - が割り込み得る (m + 1) 価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> ラジカルを表し、

Q<sup>2</sup> は、各場合において独立に、欠けているかまたは、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> -、- NR<sup>3</sup> - CO -、- O - CO - NR<sup>3</sup> -、- NR<sup>3</sup> - CO - O - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - NR<sup>3</sup> - が割り込み得る (n + 1) 価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> ラジカルを表し、

X および Y は、各場合において独立に、欠けているかまたは、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - を表し、

R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、各場合において独立に、H または C<sub>1</sub> - C<sub>7</sub> アルキルラジカルを表し、

k および l は、各場合において独立に、0、1、2 または 3 であり、

m および n は、各場合において独立に、1、2 または 3 である。) )

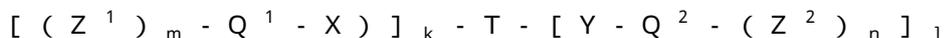
を含む、歯科修復材料。

## 【請求項 2】

前記熱不安定性単位 T が熱不安定性基であり、好ましくは式 - T<sup>1</sup> ··· T<sup>2</sup> - (式中、T<sup>1</sup> および T<sup>2</sup> は、熱不安定性非共有相互作用により互いに連結される相補性基を表す。) を有する、請求項 1 に記載の歯科修復材料。

## 【請求項 3】

式 II の熱不安定性重合性化合物：



(式中、

T は、熱不安定性基を表し、

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> は、各場合において独立に、ビニル基、CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - O - および CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - NR<sup>2</sup> - から選択される重合性基または - O - PO(OH)<sub>2</sub>、- PO(OH)<sub>2</sub> および - SO<sub>2</sub>OH から選択される酸基を表し、ここで少なくとも 1 個の Z<sup>1</sup> または Z<sup>2</sup> が重合性基であり、少なくとも 1 個の Z<sup>1</sup> または Z<sup>2</sup> が酸基であり、

Q<sup>1</sup> は、各場合において独立に、欠けているかまたは、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - が割り込み得る (m + 1) 価の直鎖状または分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ラジカルを表し、

Q<sup>2</sup> は、各場合において独立に、欠けているかまたは、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - が割り込み得る (n + 1) 価の直鎖状または分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ラジカルを表し、

X および Y は、各場合において独立に、欠けているかまたは - O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - を表し、

10

20

30

40

50

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、各場合において独立に、H または  $C_1 - C_7$  アルキルラジカルを表し、

k、l、m および n は、各場合において独立に 1、2 または 3 である。) )

を含む、請求項 1 または 2 に記載の歯科修復材料。

【請求項 4】

前記熱不安定性単位 T が、少なくとも 1 個の熱不安定性基および少なくとも 1 個のオリゴマー性、ホモポリマー性またはヘテロポリマー性鎖 P を含有するオリゴマー性またはポリマー性単位である、請求項 1 に記載の歯科修復材料。

【請求項 5】

前記鎖 P が、ビニル、ジエン、重縮合および重付加オリゴマー、およびポリマー、コポリマー、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 に記載の歯科修復材料。

10

【請求項 6】

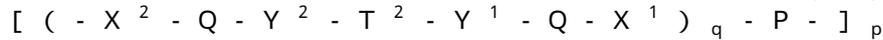
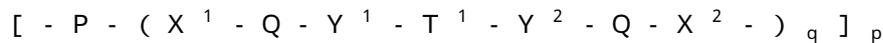
前記鎖 P が、200 から 20000 g/mol の数平均モル質量を有する、請求項 4 または 5 に記載の歯科修復材料。

【請求項 7】

前記熱不安定性単位 T が、式 III または IV :



式 III



式 IV

20

(式中、

P は、各場合において独立に、好ましくは 200 から 20000 g/mol の数平均モル質量を有する、オリゴマー性、ホモポリマー性またはヘテロポリマー性鎖を表し、

$T^1$  および  $T^2$  は、熱不安定性非共有相互作用により互いに連結される基を表し、

Q は、各場合において独立に、欠けているかあるいは、完全もしくは部分不飽和および/または芳香族性であり得、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  が割り込み得る、二価の直鎖状、分岐状および/または環状の  $C_1 - C_{20}$  ラジカルを表し、

30

$X^1$  および  $X^2$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

$Y^1$  および  $Y^2$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

p は、各場合において独立に 1 から 100 であり、

q は、各場合において独立に 1、2、3 または 4 である。) )

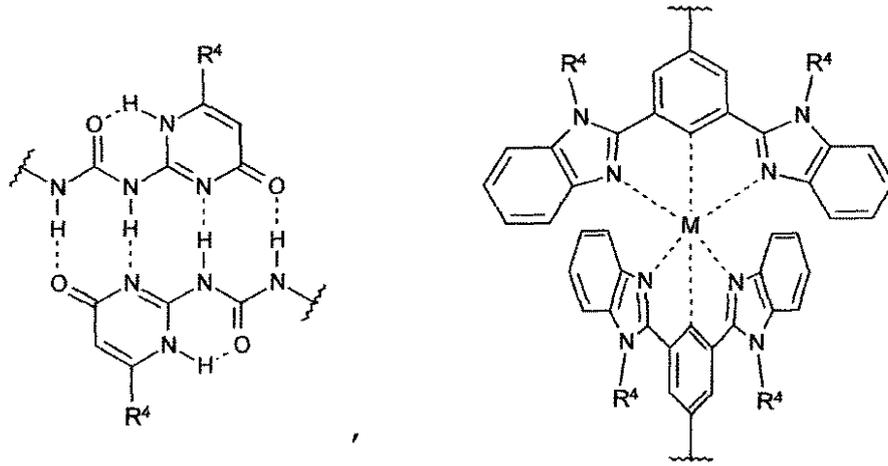
を有する、請求項 4 から 6 のうち 1 項に記載の歯科修復材料。

40

【請求項 8】

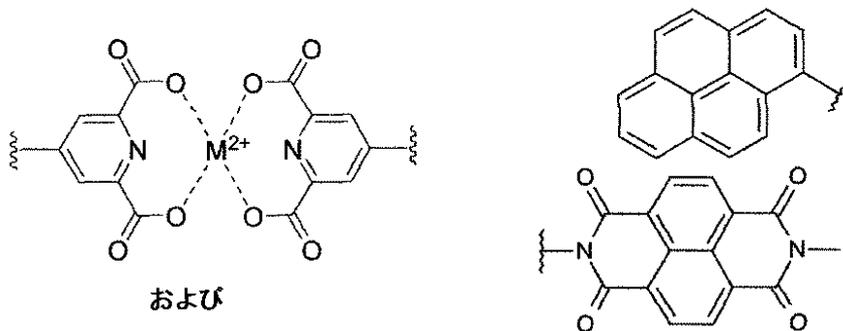
前記熱不安定性基が、

## 【化 7】



10

## 【化 8】



20

(式中：

R<sup>4</sup> は、H または C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキルラジカルであり、  
M は、遷移金属またはランタノイドである。)

30

からなる群から選択される、請求項 1 から 7 のうち 1 項に記載の歯科修復材料。

## 【請求項 9】

1 以上のラジカル重合性モノマーを含む、前記請求項のうち 1 項に記載の歯科修復材料。

## 【請求項 10】

メチル(メタ)アクリラート、エチル(メタ)アクリラート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、ブチル(メタ)アクリラート、ベンジル(メタ)アクリラート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリラート、もしくはイソボルニル(メタ)アクリラート、ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリラート、ビス-GMA、UDMA、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、もしくはテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリラート、グリセロールジ(メタ)アクリラート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリラート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリラート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリラート、

40

および/または

1 以上の N-単置換アクリルアミドもしくは N-二置換アクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、1 以上の N-単置換メタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、1 以上の架橋アリルエーテル、

50

および/または

1以上の架橋ピロリドン、1,6-ビス(3-ビニル-2-ピロリドン)ニル)-ヘキサン、1以上の架橋ビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドもしくはエチレンビスアクリルアミド、1以上の架橋ビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジエチル-1,3-ビス(アクリルアミド)-プロパン、1,3-ビス(メタクリルアミド)-プロパン、1,4-ビス(アクリルアミド)-ブタン、1,4-ビス(アクリロイル)-ピペラジン、

および/または

1以上の熱不安定性架橋モノマー

またはそれらの混合物

を含む、請求項9に記載の歯科修復材料。

10

【請求項11】

1以上のラジカル重合性の酸基含有モノマーを含む、前記請求項のうち1項に記載の歯科修復材料。

【請求項12】

マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10-メタクリロイルオキシデシルマロン酸、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-N-フェニルグリシン、4-ビニル安息香酸、

および/または

ビニルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリルアミドエチルホスホン酸、4-メタクリルアミド-4-メチル-ペンチル-ホスホン酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸エチル-もしくは-2,4,6-トリメチルフェニルエステル、

20

および/または

リン酸一水素2-メタクリロイルオキシプロピルもしくはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシプロピル、リン酸水素2-メタクリロイルオキシエチルフェニル、ジペンタエリスリトール-ペンタメタクリロイルオキシホスフェート、リン酸二水素10-メタクリロイルオキシデシル、リン酸モノ-(1-アクリロイル-ピペリジン-4-イル)-エステル、リン酸二水素6-(メタクリルアミド)ヘキシル、リン酸二水素1,3-ビス-(N-アクリロイル-N-プロピル-アミノ)-プロパン-2-イル、

