

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780043683.7

[51] Int. Cl.

C07F 9/09 (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01)
C07C 233/47 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月30日

[11] 公开号 CN 101547930A

[22] 申请日 2007.9.27

[21] 申请号 200780043683.7

[30] 优先权

[32] 2006.9.29 [33] JP [31] 266500/2006

[32] 2006.9.29 [33] JP [31] 266501/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/068781 2007.9.27

[87] 国际公布 WO2008/047547 日 2008.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.25

[71] 申请人 日本可乐丽医疗器材株式会社

地址 日本冈山县

[72] 发明人 关口卓宏 雏元爱

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张萍 李炳爱

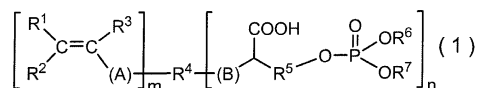
权利要求书7页 说明书71页

[54] 发明名称

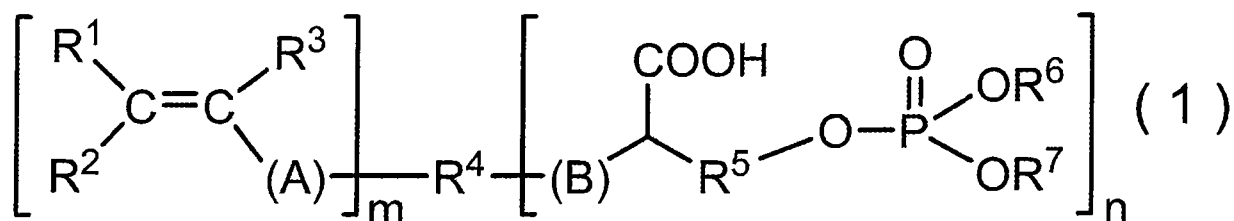
新型化合物、含有它的组合物以及聚合性酰胺的制造方法

[57] 摘要

本发明提供提供适合牙科用组合物的且具有聚合性基团、羧基和磷酸基团的新型化合物(I)，该新型化合物(I)由上列通式(1)表示。本发明还提供，能使羧酸和胺的缩合反应容易地进行，而且安全性优异的聚合性酰胺的制造方法。[式中，R¹、R²和R³分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；(A)和(B)为任意的结构单元；m为1~3的整数；n为1~3的整数；R⁴为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团；R⁵为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；R⁶和R⁷分别独立地为氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基、或金属原子。]



1. 下述通式(1)表示的化合物(I),
[化 1]



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氟基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A) 和 (B) 为任意的结构单元, A 为选自 -CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO- 和 -CONHCO- 中的一种, B 为选自 -CONH-、-NHCO-、-COO- 和 -OCO- 中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团; R^5 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; R^6 和 R^7 分别独立地为氢原子、任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基、或金属原子。

2. 权利要求 1 所述的化合物(I), 其中, R^1 和 R^2 为氢原子, R^3 为氢原子或甲基。

3. 权利要求 1 或 2 所述的化合物(I), 其中, A 为 -CONH- 或 -COO-。

4. 权利要求 1~3 中任一项所述的化合物(I), 其中, B 为 -CONH-。

5. 权利要求 1~4 中任一项所述的化合物(I), 其中, R^5 为选自 -CH₂-Ph-、-CH(CH₃)- 和 -CH₂- 中的一种。

6. 组合物, 其含有权利要求 1~5 中任一项所述的化合物(I)。

7. 权利要求 6 所述的组合物, 其含有: 权利要求 1~5 中任一项所述的化合物(I); 以及除所述化合物(I)之外的、能与所述化合物(I)共聚的聚合性单体(II)。

8. 权利要求 7 所述的组合物, 其中, 所述聚合性单体(II)为(甲基)丙烯酸酯化合物。

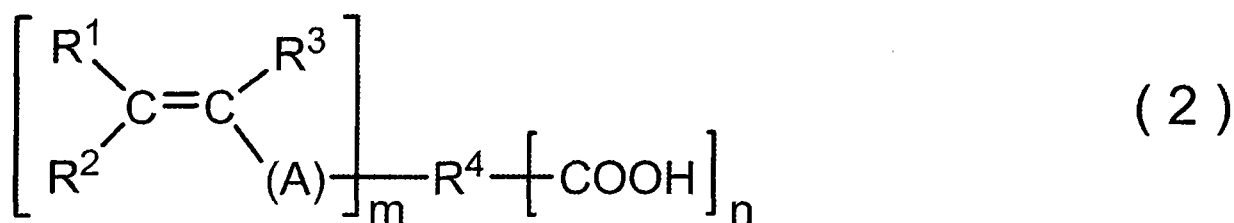
9. 权利要求 6~8 中任一项所述的组合物, 其含有聚合引发剂(III)。

10. 权利要求 6~9 中任一项所述的组合物, 其含有聚合促进剂(IV)。

11. 权利要求 6~10 中任一项所述的组合物, 其含有填料(V)。

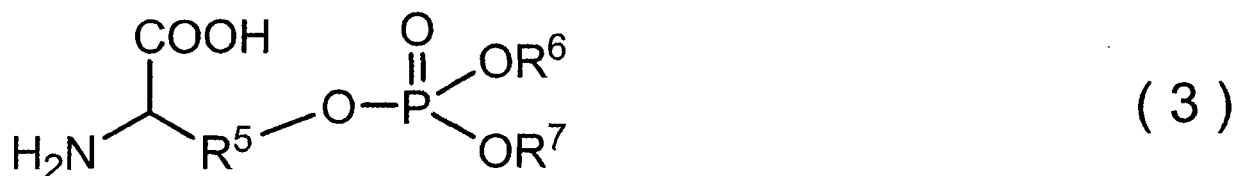
12. 权利要求 6~11 中任一项所述的组合物, 其含有溶剂(VI)。
13. 权利要求 12 所述的组合物, 其中, 溶剂(VI)包含水(VII)。
14. 牙科用组合物, 其包含权利要求 6~13 中任一项所述的组合物。
15. 底胶, 其包含权利要求 14 所述的牙科用组合物。
16. 粘接材料, 其包含权利要求 14 所述的牙科用组合物。
17. 牙骨质, 其包含权利要求 14 所述的牙科用组合物。
18. 复合树脂, 其包含权利要求 14 所述的牙科用组合物。
19. 权利要求 4 所述的化合物(I)的制造方法, 其特征在于, 使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行缩合反应,

[化 2]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与所述式(1)中含义相同;

[化 3]



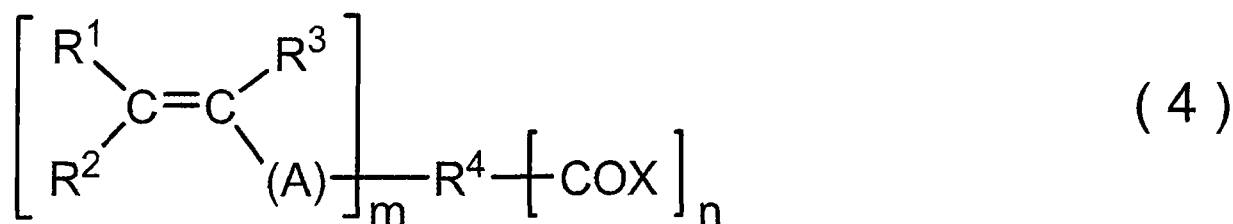
式中, R^5 、 R^6 和 R^7 与所述式(1)中含义相同。

20. 权利要求 19 所述的化合物(I)的制造方法, 其中, 所述羧酸(a1)含有(甲基)丙烯基。

21. 权利要求 19 或 20 所述的化合物(I)的制造方法, 其中, 所述缩合反应中所用的缩合剂为三嗪类缩合剂。

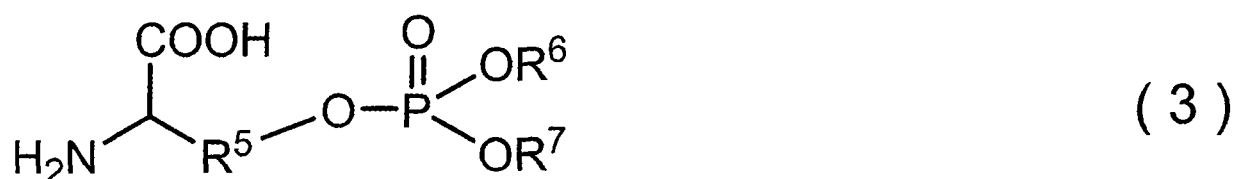
22. 权利要求 4 所述的化合物(I)的制造方法, 其中, 通过使下述通式(4)表示的酰基卤(a2)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行反应而得到所述化合物(I),

[化 4]



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与所述式(1)中含义相同，X为卤原子；

[化 5]



式中， R^5 、 R^6 和 R^7 与所述式(1)中含义相同。

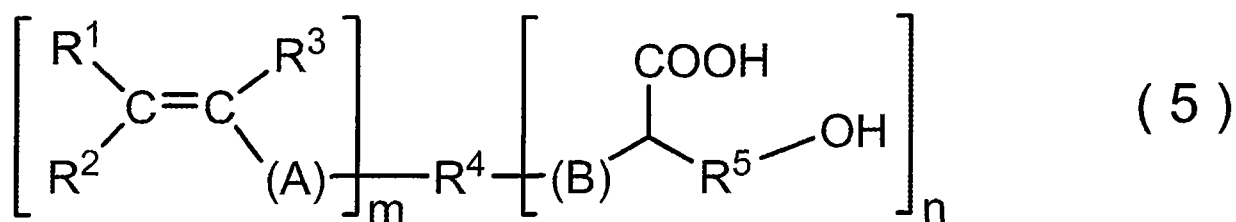
23. 权利要求 22 所述的化合物(I)的制造方法，其中，所述酰基卤(a2)含有(甲基)丙烯基。

24. 权利要求 19~23 中任一项所述的化合物(I)的制造方法，其中，所述胺(b1)为氨基酸的磷酸酯。

25. 权利要求 24 所述的化合物(I)的制造方法，其中，所述胺(b1)为选自磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸和磷酸酪氨酸中的一种。

26. 下述通式(5)表示的化合物(VIII)，

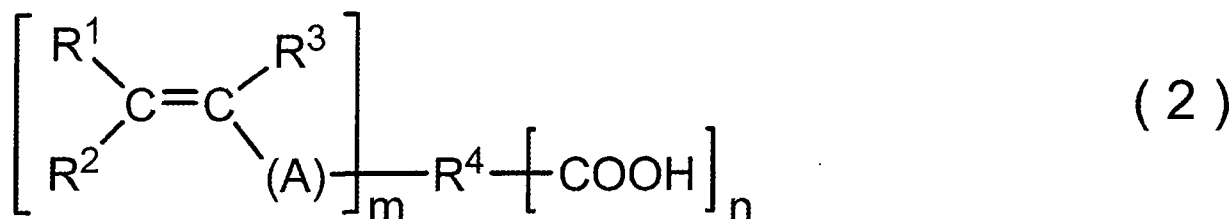
[化 6]



式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基；(A)和(B)为任意的结构单元，A 为选自 -CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和 -CONHCO- 中的一种，B 为选自 -CONH-、-NHCO-、-COO-和 -OCO- 中的一种； m 为 1~3 的整数； n 为 1~3 的整数； R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团； R^5 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基。

27. 权利要求 26 所述的化合物(VIII)的制造方法, 其特征在于, 使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(6)表示的胺(b2)进行缩合反应,

[化 7]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与所述式(5)中含义相同;

[化 8]



式中, R^5 与所述式(5)中含义相同。

28. 权利要求 26 或 27 所述的化合物(VIII)的制造方法, 其中, 所述胺(b2)为氨基酸。

29. 权利要求 28 所述的化合物(VIII)的制造方法, 其中, 所述胺(b2)为选自丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸中的一种。

30. 聚合性酰胺的制造方法, 该方法是使羧酸和胺进行缩合反应而形成酰胺键来制造聚合性酰胺的方法, 其特征在于, 所述羧酸和所述胺中的至少一方具有聚合性基团, 而且使用下述通式(7)表示的三嗪类缩合剂(IX)进行缩合反应,

[化 9]

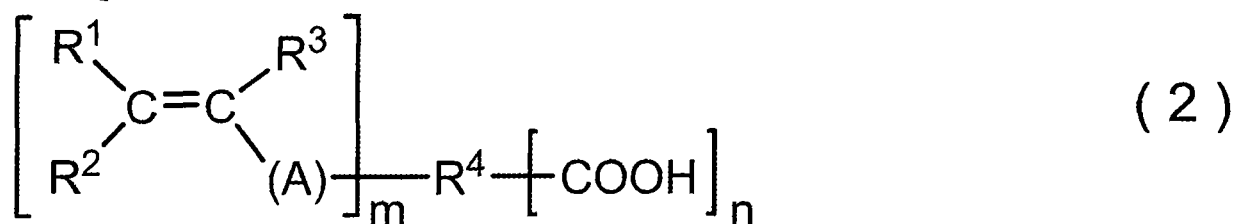


式中, R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷氧基或烷基; R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独立地为可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 1~20 的烃基; X

为卤原子、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根或氯甲基磺酸根； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以相互键合形成环。

31. 权利要求 30 所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(9)表示的胺(b4)进行缩合反应，得到下述通式(10)表示的聚合性酰胺(X)，

[化 10]



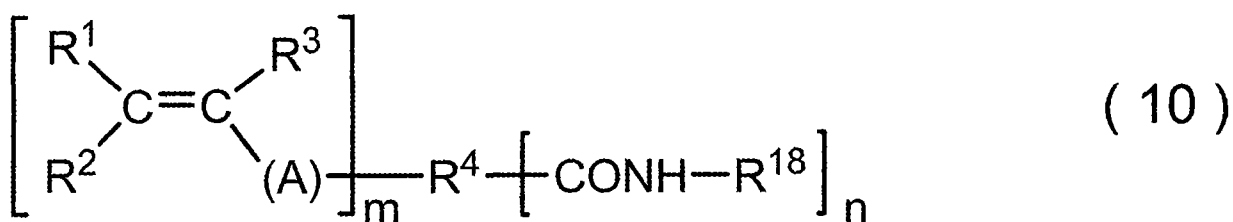
式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；(A)为任意的结构单元，A为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和-CONHCO-中的一种；m为1~3的整数；n为1~3的整数； R^4 为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团，

[化 11]



式中， R^{18} 为任选具有取代基的碳原子数1~200的有机基团，

[化 12]



式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{18} 、(A)、m和n与上述式(2)和上述式(9)中的含义相同。

32. 权利要求 31 所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，所述羧酸(a1)含有(甲基)丙烯酰基。

33. 权利要求 31 所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，所述胺(b4)为氨基酸。

34. 权利要求 31 所述的聚合性酰胺的制造方法, 其中, 所述胺(b4)为氨基酸的磷酸酯。

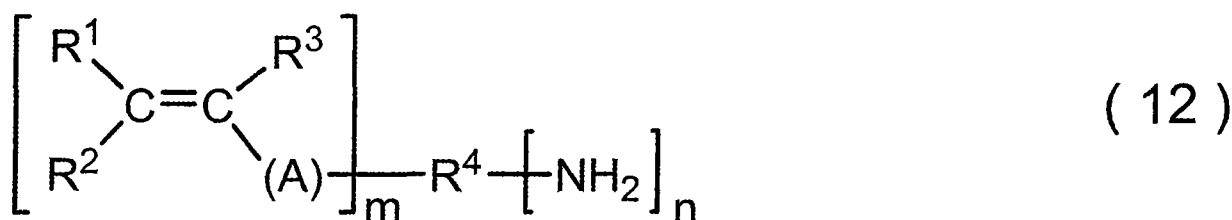
35. 权利要求 30 所述的聚合性酰胺的制造方法, 其中, 使下述通式(11)表示的羧酸(a3)与下述通式(12)表示的胺(b3)进行缩合反应, 得到下述通式(13)表示的聚合性酰胺(XI),

[化 13]



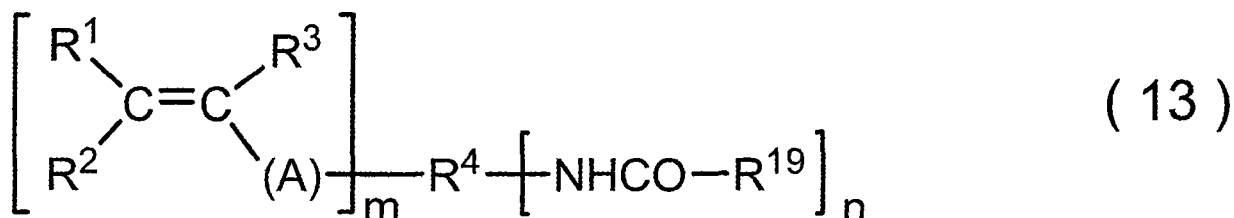
式中, R^{19} 为任选具有取代基的碳原子数 1~200 的有机基团,

[化 14]