30

および/または

ビニルスルホン酸、4-ビニルフェニルスルホン酸、3-(メタクリルアミド)プロピルスルホン酸、

またはそれらの混合物

を含む、請求項11に記載の歯科修復材料。

【請求項13】

ラジカル重合のための開始剤を含む、前記請求項のうち1項に記載の歯科修復材料。

40

【請求項14】

熱によりガスを放出する添加剤を含む、前記請求項のうち1項に記載の歯科修復材料。

【請求項15】

放射電磁線を熱に変換し得る添加剤を含む、前記請求項のうち1項に記載の歯科修復材料。

【請求項16】

有機および/または無機充填剤を含む、前記請求項のうち1項に記載の歯科修復材料。

【請求項17】

a) 0.1から50wt.-%、特に1から40wt.-%、好ましくは2から30wt.-%、特に好ましくは5から30wt.-%の式Iの化合物と、

50

b) 0.01 から 10 wt.-%、好ましくは 0.1 から 3.0 wt.-%、特に好ましくは 0.2 から 2 wt.-% の開始剤と、

c) 0 から 80 wt.-%、好ましくは 1 から 60 wt.-%、特に好ましくは 5 から 50 wt.-% のモノマーと、

d) 0 から 30 wt.-%、好ましくは 0.5 から 15 wt.-%、特に好ましくは 1 から 5 wt.-% の接着性モノマーと、

e) 0 から 80 wt.-% の充填剤と、

f) 0 から 70 wt.-% の溶媒と、

を含む、前記請求項のうち 1 項に記載の歯科修復材料。

【請求項 18】

0 から 20 wt.-% の充填剤を含む、接着剤としての使用のための請求項 16 または 17 に記載の歯科修復材料。

【請求項 19】

20 から 80 wt.-% の充填剤を含む、複合材としての使用のための請求項 16 または 17 に記載の歯科修復材料。

【請求項 20】

歯科修復材料としての、または歯科修復材料の調製のための、請求項 1 から 8 のうち 1 項で定められるような式 I の化合物または請求項 9 から 19 のうち 1 項で定められるような組成物の使用。

【請求項 21】

接着剤またはセメントとしての、または接着剤もしくはセメントの調製のための、請求項 20 に記載の使用。

【請求項 22】

可逆性接着剤もしくは自己回復性塑性材料としての、または可逆性接着剤もしくは自己回復性塑性材料の作製のための、請求項 1 から 8 のうち 1 項で定められるような式 I の化合物または請求項 9 から 19 のうち 1 項で定められるような組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、必要に応じた剥離 (Debonding-on-demand) (DoD) 特性を有する化合物および、特に接着剤およびセメントを調製するための、歯科材料におけるモノマー成分としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

再剥離させることができる接着接合剤は、様々な技術の分野で益々重要となっている。例としては、自動製造工程の枠組み内での部品の脱離、接着接合された従属部品での複合部品の修復または、製品寿命の最後にこのような部品を再利用する場合の材料の分離の簡素化がある。接着接合剤の剥離は、例えば加熱により、接着接合剤層の強度を著しく低下させることによって、必要に応じて達成され得る。

【0003】

このように、特許文献 1 は、接着剤成分の分解が起こるようにエネルギーを導入することによってさらなる成分が活性化され得る、ポリウレタン、ポリウレアまたはエポキシ樹脂に基づく可逆性接着接合剤を形成するための接着剤系を記載する。例えば、熱または放射エネルギーを導入することによって、ブロック化された前駆体から、接着性樹脂の分解を引き起こす有機塩基または有機酸が放出され得る。

【0004】

特許文献 2 は、通常接着性マトリクスおよび粒子状膨張材料、例えばアゾジカルボンアミドなどからなる、航空機または自動車構造用の剥離可能な接着接合剤のための工業用接着剤組成物を記載する。部品は、少なくとも膨張材料の膨張温度まで接着接合剤を加熱することにより剥離される。

10

20

30

40

50

## 【0005】

特許文献3および特許文献4は、接着剤として使用され得る超分子ポリマーを記載する。加熱のときに、これらのプラスチックは、分解して低粘度の液体の低分子量化合物となる。この過程は可逆的であり、その結果、この接着剤は冷却すると元の状態に戻る。したがって、接着接合が、加熱および冷却によって可逆的に生成および剥離され得る。

## 【0006】

歯科医学では、接着接合剤の剥離は、歯列矯正においてとりわけ重要であり、不正咬合を矯正するために歯の表面に接着接合されるブラケットは、矯正成功後、歯のエナメル質に損傷を与えることなく再び取り外さなければならない。さらに、機械的に除去するのが困難である高強度セラミックの修復物または冠の修繕または完全交換の場合、容易に軟化もしくは分離され得るセメント接合剤が好都合である。

10

## 【0007】

歯列矯正での適用に関連して、特許文献5は、例えば熱可塑性ポリマーなどの、熱により制御可能な添加剤を含有する歯科用組成物を記載する。

## 【0008】

特許文献6は、酸に不安定な三級カーボネート基および、例えばトリアリールスルホニウム塩などの光酸を有するジメタクリレートに基づく歯科用組成物を記載する。これらの組成物は、例えば、可視領域の光を用いてビスアシルホスフィンオキシド *Irgacure 819* などの適切な開始剤によって光化学的に硬化され得（光接合）、高温でのUV光の照射によって、再軟化され得る（光熱剥離）。

20

## 【0009】

本発明の目的は、特に歯構造および/または歯科用セラミックに対して良好な基材接着を示し、熱を導入することによって基材からの剥離を可能にし、したがって、とりわけ、必要に応じた剥離特性を有する接着剤または複合材セメントを調製するのに適切な、接着性歯科修復材料を提供することである。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】独国特許出願公開第19832629号明細書

【特許文献2】国際公開第2010/128042号

30

【特許文献3】国際公開第02/46260号

【特許文献4】国際公開第2010/002262号

【特許文献5】米国特許出願公開第2007/0142498号明細書

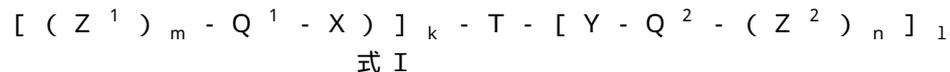
【特許文献6】米国特許出願公開第2007/0142497号明細書

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

この目的は、式I:



40

(式中、

Tは、非共有相互作用に基づく少なくとも1個の熱不安定性基を含有する熱不安定性単位を表し、

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、各場合において独立に、ビニル基、CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O-およびCH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-から選択される重合性基、または-Si(OR)<sub>3</sub>、-COOH、-O-PO(OH)<sub>2</sub>、-PO(OH)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OHおよび-SHから選択される接着性基を表し、

Q<sup>1</sup>は、各場合において独立に、欠けているかまたは、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-、-O-CO-NR<sup>3</sup>-、-NR<sup>3</sup>-CO-O-もしくは-NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-が割り込み得る(m+1)価の直鎖状

50

もしくは分岐状の脂肪族  $C_1 - C_{20}$  ラジカルを表し、

$Q^2$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  が割り込み得る  $(n+1)$  価の直鎖状

もしくは分岐状の脂肪族  $C_1 - C_{20}$  ラジカルを表し、

$X$  および  $Y$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

$R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、各場合において独立に、 $H$  または  $C_1 - C_7$  アルキルラジカルを表し、

$k$  および  $l$  は、各場合において独立に、 $0$ 、 $1$ 、 $2$  または  $3$  であり、

$m$  および  $n$  は、各場合において独立に、 $1$ 、 $2$  または  $3$  である。) )

の熱不安定性化合物に基づく歯科修復材料によって本発明に従い達成される。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0012】

【図1】図1は、実施例1からのUPy-Kraton製のおよそ $90\mu m$ の薄膜(「純粋」)、および $0.25wt.-%$ のUV吸収剤Tinuvin 326と実施例1からのUPy-Kratonとの混合物(「Tinuvin 326入り」)、ならびにクロロホルムとアセトニトリルの混合物中 $0.02mg/mL$ のTinuvin 326の溶液(「Tinuvin 326」)のUV-Vis吸収スペクトルを示す。

【図2】図2は、実施例3Bからの接着接合に対する引張試験の結果を示す。

【図3】図3はフィルムのUV-VIS吸収スペクトルを示す。

【図4】図4は、実施例6Aからの接着接合に対する引張試験の結果を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0013】

ある実施形態において、少なくとも1個の $Z^1$ または $Z^2$ が重合性基であり、少なくとも1個の $Z^1$ または $Z^2$ が接着性基である。この文脈において、 $Z^1$ および $Z^2$ の一方が重合性基を表し、 $Z^1$ および $Z^2$ の他方が接着性基を表す式Iの化合物が好ましい。 $k$  および  $l$  は、それぞれ独立に、 $1$ 、 $2$  または  $3$  であることがさらに好ましい。別の実施形態において、 $Z^1$  および  $Z^2$  の両方とも重合性基を表す。別の実施形態において、 $Z^1$  およ

##### 【0014】

ラジカルに、例えば $-O-$ などの基が割り込み得るという表示は、基がラジカルの炭素鎖に挿入される、即ち炭素原子が両側で隣接することと理解されたい。したがってこれらの基の数は、炭素原子数よりも少なくとも1小さく、この基は末端にはあり得ない。本発明によれば、指定の基が割り込まないラジカルが好ましい。

##### 【0015】

本発明によれば、化学価理論に適合する化合物のみが考慮される。

##### 【0016】

各場合において互いに独立に、

$Z^1$  および  $Z^2$  の一方が、各場合において独立に、 $CH_2 = CR^1 - CO - O -$  および  $CH_2 = CR^1 - CO - NR^2 -$  から選択される重合性基を表し、 $Z^1$  および  $Z^2$  の他方が、各場合において独立に、 $CH_2 = CR^1 - CO - O -$  および  $CH_2 = CR^1 - CO - NR^2 -$  から選択される重合性基を表すか、好ましくは $-Si(OR)_3$ 、 $-COOH$ 、 $-O-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2OH$  および  $-SH$  から選択される接着性基を表し、

$Q^1$  が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$  もしくは  $-NR^3-CO-$  が割り込み得る  $(m+1)$  価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族  $C_1 - C_{10}$  ラジカルを表し、

$Q^2$  が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-$

10

20

30

40

50

CO -、 - CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - が割り込み得る (n + 1) 価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ラジカルを表し、

X および Y が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 - O -、 - CO - O -、 - O - CO -、 - CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - を表し、

R が、各場合において独立に、H、CH<sub>3</sub> または C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> であり、

R<sup>1</sup> が、各場合において独立に、H または CH<sub>3</sub> であり、

R<sup>2</sup> が、各場合において独立に、H、CH<sub>3</sub> または C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> であり、