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A) 为任意的结构单元, A 为选自 -CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和 -CONHCO- 中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团,

[化 15]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{19} 、(A)、m 和 n 与上述式(11)和上述式(12)中的含义相同。

36. 权利要求 35 所述的聚合性酰胺的制造方法, 其中, 所述胺(b3)含有(甲基)丙烯酰基。

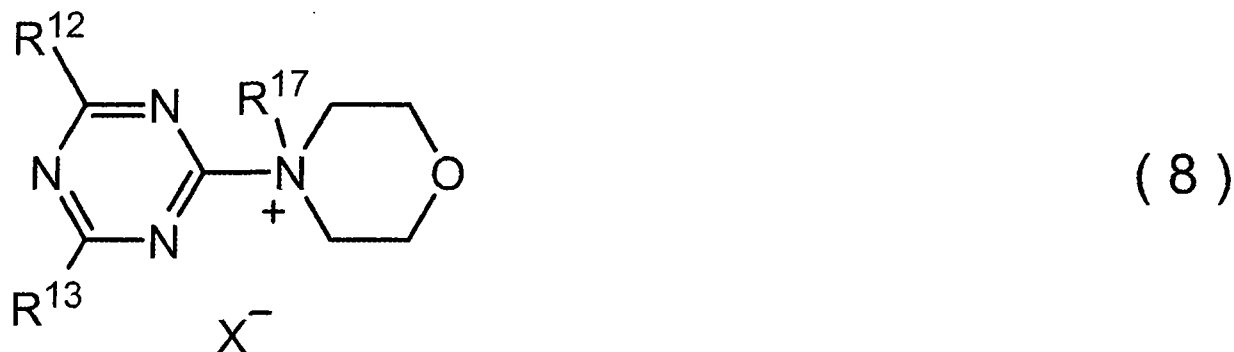
37. 权利要求 35 所述的聚合性酰胺的制造方法, 其中, 所述羧酸

(a3)为氨基酸。

38. 权利要求 35 所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，所述羧酸 (a3)为氨基酸的磷酸酯。

39. 权利要求 30~38 中任一项所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，所述三嗪类缩合剂(IX)为下述通式(8)表示的缩合剂，

[化 16]



式中， R^{12} 、 R^{13} 和 X 与所述式(7)中含义相同， R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基。

40. 权利要求 30~39 中任一项所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，缩合反应中使用的反应溶剂包含水。

41. 权利要求 40 所述的聚合性酰胺的制造方法，其中，缩合反应中使用的反应溶剂为水和醇的混合溶剂。

新型化合物、含有它的组合物以及聚合性酰胺的制造方法

技术领域

本发明涉及具有聚合性基团、羧基和磷酸基团的化合物，以及含有该化合物的组合物。另外还涉及，使用三嗪类缩合剂使羧酸与胺进行缩合反应，制造聚合性酰胺的方法。

背景技术

在牙齿的受损部位填充或被覆修复物时，通常使用牙科用粘合剂。作为牙科用粘合剂，已知配合了具有聚合性基团和磷酸基团的化合物的粘合剂。

例如，日本特开 2006-76973 号公报(专利文献 1)中公开了对牙釉质和牙本质具有高牙质粘合性能的用于牙质粘合的光聚合型粘合剂，这种粘合剂配合了具有甲基丙烯酰基(methacryloyl group)和磷酸基团的含酸性基团的自由基聚合性单体，例如 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸。但是，其粘合强度不一定充分。

另外，在牙科材料-器械 Vol.17 No.2 120-125 (1998)(非专利文献 1)中记载了，在分子内具有甲基丙烯酰基，亚甲基链长不同的氨基酸衍生物即 N-甲基丙烯酰基- ω -氨基酸(以下有时简称为“NM ω A”)。如果将该 NM ω A 作为底胶(primer)作用于牙本质胶原，那么随着 NM ω A 的亚甲基链长变长，NM ω A 与牙本质胶原的相互作用增大，同时牙本质和复合树脂的粘合强度也变得良好。但是，还期望对与粘合强度相关的材料进行改良。

这里，使这种牙科用粘合剂作用于牙本质时，具有以下作用是很重要的：用酸性成分溶解牙本质表面的脱钙作用、单体成分浸透牙本质的胶原层的浸透作用、以及浸透的单体成分固化而与胶原形成混合层(hybrid layer)(以下有时称为“树脂含浸层”)的固化作用。

迄今为止，进行了使牙科用粘合剂的使用方式简略化的研究，包括从依次应用上述脱钙作用、上述浸透作用和上述固化作用的三种液体三步型(3液3ステップ型)；到将上述脱钙作用和上述浸透作用统一的两种液体两步型(2液2ステップ型)；再到将上述脱钙作用、上述浸透作

用和上述固化作用全部总括的一种液体一步型(1液1ステップ型)的使用方式。无论在那一种使用方式中均需要粘合性优异的可用作牙科用粘合剂的化合物。

另外,含有可用作牙科用粘合剂的上述化合物,且具有酰胺键或酯键的化合物有时在功能方面很重要。作为合成这种化合物的方法,例如报道了下列方法:使用以二环己基碳二亚胺(以下有时简称为“DCC”)为代表的碳二亚胺类的缩合剂,由羧酸和胺来制造具有酰胺键的化合物的方法、以及由羧酸和醇来制造具有酯键的化合物的方法等。

例如,日本特开 2004-131468 号公报(专利文献 2)中记载了,使用 DCC,使羧酸和醇进行脱水缩合来制造丙烯酸酯磷酸的方法。

但是,在上述使用以 DCC 为代表的碳二亚胺类缩合剂的方法中,存在如下的问题。(1)在反应系统内存在大量水时,会阻碍反应的进行。(2)使用醇作为反应溶剂时,产生醇和羧酸进行缩合的副反应。(3)在羧酸或胺具有游离羟基时,产生该游离羟基和羧酸进行缩合的副反应。(4)由于 DCC 与羧酸及胺两者反应,因此通常在使 DCC 与羧酸反应之后再添加胺,但是根据添加的时刻不同,会导致所得的具有酰胺键的化合物的收率降低。(5)碳二亚胺类缩合剂容易引起皮肤刺激等,因此在操作上需要格外注意。

[专利文献 1]日本特开 2006-76973 号公报

[专利文献 2]日本特开 2004-131468 号公报

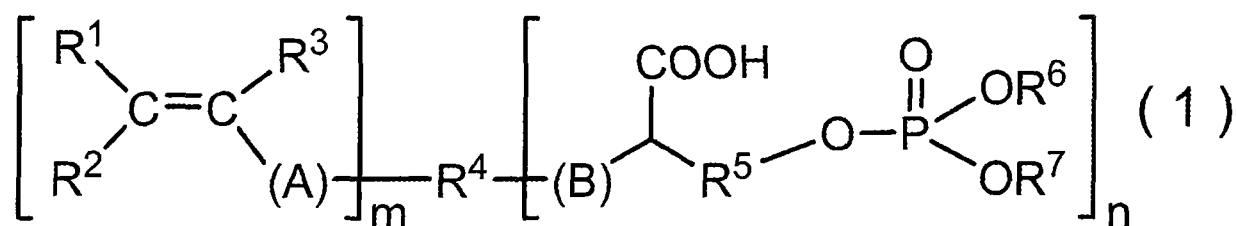
[非专利文献 1]牙科材料·器械 Vol.17 No.2 120-125 (1998)

发明内容

本发明是为了解决上述技术问题而进行的发明。本发明的目的是提供适合牙科用组合物且具有聚合性基团、羧基和磷酸基团的新型化合物(I)。本发明的另一个目的是提供,能使羧酸和胺的缩合反应容易地进行,而且安全性优异的聚合性酰胺的制造方法。

通过提供下述通式(1)表示的化合物(I)来解决上述技术问题。

[化 1]



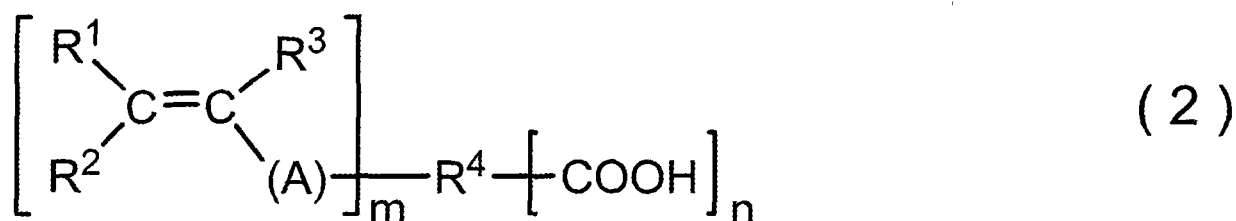
[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A) 和 (B) 为任意的结构单元, A 为选自 -CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO- 和 -CONHCO- 中的一种, B 为选自 -CONH-、-NHCO-、-COO- 和 -OCO- 中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团; R^5 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; R^6 和 R^7 分别独立地为氢原子、任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基、或金属原子。]

其中, R^1 和 R^2 优选为氢原子; R^3 优选为氢原子或甲基; A 优选为 -CONH- 或 -COO-; B 优选为 -CONH-。 R^5 优选为选自 -CH₂-Ph-、-CH(CH₃)- 和 -CH₂- 中的一种。另外, 含有化合物(I)的组合物, 是优选的实施方式。优选含有化合物(I)、以及除前述化合物(I)之外的可与前述化合物(I)共聚的聚合性单体(II)。前述聚合性单体(II)优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。优选含有聚合引发剂(III), 优选含有聚合促进剂(IV)。优选含有填料(V), 优选含有溶剂(VI), 优选溶剂(VI)含有水(VII)。

这种含有化合物(I)的组组合物的优选实施方式为牙科用组合物, 特别适合作为底胶、粘接材料、牙骨质(cement)或复合树脂。

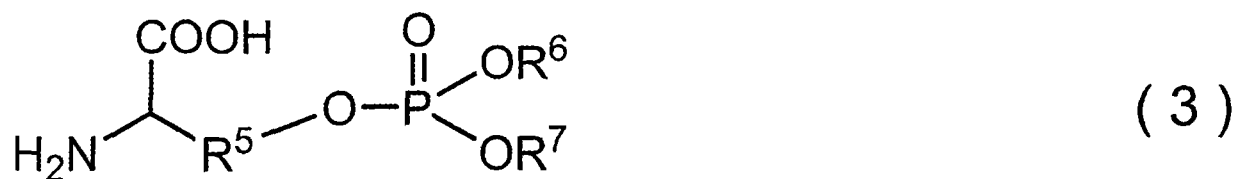
另外, 作为化合物(I)的制造方法可优选提供使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行缩合反应的方法。

[化 2]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、m 和 n 与前述式(1)中含义相同。]

[化 3]

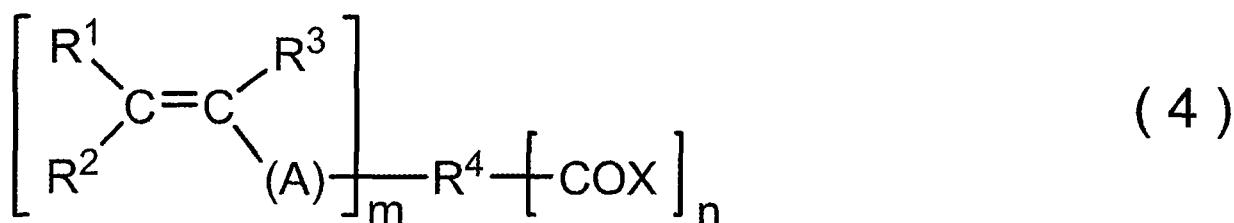


[式中， R^5 、 R^6 和 R^7 与前述式(1)中含义相同。]

其中，羧酸(a1)优选含有(甲基)丙烯基((meth)acryl group)，前述缩合反应中使用的缩合剂优选为三嗪类缩合剂。

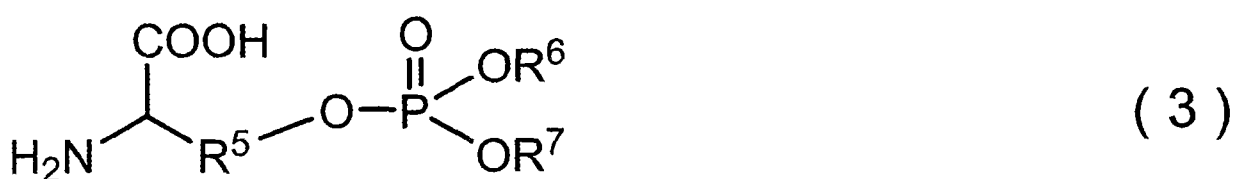
另外，优选提供使下述通式(4)表示的酰基卤(a2)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行反应而得到化合物(I)的制造方法。

[化 4]



[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与前述式(1)中含义相同，X为卤原子。]

[化 5]

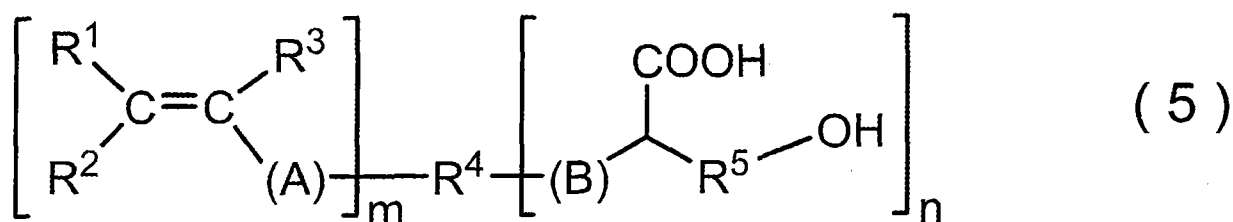


[式中， R^5 、 R^6 和 R^7 与前述式(1)中含义相同。]

其中，酰基卤(a2)优选含有(甲基)丙烯基，胺(b1)优选为氨基酸的磷酸酯，胺(b1)优选为选自磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸和磷酸酪氨酸中的一种。

另外，通过提供下述通式(5)表示的化合物(VIII)，可解决上述技术问题。

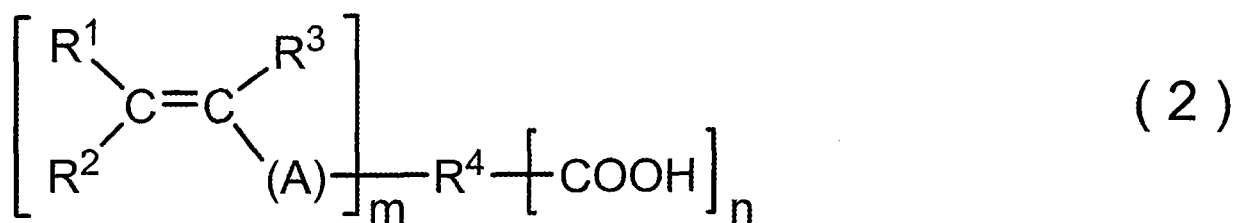
[化 6]



[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A) 和 (B) 为任意的结构单元, A 为选自 -CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO- 和 -CONHCO- 中的一种, B 为选自 -CONH-、-NHCO-、-COO- 和 -OCO- 中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团; R^5 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基。]

此外, 作为上述化合物(VIII)的制造方法, 可优选提供使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(6)表示的胺(b2)进行缩合反应的方法。

[化 7]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、m 和 n 与前述式(5)中含义相同。]

[化 8]



[式中, R^5 与前述式(5)中含义相同。]

其中, 胺(b2)优选为氨基酸, 胺(b2)优选为选自丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸中的一种。

另外, 通过提供使羧酸和胺进行缩合反应而形成酰胺键的聚合性酰胺的制造方法, 可以解决上述课题, 该方法的特征在于, 前述羧酸和前述胺中的至少一方具有聚合性基团, 而且使用下述通式(7)表示的

三嗪类缩合剂(IX)进行缩合反应。

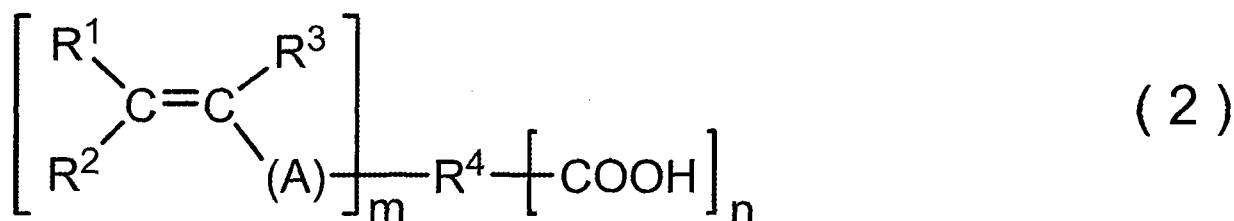
[化 9]