R<sup>3</sup> が、各場合において独立に、H、CH<sub>3</sub> または C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> であり、そして / あるいは k、l、m および n が、各場合において独立に、1 または 2 である、

式 I の化合物が特に好ましい。

10

#### 【0017】

可変要素全てそれぞれが上記で定められる好ましい意味の 1 つを有する化合物が特に好ましい。

#### 【0018】

適切な熱不安定性基はそれ自体公知である。これらは、本発明によれば、水素結合、配位結合、金属 - 配位子相互作用、 $\pi$  -  $\pi$  相互作用、ドナー - アクセプタ相互作用、双極子間相互作用、イオン対相互作用、ファンデルワールス相互作用、親水性相互作用および / または疎水性相互作用などの非共有相互作用に基づく、1 以上の熱不安定性結合を含有することを特徴とする。好ましい熱不安定性基としては、2 - ウレイド - 4 [1H] - ピリミドン基 (UPy 基) などの水素結合 - 形成モチーフ間に熱不安定性水素結合を有する基またはそれらの誘導体、2, 6 - ビス - ベンゾイミダゾール - ピリジン基または 2, 2' : 6', 2'' - テルピリジン基の、特に遷移金属またはランタノイドイオンとの錯体などの熱不安定性配位結合または金属 - 配位子相互作用を有する基、ならびに、電子不足ジイミドリッチおよび電子リッチであるピレン基の付加物などの、 $\pi$  -  $\pi$  相互作用および / またはドナー - アクセプタ相互作用に基づく熱不安定性付加物が挙げられる。非共有相互作用を有する熱不安定性基の例はまた、R. J. Wojtecki ら、Nature Materials 2011, 10, 14 - 27; J. D. Fox ら、Macromolecules 2009, 42, 6823; S. Sivakova ら、Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 9 - 21 および S. J. Rowan ら、Faraday Discussions 2005, 128, 43 にも記載されている。

20

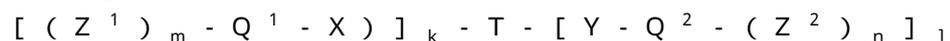
30

#### 【0019】

ある実施形態において、熱不安定性単位 T は熱不安定性基である。熱不安定性基は、好ましくは、式 - T<sup>1</sup> · · T<sup>2</sup> - (式中、T<sup>1</sup> および T<sup>2</sup> は、熱不安定性非共有相互作用により互いに連結される相補性基を表す。) を有する。

#### 【0020】

この文脈において、式 II :



式 II

(式中、T は熱不安定性基を表し、

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> が、各場合において独立に、ビニル基、CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - O - および CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup> - CO - NR<sup>2</sup> - から選択される重合性基、または - O - PO(OH)<sub>2</sub>、- PO(OH)<sub>2</sub> および - SO<sub>2</sub>OH から選択される酸基を表し、少なくとも 1 個の Z<sup>1</sup> または Z<sup>2</sup> が、重合性基であり、少なくとも 1 個の Z<sup>1</sup> または Z<sup>2</sup> が接着性基であり、

40

Q<sup>1</sup> が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 - O -、 - S -、 - CO - O -、 - O - CO -、 - CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - が割り込み得る (m + 1) 価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ラジカルを表し、

Q<sup>2</sup> が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 - O -、 - S -、 - CO - O -、 - O - CO -、 - CO - NR<sup>3</sup> - もしくは - NR<sup>3</sup> - CO - が割り込み得る (n + 1) 価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ラジカルを表し、

50

XおよびYが、各場合において独立に、欠けているかまたは、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-もしくは-NR<sup>3</sup>-CO-を表し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が、各場合において独立に、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>アルキルラジカルを表し、

k、l、mおよびnが、各場合において独立に、1、2または3である。）

の熱不安定性重合性化合物に基づく歯科修復材料が特に好ましい。

【0021】

この文脈において、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の一方が重合性基を表し、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の他方が酸基を表す式I Iの化合物が好ましい。

【0022】

各場合において、互いに独立に、

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の一方が、各場合において独立に、CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O-およびCH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-から選択される重合性基を表し、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の他方が、各場合において独立に、-O-PO(OH)<sub>2</sub>および-PO(OH)<sub>2</sub>および-SO<sub>2</sub>OHから選択される酸基を表し、

Q<sup>1</sup>が、各場合において独立に、欠けているかまたは、-O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-もしくは-NR<sup>3</sup>-CO-が割り込み得る(m+1)価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ラジカルを表し、

Q<sup>2</sup>が、各場合において独立に、欠けているかまたは、-O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-もしくは-NR<sup>3</sup>-CO-が割り込み得る(n+1)価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ラジカルを表し、

XおよびYが、各場合において独立に、欠けているかまたは、-O-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NR<sup>3</sup>-もしくは-NR<sup>3</sup>-CO-を表し、

R<sup>1</sup>が、各場合において独立に、HまたはCH<sub>3</sub>であり、

R<sup>2</sup>が、各場合において独立に、H、CH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であり、

R<sup>3</sup>が、各場合において独立に、H、CH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であり、そして/あるいはk、l、mおよびnが、各場合において独立に、1または2である、

式I Iの化合物が、特に好ましい。

【0023】

可変要素全てそれぞれが上記で定められる好ましい意味の1つを有する化合物が特に好ましい。

【0024】

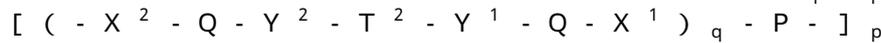
別の実施形態において、熱不安定性単位Tは、少なくとも1個の熱不安定性基および少なくとも1個のオリゴマー性、ホモポリマー性またはヘテロポリマー性鎖Pを含有するオリゴマー性またはポリマー性単位である。適切な鎖Pの例は、ビニル、ジエン、重縮合および重付加オリゴマー、およびポリマー、コポリマー、ならびにこれらの混合物である。鎖Pは、好ましくは200から20000g/mol、好ましくは1000から10000g/molの数平均モル質量を有する。例えばエチレン/ブチレンコポリマー、ポリエチレンオキッドまたはポリテトラヒドロフランなど、ガラス転移点が0または0より下である非晶質のオリゴマー性、ホモポリマー性およびヘテロポリマー性鎖が特に好ましい。

【0025】

特に、熱不安定性単位Tが、式I I IまたはI V：



式I I I



式I V

(式中、

Pは、各場合において独立に、好ましくは200から20000g/molの数平均モ

10

20

30

40

50

ル質量を有する、オリゴマー性、ホモポリマー性またはヘテロポリマー性鎖を表し、

$T^1$  および  $T^2$  は、同一であるかまたは異なり得、熱不安定性非共有相互作用により互いに連結される基を表し、

Q は、各場合において独立に、欠けているかあるいは、完全もしくは部分不飽和および/または芳香族性であり得、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  または  $-NR^3-CO-NR^3-$  が割り込み得る、二価の直鎖状、分岐状および/または環状の  $C_1-C_{20}$  ラジカルを表し、

$X^1$  および  $X^2$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

$Y^1$  および  $Y^2$  は、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

p は、独立に 1 から 100 であり、

q は、独立に 1、2、3 または 4 である。) )

を有する式 I の化合物が好ましい。

#### 【0026】

式 III および IV において、各場合において互いに独立に、

P が、各場合において独立に、1000 から 10000 g/mol の数平均モル質量を好ましくは有する、オリゴマー性、ホモポリマー性またはヘテロポリマー性鎖を表し、

Q が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  が割り込み得る、二価の直鎖状もしくは分岐状の  $C_1-C_{10}$  ラジカルを表し、

$X^1$  および  $X^2$  が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

$Y^1$  および  $Y^2$  が、各場合において独立に、欠けているかまたは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-$ 、 $-O-CO-NR^3-$ 、 $-NR^3-CO-O-$  もしくは  $-NR^3-CO-NR^3-$  を表し、

p が独立に 1 から 50、特に 5 から 50、特に好ましくは 10 から 50 であり、

q が独立に 1 または 2、特に 1 である、

単位 T が特に好ましい。

#### 【0027】

可変要素全てそれぞれが上記で定められる好ましい意味の 1 つを有する化合物が特に好ましい。

#### 【0028】

本発明によれば、熱不安定性単位 T が超分子モチーフを形成可能である式 I の化合物が好ましい。このような超分子モチーフは、非共有分子間相互作用による 2 以上の化学種の会合によって形成され得る (Supramolecular Chemistry, J. - M. Lehn, Wiley-VCH, 1995 および Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, P. A. Gale および J. W. Steed (Eds.), Wiley, 2012)。このような会合過程は、個々のポリマー鎖が上述の非共有結合により結び付けられる超分子ポリマーの形成に対する基盤となる (Tom F. A. de Greef ら、Nature 2008, 453, 171-173; T. Aida ら、Science 2012, 335, 813-817)。該して、非共有結合は共有結合よりも弱く、より動的である。したがって、これらの形成は可逆的であることが多く、その結果、例えば、温度を上昇させるか、濃度を低下させるかまたは溶媒の極性を上昇させることによって、これら

10

20

30

40

50

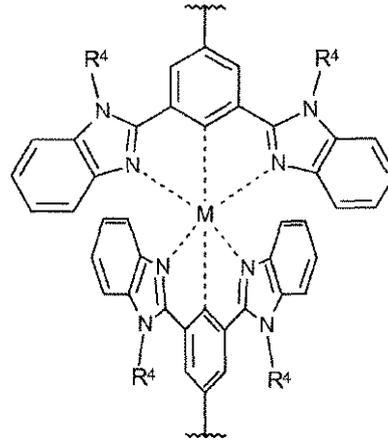
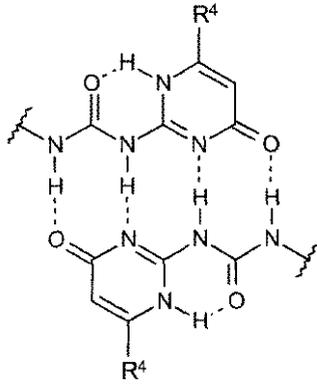
は必要に応じて度々、破壊および再形成され得る。このような超分子モチーフは熱不安定性単位として特に適切である。

【0029】

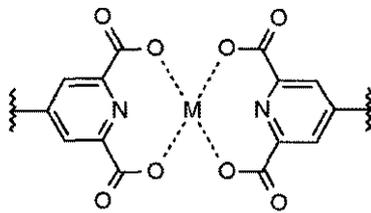
特に、熱不安定性基 - T<sup>1</sup> · · T<sup>2</sup> - が、以下からなる群から選択される、式 I の化合物が好ましい：

【0030】

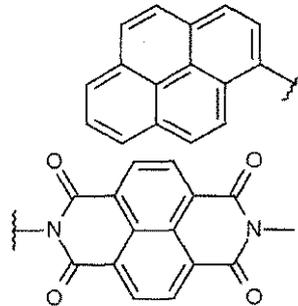
【化1】



10



および



20

30

【0031】

(式中、

R<sup>4</sup> が、H または C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキルラジカルであり、

M が、遷移金属イオンまたはランタノイドイオン、例えば Zn<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup> または Eu<sup>3+</sup> などを表す)。

【0032】

驚くべきことに、少なくとも1個の式 I の熱不安定性化合物を含む本発明による歯科修復材料は、一方で優れた機械的特性ならびに歯構造および歯科用セラミックへの優れた接着性を示しながら、他方で熱の直接的または間接的導入によって基材から容易に剥離され得ることが見出された。

40

【0033】

熱不安定性基を含有する熱不安定性重合性化合物は、適切に官能化されている基 T<sup>1</sup> または T<sup>2</sup> と相補的に官能化されているモノマーとの反応によって調製され得る。

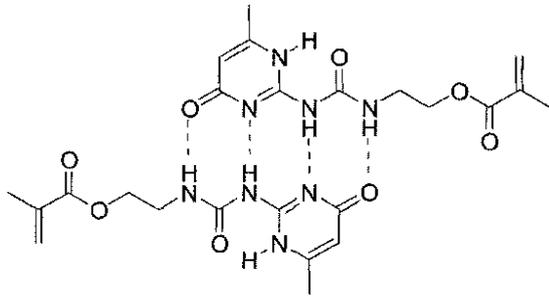
【0034】

したがって、例えば 2-ウレイド-4[1H]-ピリミドン (UPy) 誘導体 UPy-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> は、2-イソシアナトエチルメタクリレートおよび 6-メチルイソシトシン (2-アミノ-4-ヒドロキシ-6-メチルピリミドン)

：

【0035】

## 【化2】



10

## 【0036】

の反応によって得られ得る。

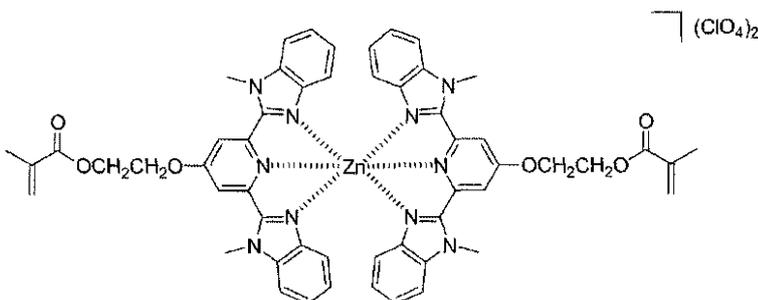
## 【0037】

2,6-ビス(1-メチルベンゾイミダゾリル)-4-ヒドロキシピリジン(Mebip)誘導体 $[Zn(Mebip-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)CH_2)_2](ClO_4)_2$ を調製するために、最初に2,6-ビス-(1-メチルベンゾイミダゾリル)-4-ヒドロキシピリジンを、例えば $K_2CO_3$ の存在下でジメチルホルムアミド中で加熱することによって、プロモエタノールでエーテル化し得、次いで、このようにして調製される $Mebip-CH_2CH_2OH$ に、例えばジクロロメタン中のトリエチルアミンの存在下で、メタクリロイルクロリドを添加し得る。次に、熱不安定性基を有する所望の生成物：

20

## 【0038】

## 【化3】



30

## 【0039】

を得るために、このようにして得られる $Mebip-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)CH_2$ に、遷移金属またはランタノイドの塩、例えば $Zn(ClO_4)_2$ などを添加し得る。

## 【0040】

この熱不安定性基の特性は、金属塩の選択によって、標的化において影響を受け得る。

## 【0041】

オリゴマー性またはポリマー性の熱不安定性単位Tを有する、本発明による式Iの化合物は、それ自体公知の合成方法と同様に調製され得る。

40

## 【0042】

したがって、 $-OH$ -末端オリゴマーまたはポリマー、例えばポリシロキサン、ポリエーテル、ポリエステルまたはポリカーボネートなどを、ヒドロキシル基と反応し得る官能基、例えばイソシアナート基に基 $T^1$ または $T^2$ が共有結合されている過剰量の化合物と、反応させ得る。

## 【0043】

例：水素結合の形成に適切である2-ウレイド-4[1H]-ピリミジノン基によって各場合において末端が官能化されたポリマーを形成させるための、過剰量の2-(6-イソシアナトヘキシルアミノカルボニルアミノ)-6-メチル-4[1H]ピリミジノンと

50

の、 $-OH$ -末端ポリマーの反応 (B. J. B. Folmerら、Adv. Mater. 2000, 12, 874)。

【0044】

逆に、ヒドロキシル基と反応し得る官能基、例えばイソシアナート基、の両端にリンカー基が結合している過剰量の化合物と、 $-OH$ -末端オリゴマーまたはポリマーを最初に反応させ得る。次に、このようにして得られる $-OH$ -官能化オリゴマーまたはポリマーを、基 $T^1$ または $T^2$ がヒドロキシル基などの官能基に共有結合されている化合物と反応させ得る。

【0045】

例：電子不足ジイミド基との相互作用および/またはドナー-アクセプタ相互作用を形成し得るピレン基により各場合において末端が官能化されたポリマーを形成させるための、過剰量のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート (MDI) との $-OH$ -末端ポリマーの反応および得られる $-OH$ -イソシアナート末端ポリマーと2-アミノメチルピレンとの反応 (S. Burattiniら、J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12051)。

【0046】

あるいは、ヒドロキシル基などの官能基に基 $T^1$ または $T^2$ が共有結合される化合物と、例えば光延反応によって、 $-OH$ -末端オリゴマーまたはポリマーを反応させ得る。

【0047】

例：遷移金属またはランタノイドイオンの錯体化に付随する配位結合の形成に適切である2,6-ビス(1'-メチルベンゾイミダゾリル)ピリジン基によって各場合において末端が官能化されたポリマーを形成させるための、2,6-ビス(1'-メチルベンゾイミダゾリル)-4-ヒドロキシ-ピリジンとの $-OH$ -末端ポリマーの反応 (Burnworth, M.ら、Nature 2011, 472, 334)。

【0048】

同様にして、さらなる $-OH$ -末端オリゴマーまたはポリマーを一方の末端で基 $T^1$ または $T^2$ により最初に官能化し得、次いで他方の末端で重合性基または接着性基により官能化し得るか、またはその逆を行い得る。次に、このようにして得られる混合官能化オリゴマーまたはポリマーを、基 $T^1$ または $T^2$ で両末端が官能化されたオリゴマーまたはポリマーと一緒に、それ自体公知の様式で式Iの化合物に変換し得る。

【0049】

あるいは、オリゴマー性またはポリマー性熱不安定性単位 $T$ を有する式Iの本発明による化合物を調製するために、上述のように熱不安定性基を含有する熱不安定性重合性化合物を調製し、例えばコポリマー化によって単官能性メタクリレートモノマーと反応させ得る。

【0050】

本発明による歯科材料は、好ましくは、式Iの熱不安定性化合物に加えて、1以上のさらなるラジカル重合性モノマー (コモノマー)、特に単官能性または多官能性 (メタ) アクリル酸誘導体を含む。単官能性 (メタ) アクリル酸誘導体とは、1個の (メタ) アクリル酸基がある化合物を意味し、多官能性 (メタ) アクリル酸誘導体とは、2以上、好ましくは2から4個の (メタ) アクリル酸基がある化合物を意味する。多官能性モノマーは、架橋効果を有する。

【0051】

本発明による好ましい単官能性または多官能性 (メタ) アクリル酸誘導体は、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ビスフェノール-A-ジ (メタ) アクリレート、ビス-GMA (メタクリル酸およびビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルの付加生成物)、UDMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート (

10

20

30

40

50

HEMA) および 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートの付加生成物)、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリラートもしくはテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリラート、グリセロールジ(メタ)アクリラート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリラート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリラートおよび 1, 12 - ドデカンジオールジ(メタ)アクリラートである。

【0052】

特に好ましい単官能性または多官能性(メタ)アクリル酸誘導体は、N - 単置換アクリルアミドまたはN - 二置換アクリルアミド、例えばN - エチルアクリルアミド、N, N - ジメタクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル)アクリルアミドまたはN - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)アクリルアミドなど、N - 単置換メタクリルアミド、例えばN - エチルメタクリルアミドまたはN - (2 - ヒドロキシエチル)メタクリルアミドなど、ならびにN - ビニルピロリドンおよびアリルエーテルである。これらのモノマーは、高い加水分解安定性を特徴とし、それらの粘性が比較的低いため、希釈モノマーとして特に適切である。

10

【0053】

高い加水分解安定性を有する好ましい多官能性(メタ)アクリル酸誘導体は、対応するジアミンを(メタ)アクリル酸クロリドと反応させることにより合成され得る、架橋ピロリドン、例えば1, 6 - ビス(3 - ビニル - 2 - ピロリドン) - ヘキサンなど、ビスアクリルアミド、例えばメチレンビスアクリルアミドまたはエチレンビスアクリルアミドなど、およびビス(メタ)アクリルアミド、例えばN, N' - ジエチル - 1, 3 - ビス(アクリルアミド) - プロパン、1, 3 - ビス(メタクリルアミド) - プロパン、1, 4 - ビス(アクリルアミド) - ブタンまたは、1, 4 - ビス(アクリロイル) - ペペラジンなどである。