[式中, R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷氧基或烷基; R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独立地为, 可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 1~20 的烃基; X 为卤原子、三氟甲磺酸根(triflate)、甲苯磺酸根(tosylate)、甲磺酸根(mesylate)或氯甲基磺酸根(chloromethanesulfonate); R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以互相键合形成环。]

其中, 优选使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(9)表示的胺(b4)进行缩合反应, 从而得到下述通式(10)表示的聚合性酰胺(X)。

[化 10]



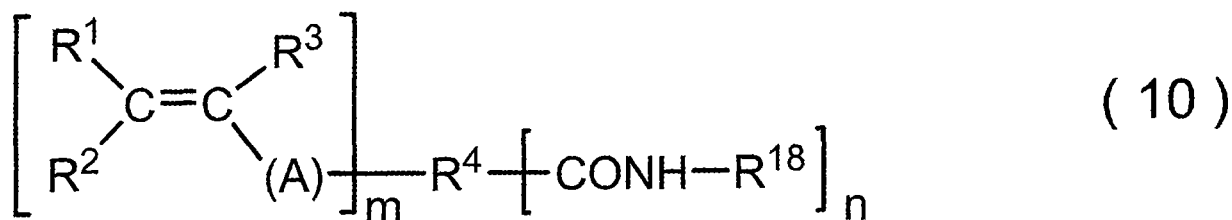
[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A)为任意的结构单元, A 为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和-CONHCO-中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团。]

[化 11]



[式中, R^{18} 为任选具有取代基的碳原子数 1~200 的有机基团。]

[化 12]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{18} 、(A)、 m 和 n 与上述式(2)和上述式(9)中的含义相同。]

另外, 前述羧酸(a1)优选含有(甲基)丙烯酰基, 前述胺(b4)优选为氨基酸, 前述胺(b4)优选为氨基酸的磷酸酯。

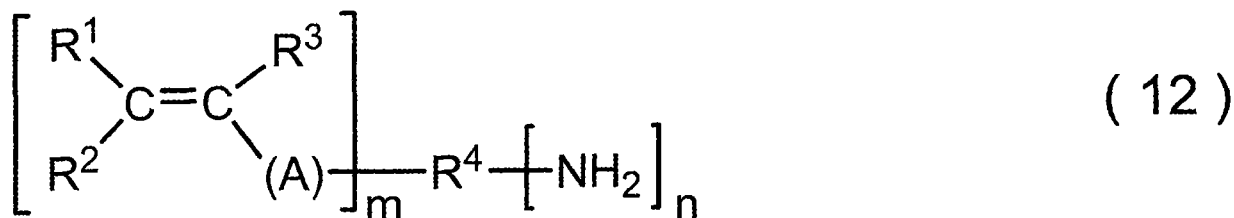
进一步, 优选使下述通式(11)表示的羧酸(a3)与下述通式(12)表示的胺(b3)进行缩合反应, 从而得到下述通式(13)表示的聚合性酰胺(XI)。

[化 13]



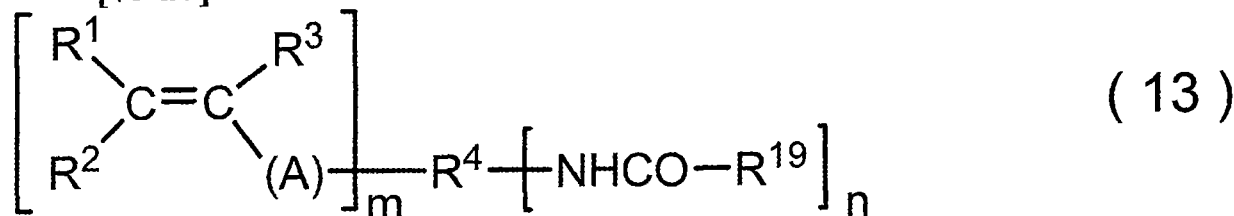
[式中, R^{19} 为任选具有取代基的碳原子数 1~200 的有机基团。]

[化 14]



[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基; (A)为任意的结构单元, A 为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和-CONHCO-中的一种; m 为 1~3 的整数; n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团。]

[化 15]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{19} 、(A)、 m 和 n 与上述式(11)和上述式(12)中的含义相同。]

另外, 前述胺(b3)优选含有(甲基)丙烯酰基, 前述羧酸(a3)优选为氨基酸, 前述羧酸(a3)优选为氨基酸的磷酸酯。

另外, 前述三嗪类缩合剂(IX)优选为下述通式(8)表示的三嗪类缩合剂。

[化 16]



[式中, R^{12} 、 R^{13} 和 X 与前述式(7)中的含义相同, R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烷基。]

此外, 缩合反应中使用的反应溶剂优选含有水, 缩合反应中使用的反应溶剂优选为水和醇的混合溶剂。

本发明的新型化合物(I)具有聚合性基团、羧基和磷酸基团。将含有本发明的化合物(I)的组合物用于牙科用途时, 显示出良好的粘合强度。因此适合作为牙科用组合物, 特别适合作为底胶、粘接材料、牙骨质和复合树脂。另外, 根据本发明的聚合性酰胺的制造方法, 能使羧酸与胺的缩合反应容易地进行, 而且安全性优异。

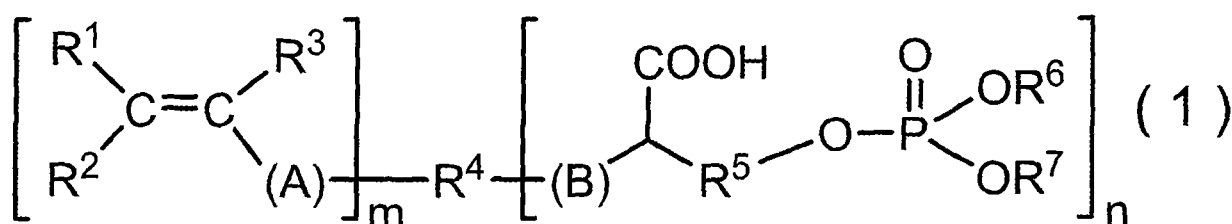
具体实施方式

本发明的化合物(I)具有聚合性基团、羧基和磷酸基团, 含有该化合物(I)的组合物可作为牙科用组合物使用。

本发明的化合物(I)是下述通式(1)表示的化合物, 其具有聚合性基团。由于具有聚合性基团, 因而可以进行自由基聚合, 同时可以与其他单体进行共聚。作为聚合性基团的例子, 可列举: (甲基)丙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基(硫)醚基(vinyl(thio)ether group)、烯丙基(硫)

醚基(allyl(thio)ether group)、乙烯基酯基、苯乙烯基等。其中,从容易进行自由基聚合的观点考虑,优选(甲基)丙烯基或者(甲基)丙烯酰胺基。另外,本发明的化合物(I)优选用作牙科用组合物的成分,但由于口腔内为湿润的环境,因此可能由于水解等而导致聚合性基团离去。在考虑到对前述水解的耐受性的情况下,作为聚合性基团更优选使用(甲基)丙烯酰胺基。另外,在考虑到离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下,作为聚合性基团特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

[化 17]



[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基;(A)和(B)为任意的结构单元;A为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和-CONHCO-中的一种;B为选自-CONH-、-NHCO-、-COO-和-OCO-中的一种;m为1~3的整数;n为1~3的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团; R^5 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基; R^6 和 R^7 分别独立地为氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基、或金属原子。]

上述通式(1)中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基。作为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基,例如可列举:任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的炔基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的芳烷基、任选具有取代基的芳烯基、任选具有取代基的芳炔基、任选具有取代基的环烷基等。

此处,本发明中,任选具有取代基的烷基是指,可以具有取代基的直链或支链的烷基,作为烷基,例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、异己基、2-乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。

本发明中，任选具有取代基的烯基是指，可以具有取代基的直链或支链的烯基，作为烯基，例如可列举：乙烯基、烯丙基、甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。

本发明中，任选具有取代基的炔基是指，可以具有取代基的直链或支链的炔基，作为炔基，例如可列举：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-乙基-2-丁炔基、3-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、5-己炔基、1-乙基-3-丁炔基等。

本发明中，任选具有取代基的芳基是指，可以具有取代基的芳香族烃基，作为芳基，例如可列举：苯基、萘基、蒽基、菲基等。

本发明中，任选具有取代基的芳烷基是指，可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的烷基，作为芳烷基，例如可列举：苄基、苯乙基、3-苯丙基、三苯甲基、1-萘基甲基、2-(1-萘基)乙基、2-(2-萘基)乙基、3-(2-萘基)丙基等。

本发明中，任选具有取代基的芳烯基是指，可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的烯基，作为芳烯基，例如可列举苯乙烯基等。

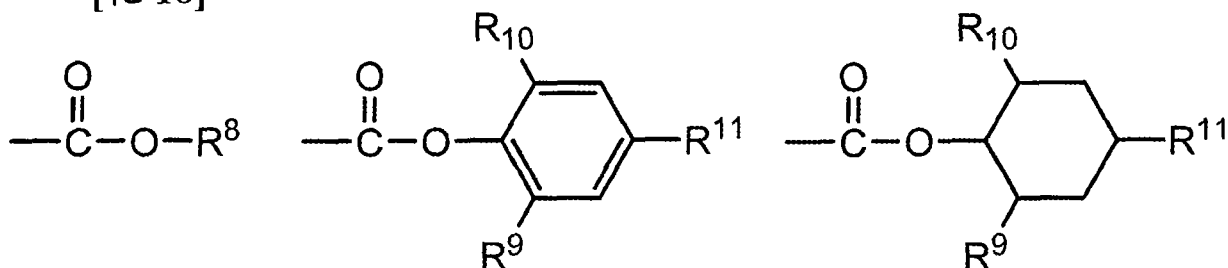
本发明中，任选具有取代基的芳炔基是指，可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的炔基，作为芳炔基，例如可列举苯基乙炔基等。

本发明中，任选具有取代基的环烷基是指，可以具有取代基的环状的烷基，作为环烷基，例如可列举：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等。

上述通式(1)中， R^1 和 R^2 优选为氢原子，由此具有聚合性优异的优点。另外，上述通式(1)中， R^3 优选为氢原子或甲基，由此具有聚合性优异的优点。特别是，当 R^1 和 R^2 为氢原子、且 R^3 为甲基时，如上所述，本发明的化合物即使在受到水解等的作用而导致聚合性基团离去的情况下，仍然具有对生物体的刺激性小的优点。

此处， R^1 、 R^2 和 R^3 的烃基所具有的取代基的数目和种类没有特别的限定，还可包括在 R^1 、 R^2 和 R^3 与双键碳之间具有取代基的情况。对于 R^3 ，这种取代基优选为酯键。作为 R^3 的例子，可列举以下所示的基团。

[化 18]



[式中， R^8 为任选具有取代基的烷基； R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为氢原子或者任选具有取代基的烷基。]

在具有上述酯键的烃基中， R^8 可以采用在对 R^1 、 R^2 和 R^3 进行说明时所列举的烷基。 R^8 为烷基时，从化合物的聚合性的观点考虑，优选为碳原子数4以下的烷基，更优选为甲基或乙基。另外， R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为氢原子或者任选具有取代基的烷基，作为任选具有取代基的烷基，可以采用在对 R^1 、 R^2 和 R^3 进行说明时所列举的基团。 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为烷基时，从化合物的聚合性的观点考虑，优选为碳原子数4以下的烷基，更优选为甲基、乙基或叔丁基。

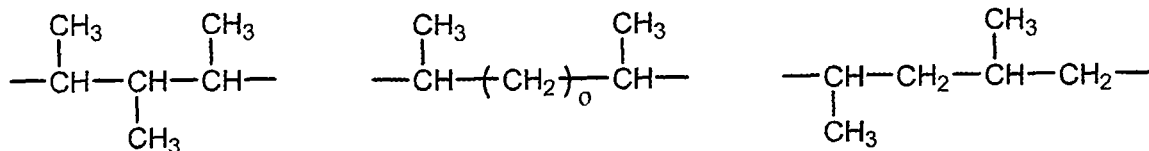
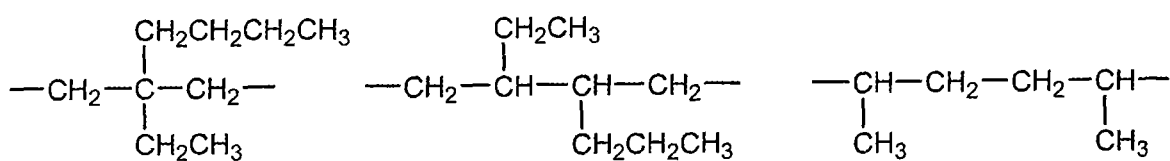
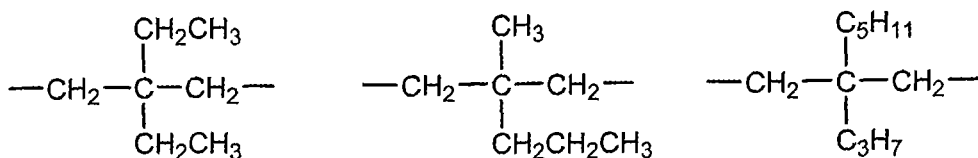
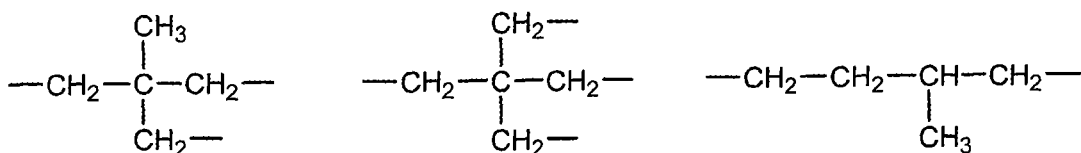
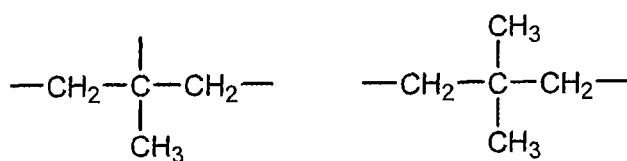
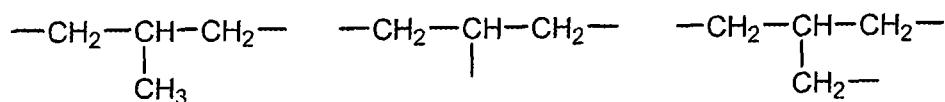
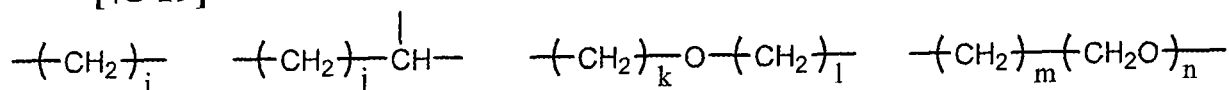
上述通式(1)中，(A)为任意的结构单元。A为选自 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-$ 和 $-\text{CONHCO}-$ 中的一种，从容易进行自由基聚合的观点考虑，A优选为 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{COO}-$ 。此外，本发明的化合物，特别是在用于要求对水解具有耐受性的实施方式中时，A优选为 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

上述通式(1)中，(B)为任意的结构单元。B为选自 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 中的一种。本发明的化合物，特别是在用于要求对水解具有耐受性的实施方式中时，B优选为 $-\text{CONH}-$ 。