20

【0054】

本発明によれば、熱不安定性架橋モノマーもコモノマーとして特に適切である。、2個の重合性基間に少なくとも1個の熱不安定性共有基を有する架橋モノマーがこれにより意味される。例としては、2個の(メタ)アクリル基の間に少なくとも1個の熱不安定性基を有する、多官能性(メタ)アクリラートまたは(メタ)アクリルアミドがある。熱不安定性共有基として考慮されるものは、特に熱不安定性付加環化付加物、例えばディールス・アルダー付加物、ヘテロ・ディールス・アルダー付加物ならびに熱不安定性アルコキシアミン、オキシム - エステル、オキシム - ウレタンまたはアゾ基である。例としては、ディールス・アルダー付加物、例えば、フルフリルメタクリラートおよびN - (3 - (メタクリロイルオキシ)プロピル) - マレイミドからのディールス・アルダー付加物、ジ - またはトリイソシアナート、例えばヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアナート(HDI)、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアナートまたはHDIトリマーなどとのN - ヒドロキシ - (メタ)アクリルアミドの反応生成物ならびに、1 - ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、例えば1 - ヒドロキシメチルエチルアクリラートなどとの、または - ケトエステル(メタ)アクリラート、例えば2 - アセトアセトキシエチルメタクリラートなどとのジ - またはトリイソシアナートの化学量論反応により得られる生成物がある。ガス放出性の熱不安定性架橋モノマーも特に適切である。例としては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリラート、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリラートまたはヒドロキシプロピル(メタ)アクリラートなどとの、またはN - (ヒドロキシアルキル)(メタ)アクリルアミド、例えばN - (5 - ヒドロキシペンチル)メタクリルアミドまたはN - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)アクリルアミドなどとの、アゾビス(4 - シアノ吉草酸)のエステル化生成物がある。

30

40

【0055】

式Iの熱不安定性化合物および場合によっては上記で指定されるコモノマーに加えて、本発明による歯科修復材料は、好ましくはラジカル重合性の酸基含有モノマー(接着剤モ

50

ノマー)も含み得る。好ましい酸基は、カルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸基およびスルホン酸基である。

【0056】

重合性カルボン酸を有する好ましいモノマーは、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、10-メタクリロイルオキシデシルマロン酸、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-N-フェニルグリシンおよび4-ビニル安息香酸である。

【0057】

重合性ホスホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルホスホン酸、4-ビニルフェニルホスホン酸、4-ビニルベンジルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリルアミドエチルホスホン酸、4-メタクリルアミド-4-メチルペンチルホスホン酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸、2-[4-(ジヒドロキシホスホリル)-2-オキサ-ブチル]-アクリル酸エチルおよび-2,4,6-トリメチルフェニルエステルである。

10

【0058】

重合性リン酸基を有する好ましいモノマーは、リン酸一水素2-メタクリロイルオキシプロピルまたはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシプロピル、リン酸一水素2-メタクリロイルオキシエチルまたはリン酸二水素2-メタクリロイルオキシエチル、リン酸水素2-メタクリロイルオキシエチルフェニル、ジペンタエリスリトールペンタメタクリロイルオキシホスフェート、リン酸二水素10-メタクリロイルオキシデシル、リン酸モノ-(1-アクリロイル-ピペリジン-4-イル)-エステル、リン酸二水素6-(メタクリルアミド)ヘキシルおよびリン酸二水素1,3-ビス-(N-アクリロイル-N-プロピル-アミノ)-プロパン-2-イルである。

20

【0059】

重合性スルホン酸基を有する好ましいモノマーは、ビニルスルホン酸、4-ビニルフェニルスルホン酸および3-(メタクリルアミド)プロピルスルホン酸である。

【0060】

好ましくは、式I、特に式IIの化合物と上記で指定されるモノマーとの混合物が使用される。混合物の総重量に基づき、好ましい混合物は：

30

1から90wt.-%、好ましくは5から80wt.-%、特に好ましくは5から70の式Iの化合物と、

0から70wt.-%、好ましくは1から60wt.-%、特に好ましくは5から50、特に非常に好ましくは10から30wt.-%のコモノマー、特に単官能性および/または多官能性(メタ)アクリラートと、

0から70wt.-%、好ましくは1から60wt.-%、特に好ましくは5から50wt.-%の熱不安定性架橋モノマーと、

0から40wt.-%、好ましくは1から30wt.-%、特に好ましくは5から20wt.-%の接着性モノマーと、を含む。

【0061】

40

特に好ましい混合物(各場合において、混合物の総重量に基づく。)を次の表で与える。

【0062】

【表 1 A】

成分(wt.-%)	A	B	C	D	E	F
式I、特に式IIの化合物	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
コモノマー、特に単官能性および／または多官能性(メタ)アクリラート	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
熱不安定性架橋モノマー	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
接着性モノマー	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

10

## 【0063】

さらに、本発明による歯科修復材料はまた、好ましくはラジカル重合のための開始剤も含む。

## 【0064】

好ましくは、ベンゾフェノン、ベンゾインおよびそれらの誘導体または - ジケトンもしくはそれらの誘導体、例えば 9, 10 - フェナントレンキノン、1 - フェニル - プロパン - 1, 2 - ジオン、ジアセチルもしくは 4, 4' - ジクロロベンジルなどが、ラジカル光重合を開始するために使用される。カンファキノンおよび 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニル - アセトフェノンが特に好ましく使用され、特に非常に好ましくは、還元剤としての、アミン、例えば 4 - (ジメチルアミノ) - ベンゾアート、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリラート、N, N - ジメチル - sym. - キシリジンまたはトリエタノールアミンなどと合わせた - ジケトンが使用される。ノリッシュ I 型光開始剤、特にアシルまたはビスアシルホスフィンオキシド、モノアシルトリアルキル - またはジアシルジアルキルゲルマニウム化合物、例えばベンゾイルトリメチルゲルマニウム、ジベンゾイルジエチルゲルマニウムまたはビス - (4 - メトキシベンゾイル) ジエチルゲルマニウムも特に適切である。例えばカンファキノンおよび 4 - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルと合わせたジベンゾイルジエチルゲルマニウムなど、様々な光開始剤の混合物も使用され得る。

20

## 【0065】

好ましくは、酸化還元 - 開始剤の組み合わせ、例えば N, N - ジメチル - sym. - キシリジンまたは N, N - ジメチル - p - トルイジンとの過酸化ベンゾイルの組み合わせなどが、室温で行われる重合のための開始剤として使用される。さらに、過酸化物および還元剤、例えばアスコルビン酸、バルピツレートまたはスルフィン酸などからなる酸化還元系も特に適切である。

30

## 【0066】

本発明による歯科修復材料はまた、熱によりガスを放出する添加剤 (thermisch gas freisetzendes Additiv) も含み得る。適切なガス放出性添加剤は、例えばアゾ化合物、例えばアゾジカルボンアミド、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルまたは 2, 2' - アゾビス (4 - シアノペンタン酸)、N - ニトロソ化合物など、ヒドラジド、例えばベンゼンスルホニルヒドラジドなど、過酸化物、例えばジクモール過酸化物など、またはアセトンジカルボン酸などである。このような化合物の例は、例えば St. Quinn, Plastics, Additives & Compounding 2001, 3, 16 - 21 に記載されている。分解温度は、例えばアゾ化合物の場合、置換基パターンによりそれ自体公知の様式で設定され得る (D. Braun, R. Jakobi, Monatshefte Chemie 1982, 113, 1403 - 1414 参照)。

40

## 【0067】

さらに、本発明による歯科修復材料は、放射電磁線を熱に変換し得る添加剤を含み得る。このようないわゆる放射線から熱への変換剤は、熱不安定性基を切断するために、UV

50

、N I RまたはI R放射線、可視光、マイクロ波または電波放射線を熱に変換することができる、有機物質、無機物質または有機金属物質またはハイブリッド成分である。この例は、U V、N I RまたはI R放射線を吸収する染料および顔料である。I R範囲において吸収する染料の例は、アゾ、メチン、アンスラキノンまたはポルフィリン染料である。N I R線を吸収する顔料の例は、アンチモンおよびインジウムスズ酸化物、フタロシアニン顔料、煤、NiおよびPtジチオレン錯体である。U V範囲で吸収する化合物の例は、ベンゾトリアゾール、トリアジン、ベンゾフェノン、シアノアクリレート、サリチル酸誘導体およびヒンダードアミン系光安定剤(HALS)である。マイクロ波(1から300GHz)または電波(10kHzから1GHz)の周波数範囲で吸収する添加剤の例は、強磁性セラミック物質、いわゆる、酸化鉄ヘマタイト( $Fe_2O_3$ )またはマグネタイト( $Fe_3O_4$ )およびさらなる酸化物、例えば金属、Zn、MnまたはNiの酸化物から構成されるフェライトであり、粉末として市販されている。

10

20

30

40

50

#### 【0068】

本発明による歯科修復材料は、さらに好ましくは、機械的特性を向上させるために、または粘度を調整するために、有機または無機充填剤粒子も含む。好ましい無機粒子状充填剤は、酸化物、例えば $ZrO_2$ および $TiO_2$ など、または、平均粒径が0.005から2 $\mu m$ 、好ましくは0.1から1 $\mu m$ の $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ および/または $TiO_2$ の混合酸化物など、ナノ粒子状または超微粒充填剤、例えば平均粒径が5から200nm、好ましくは10から100nmである、焼成ケイ酸または沈降シリカなど、ミニ充填剤、例えば平均粒径が0.01から10 $\mu m$ 、好ましくは0.1から1 $\mu m$ である、石英、ガラスセラミックまたはガラス粉末ならびにX線-不透過充填剤、例えば平均粒径が10から1000nm、好ましくは100から300nmである、三フッ化イッテルビウムまたはナノ粒子状酸化タンタル(V)または硫酸バリウムなどに基づく、非晶質球状材料である。

#### 【0069】

さらに、本発明による歯科修復材料は、さらなる添加剤、特に溶媒、例えば水またはエタノールまたは対応する溶媒混合液、ならびに例えば安定化剤、香味料、色素、殺菌活性成分、フッ素イオン放出性添加剤、光学的光沢剤または可塑剤を含み得る。

#### 【0070】

次の成分：

- a) 0.1から50wt.-%、特に1から40wt.-%、好ましくは2から30wt.-%、特に好ましくは5から30wt.-%の式I、特に式IIの化合物と、
  - b) 0.01から10wt.-%、好ましくは0.1から3.0wt.-%、特に好ましくは0.2から2wt.-%の開始剤と、
  - c) 0から80wt.-%、好ましくは1から60wt.-%、特に好ましくは5から50wt.-%のコモノマーと、
  - d) 0から30wt.-%、好ましくは0.5から15wt.-%、特に好ましくは1から5wt.-%の接着性モノマーと、
  - e) 0から80wt.-%の充填剤と、
  - f) 0から70wt.-%の溶媒と、
- を含む、式I、特に式IIの熱不安定性化合物に基づく歯科修復材料が特に好ましい。

#### 【0071】

好ましい充填剤含量は、所望の用途に依存する。接着剤は、好ましくは0から20wt.-%、セメントおよび複合材は、好ましくは20から80wt.-%の充填剤を含む。

#### 【0072】

同様のことが溶媒含量にも適用される。接着剤は、好ましくは0から60wt.-%、特に好ましくは1から50wt.-%の溶媒を含む。溶媒として水を含む歯科材料が好ましい。0から20wt.-%、特に1から10wt.-%の水を含む歯科材料が特に好ましい。

#### 【0073】

本発明による歯科修復材料の剥離特性は、本材料の組成により、標的化されて影響を受け得る。特定の目的のための適切な組成の調整は、当業者の一般的知識および能力に属する。したがって、加熱することによる、必要に応じた剥離能は、熱不安定性成分、即ち特に式 I の熱不安定性化合物ならびに場合によっては熱不安定性架橋モノマーおよびガス放出性添加剤の使用濃度とともに向上する。さらに、剥離特性はまた、モノマーの選択によっても変動し得、架橋密度、したがって強度および弾性係数も、架橋モノマーの割合とともに、または、単官能性モノマーの付加により、変動し得る。

【0074】

式 I の熱不安定性化合物に基づく本発明による歯科材料は、特に、例えばブラケット、冠またはベニアを可逆的に取り付けるために使用され得る。好ましくは接合は、最初に、式 I の熱不安定性化合物に基づく材料（接着剤またはセメント）を硬化させることにより形成される。あるいは、式 I の本発明によるオリゴマー性またはポリマー性熱不安定性化合物は、例えば粉末の形態で、直接使用することもでき、この場合、接合を形成させるために、熱不安定性結合の切断が始まる温度を上回る温度にこれらを短時間加熱する。電磁放射によってエネルギーを導入し得る。このために、式 I のオリゴマー性またはポリマー性熱不安定性化合物は、好ましくは、放射電磁線を熱に変換し得る添加剤と合わせられる。好ましい実施形態によれば、IR放射線源またはレーザーを介して、標的化されたエネルギー導入が行われる。別の好ましい実施形態によれば、エネルギーは、UV放射によって、特に320から390nmの範囲の波長で、好ましくはUV吸収剤の存在下で導入される。さらに、強磁性粒子、例えば強磁性ナノ粒子などが本発明による歯科材料に組み込まれる場合、交番磁界の作用によって、誘導加熱を達成し得る。剥離するためには、接着接合された部分を、同様に、特に上述のように、熱不安定性結合の切断が始まる温度を上回る温度に短時間加熱しなければならない。

10

20

【0075】

本発明の主題はまた、歯科修復材料としての、または、歯科修復材料、好ましくは接着剤またはセメント、特に好ましくはセルフエッチング接着剤またはセメントの調製のための、上記で記載のような、式 I の熱不安定性化合物または組成物の使用でもある。

【0076】

本発明の主題は、さらにまた、可逆性接着剤もしくは自己回復性塑性材料としての、または可逆性接着剤または自己回復性塑性材料を作製するための、上記で記載のような、式 I の熱不安定性化合物または組成物の使用でもある。

30

【0077】

実施例によって下記で本発明をより詳細に説明する。

【実施例】

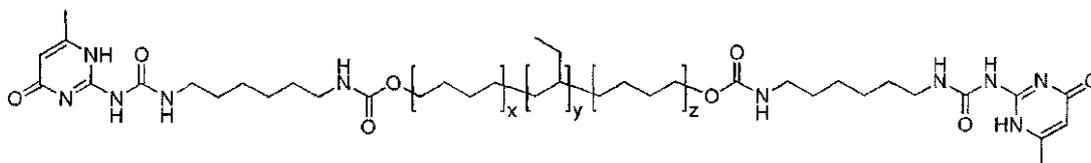
【0078】

実施例 1

オリゴマー性熱不安定性水素結合化合物 UPy - Kraton の合成

【0079】

【化 4】



40

【0080】

ヒドロキシ末端水素化ポリ(エチレン-コ-ブチレン)(Krasol HLBH-P 3000、Cray Valley、平均分子量3500g/mol、10.0g)を真空乾燥炉中で2日間、65 および400mbarで乾燥させ、次いで、窒素雰囲気下で攪拌することによって100mLの無水クロロホルム中で溶解した。2(6-イソシアナ

50

トヘキシルアミノカルボニルアミノ) - 6 - メチル - 4 [ 1 H ] ピリミジン ( U P y イソシアナート、3.32 g、11.3 mmol ) を 30 mL の乾燥クロロホルム中で溶解し、Krasol 溶液に添加し、反応混合物を 40 に加熱した。次に、2 滴のジラウリン酸ジブチルスズを触媒として添加し、混合物を加熱し、還流下で 16 時間撹拌した。50 に冷却後、3 g の 3 - アミノプロピルシリケートを添加し、反応混合物を再加熱し、還流下で 3 時間撹拌した。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、一晚撹拌した。混合物を室温で遠心し ( 7000 rpm、5 分間 )、固形成分を分離し、残渣をクロロホルムで 2 回洗浄した。有機相を合わせ、ロータリーエバポレーターで溶媒を分離した。次いで粗製生成物を高真空、室温で一晩乾燥させた。9.78 g ( 76 % 収率 ) の U P y - K r a t o n を透明な弾力のある固形物として得た。

10

## 【0081】

$^1\text{H-NMR}$  ( 360 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta$  = 13.14 ( s, 1H ), 11.88 ( s, 1H ), 10.12 ( s, 1H ), 5.86 ( s, 1H ), 4.84 ( s, 1H ), 4.06 ( s, 3H ), 3.20 ( m, 8H ), 2.23 ( s, 6H,  $\text{CH}_3$  ), 1.67 - 0.92 ( m, 436H ), 0.92 - 0.50 ( m, 132H ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( 91 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) :  $\delta$  = 183.06, 148.47, 135.73, 107.11, 103.50, 39.27, 38.81, 38.27, 36.50, 33.89, 33.64, 31.08, 30.62, 30.16, 27.18, 26.99, 26.83, 26.44, 26.27, 11.28, 11.05, 10.95, 10.78, 10.67, 10.35.

20

$\text{IR}$  (  $\text{cm}^{-1}$  ) : 2959, 2921, 2872, 2852, 2270, 1700, 1666, 1589, 1527, 1460, 1379, 1304, 1254, 1139, 1041, 942, 843, 761, 744, 721, 621, 612, 602, 593, 586.

$\text{GPC}$  :  $M_n = 4000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 7600 \text{ g/mol}$ 、多分散性 (  $M_w / M_n$  ) : 1.90.

## 【0082】

## 実施例 2

30

実施例 1 からの U P y - K r a t o n での歯冠のセメント接着

5 つの Straumann Anatomical IPS e.max 橋脚歯 ( Ivoclar Vivadent AG ) をそれぞれセメント接着および取り外し式義歯用のラボアナログ上に載せ、残根の高さが 4 mm になるように切り、残根の末端を丸くした。これらを適合させるために、100  $\mu\text{m}$  のセメントギャップを設定して、e.max ZirCAD ( Ivoclar Vivadent AG ) から切削冠を 5 個作製した。実施例 1 からの U P y - K r a t o n を冷却しながら粉末になるように粉碎した。この冠に 20 mg の微粉 U P y - K r a t o n を満たし、80 の温度で 5 分間維持した。この過程で U P y - K r a t o n が融解した。次に、同様に 80 の温度で維持した橋脚歯を、穏やかに回転させながら上記からの冠に挿入した。接合を完了させるために、セメント接着した冠に 80 で 3 分間、20 N を負荷し、次いで、負荷を維持しながら少なくとも 10 分間、室温に冷却した。試料調製から 1 時間後できるだけ早く、剥離力を測定した。

40

## 【0083】

剥離力を測定するために、冠をユニバーサル引張試験機 ( Zwick - Roell Z010 ) 中に固定した。次に、1.0 mm / 分の一定速度で冠を橋脚歯から引き剥がし、各場合で生じた最大の力を記録した。103.0  $\pm$  23.7 N の剥離力が測定された。

## 【0084】

セメント接着した冠を 80 に加熱することによって、力を入れずにこれらを残根から除去することができた。

50

## 【 0 0 8 5 】

実施例 3 A ( 比較 ) :

実施例 1 からの UPy - Kraton と透明基材の光学的接合

実施例 1 からの UPy - Kraton を加工処理して、およそ 90 μm の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 10 x 10 mm の面上に置いた。接合させようとする部位に点光源から 2 x 60 秒のパルスで UV 光を照射した ( Dr . Ho en l e 、波長範囲 = 3 2 0 ~ 3 9 0 nm 、強度 9 0 0 m W c m <sup>-1</sup> ) 。接着接合は達成されなかった。