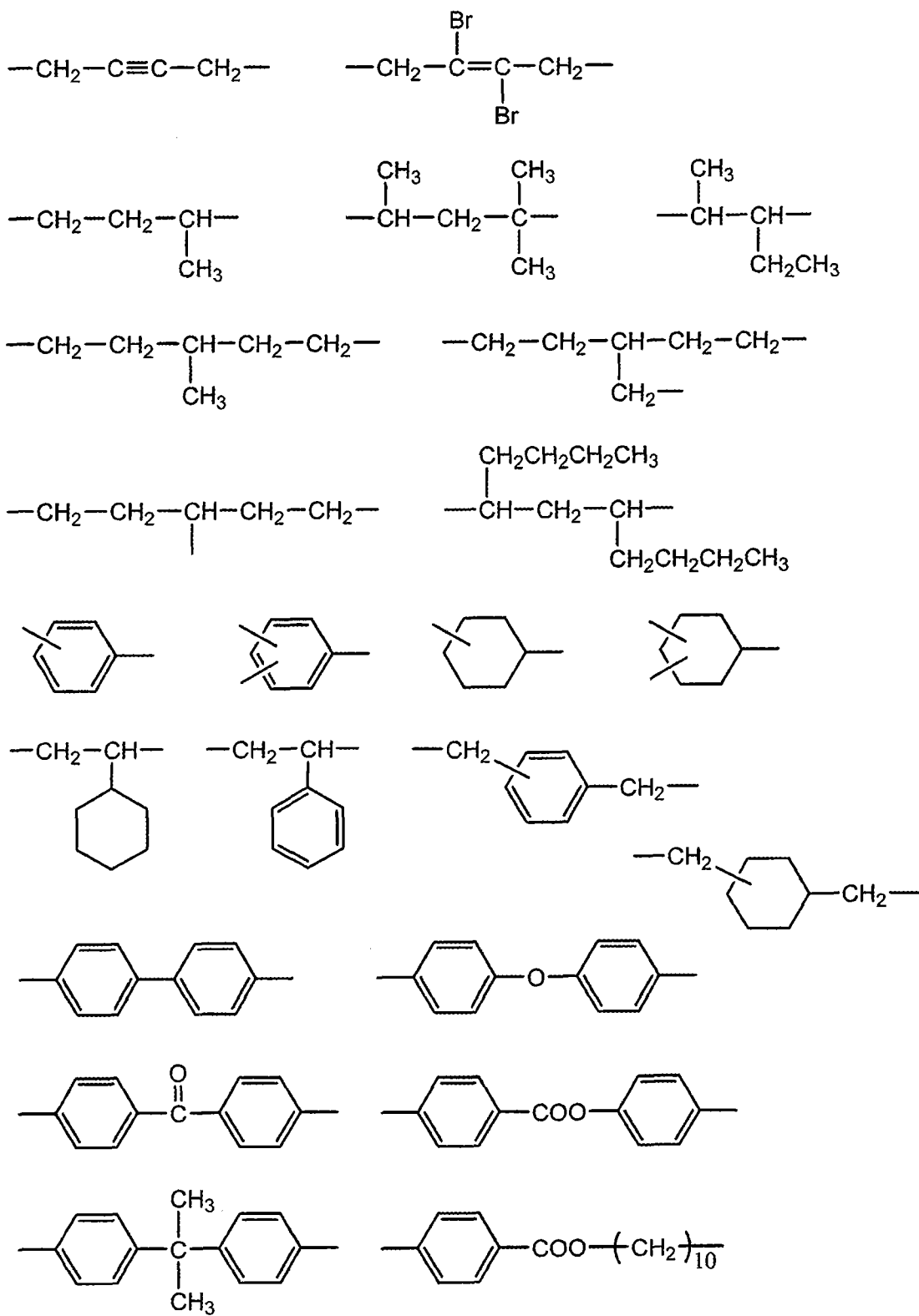
上述通式(1)中， R^4 为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团。这里，有机基团是2~6价的取代基。前述有机基团在其结构中可以包含醚键、酯键、酰胺键、磺酰键、氨基甲酸酯键、硫醚键等除碳-碳键之外的键。另外还可以含有芳香环、双键、三键或脂环式烃基。

进一步还可以具有卤原子、羟基、氨基、氰基、硝基等取代基。具体地举例说明这种有机基团，可列举以下的有机基团。此处，式中的 i、j、k、l、m、n、o、p、q、r、s 和 t 为正整数。

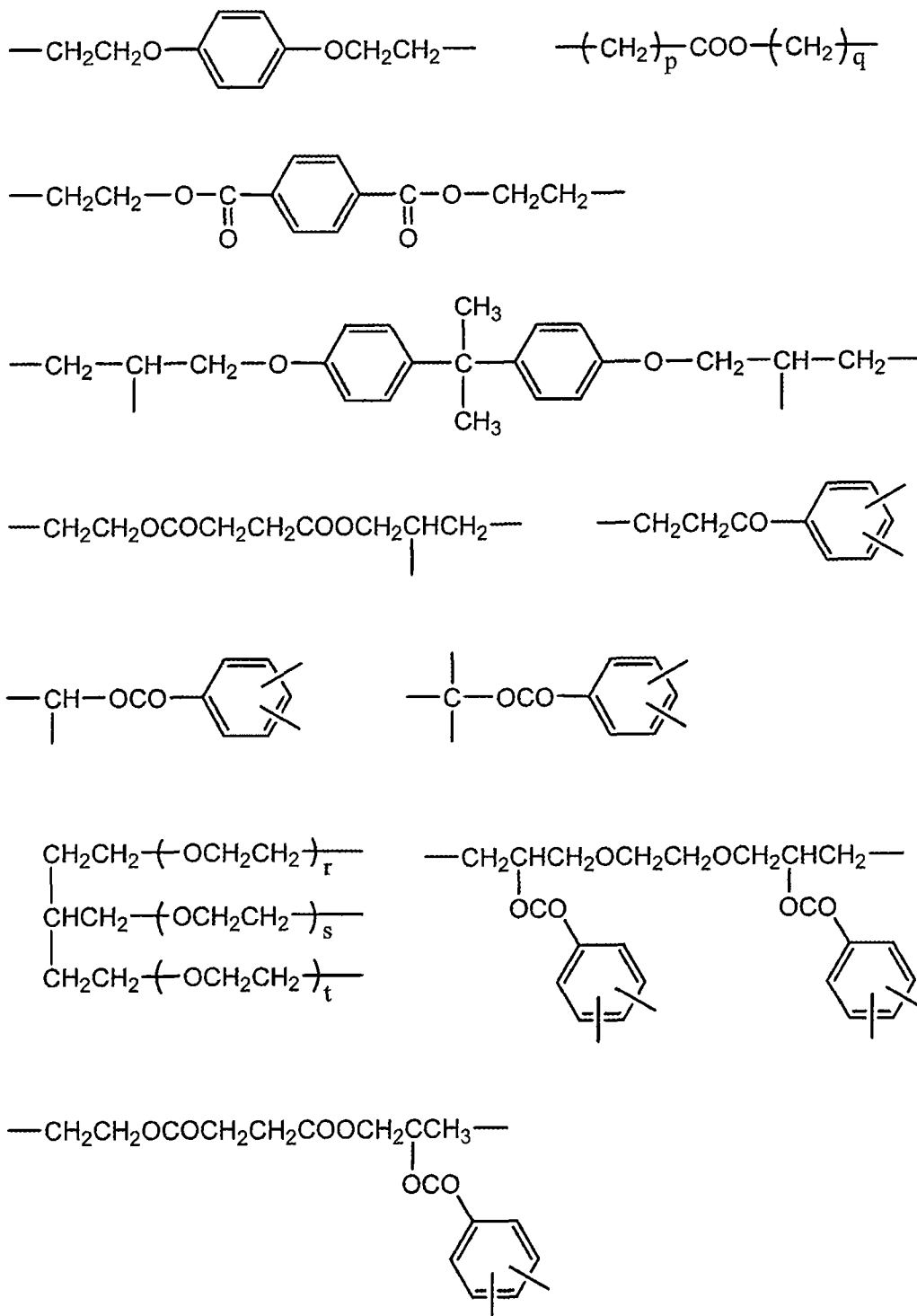
[化 19]



[化 20]



[化 21]



使用如本发明的化合物(I)之类的化合物(含有酸性基团和聚合性基团、且具有有机基团作为间隔基(spacer))作为粘合剂时,对于表现粘合力的机制尚未完全明确。通常认为为了表现粘合力需要酸性基团与被粘附体化学结合之后,再与聚合性基团进行(共)聚合,从而形成涂膜。另外,为了获得高粘合力,认为重点在于含有酸性基团和聚合性基团的化合物在与被粘附体结合时,有规律地排列,高密度地作用于被粘

附表面。为了使前述化合物有规律地排列，作为间隔基使用的前述有机基团的选择是很重要的。

从该观点考虑，有机基团优选为直链的脂肪族烃基，作为这种取代基可示例亚烷基。从提高粘合性的观点考虑，前述酸性基团和前述聚合性基团，在分子内优选位于相隔一定距离的位置， R^4 的碳原子数下限优选为4以上，更优选为6以上。另外，本发明的化合物(I)的优选实施方式是牙科用组合物，在用于该用途时，由于在口腔内为湿润的环境，因此 R^4 的碳原子数的下限进一步优选为7以上，特别优选为8以上。通过将 R^4 的碳原子数设定在该范围内，从而能提高化合物整体的疏水性，即使在像口腔内那样的湿润环境中，也难以被水解，因而可以更长地维持高粘合力。

另外，使用如上述的牙科用组合物对牙质进行粘合时，必需进行用酸性成分溶解牙质表面的脱钙工序，通过将 R^4 的碳原子数设定在上述范围内，在脱钙工序中生成的前述化合物(I)的钙盐在水中的溶解性变小，由此具有进一步提高粘合性的优点。 R^4 的碳原子数的上限没有特别的限定，如果碳原子数达到某程度以上时，具有以下倾向：即使将碳原子数增加到更多，也没有发现对粘合性具有改善效果。因此，从原料容易取得等观点考虑， R^4 的碳原子数的上限优选为30以下，更优选为20以下，进一步优选为18以下，特别优选为16以下。

上述通式(1)中， R^5 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基，可以使用上述示例的取代基。上述通式(1)中， R^5 为选自 $-\text{CH}_2\text{-Ph-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ 和 $-\text{CH}_2\text{-}$ 中的一种。通过使 R^5 为选自这些取代基中的一种，使分子内的羧基和磷酸基团以适于与钙离子相互作用的状态配置，有助于提高粘合性。从该观点考虑， R^5 更优选为选自 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ 和 $-\text{CH}_2\text{-}$ 中的一种，进一步优选由 $-\text{CH}_2\text{-}$ 组成。本发明的化合物(I)优选使用如磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸或磷酸酪氨酸之类的氨基酸的磷酸酯作为原料之一进行制造，对于 R^5 ，当本发明的化合物(I)使用磷酸丝氨酸时， R^5 为 $-\text{CH}_2\text{-}$ ；使用磷酸苏氨酸时， R^5 为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ；使用磷酸酪氨酸时， R^5 为 $-\text{CH}_2\text{-Ph-}$ 。

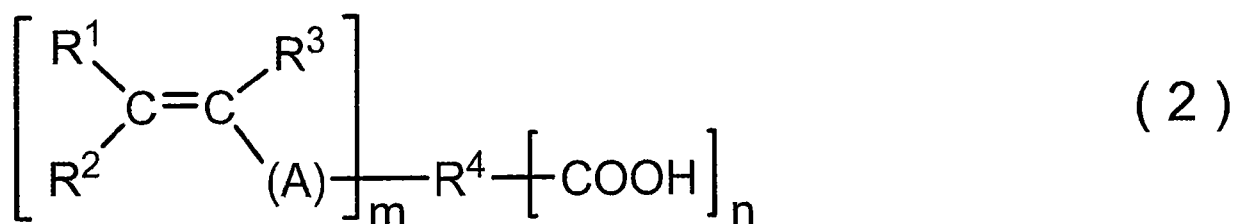
上述通式(1)中， R^6 和 R^7 分别独立地为氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基、或金属原子。作为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基，可以采用对 R^1 、 R^2 和 R^3 进行说明时所示例的取代基。

另外，作为金属原子，优选元素周期表第1族或第2族的金属原子，具体可列举：钠、钾、钙、镁等。从化合物(I)的酸度的观点考虑， R^6 和 R^7 优选为氢原子或任选具有取代基的碳原子数1~6的烃基，更优选为氢原子、甲基、乙基或苯基，进一步优选为氢原子。

上述通式(1)中， m 为1~3的整数； n 为1~3的整数。如上所述，为了使与被粘附体结合的化合物(I)有规律地排列，优选 $m=1$ 且 $n=1$ 。 $m=1$ 且 $n=1$ 时，合成所需的工序变短，在成本方面也有利。另一方面，在希望增加与被粘附体相互化学作用的作用点时， n 优选为2或3。特别是在被粘附体为金属或瓷料时有效。另外，通过使化合物(I)具有交联性来提高涂膜强度时， m 优选为2或3。如上所述，根据实施方式不同，优选的 m 和 n 的值也不同，可以根据实施方式而任意选择。

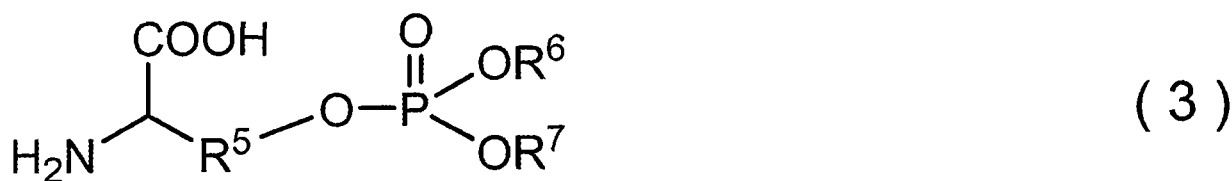
本发明的化合物(I)的制造方法没有特别的限定。优选使下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行缩合反应而得到。

[化 22]



[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与前述式(1)中的含义相同。]

[化 23]



[式中， R^5 、 R^6 和 R^7 与前述式(1)中的含义相同。]

上述通式(2)表示的羧酸(a1)含有聚合性基团。作为聚合性基团没有特别的限定，可列举：(甲基)丙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基(硫)醚基、烯丙基(硫)醚基、乙烯基酯基、苯乙烯基等，其中，从容易进行自由基聚合的观点考虑，优选(甲基)丙烯基或者(甲基)丙烯酰胺基。另外，本发明的化合物(I)优选作为牙科用组合物的成分使用，但由于口腔内为湿润的环境，因此聚合性基团可能由于水解等而离去。在考虑

对前述水解的耐受性的情况下，作为聚合性基团优选使用(甲基)丙烯酰胺基。另外，在考虑离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下，特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

上述通式(3)表示的胺(b1)优选氨基酸的磷酸酯。氨基酸的磷酸酯是在具有羟基的氨基酸的羟基上键合有磷酸基团的化合物。胺(b1)为氨基酸的磷酸酯，由此胺(b1)所具有的氨基与上述羧酸(a1)的羧基进行缩合反应，得到的本发明的化合物(I)具有羧基同时还具有磷酸基团。

本发明的化合物(I)的制造方法中所用的胺(b1)优选为选自磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸和磷酸酪氨酸中的一种。氨基酸广泛存在于生物体内，具有羟基的氨基酸大多在生物体内被磷酸化，以氨基酸的磷酸酯的形式存在。因此，在生物体内长期应用本发明的化合物(I)的结果为，即使在由于水解等的作用而生成分解物的情况下，通过使用如上所述的氨基酸的磷酸酯作为胺(b1)，由于分解而释放出原本生物体内含有的物质。因此，从安全性的观点考虑，具有非常大的优势。上述通式(3)中， R^5 为 $-\text{CH}_2-$ 、 R^6 和 R^7 为氢原子时，为磷酸丝氨酸；上述通式(3)中， R^5 为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 R^6 和 R^7 为氢原子时，为磷酸苏氨酸；上述通式(3)中， R^5 为 $-\text{CH}_2-\text{Ph}-$ 、 R^6 和 R^7 为氢原子时，为磷酸酪氨酸。

上述本发明的化合物(I)的制造方法中所用的缩合剂没有特别的限定，但优选为三嗪类缩合剂。通过使用三嗪类缩合剂，可以使缩合反应在温和的条件下进行，而且不会像碳二亚胺类缩合剂那样引起皮肤刺激，因而安全性优异。

作为这种三嗪类缩合剂，例如可列举如下述通式(7)表示的三嗪类缩合剂。

[化 24]



[式中， R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷氧基或烷基； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独

立地为，可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 1~20 的烃基；X 为卤原子、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根或氯甲基磺酸根； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以相互键合形成环。]

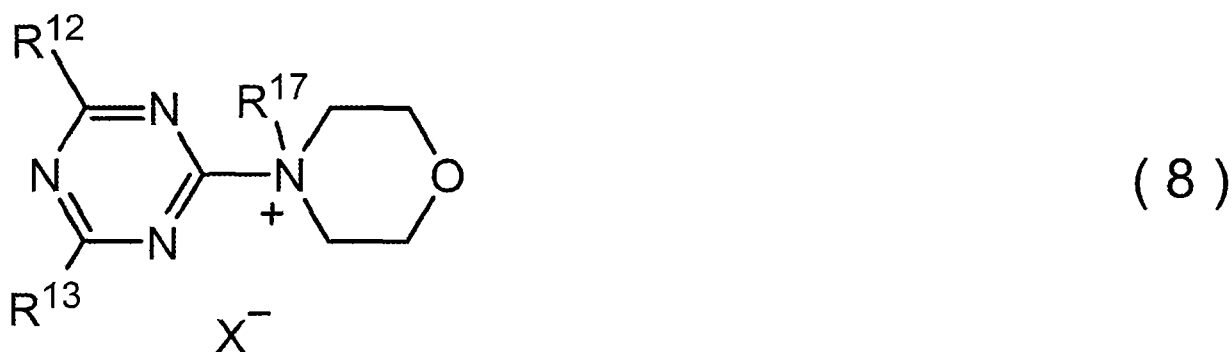
上述通式(7)中，三嗪环上键合的取代基 R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷氧基或烷基。作为烷氧基，可列举直链或支链的碳原子数 1~20 的烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、正己氧基、异己氧基、2-乙基己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基等。从所得的缩合剂的反应性的观点考虑，优选为甲氧基、乙氧基或异丙氧基，更优选为甲氧基。作为烷基，可以采用对 R^1 、 R^2 和 R^3 进行说明时所示例的烷基，从所得的缩合剂的反应性的观点考虑，优选为甲基、乙基或叔丁基。其中，从兼具容易制造和缩合剂的反应性方面考虑，取代基 R^{12} 和 R^{13} 特别优选为甲氧基。

上述通式(7)中， R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独立地为，可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 1~20 的烃基，优选碳原子数 1~10 的烃基。 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以相互键合形成环，相邻的取代基之间可以键合形成环，相隔的取代基之间也可以键合形成环。

上述通式(7)中，X 为卤原子、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根或氯甲基磺酸根。上述三嗪类缩合剂，优选为通过键合有 X 的三嗪环与叔胺进行反应而得到。通过这种反应，使 X 离去而在三嗪类缩合剂中作为反阴离子(counter anion)存在。X 优选为用作离去基团的官能团，优选使用卤原子或三氟甲磺酸根。作为卤原子可列举：氟、氯、溴、碘等，从缩合剂的反应性和保存稳定性的平衡性方面考虑，优选使用氯。

上述通式(7)表示的三嗪类缩合剂优选具有如下述通式(8)表示的吗啉环。这样可使前述缩合剂具有合适的反应性，而且结晶性提高，从而能够以粉体的形式处理，因此在精制、保存稳定性和加工性等方面具有较大的优点。

[化 25]



[式中， R^{12} 、 R^{13} 和 X 与前述式(7)中的含义相同， R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基。]

上述通式(8)中，吗啉环的N上键合的 R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基，优选为任选具有取代基的烷基。作为烷基，可以采用对 R^1 、 R^2 和 R^3 进行说明时所示例的烷基，从容易制造缩合剂以及所得的缩合剂的保存稳定性的观点考虑，优选为碳原子数1~4的烷基，更优选为甲基。

本发明的化合物(I)的制造方法中，三嗪类缩合剂的用量没有特别的限定，相对于作为原料的通式(2)表示的羧酸(a1)1摩尔，优选使用三嗪类缩合剂0.5~2摩尔。三嗪类缩合剂的用量不足0.5摩尔时，难以进行缩合反应，反应收率可能会降低。相对于羧酸(a1)1摩尔，三嗪类缩合剂的用量优选为0.6摩尔以上，更优选为0.7摩尔以上，特别优选为0.8摩尔以上。另一方面，相对于羧酸(a1)1摩尔，三嗪类缩合剂的用量超过2摩尔时，反应性过强，本发明的化合物(I)的分子内的羧酸可能会进一步与含氨基的化合物(具体为胺(b1))反应，其结果可能会导致反应收率降低。从该观点考虑，相对于羧酸(a1)1摩尔，三嗪类缩合剂的用量更优选为1.8摩尔以下，进一步优选为1.6摩尔以下，特别优选为1.4摩尔以下。

本发明的化合物(I)的制造方法中，使羧酸与胺反应的方法没有特别的限定，优选一边搅拌一边反应。这时，添加三嗪类缩合剂、羧酸和胺的时间等没有特别的限定，可以同时添加到反应系统中并混合，还可以依次添加并混合。使用如DCC之类的碳二亚胺类缩合剂时，由于其与羧酸和胺两者进行反应，因此需要先使羧酸和缩合剂反应后再加入胺，根据添加该胺的时刻，有时会导致收率降低。与此相对，本发明中所用的三嗪类缩合剂，仅选择性地与羧酸反应，而不与胺反应，因此具有无需考虑添加时刻的优点，可以高收率地获得本发明的化合

物(I)。添加上述三嗪类缩合剂时,优选使羧酸和胺完全溶解在反应溶剂中,这样可以加快缩合反应的速度。

本发明的制造方法中,可以是如上所述的在反应系统中添加三嗪类缩合剂使羧酸和胺进行反应的实施方式,还可以是例如,将如 2-氯-4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪(CDMT)之类的三嗪化合物以及如二甲基甘氨酸乙酯(DMGE)之类的叔胺添加到反应系统中,在反应系统中生成了三嗪类缩合剂之后,再使羧酸和胺进行反应的实施方式。通过向上述三嗪化合物中添加上述叔胺,可以加快缩合反应的速度。

制造三嗪类缩合剂时的上述三嗪化合物的使用量没有特别的限定,相对于羧酸 1 摩尔,优选使用三嗪化合物 0.5~2 摩尔,更优选使用 0.7~1.5 摩尔。另外,上述叔胺的使用量没有特别的限定,上述叔胺在反应系统中起到催化剂的作用,不需要与三嗪化合物等摩尔配合。因此,从成本方面考虑,相对于三嗪化合物 1 摩尔,优选使用叔胺 0.05~0.5 摩尔,更优选使用 0.1~0.3 摩尔。

在制备采用前述三嗪类缩合剂的本发明化合物(I)时,对于反应温度没有特别的限定,可以根据所用的羧酸、胺的种类以及反应溶剂而适当调整。使用上述的三嗪类缩合剂时,在室温下就能顺利地进行反应,具有可在非常温和的条件下进行反应的优点。作为反应温度,通常采用 10~60℃,优选 15~45℃。

在制造本发明的化合物(I)时,对于反应时间没有特别的限定,可以根据所用的羧酸、胺的种类以及反应溶剂而适当调整,通常为 10 分钟~24 小时,优选为 20 分钟~16 小时。

在使用前述三嗪类缩合剂的本发明化合物(I)的制造方法中,优选在中性条件下进行反应。在酸性条件下反应可能无法进行,而且在碱性条件下,所得的本发明化合物(I)中的酰胺键可能会水解。因此,在使用前述三嗪类缩合剂的本发明化合物(I)的制造方法中,反应系统的 pH 值优选为 6.5~8,更优选为 7~8,特别优选为 7~7.6。

本发明化合物(I)的制造方法中使用的反应溶剂没有特别的限定,在使用上述三嗪类缩合剂时,优选反应溶剂含有水。通常,在如形成酯键、酰胺键之类的缩合反应中,需要除去水,如果存在水则反应效率大多会降低。与此相对,在本发明化合物(I)的制造方法中,可以在反应效率不降低的状态下进行反应,并且可以使用在除水以外的其它

有机溶剂中难溶的化合物，例如，具有磷酸基团的氨基酸等来进行酰胺化，同时在环境保护方面也非常理想。

作为用作反应溶剂的有机溶剂，可列举：二氯甲烷、氯仿之类的含卤素的溶剂；己烷、甲苯之类的烃类溶剂；乙酸乙酯之类的酯类溶剂；二乙基醚、二异丙基醚、四氢呋喃之类的醚类溶剂；乙腈；二甲基甲酰胺(DMF)；二甲基亚砷(DMSO)；甲醇、乙醇、异丙醇等醇类溶剂等。其中，从可使前述三嗪类缩合剂稳定存在的观点考虑，优选使用选自酯类溶剂、醚类溶剂和醇类溶剂中的至少一种，特别优选使用醇类溶剂。使用醇作为反应溶剂时，作为溶剂的醇与羧酸发生形成酯的竞合反应，因而可知醇比水更加难以利用。在本发明化合物(I)的制造方法中，使用上述三嗪类缩合剂时，与形成酯相比，形成酰胺的选择性非常高，因此可以使用醇作为反应溶剂。与水相比，使用醇时可以溶解多种化合物、沸点较低而容易除去溶剂，而且廉价，从这些方面考虑，醇比DMF、DMSO等沸点较高的有机溶剂更加有用。

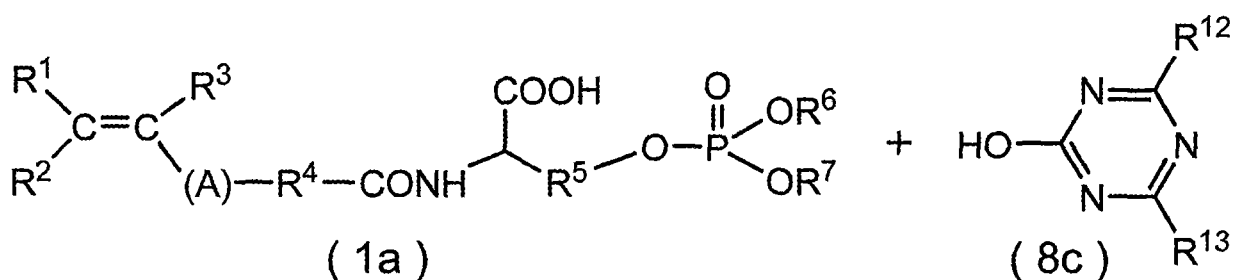
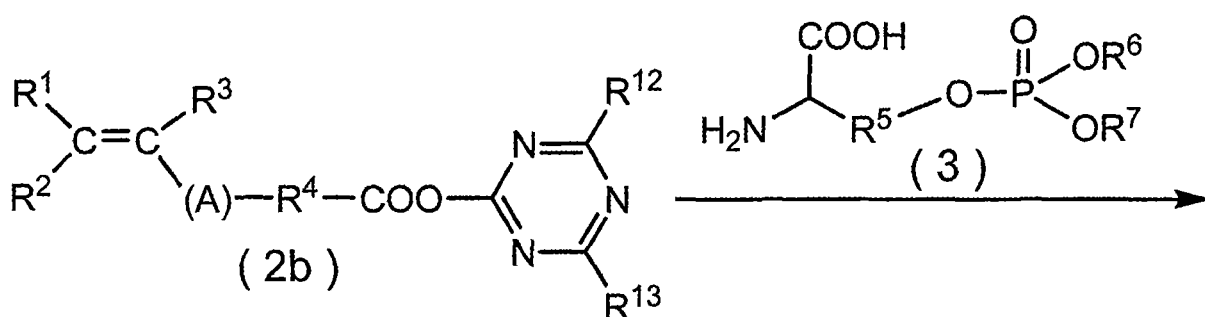
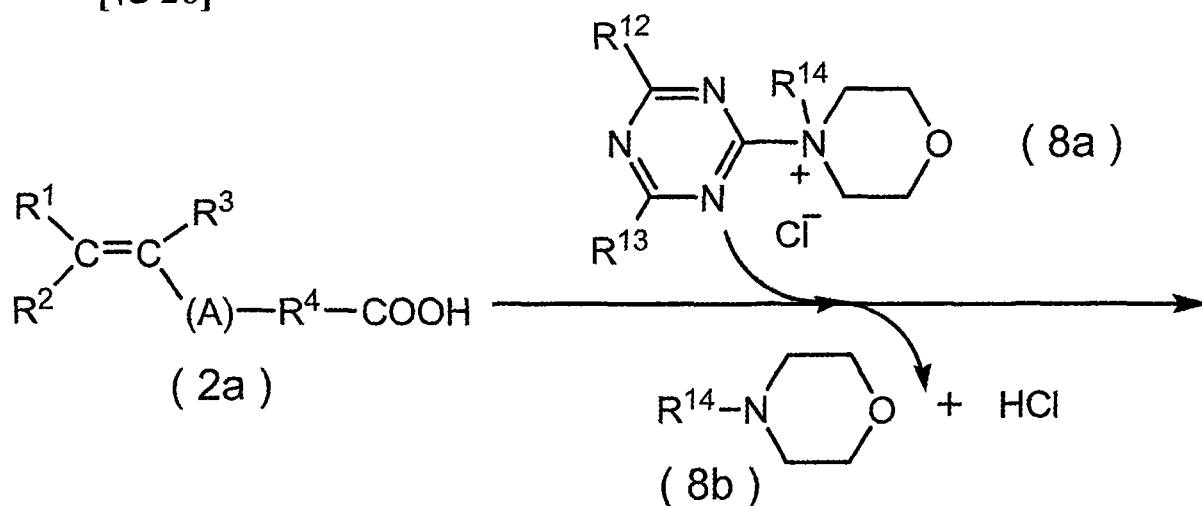
本发明的化合物(I)的制造方法中所用的醇没有特别的限定，可列举：甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、环丙醇、环戊醇、环己醇等脂肪族醇；苯酚、间甲苯酚、苜醇等芳香族醇，这些醇可以单独使用，也可以混合两种以上使用。作为反应溶剂使用水和醇的混合溶剂时，从与水的混和性的观点考虑，优选使用选自甲醇、乙醇、正丙醇和2-丙醇中的至少一种，从容易溶解作为原料化合物的羧酸、沸点低而容易除去溶剂的观点考虑，特别优选使用甲醇。

本发明化合物(I)的制造方法中，使用上述三嗪类缩合剂时，反应溶剂优选为水和醇的混合溶剂。可以根据基质的溶解性来适当调整水和醇的混合比率，水和醇的混合比率(醇/水)优选为9/1~1/9，更优选为8/2~2/8，进一步优选为8/2~5/5。

如果以使用通式(8)表示的三嗪类缩合剂、通式(2)表示的羧酸和通式(3)表示的胺，且 $m=1$ 、 $n=1$ 、X为氯原子的情形为例而用反应式表示，则本发明的化合物(I)的制造方法按如下所示的两个阶段进行反应。即，在第一阶段，通式(2a)表示的羧酸与式(8a)表示的三嗪环加成，生成通式(2b)表示的酯中间体，同时生成通式(8b)表示的吗啉和盐酸。接着，在第二阶段，通式(2b)表示的酯中间体与通式(3)表示的胺作用，得到通式(1a)表示的本发明化合物(I)，同时生成通式(8c)表示的羟基三嗪。

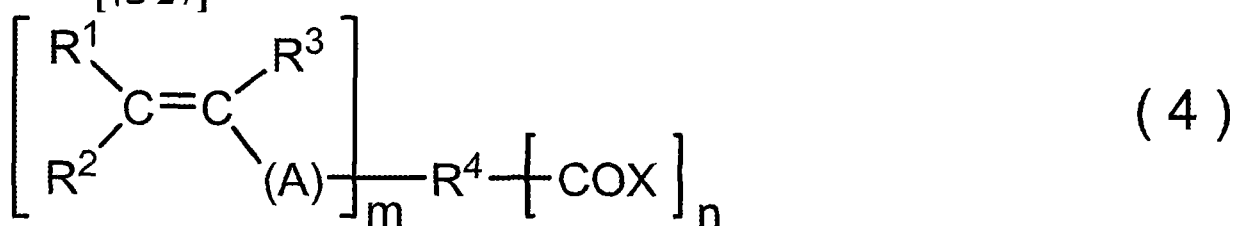
为了中和此时反应中生成的盐酸，可以添加中和剂等，但由于盐酸可以被第一阶段中生成的通式(8b)表示的吗啉捕捉，因此在反应中无需特别添加中和剂。

[化 26]



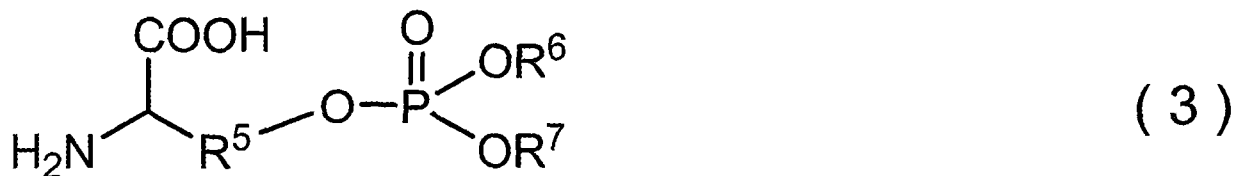
作为本发明化合物(I)的制造方法，通过使下述通式(4)表示的酰基卤(a2)与下述通式(3)表示的胺(b1)进行缩合反应可以获得本发明的化合物(I)。

[化 27]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与前述式(1)中的含义相同, X 为卤原子。]

[化 28]



[式中, R^5 、 R^6 和 R^7 与前述式(1)中的含义相同。]

上述通式(4)中, X 为卤原子, 作为卤原子可列举: 氟、氯、溴、碘等, 从酰基卤(a2)的稳定性和容易制备的方面考虑, 优选使用氯。

上述通式(4)表示的酰基卤(a2)含有聚合性基团。作为聚合性基团没有特别的限定, 可列举(甲基)丙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基(硫)醚基、烯丙基(硫)醚基、乙烯基酯基、苯乙烯基等, 其中, 从容易进行自由基聚合的观点考虑, 优选(甲基)丙烯基或者(甲基)丙烯酰胺基。另外, 本发明的化合物(I)优选用作牙科用组合物的成分, 而由于口腔内为湿润的环境, 因此可能由于水解等而导致聚合性基团离去。在考虑对前述水解的耐受性的情况下, 作为聚合性基团, 优选使用(甲基)丙烯酰胺基。另外, 在考虑离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下, 特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