## 【 0 0 8 6 】

実施例 3 B

実施例 1 からの UPy - Kraton および UV 吸収剤の混合物と透明基材の光学的接合

実施例 1 からの UPy - Kraton を 0 . 2 5 w t . - % の UV 吸収剤 2 - ( 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 6 - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 4 - メチルフェノール ( Tinuvin 3 2 6 、 C i b a ) と混合した。この混合物を加工処理して、およそ 90 μm の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 10 x 10 mm の面上に置いた。接合させようとする部位に点光源から 2 x 60 秒のパルスで UV 光を照射した ( Dr . Ho en l e 、波長範囲 = 3 2 0 ~ 3 9 0 nm 、強度 9 0 0 m W c m <sup>-1</sup> ) 。2 つの基材間で良好に接着して気泡のない接合が達成された。ユニバーサル引張試験機 ( Z w i c k - R o e l l Z 0 1 0 ) において剥離力を測定した。およそ 1 M P a の剥離力が測定された。

## 【 0 0 8 7 】

図 1 は、実施例 1 からの UPy - Kraton 製のおよそ 90 μm の薄膜 ( 「 純粹 」 ) 、および 0 . 2 5 w t . - % の UV 吸収剤 Tinuvin 3 2 6 と実施例 1 からの UPy - Kraton との混合物 ( 「 Tinuvin 3 2 6 入り 」 ) 、ならびにクロロホルムとアセトニトリルの混合物中 0 . 0 2 m g / m L の Tinuvin 3 2 6 の溶液 ( 「 Tinuvin 3 2 6 」 ) の UV - V i s 吸収スペクトルを示す。

## 【 0 0 8 8 】

図 2 は、実施例 3 B からの接着接合に対する引張試験の結果を示す。

## 【 0 0 8 9 】

実施例 3 C ( 比較 )

実施例 1 からの UPy - Kraton と透明基材の接着接合の光学的剥離

実施例 1 からの UPy - Kraton を加工処理して、およそ 90 μm の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 10 x 10 mm の面上に置いた。気泡のない接合が形成されるまで、接合させようとする部位をヒートガンによって加熱した。2 つの基材間の良好な接着が達成された。ユニバーサル引張試験機 ( Z w i c k - R o e l l Z 0 1 0 ) において剥離力を測定した。およそ 1 . 1 M P a の剥離力が測定された。

## 【 0 0 9 0 】

次に試料をユニバーサル引張試験機 ( Z w i c k - R o e l l Z 0 1 0 ) 中に固定し、およそ 5 3 N の力が接着連結部上で作用するように張力をかけた。接着連結部に 3 0 0 秒間、点光源から UV 光を照射した ( Dr . Ho en l e 、波長範囲 = 3 2 0 ~ 3 9 0 nm ; 強度 9 0 0 m W c m <sup>-1</sup> ) 。しかし、接着接合は剥離しなかった。

## 【 0 0 9 1 】

実施例 3 D

実施例 1 からの UPy - Kraton および UV 吸収剤の混合物と透明基材の接着接合の光学的剥離

実施例 1 からの UPy - Kraton を 0 . 2 5 w t . - % の UV 吸収剤 2 - ( 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 6 - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 4 - メチルフェノール ( Tinuvin 3 2 6 、 C i b a ) と混合した。この混合物を加工処理して、およそ 90 μm の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 10 x 1

10

20

30

40

50

0 mmの面上に置いた。気泡のない接合が形成されるまで、接合させようとする部位をヒートガンによって加熱した。2つの基材間の良好な接着が達成された。

【0092】

次に、試料をユニバーサル引張試験機 (Zwick-Roell Z010) 中に固定し、およそ30 Nの力が接着連結部上で作用するように張力をかけた。接着連結部に点光源からUV光を照射した (Dr. Hoenle、波長範囲 = 320 ~ 390 nm; 強度 900 mW cm<sup>-1</sup>)。わずかおよそ30秒後、接着接合が剥離した。

【0093】

実施例4

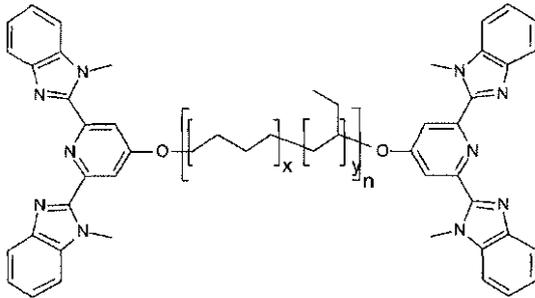
熱不安定性金属 - 配位子錯体 [Zn<sub>0.8</sub>BKB] (NTf<sub>2</sub>)<sub>1.6</sub>の合成

10

工程1: 二官能性配位子BKB ([2,6-ビス-(1-メチル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-ピリジン-4-イルオキシ]末端水素化ポリ(エチレン-コ-ブチレン))の合成

【0094】

【化5】



20

【0095】

-40 °Cでの乾燥THF (120 mL)中の2,6-ビス-(1-メチル-1H-ベンゾイミダゾール)-4-ヒドロキシピリジン (2.30 g、6.47 mmol)、トリフェニルホスフィン (3.40 g、13.0 mmol) およびヒドロキシ末端水素化ポリ(エチレン-コ-ブチレン) (Krasol HL BH-P3000、Cray Valley、平均モル質量 3500 g/mol、9.1 g)の溶液にジエチルアゾジカルボキシラート (DEAD、5 mL、トルエン中40 wt.-%)を添加し、混合物を撹拌した。4時間後、温度をゆっくりと25 °Cまで上昇させ、反応混合物をさらに44時間撹拌した。次いで溶媒を真空下で除去し、熱ヘキサン (150 mL) 中で粗製生成物を溶解した。溶液をメタノールで3回、1 M NaOHで3回洗浄した。クロマトグラフィー (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiOH) によって粗製生成物を精製し、一晚乾燥させ、その結果としてBKBを白色の粘着性の固形物として得た (9.0 g、81%収率)。

30

【0096】

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.05 (s, 4H), 7.94 (s, 4H), 7.54 - 7.37 (m, 13H), 4.39 - 4.16 (m, 18H), 1.96 - 0.95 (m, 477H), 0.95 - 0.54 (m, 148H).

40

<sup>13</sup>C-NMR (91 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.60, 167.14, 151.83, 148.96, 142.45, 136.42, 126.95, 121.79, 110.29, 107.24, 39.02, 38.52, 38.04, 36.26, 33.39, 30.81, 30.36, 29.90, 26.93, 26.74, 26.26, 26.19, 26.02, 11.03, 10.82, 10.79.

GPC: M<sub>n</sub> = 3700 g/mol, M<sub>w</sub> = 4700 g/mol、多分散性 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)

50

$n) = 1.27$ 。

【0097】

UV-Vis 滴定:  $M_n = 4400 \text{ g/mol}$ 。

【0098】

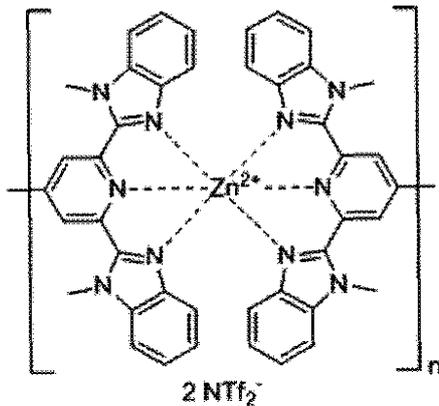
NMR 分光法:  $M_n = 4800 \text{ g/mol}$ 。

【0099】

工程 2: ポリマー-性金属-配位子錯体  $[Zn_{0.8}BKB](NTf_2)_{1.6}$  の合成

【0100】

【化 6】



10

20

【0101】

乾燥アセトニトリル (MeCN、10 mL) 中で亜鉛 (II) トリフルオロメタンスルホンアミド ( $Zn(NTf_2)_2$ 、116.6 mg) を溶解した。 $C_{12}BIP(2,6$ -ビス-(1-メチル-1H-ベンゾイミダゾリル)-4-ドデシルオキシ-ピリジン) での UV-Vis 滴定により溶液中の  $Zn^{2+}$  の正確な濃度を求めた。クロロホルム (7 mL、塩基性  $Al_2O_3$  で乾燥) 中で BKB (2.01 g) を溶解し、慎重に攪拌しながら、対応する量の  $Zn(NTf_2)_2$  溶液を滴下して添加した。10 分間のさらなる攪拌後、真空下で溶媒を除去し、生成物をさらに一晩乾燥させた。フィルムを得るために、得られた生成物を加熱圧搾した。その UV スペクトルを記録した。図 3 はこのようにして得られたフィルムの UV-VIS 吸収スペクトルを示す。

30

【0102】

実施例 5

実施例 4 からの  $[Zn_{0.8}BKB](NTf_2)_{1.6}$  での歯冠のセメント接着

実施例 2 と同様に、e.max ZirCAD 製の切削冠を Straumann Anatomical IPS e.max 橋脚歯にセメント接着させ、この冠に  $[Zn_{0.8}BKB](NTf_2)_{1.6}$  を満たし、180 の温度で維持した。接合を完了させるために、セメント接着した冠に 180 で 3 分間、20 N を負荷し、次いで、負荷を維持しながら少なくとも 10 分間、室温に冷却した。試料調製から 1 時間後できるだけ早く、剥離力を測定した。33.0 ± 8.7 N の剥離力が測定された。

40

【0103】

セメント接着した冠を 180 に加熱することによって、力を入れずにこれらを残根から除去することができた。

【0104】

実施例 6 A

実施例 4 からの  $[Zn_{0.8}BKB](NTf_2)_{1.6}$  との透明基材の光学的接合

実施例 4 からの  $[Zn_{0.8}BKB](NTf_2)_{1.6}$  を加工処理して、およそ 90  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 10 × 10 mm の面上に置いた。接合させようとする部位に点光源から 5 × 60 秒のパルスで光を照射した (Dr. Hoelie、波長範囲 = 320 ~ 390 nm、強度 900 mW  $\text{cm}^{-1}$ )。2 つの基材

50

間の良好な接着が達成された。ユニバーサル引張試験機 ( Z w i c k - R o e l l Z 0 1 0 ) において剥離力を測定した。1 M P a を超える剥離力が測定された。