使上述通式(4)表示的酰基卤(a2)与上述通式(3)表示的胺(b1)进行反应的方法没有特别的限定, 可以采用在碱的存在下进行反应的肖顿-鲍曼反应(Schotten-Baumann reaction)。在该方法中, 向均匀溶解有胺(b1)的反应系统内加入氢氧化钠等使反应系统的 pH 值为碱性, 再向其中滴加酰基卤(a2)。滴加之后, 通过使反应液呈酸性而生成沉淀, 对该沉淀物进行精制而得到本发明的化合物(I)。通过采用该方法进行反应, 可以在温和的条件下获得本发明的化合物(I)。

上述酰基卤(a2)和上述胺(b1)的使用量没有特别的限定, 相对于胺(b1)1 摩尔, 优选使用酰基卤(a2)0.5~3 摩尔, 更优选使用 0.6~2 摩尔。上述的使用量还取决于上述酰基卤(a2)和上述胺(b1)分别是否容易获得。即, 如果上述酰基卤(a2)与上述胺(b1)相比更难获得, 则相对于胺(b1)1 摩尔, 使上述酰基卤(a2)的使用量为 1 摩尔以下, 使上述酰基卤(a2)全部反应, 这样更为经济。在上述胺(b1)更难获得的情况下, 则与之相

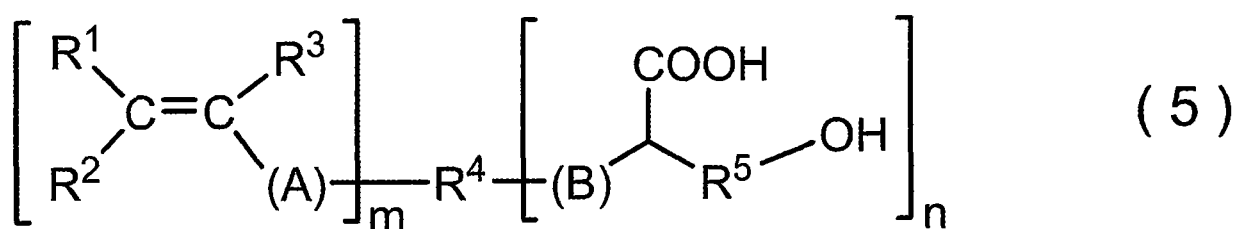
反。

上述酰基卤(a2)和上述胺(b1)反应时的反应温度没有特别的限定。优选采用一边搅拌含上述胺(b1)的溶液，一边缓慢滴加上述酰基卤(a2)的制造方法。可以直接滴加未被稀释的前述酰基卤(a2)，也可以用溶剂稀释后再滴加。滴加时的温度没有特别的限定，优选为-10~10℃，更优选为-5~5℃。滴加结束后，进行搅拌直到反应结束，这时的反应温度通常采用10~60℃的温度，优选为15~45℃。

上述酰基卤(a2)和上述胺(b1)反应时的反应时间没有特别的限定，通常为1~6小时，优选为2~4小时。另外，在本反应中，维持反应系统的pH值是很重要的，由于在酸性条件下前述胺(b1)的氨基的反应性降低，因而有不进行反应的可能性。另一方面，反应系统的碱性过强的情况下，所得的本发明化合物(I)中的酰胺键可能被水解。因此，在实施本反应时，反应系统的pH值优选为8~9。随着前述酰基卤(a2)的滴加及反应的进行，系统内的pH值变小而向酸性侧转变，因此优选一边使用pH计等观察系统内的pH值，一边添加碱性溶液将反应系统调节至适当的pH值。作为碱性溶液没有特别的限定，优选使用氢氧化钠或氢氧化钾的溶液。

本发明的化合物(I)分别具有至少一个聚合性基团、磷酸基团和羧基，可以通过向以下的通式(5)表示的化合物(VIII)中引入磷酸基团而制得。该化合物(VIII)为新型化合物。

[化 29]



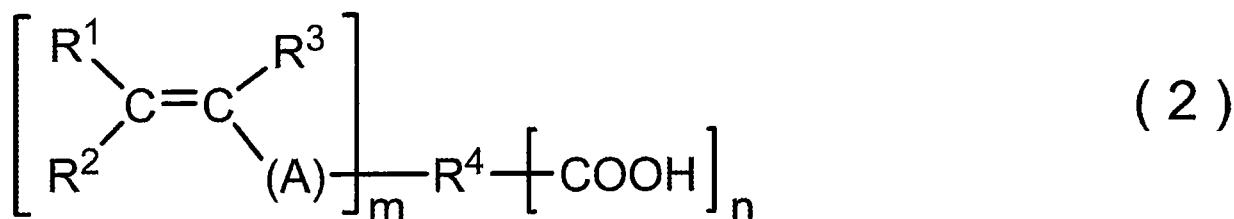
[式中，R¹、R²和R³分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；(A)和(B)为任意的结构单元，A为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-、-CONHCO-中的一种，B为选自-CONH-、-NHCO-、-COO-、-OCO-中的一种；m为1~3的整数；

n 为 1~3 的整数; R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团; R^5 为任选具有取代基的碳原子数 1~20 的烃基。]

上述通式(5)表示的化合物(VIII)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、(A)、(B)、 m 和 n 与上述通式(1)中的含义相同, 可以采用上述通式(1)的说明中所述的物质。上述通式(5)表示的化合物(VIII)分别具有至少一个聚合性基团、羟基和羧基。由于化合物(VIII)具有聚合性基团, 因而可以进行自由基聚合, 同时还可以与其它的单体进行共聚。作为聚合性基团的例子, 可列举: (甲基)丙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基(硫)醚基、烯丙基(硫)醚基、乙烯基酯基、苯乙烯基等, 其中从容易进行自由基聚合的观点考虑, 优选(甲基)丙烯基或(甲基)丙烯酰胺基。另外, 本发明的化合物(I)优选用作牙科用组合物的成分, 由于口腔内为湿润的环境, 因此可能由于水解等而导致聚合性基团离去。在考虑对前述水解的耐受性的情况下, 作为聚合性基团, 更优选使用(甲基)丙烯酰胺基。进一步, 在考虑离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下, 特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。由于化合物(VIII)具有羟基, 因此可以通过与磷酸基团进行脱水缩合而得到本发明的化合物(I)。由于化合物(VIII)具有羧基, 因此所得的化合物(I)在用作牙科用组合物时, 能使牙质脱钙, 可用于底胶、粘接材料等粘合剂等的用途。

上述通式(5)表示的化合物(VIII)的制造方法没有特别的限定, 可以通过下述通式(2)表示的羧酸(a1)与下述通式(6)表示的胺(b2)进行缩合反应而得到。

[化 30]



[式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、(A)、 m 和 n 与前述式(1)中的含义相同。]

[化 31]



[式中， R^5 与前述式(5)中的含义相同。]

上述通式(2)表示的羧酸(a1)中，可以优选采用与通式(1)的说明中同样的聚合性基团。上述通式(6)表示的胺(b2)优选为氨基酸，特别优选为具有羟基的氨基酸。通过使胺(b2)为氨基酸，从而使胺(b2)的氨基与羧酸(a1)的羧基进行缩合反应所得的化合物(VIII)具有羧基，同时还具有羟基。

上述胺(b2)优选为选自丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸中的一种。通过选择这些氨基酸作为胺(b2)，从而可以获得与使用氨基酸的磷酸酯作为胺(b1)时同样的优点。上述通式(6)中， R^5 为 $-CH_2-$ 时，为丝氨酸；上述通式(6)中， R^5 为 $-CH(CH_3)-$ 时，为苏氨酸；上述通式(6)中， R^5 为 $-CH_2-Ph-$ 时，为酪氨酸。

上述通式(5)表示的化合物(VIII)的制造方法没有特别的限定，可以采用与上述的本发明化合物(I)的制造方法相同的方法。这样得到的化合物(VIII)，可优选用于得到本发明化合物(I)的中间体。

由如上述的方法得到的本发明的化合物(I)可以单独使用，但优选与其它成分混合而作为组合物使用。作为组合物使用时，优选含有本发明的化合物(I)、以及除前述化合物(I)以外的可与前述化合物(I)进行共聚的聚合性单体(II)。作为这种可进行共聚的聚合性单体(II)，没有特别的限定，但优选(甲基)丙烯酸酯化合物。(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例如下所示。

作为不具有酸性基团的单官能度单体(=含有一个聚合性基团的聚合性单体)的例子，可列举：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二溴丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟丙酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。作为不具有酸性基团、具有羟基的单官能度单体(=含有羟基的聚合性单体)，可列举：(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、单(甲基)丙烯酸赤藓醇酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2,4-二羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟甲基-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2,2-双(羟甲基)-3-羟丙酯、(甲

基)丙烯酸 2,3,4,5-四羟基戊酯、二甘醇单(甲基)丙烯酸酯、三甘醇单(甲基)丙烯酸酯、四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、五甘醇单(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-(二羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等。从化合物容易获得以及具有适当的亲水性方面考虑,其中更优选(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯和单(甲基)丙烯酸赤藓醇酯,特别优选(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯。将含本发明化合物(I)的组合物用作后述的“底胶组合物”或者“一种液体一步型粘合系统中所用的粘接材料”时,特别优选向组合物中配合上述的含羟基的聚合物。

另外,作为在分子内具有一个羧基或其酸酐基的单官能度单体的例子,例如可列举:(甲基)丙烯酸、N-(甲基)丙烯酰基甘氨酸、N-(甲基)丙烯酰基天冬氨酸、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、2-(甲基)丙烯酰氧乙基琥珀酸氢酯(2-(meth)acryloyloxyethyl hydrogen succinate)、2-(甲基)丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸氢酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基马来酸氢酯、6-(甲基)丙烯酰氧乙基萘-1,2,6-三甲酸、O-(甲基)丙烯酰基酪氨酸、N-(甲基)丙烯酰基酪氨酸、N-(甲基)丙烯酰基苯基丙氨酸、N-(甲基)丙烯酰基-对氨基苯甲酸、N-(甲基)丙烯酰基-邻氨基苯甲酸、对乙烯基苯甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、3-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、N-(甲基)丙烯酰基-4-氨基水杨酸等以及上述自由基聚合性单体的酸酐或酰基卤化物。

作为在分子内具有多个羧基或其酸酐基的单官能度单体,例如可列举:11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷-1,1-二甲酸、10-(甲基)丙烯酰氧基癸烷-1,1-二甲酸、12-(甲基)丙烯酰氧基十二烷-1,1-二甲酸、6-(甲基)丙烯酰氧基己烷-1,1-二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧乙基-3'-甲基丙烯酰氧基-2'-(3,4-二羧基苯甲酰氧基)丙基琥珀酸酯、4-(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)偏苯三酸酐(trimellitate anhydride)、4-(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧乙基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基己基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基癸基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基偏苯三酸酯、6-(甲基)丙烯酰氧乙基萘-1,2,6-三甲酸酐、6-(甲基)丙烯酰氧乙基萘-2,3,6-三甲酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧乙基羧基丙酰基(propionoyl)-1,8-萘二甲酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧乙基萘-1,8-三甲酸酐、9-(甲基)丙烯酰氧基壬烷-1,1-二甲酸、

13-(甲基)丙烯酰氧基十三烷-1,1-二甲酸、11-(甲基)丙烯酰胺十一烷-1,1-二甲酸等。

作为在分子内具有磷氧基(phosphinyloxy group)或磷酰氧基的单官能度单体(有时也称为单官能度自由基聚合性酸性磷酸酯)的例子,例如可列举:2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸二氢酯(2-(meth)acryloyloxyethyl dihydrogen phosphate)、2-(甲基)丙烯酰氧乙基苯基磷酸氢酯、10-(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯、6-(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸二氢酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基-2-溴乙基磷酸氢酯、2-(甲基)丙烯酰胺乙基磷酸二氢酯等。

作为其它的具有酸性基团的单官能度单体,可列举2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸10-磺癸基酯等分子内具有磺基的单官能度单体等。

二官能度单体大致分为芳香族化合物类和脂肪族化合物类两大类。作为芳香族化合物类的二官能度单体的例子,可列举:2,2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟基丙氧基苯基]丙烷(俗称“Bis-GMA”)、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基双三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基异丙氧基苯基)丙烷、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)均苯四酸酯等。其中优选2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟基丙氧基苯基]丙烷(俗称“Bis-GMA”)和2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷。将含有本发明化合物(I)的组合物用作后述的“一种液体一步型粘合系统中所用的粘接材料”时,优选向组合物中配合上述的芳香族化合物类的二官能度单体,特别优选配合2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟基丙氧基苯基]丙烷(俗称“Bis-GMA”)。

作为脂肪族化合物类的二官能度单体的例子,例如可列举:二(甲

基)丙烯酸乙二醇酯(ethylene glycol di(meth)acrylate)、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,5-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,10-癸二醇酯、1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二(甲基丙烯酸)酯(俗称“UDMA”)、双[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]磷酸氢酯、双(6-(甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸氢酯、双(10-(甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸氢酯和双{2-(甲基)丙烯酰氧基-(1-羟基甲基)乙基}磷酸氢酯等。其中优选：二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,10-癸二醇酯、1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷和 2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰基氧基乙基)二(甲基丙烯酸)酯(俗称“UDMA”)。在用于底胶组合物等要求亲水性的用途时，更优选二(甲基)丙烯酸三甘醇酯和 1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷，特别优选 1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷。

作为三官能度以上的单体的例子，可列举：三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯(trimethylolpropane tri(meth)acrylate)、三(甲基)丙烯酸三羟甲基乙酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基甲酯、三(甲基)丙烯酸五赤藓醇酯、四(甲基)丙烯酸五赤藓醇酯、三(甲基)丙烯酸双五赤藓醇酯、四(甲基)丙烯酸双五赤藓醇酯、三(甲基)丙烯酸双五赤藓醇酯、五(甲基)丙烯酸双五赤藓醇酯、四甲基丙烯酸 N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双[2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇]酯、以及 1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四丙烯酰氧基甲基-4-氧基庚烷等。

上述(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用一种，也可以多种组合使用。另外，还可以根据需要与(甲基)丙烯酸酯化合物一起并用 α -氰基丙烯酸、 α -卤化丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、马来酸、衣康酸等不饱和有机酸的酯类、乙烯基酯类、乙烯基醚类、单-N-乙烯基衍生物、苯乙烯衍生物等。

前述化合物(I)与前述聚合性单体(II)的配合量比率，没有特别的限定。优选的实施方式为，以前述(I)和前述(II)的总量为 100 重量份时，配合量比率为：前述(I)1~99 重量份、前述(II)1~99 重量份。前述配

含量比率更优选为：前述(I)2~90重量份、前述(II)10~98重量份，进一步优选为：前述(I)3~80重量份、前述(II)20~97重量份。

作为本发明中所用的聚合引发剂(III)，可以从一般工业领域中常用的聚合引发剂中选择使用，其中优选使用牙科用途中所用的聚合引发剂。特别地，可以单独使用光聚合和化学聚合的聚合引发剂，或者适当组合使用两种以上光聚合和化学聚合的聚合引发剂。

作为本发明中所用的聚合引发剂(III)中的光聚合引发剂，可列举：(双)酰基氧化膦(phosphine oxide)类、水溶性酰基氧化膦类、噻吨酮类或噻吨酮类的季铵盐、缩酮类、 α -二酮类、香豆素类、葱醌类、苯偶姻烷基醚化合物类、 α -氨基酮类化合物等。

本发明中使用的光聚合引发剂中所含的(双)酰基氧化膦类中，作为酰基氧化膦类，可列举：2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二-(2,6-二甲苯基)膦酸酯等。作为双酰基氧化膦类，可列举：双-(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、(2,5,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。

本发明中使用的光聚合引发剂中所含的水溶性酰基氧化膦类，优选在酰基氧化膦分子内具有碱金属离子、碱土金属离子、吡啶离子或铵离子。例如，水溶性酰基氧化膦类可以通过欧洲专利 No.0009348 号或日本特开昭 57-197289 号公报中公开的方法而合成。

作为上述水溶性酰基氧化膦类的具体例，可列举：单甲基乙酰基膦酸酯钠(sodium monomethylacetylphosphonate)、单甲基(1-氧代丙基)膦酸酯钠、单甲基苯甲酰基膦酸酯钠、单甲基(1-氧代丁基)膦酸酯钠、单甲基(2-甲基-1-氧代丙基)膦酸酯钠、乙酰基膦酸酯钠、单甲基乙酰基膦酸酯钠、乙酰基甲基膦酸酯钠、甲基 4-(羟基甲氧基氧膦基)-4-氧代丁酸酯钠盐、甲基-4-氧代膦酰基丁酸酯单钠盐、乙酰基苯基次磷酸酯