【 0 1 0 5 】

図 4 は、実施例 6 A からの接着接合に対する引張試験の結果を示す。

【 0 1 0 6 】

実施例 6 B

実施例 4 からの [ Z n 0 . 8 B K B ] ( N T f 2 ) 1 . 6 と透明基材の接着接合の光学的剥離

実施例 4 からの [ Z n 0 . 8 B K B ] ( N T f 2 ) 1 . 6 を加工処理して、およそ 9 0 μ m の薄膜を形成させ、これを 2 枚の石英硝子間のおよそ 1 0 × 1 0 m m の面上に置いた。気泡のない接合が形成されるまで、接合させようとする部位をヒートガンによって加熱した。2 つの基材間の良好な接着が達成された。

10

【 0 1 0 7 】

次に、試料をユニバーサル引張試験機 ( Z w i c k - R o e l l Z 0 1 0 ) 中に固定し、およそ 5 3 N の力が接着連結部上で作用するように張力をかけた。接着連結部に点光源から U V 光を照射した ( D r . H o e n l e 、 波長範囲 = 3 2 0 ~ 3 9 0 n m ; 強度 9 0 0 m W c m - 1 ) 。わずかおよそ 3 0 秒後、接着接合が剥離した。

【 図 1 】

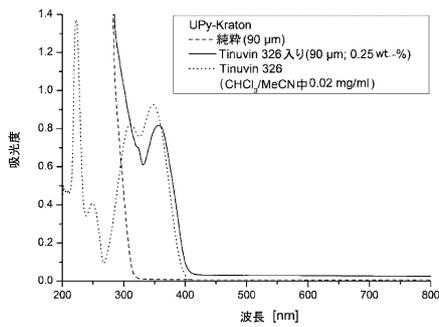


Fig. 1

【 図 3 】

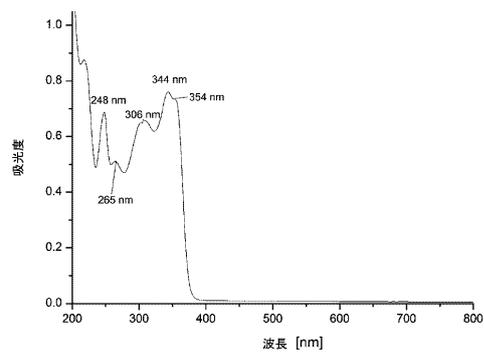


Fig. 3

【 図 2 】

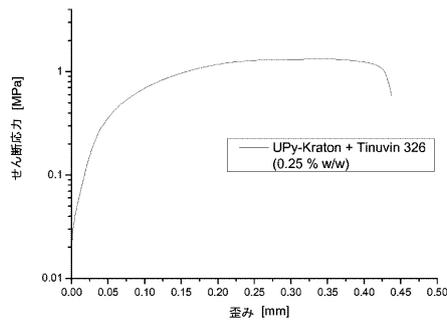


Fig. 2

【 図 4 】

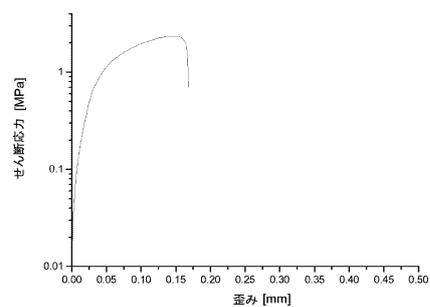


Fig. 4

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/067680
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61K6/00 A61K6/083 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/142494 A1 (KALGUTKAR RAJDEEP S [US] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) paragraph [0204]; claims 1-3, 8 -----	1-3
X	US 2006/165753 A1 (RICHARD ROBERT E [US]) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraphs [0013], [0028]; claims 1-3, 10-13 -----	1,2,20, 22
A	US 7 935 131 B2 (ANTHAMATTEN MITCHELL L [US] ET AL) 3 May 2011 (2011-05-03) column 8, line 1 - line 15 -----	1,2,8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 January 2013		Date of mailing of the international search report 29/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Angiolini, Delia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/067680

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See additional sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**1-22 (in part)****Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/067680

**The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:**

**1. Claims 1-22 (in part)**

**Dental materials containing a thermolabile compound of formula I with a thermolabile group T, where Z1 and Z2 are polymerisable groups and T is the first structure according to claim 8.**

**2. Claims 1-22 (in part)**

**Dental materials containing a thermolabile compound of formula I with a thermolabile group T, where Z1 and Z2 are polymerisable groups and T is the second structure according to claim 8.**

**3. Claims 1-22 (in part)**

**Dental materials containing a thermolabile compound of formula I with a thermolabile group T, where Z1 and Z2 are polymerisable groups and T is the third structure according to claim 8.**

**4. Claims 1-22 (in part)**

**Dental materials containing a thermolabile compound of formula I with a thermolabile group T, where Z1 and Z2 are polymerisable groups and T is the fourth structure according to claim 8.**

**5. Claims 1-22 (in part)**

**Dental materials containing a thermolabile compound of formula I with a thermolabile group T, where Z1 and Z2 are adhesive groups.**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/067680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007142494 A1	21-06-2007	EP 1962769 A1	03-09-2008
		JP 2009520025 A	21-05-2009
		US 2007142494 A1	21-06-2007
		WO 2007075257 A1	05-07-2007
-----			
US 2006165753 A1	27-07-2006	CA 2594993 A1	03-08-2006
		EP 1843806 A2	17-10-2007
		JP 2008528121 A	31-07-2008
		US 2006165753 A1	27-07-2006
		WO 2006081210 A2	03-08-2006
-----			
US 7935131 B2	03-05-2011	CA 2667520 A1	02-05-2008
		EP 2084196 A2	05-08-2009
		US 2008177303 A1	24-07-2008
		WO 2008051318 A2	02-05-2008
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/067680

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. A61K6/00 A61K6/083 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/142494 A1 (KALGUTKAR RAJDEEP S [US] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21) Absatz [0204]; Ansprüche 1-3, 8 -----	1-3
X	US 2006/165753 A1 (RICHARD ROBERT E [US]) 27. Juli 2006 (2006-07-27) Absätze [0013], [0028]; Ansprüche 1-3, 10-13 -----	1,2,20, 22
A	US 7 935 131 B2 (ANTHAMATTEN MITCHELL L [US] ET AL) 3. Mai 2011 (2011-05-03) Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 15 -----	1,2,8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Januar 2013		29/04/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäische Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Angiolini, Delia

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2012/067680

## Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.  Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3.  Ansprüche Nr. weil sie sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

## Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:  
1-22 (teilweise)

## Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2012/ 067680

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

## 1. Ansprüche: 1-22(teilweise)

Dentalwerkstoffe, die eine thermolabile Verbindung der Formel I mit einer thermolabilen Gruppe T enthalten, in der Z1 und Z2 polymerisierbare Gruppen darstellen und T der ersten Struktur von Anspruch 8 entspricht

---

## 2. Ansprüche: 1-22(teilweise)

Dentalwerkstoffe, die eine thermolabile Verbindung der Formel I mit einer thermolabilen Gruppe T enthalten, in der Z1 und Z2 polymerisierbare Gruppen darstellen und T der zweiten Struktur von Anspruch 8 entspricht

---

## 3. Ansprüche: 1-22(teilweise)

Dentalwerkstoffe, die eine thermolabile Verbindung der Formel I mit einer thermolabilen Gruppe T enthalten, in der Z1 und Z2 polymerisierbare Gruppen darstellen und T der dritten Struktur von Anspruch 8 entspricht

---

## 4. Ansprüche: 1-22(teilweise)

Dentalwerkstoffe, die eine thermolabile Verbindung der Formel I mit einer thermolabilen Gruppe T enthalten, in der Z1 und Z2 polymerisierbare Gruppen darstellen und T der vierten Struktur von Anspruch 8 entspricht

---

## 5. Ansprüche: 1-22(teilweise)

Dentalwerkstoffe, die eine thermolabile Verbindung der Formel I mit einer thermolabilen Gruppe T enthalten, in der Z1 und Z2 adhäsive Gruppen darstellen

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/067680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007142494 A1	21-06-2007	EP 1962769 A1	03-09-2008
		JP 2009520025 A	21-05-2009
		US 2007142494 A1	21-06-2007
		WO 2007075257 A1	05-07-2007
US 2006165753 A1	27-07-2006	CA 2594993 A1	03-08-2006
		EP 1843806 A2	17-10-2007
		JP 2008528121 A	31-07-2008
		US 2006165753 A1	27-07-2006
		WO 2006081210 A2	03-08-2006
US 7935131 B2	03-05-2011	CA 2667520 A1	02-05-2008
		EP 2084196 A2	05-08-2009
		US 2008177303 A1	24-07-2008
		WO 2008051318 A2	02-05-2008

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

- (72)発明者 マスナー, ノルベルト  
リヒテンシュタイン公国 エフェル - 9 4 9 3 マウレン, イム バンリエット 5 8
- (72)発明者 ヒルト, トマス  
スイス国 ツェーハー - 9 4 4 5 レーブシュタイン, ローナッカーシュトラーセ 3 2
- (72)発明者 リスト, カイ  
オーストリア国 アー - 6 8 0 0 フェルトキルヒ, クロイツベルクシュトラーセ 3 1
- (72)発明者 ザルツ, ウルリッヒ  
ドイツ国 8 8 1 3 1 リンダウ, グシュテウドヴェーグ 5 5
- (72)発明者 ヴェーダー, クリストフ  
スイス国 ツェーハー - 3 1 8 6 デューディンゲン, アルペンヴェーグ 4
- (72)発明者 フィオーレ, ジーナ  
スイス国 ツェーハー - 1 7 2 3 マルリー, ルートゥ ドゥ ベル - エール 1 8
- (72)発明者 ハイッツマン, クリスチャン  
スイス国 ツェーハー - 1 7 0 0 フリブール, ルートゥ サンニコラ - ドゥ - フル 1 8
- (72)発明者 ラインベルガー, フォルカー  
リヒテンシュタイン公国 エフェル - 9 4 9 0 ファドゥーツ, マレシュトラーセ 3 4
- Fターム(参考) 4C089 AA06 AA10 BC07 BD01 BD02 BD05 BD06 BD07 BD08 BD09  
BD10 BD11 BD19 BE01