钠盐、(1-氧代丙基)戊基次磷酸酯钠、甲基-4-(羟基戊基氧磷基)-4-氧代丁酸酯钠盐、乙酰基戊基次磷酸酯钠、乙酰基乙基次磷酸酯钠、甲基(1,1-二甲基)甲基次磷酸酯钠、(1,1-二乙氧基乙基)甲基次磷酸酯钠、(1,1-二乙氧基乙基)甲基次磷酸酯钠、甲基-4-(羟甲基氧磷基)-4-氧代丁酸酯锂盐、4-(羟甲基氧磷基)-4-氧代丁酸二锂盐、甲基(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基-1,3-噻唑烷-2-基)亚磷酸酯(phosphonite)钠盐、(2-甲基全氢-1,3-二嗪-2-基)亚磷酸酯钠盐、乙酰基次磷酸酯钠盐、(1,1-二乙氧基乙基)亚磷酸酯钠盐、(1,1-二乙氧基乙基)甲基亚磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基氧硫杂环戊烷(oxathiolan)-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(1,1-丙氧基乙基)次磷酸酯钠盐、(1-甲氧基乙烯基)甲基次磷酸酯钠盐、(1-乙基硫代乙烯基)甲基次磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基全氢-1,3-二嗪-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基全氢-1,3-噻嗪-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基-1,3-二唑烷(diazolidin)-2-基)次磷酸酯钠盐、甲基(2-甲基-1,3-噻唑烷-2-基)次磷酸酯钠盐、(2,2-二氰基-1-甲基乙炔基)次磷酸酯钠盐、乙酰基甲基次磷酸酯脞钠盐(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)、乙酰基甲基次磷酸酯-O-苄基脞钠盐(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-乙氧基亚氨基)乙基]甲基次磷酸酯钠盐、甲基(1-苄基亚氨基乙基)次磷酸酯钠盐、甲基(1-苄基脞乙基)次磷酸酯钠盐、[-(2,4-二硝基苯基胍)乙基]甲基次磷酸酯钠盐、乙酰基甲基次磷酸酯缩氨基脞钠盐、(1-氰基-1-羟乙基)甲基次磷酸酯钠盐、(二甲氧基甲基)甲基次磷酸酯钠盐、甲酰基甲基次磷酸酯钠盐、(1,1-二甲氧基丙基)甲基次磷酸酯钠盐、甲基(1-氧代丙基)次磷酸酯钠盐、(1,1-二甲氧基丙基)甲基次磷酸酯十二烷基胍盐((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)、(1,1-二甲氧基丙基)甲基次磷酸酯异丙胺盐、乙酰基甲基次磷酸酯硫代缩氨基脞钠盐、1,3,5-三丁基-4-甲基氨基-1,2,4-三唑鎓(triazolium)(1,1-二甲氧基乙基)-甲基次磷酸酯(盐)、1-丁基-4-丁基氨基甲基氨基-3,5-二丙基-1,2,4-三唑鎓(1,1-二甲氧基乙基)-甲基次磷酸酯(盐)、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化磷钠盐(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)、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化磷钾盐、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化磷的铵盐等。还可以列举日本特开 2000-159621 号公报中记载的化合物。

这些(双)酰基氧化膦类和水溶性酰基氧化膦类中,特别优选:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)酰基氧化膦以及2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦钠盐。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的噻吨酮类或噻吨酮类的季铵盐,例如可使用:噻吨酮、2-氯噻吨-9-酮、2-羟基-3-(9-氧基-9H-噻吨-4-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙基氯化铵(propaneaminium chloride)、2-羟基-3-(1-甲基-9-氧基-9H-噻吨-4-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙基氯化铵、2-羟基-3-(9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙基氯化铵、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵、2-羟基-3-(1,3,4-三甲基-9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵等。

这些噻吨酮类或者噻吨酮类的季铵盐中,特别优选的噻吨酮类为2-氯噻吨-9-酮,特别优选的噻吨酮类的季铵盐为2-羟基-3-(3,4-二甲基-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的缩酮类的例子,可列举:苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮等。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的 α -二酮类,例如可列举:丁二酮、联苄(dibenzyl)、樟脑醌、2,3-戊二酮、2,3-辛二酮、9,10-菲醌、4,4'-羟基苄(oxybenzyl)、茛醌等。其中,从在可见光区域具有极大吸收波长的观点考虑,特别优选樟脑醌。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的香豆素化合物的例子,可列举:3,3'-羰基双(7-二乙基氨基)香豆素、3-(4-甲氧基苯甲酰基)香豆素、3-噻唑甲酰基(thienoyl)香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-6-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基香豆素、7-甲氧基-3-(对硝基苯甲酰基)香豆素、3-(对硝基苯甲酰基)香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3,5-羰基双(7-甲氧基香豆素)、3-苯甲酰基-6-溴香豆素、3,3'-羰基双香豆素、3-苯甲酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苯甲酰基苯并[f]香豆素、3-羧基香豆素、3-羧基-7-甲氧基香豆素、3-乙氧基羰基-6-甲氧基香豆素、3-乙氧基羰基-8-甲氧基香豆素、3-乙酰基苯并[f]香豆素、7-甲氧基-3-(对

硝基苯甲酰基)香豆素、3-(对硝基苯甲酰基)香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-6-硝基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、7-二甲基氨基-3-(4-甲氧基苯甲酰基)香豆素、7-二乙基氨基-3-(4-甲氧基苯甲酰基)香豆素、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基)香豆素、7-甲氧基-3-(4-甲氧基苯甲酰基)香豆素、3-(4-硝基苯甲酰基)苯并[f]香豆素、3-(4-乙氧基肉桂酰)-7-甲氧基香豆素、3-(4-二甲基氨基肉桂酰)香豆素、3-(4-二苯基氨基肉桂酰)香豆素、3-[(3-二甲基苯并噻唑-2-亚基)乙酰基]香豆素、3-[(1-甲基苯并[1,2-d]噻唑-2-亚基)乙酰基]香豆素、3,3'-羰基双(6-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基双(7-乙酰氧基香豆素)、3,3'-羰基双(7-二甲基氨基香豆素)、3-(2-苯并噻唑基(benzothiazoyl))-7-(二乙基氨基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二丁基氨基)香豆素、3-(2-苯并咪唑基(benzoimidazolyl))-7-(二乙基氨基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二辛基氨基)香豆素、3-乙酰基-7-(二甲基氨基)香豆素、3,3'-羰基双(7-二丁基氨基香豆素)、3,3'-羰基-7-二乙基氨基香豆素-7'-双(丁氧基乙基)氨基香豆素、10-[3-[4-(二甲基氨基)苯基]-1-氧代-2-丙烯基]-2,3,6,7-1,1,7,7-四甲基 1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉(quinolidin)-11-酮、10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基 1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉-11-酮等日本特开平 9-3109 号公报、日本特开平 10-245525 号公报中记载的化合物。

上述的香豆素化合物中，特别优选 3,3'-羰基双(7-二乙基氨基香豆素)和 3,3'-羰基双(7-二丁基氨基香豆素)。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的蒽醌类的例子，可列举：蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1-溴蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-羟基蒽醌等。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的苯偶姻烷基醚类的例子，可列举：苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等。

作为本发明中使用的光聚合引发剂中所含的 α -氨基酮类的例子，可列举：2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮等。

这些光聚合引发剂中，优选使用选自(双)酰基氧化膦类及其盐、 α -二酮类、以及香豆素化合物中的至少一种。这样可以得到含有化合物(I)的粘合性组合物，所述化合物(I)在可见光区和近紫外区的光固化性优

异,使用卤素灯、发光二极管(LED)、氙灯中的任一种光源,均能显示出充分的光固化性。

作为本发明中使用的聚合引发剂(III)中的化学聚合引发剂,优选使用有机过氧化物。上述的化学聚合引发剂中所使用的有机过氧化物没有特别的限定,可使用公知的有机过氧化物。作为代表性的有机过氧化物可列举:过氧化酮、氢过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化缩酮(peroxyketal)、过氧化酯、过氧二碳酸酯等。

作为上述过氧化酮,可列举:甲基乙基酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物和环己酮过氧化物等。

作为上述氢过氧化物,可列举:2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、氢过氧化枯烯和叔丁基氢过氧化物等。

作为上述二酰基过氧化物,可列举:过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰、过氧化癸酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰和过氧化月桂酰等。作为二烷基过氧化物,可列举:二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧(peroxy))己烷、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔等。

作为上述过氧化缩酮,可列举:1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷和4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯等。

作为上述过氧化酯,可列举:过氧新癸酸 α -枯基酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸2,2,4-三甲基戊酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧间苯二甲酸二叔丁酯、过氧六氢化对苯二甲酸二叔丁酯、过氧-3,3,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯和叔丁基过氧马来酸等。

作为上述过氧二碳酸酯,可列举:过氧二碳酸二-3-甲氧基酯、过氧二碳酸二-2-乙基己酯、过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧二碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二正丙酯、过氧二碳酸二-2-乙氧基乙酯和过氧二碳酸二烯丙酯等。

这些有机过氧化物中,从安全性、保存稳定性和自由基生成能力的综合平衡来看,优选使用二酰基过氧化物,其中特别优选使用苯甲酰基过氧化物。

前述聚合引发剂(III)的配合量没有特别的限定。从所得的组合物的固化性等的观点考虑,相对于前述化合物(I)和前述聚合性单体(II)的总量100重量份,优选配合前述聚合引发剂(III)0.01~15重量份,更优选配合0.03~10重量份。

在优选的实施方式中,上述的聚合引发剂(III)可以并用聚合促进剂(IV)。作为本发明中使用的聚合促进剂(IV),可列举:胺类、亚磺酸及其盐、硼酸盐(酯)(borate)化合物、巴比妥酸衍生物、三嗪化合物、铜化合物、锡化合物、钒化合物、卤化物、醛类、硫醇化合物等。

本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的胺类可分为脂肪族胺和芳香族胺。作为脂肪族胺,例如可列举:正丁胺、正己胺、正辛胺等脂肪族伯胺;二异丙胺、二丁胺、N-甲基二乙醇胺等脂肪族仲胺;N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯、二甲基丙烯酸N-甲基二乙醇胺(N-methyldiethanolamine dimethacrylate)、二甲基丙烯酸N-乙基二乙醇胺、单甲基丙烯酸三乙醇胺、二甲基丙烯酸三乙醇胺、三甲基丙烯酸三乙醇胺、三乙醇胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺等脂肪族叔胺等。其中,从组合物的固化性和保存稳定性的观点考虑,优选使用脂肪族叔胺,其中更优选使用N-甲基二乙醇胺和三乙醇胺。

另外,作为芳香族胺,例如可列举:N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二叔丁基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二乙基-对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸甲酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸正丁氧基乙酯、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、4-N,N-二甲基氨基二苯甲酮、4-二甲基氨基苯甲酸丁酯等。其中,从可以赋予组合物优异的固化性方面考虑,优选使用选自N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺、4-N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸正丁氧基乙酯和4-N,N-二甲基氨基二苯甲

酮中的至少一种。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的亚磺酸及其盐,例如可列举:对甲苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钾、对甲苯亚磺酸锂、对甲苯亚磺酸钙、苯亚磺酸、苯亚磺酸钠、苯亚磺酸钾、苯亚磺酸锂、苯亚磺酸钙、2,4,6-三甲基苯亚磺酸、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钠、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钾、2,4,6-三甲基苯亚磺酸锂、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钙、2,4,6-三乙基苯亚磺酸、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钠、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钾、2,4,6-三乙基苯亚磺酸锂、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钙、2,4,6-异丙基苯亚磺酸、2,4,6-异丙基苯亚磺酸钠、2,4,6-异丙基苯亚磺酸钾、2,4,6-异丙基苯亚磺酸锂、2,4,6-异丙基苯亚磺酸钙等,特别优选苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钠、2,4,6-异丙基苯亚磺酸钠。

本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的硼酸盐(酯)化合物,优选芳基硼酸盐(酯)化合物。优选使用的芳基硼酸盐(酯)化合物的具体例如下,作为1分子中具有一个芳基的硼酸盐(酯)化合物,可列举:三烷基苯基硼、三烷基(对氯苯基)硼、三烷基(对氟苯基)硼、三烷基(3,5-双三氟甲基)苯基硼、三烷基[3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、三烷基(对硝基苯基)硼、三烷基(间硝基苯基)硼、三烷基(对丁基苯基)硼、三烷基(间丁基苯基)硼、三烷基(对丁基氧基苯基)硼、三烷基(间丁基氧基苯基)硼、三烷基(对辛基氧基苯基)硼和三烷基(间辛基氧基苯基)硼(烷基为选自正丁基、正辛基和正十二烷基等中的至少一种)的钠盐、锂盐、钾盐、镁盐、四丁基铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、甲基吡啶盐、乙基吡啶盐、丁基吡啶盐、甲基喹啉盐、乙基喹啉盐和丁基喹啉盐等。

作为1分子中具有两个芳基的硼酸盐(酯)化合物,可列举:二烷基二苯基硼、二烷基二(对氯苯基)硼、二烷基二(对氟苯基)硼、二烷基二(3,5-双三氟甲基)苯基硼、二烷基二[3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、二烷基二(对硝基苯基)硼、二烷基二(间硝基苯基)硼、二烷基二(对丁基苯基)硼、二烷基二(间丁基苯基)硼、二烷基二(对丁基氧基苯基)硼、二烷基二(间丁基氧基苯基)硼、二烷基二(对辛基氧基苯基)硼和二烷基二(间辛基氧基苯基)硼(烷基为选自正丁基、正辛基和正十二烷基等中的至少一种)的钠盐、锂盐、钾盐、镁盐、四丁基铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、甲基吡啶盐、乙基吡啶盐、丁基吡啶盐、

甲基喹啉盐、乙基喹啉盐和丁基喹啉盐等。

作为1分子中具有三个芳基的硼酸盐(酯)化合物,可列举:单烷基三苯基硼、单烷基三(对氯苯基)硼、单烷基三(对氟苯基)硼、单烷基三(3,5-双三氟甲基)苯基硼、单烷基三[3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、单烷基三(对硝基苯基)硼、单烷基三(间硝基苯基)硼、单烷基三(对丁基苯基)硼、单烷基三(间丁基苯基)硼、单烷基三(对丁基氧基苯基)硼、单烷基三(间丁基氧基苯基)硼、单烷基三(对辛基氧基苯基)硼和单烷基三(间辛基氧基苯基)硼(烷基为选自正丁基、正辛基和正十二烷基等中的一种)的钠盐、锂盐、钾盐、镁盐、四丁基铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、甲基吡啶盐、乙基吡啶盐、丁基吡啶盐、甲基喹啉盐、乙基喹啉盐、丁基喹啉盐等。

作为1分子中具有四个芳基的硼酸盐(酯)化合物,可列举:四苯基硼、四(对氯苯基)硼、四(对氟苯基)硼、四(3,5-双三氟甲基)苯基硼、四[3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、四(对硝基苯基)硼、四(间硝基苯基)硼、四(对丁基苯基)硼、四(间丁基苯基)硼、四(对丁基氧基苯基)硼、四(间丁基氧基苯基)硼、四(对辛基氧基苯基)硼、四(间辛基氧基苯基)硼、(对氯苯基)三苯基硼、(3,5-双三氟甲基)苯基三苯基硼、(对硝基苯基)三苯基硼、(间丁基氧基苯基)三苯基硼、(对丁基氧基苯基)三苯基硼、(间辛基氧基苯基)三苯基硼和(对辛基氧基苯基)三苯基硼的钠盐、锂盐、钾盐、镁盐、四丁基铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、甲基吡啶盐、乙基吡啶盐、丁基吡啶盐、甲基喹啉盐、乙基喹啉盐和丁基喹啉盐等。

这些芳基硼酸盐(酯)化合物中,从保存稳定性的观点考虑,更优选使用1分子中具有3个或4个芳基的硼酸盐(酯)化合物。另外,这些芳基硼酸盐(酯)化合物可以使用一种或混合两种以上使用。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的巴比妥酸衍生物,可列举:巴比妥酸、1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二苯基巴比妥酸、1,5-二甲基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸、5-乙基巴比妥酸、5-异丙基巴比妥酸、5-环己基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-乙基巴比妥酸、1,3-二甲基-正丁基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-异丁基巴比妥酸、1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-环戊基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-环己基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-苯基巴比妥酸、1-环己基-1-乙基巴比妥酸、1-苄基

-5-苯基巴比妥酸、5-甲基巴比妥酸、5-丙基巴比妥酸、1,5-二乙基巴比妥酸、1-乙基-5-甲基巴比妥酸、1-乙基-5-异丁基巴比妥酸、1,3-二乙基-5-丁基巴比妥酸、1-环己基-5-甲基巴比妥酸、1-环己基-5-乙基巴比妥酸、1-环己基-5-辛基巴比妥酸、1-环己基-5-己基巴比妥酸、5-丁基-1-环己基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸和硫代巴比妥酸类，以及它们的盐(特别优选碱金属或碱土金属类)，作为这些巴比妥酸类的盐，例如可示例：5-丁基巴比妥酸钠、1,3,5-三甲基巴比妥酸钠以及1-环己基-5-乙基巴比妥酸钠等。

作为特别优选的巴比妥酸衍生物，可列举：5-丁基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1-环己基-5-乙基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、以及这些巴比妥酸类的钠盐。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的三嗪化合物，例如可列举：2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲基硫代苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(2,4-二氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对溴苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-正丙基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(α,α,β -三氯乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(对甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(邻甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(对丁氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(1-萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-联苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-{N,N-双(2-羟乙基)氨基}乙氧基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-{N-羟乙基-N-乙基氨基}乙氧基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-{N-羟乙基-N-甲基氨基}乙氧基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-[2-{N,N-二烯丙基氨基}乙氧基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪等。

上述示例的三嗪化合物中，从聚合活性方面考虑特别优选2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪；从保存稳定性方面考虑特别优选2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、和2-(4-联苯

基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪。上述三嗪化合物可以使用一种或混合两种以上使用。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的铜化合物,例如可优选使用:乙酰丙酮铜、乙酸铜、油酸铜、氯化铜、溴化铜等。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的锡化合物,例如可列举:二马来酸二正丁基锡、二马来酸二正辛基锡、二月桂酸二正辛基锡、二月桂酸二正丁基锡等。特别优选的锡化合物为二月桂酸二正辛基锡和二月桂酸二正丁基锡。

本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的钒化合物,优选为IV价和/或V价的钒化合物类。作为IV价和/或V价的钒化合物类,例如可列举:四氧化二钒(IV)、氧化钒乙酰丙酮化物(IV)(vanadium(IV) oxide acetylacetonate)、草酸氧钒(IV)、硫酸氧钒(IV)、氧代双(1-苯基-1,3-丁二酮)钒(IV)(oxobis(1-phenyl-1,3-butanedionate) vanadium(IV))、双(麦芽酚)氧代钒(IV)(bis(maltolato)oxovanadium(IV))、五氧化钒(V)、偏钒酸钠(V)、偏钒酸铵(V)等日本特开2003-96122号公报中记载的化合物。

本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的卤化物,例如可优选使用:二月桂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、苄基二甲基十六烷基氯化铵、二月桂基二甲基溴化铵等。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的醛类,例如可列举:对苯二甲醛和苯甲醛衍生物等。作为苯甲醛衍生物,可列举:二甲基氨基苯甲醛、对甲基氧基苯甲醛、对乙基氧基苯甲醛、对正辛基氧基苯甲醛等。其中,从固化性的观点考虑,优选使用对正辛基氧基苯甲醛。

作为本发明中使用的聚合促进剂(IV)中所含的硫醇化合物,例如可列举:3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基苯并噻唑、癸烷硫醇(decane-thiol)、硫代苯甲酸等。

前述聚合促进剂(IV)的配合量没有特别的限定。从所得的组合物的固化性等观点考虑,相对于前述化合物(I)和前述聚合性单体(II)的总量100重量份,优选配合前述聚合促进剂(IV)0.01~15重量份。

含有本发明化合物(I)的组合物,根据实施方式,可以进一步配合填料(V)。这种填料通常大致分为有机填料、无机填料和有机-无机复合

填料。作为有机填料，例如可列举：聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、交联型聚甲基丙烯酸甲酯、交联型聚甲基丙烯酸乙酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物等，这些可以单独使用或者混合两种以上使用。有机填料的形状没有特别的限定，可选择使用适当粒径的填料。从所得的组合物的加工性和机械强度等的观点考虑，前述有机填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 50\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.001 \sim 10\mu\text{m}$ 。

作为无机填料，可列举：石英、硅石(silica)、氧化铝、硅石-二氧化钛、硅石-二氧化钛-氧化钡、硅石-氧化锆、硅石-氧化铝、镧玻璃、硼硅酸玻璃、钠玻璃、钡玻璃、锶玻璃、玻璃陶瓷、铝硅酸盐玻璃、硼铝硅酸钡玻璃(barium boroaluminosilicate glass)、硼铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸盐(fluoroaluminosilicate)玻璃、氟铝硅酸钙玻璃、氟铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸钡玻璃、氟铝硅酸锶钙玻璃等。它们可以单独使用或者混合两种以上使用。无机填料的形状没有特别的限定，可选择使用适当粒径的填料。从所得的组合物的加工性和机械强度等的观点考虑，前述无机填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 50\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.001 \sim 10\mu\text{m}$ 。

作为无机填料的形状，可列举形状不规则填料和球状填料。从提高组合物的机械强度的观点考虑，作为前述无机填料优选使用球状填料。另外，使用前述球状填料时，在将含本发明化合物(I)的组合物用作牙科用复合树脂的情况下，还具有能获得表面润滑性优异的复合树脂的优点。这里球状填料是指，用扫描型电子显微镜(以下简称为SEM)对填料拍摄照片，在单位视野内观察到的粒子为大致圆形，用与最大直径正交方向上的粒径除以该最大粒径得到的平均整齐度为 0.6 以上的填料。前述球状填料的平均粒径优选为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 。平均粒径不足 $0.1\mu\text{m}$ 时，组合物中的球状填料的填充率降低，可能导致机械强度降低。另一方面，如果平均粒径超过 $5\mu\text{m}$ 时，前述球状填料的表面积降低，可能无法获得具有高机械强度的固化体。

为了调节组合物的流动性，根据需要，可以预先用硅烷偶联剂等公知的表面处理剂对前述无机填料进行表面处理后再使用。作为该表面处理剂，例如可列举：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、

乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等。

本发明中使用的有机-无机复合填料是，预先向上述无机填料中添加聚合性单体，成为糊状之后使其进行聚合，粉碎，由此得到的复合填料。作为前述有机-无机复合填料，例如可以使用 TMPT 填料(将甲基丙烯酸三羟甲基丙酯与硅石填料混和、聚合后，粉碎得到的填料)等。前述有机-无机复合填料的形状没有特别的限定，可以选择使用适当粒径的填料。从所得的组合物的加工性和机械强度等观点考虑，前述有机-无机复合填料的平均粒径优选为 0.001 ~ 50 μm ，更优选为 0.001 ~ 10 μm 。

前述填料(V)的配合量没有特别的限定。在优选的实施方式中，相对于前述化合物(I)和前述聚合性单体(II)的总量 100 重量份，配合前述填料(V)0.1 ~ 2000 重量份。填料(V)的优选配合量，根据所用的实施方式不同而有很大差异，因此在后述的本发明化合物(I)的具体实施方式的说明中，同时还给出了各实施方式所对应的填料(V)的优选配合量。

含本发明化合物(I)的组合物，根据其具体的实施方式，优选含有溶剂(VI)。作为溶剂(VI)，可列举：水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙酮、甲基乙基酮、己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。其中，在考虑对生物体的安全性以及基于挥发性而容易除去这两方面的情况下，优选使用选自水、乙醇和丙酮中的至少一种。其中，含本发明化合物(I)的组合物进一步优选含有水(VII)。由于含有水(VII)，在将本发明化合物(I)的组合物用作牙科用组合物时，具有能促进牙质的脱钙作用等优点。作为水(VII)，优选不含会带来不良影响的杂质，优选为蒸馏水或离子交换水。上述水(VII)可以单独使用，也可以作为水(VII)和除水(VII)以外的溶剂(VI)的混合溶剂使用。前述溶剂(VI)的配合量没有特别的限定，根据实施方式不同，有时还不需要配合前述溶剂(VI)。在使用前述溶剂(VI)的实施方式中，相对于前述化合物(I)和前述聚合性单体(II)的总量 100 重量份，配合前述溶剂(VI)1 ~ 5000 重量份。前述溶剂(VI)的优选配合量，根据所用的实施方式不同而有很大差异，因此在后述的本发明化合物(I)的具体实施方式的说明中，同时还给出了各实

施方式所对应的前述溶剂(VI)的优选配合量。

另外，在含本发明化合物(I)的组合物中，在不损害本发明效果的范围内，还可以配合阻聚剂、紫外线吸收剂、增粘剂、着色剂、抗菌剂、香料等。

含本发明化合物(I)的组合物优选用作牙科用组合物。含本发明化合物(I)的牙科用组合物，可以用作底胶、粘接材料、复合树脂、牙骨质(树脂牙骨质、玻璃离子体牙骨质(glass ionomer cement)、树脂强化型玻璃离子体牙骨质)、窝沟封闭剂(fissure sealant)、义齿基托用树脂等，其中，含本发明化合物(I)的牙科用组合物优选用作底胶、粘接材料、复合树脂或牙骨质。以下，对各实施方式进行详细的说明。

如上所述，在牙齿的受损部位填充或被覆修复物时，通常使用牙科用粘合剂。典型的是，使前述牙科用粘合剂作用于牙本质。这里，在使这种牙科用粘合剂作用于牙本质时，重要的是具有以下三种作用：用酸性成分溶解牙本质表面的脱钙作用、使单体成分浸透牙本质的胶原层的浸透作用、以及使浸透的单体成分固化而与胶原形成混合层(以下有时称为“树脂含浸层”)的固化作用。分别进行该等“脱钙”、“浸透”和“固化”的三个工序的粘合系统通常称为“3步粘合系统”。基本上，浸透工序中所用的产品为底胶，固化工序中所用的产品为粘接材料。

近年来，为了简化工艺过程，开发出使前述脱钙工序和前述浸透工程合并而在一阶段进行的产品，并得到实用化，前述产品被称为“自蚀底胶(self-etching primer)”。使用自蚀底胶和粘接材料的粘合系统通常被称为“2步粘合系统”。本发明的化合物(I)由于具有磷酸基团而显示出强酸性，具有优异的脱钙能力。另外，由于分子内具有磷酸基团和羧基，因此对牙本质的胶原层显示出高浸透性。因此，含本发明化合物(I)的组合物，优选用作牙科用底胶，并优选用作牙科用自蚀底胶。实际上，通过对比后述实施例中实施例1与比较例1、2可知，通过使用本发明的化合物(I)，粘合力显著提高，显示出作为自蚀底胶的优异性能。

含本发明化合物(I)的底胶，优选为含有化合物(I)、聚合性单体(II)、聚合引发剂(III)、聚合促进剂(IV)和溶剂(VI)的组合物。以前述(I)和前述(II)的总量为100重量份时，各成分的配合量优选为(I)5~50重量份、(II)50~95重量份，更优选为(I)10~45重量份、(II)55~90重量份，进

一步优选为(I)15~45重量份、(II)55~85重量份。另外,相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份,优选含有(III)0.1~5重量份、(IV)1~30重量份和(VI)20~300重量份,更优选含有(III)0.2~4重量份、(IV)2~25重量份和(VI)30~250重量份,进一步优选含有(III)0.3~3重量份、(IV)3~20重量份和(VI)40~200重量份。

从提高组合物的亲水性,增加对牙本质的胶原层的浸透性的观点考虑,作为所用的聚合性单体(II),更优选分子内具有羟基的聚合性单体。作为所用的前述(II),更优选为,含有羟基的聚合性单体(II-a)和含有2个以上聚合性基团的聚合性单体(II-b)的混合物。作为含有2个以上聚合性基团的聚合性单体(II-b),更优选为脂肪族化合物类的二官能度单体。以(I)、(II-a)和(II-b)的总量为100重量份时,各成分的配合量优选为(I)5~50重量份、(II-a)35~90重量份和(II-b)5~60重量份,更优选为(I)10~45重量份、(II-a)40~83重量份和(II-b)7~50重量份,进一步优选为(I)15~45重量份、(II-a)45~75重量份和(II-b)10~40重量份。同样,优选胺类作为聚合促进剂(IV),优选溶剂(VI)包含水(VII)。溶剂(VI)中的水(VII)的含量更优选为50重量%以上,进一步优选为70重量%以上,特别优选为90重量%以上,最优选前述溶剂(VI)实质上仅包含水(VII)。

本发明的化合物(I),由于分子内具有磷酸基团和羧基,因而与构成牙质的羟磷灰石中的钙较强地相互作用。因此,含本发明化合物(I)的组合物优选用作粘接材料。作为上述的“2步粘合系统”中的粘接材料,优选为含有前述的(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的组合物。以前述(I)和前述(II)的总量为100重量份时,各成分的配合量优选为(I)1~30重量份、(II)70~99重量份,更优选为(I)2~20重量份、(II)80~98重量份,进一步优选为(I)3~15重量份、(II)85~97重量份。从提高固化物的机械强度的观点考虑,作为所用的前述(II),更优选为含有2个以上聚合性基团的聚合性单体。另外,相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份,优选含有(III)0.1~10重量份、(IV)0.1~20重量份和(V)1~30重量份,更优选含有(III)0.2~8重量份、(IV)0.5~15重量份和(V)3~20重量份,进一步优选含有(III)0.3~6重量份、(IV)1~10重量份和(V)4~15重量份。

另外,由于近年对简化操作的需求,因而开发出了合并“脱钙”、“浸

透”和“固化”三个工序而在一个阶段实施的产品，被称作“1步粘合系统”。作为该1步粘合系统中所用的粘接材料，代表性的产品有以下两种：将分成A液和B液两种液体在临使用前混合后使用的粘接材料；以及最初就以一种液体的形式提供的所谓1液型1步粘合系统的粘接材料。其中，由于1液型更能使工序简化，因此在使用上更具优势。使用含本发明化合物(I)的组合物作为前述1液型1步粘合系统的粘接材料时，前述组合物优选为含有(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的组合物。以前述(I)和前述(II)的总量为100重量份时，各成分的配合量优选为(I)1~30重量份、(II)70~99重量份，更优选为(I)5~25重量份、(II)75~95重量份，进一步优选为(I)7~20重量份、(II)80~93重量份。另外，1液型1步粘合系统中，由于一次性进行“浸透”和“固化”，因此作为所用的前述(II)，更优选为具有羟基的聚合性单体(II-a)和含有2个以上聚合性基团的聚合性单体(II-b)的混合物，作为含有2个以上聚合性基团的聚合性单体(II-b)，更优选为芳香族化合物类的二官能度单体。以(I)、(II-a)和(II-b)的总量为100重量份时，各成分的配合量优选为(I)1~30重量份、(II-a)10~89重量份和(II-b)10~89重量份，更优选为(I)5~25重量份、(II-a)15~80重量份和(II-b)15~80重量份，进一步优选为(I)7~20重量份、(II-a)20~63重量份和(II-b)20~63重量份。另外，相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份，优选含有(III)0.5~20重量份、(IV)0.1~20重量份、(V)1~40重量份和(VI)5~70重量份，更优选含有(III)1~17重量份、(IV)0.5~15重量份、(V)3~30重量份和(VI)10~65重量份，进一步优选含有(III)3~15重量份、(IV)1~10重量份、(V)5~25重量份和(VI)20~60重量份。

本发明的化合物(I)，由于分子内具有磷酸基团和羧基，因而与构成牙质的羟磷灰石中的钙较强地相互作用。因此，含本发明化合物(I)的组合物优选用作复合树脂。含本发明化合物(I)的组合物作为复合树脂使用时，前述组合物优选为含有(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的组合物。复合树脂通常的使用形式为，在磨削龋齿产生部位而形成窝洞之后，将其填充到前述窝洞中。然后，通常采用光聚合使填充的复合树脂固化。因此，作为前述(III)优选使用光聚合引发剂。此外，如上述填充、固化的复合树脂在口腔内受到咬合压力，因此需要具有优异的机械强度。所以，相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份，前述组合物中

填料(V)的含量优选为 200~2000 重量份,更优选为 250~1500 重量份,进一步优选为 300~1200 重量份。填料(V)的含量不足 200 重量份时,固化物的机械强度可能会不充分。另一方面,填料(V)的含量超过 2000 重量份时,填料(V)难以在前述(I)和前述(II)中均一地分散,可能成为机械强度和加工性不足的组合物。

另外,优选的实施方式之一为,有效地利用本发明的化合物(I)与牙质的强相互作用,将其用作牙科用牙骨质。作为前述牙骨质,可优选示例:树脂牙骨质、玻璃离子体牙骨质、树脂强化型玻璃离子体牙骨质等。含本发明化合物(I)的组合物用作树脂牙骨质时,前述组合物优选为含有(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的组合物。牙科用牙骨质,例如可优选用作,将称为镶嵌物(inlay)或人造冠(crown)的金属或者陶瓷制的牙冠用修复材料固定到牙齿上时的密封材。因此,为了耐受咬合压等而需要具有优异的机械强度。从该观点考虑,作为前述(II),更优选为含有 2 个以上聚合性基团的聚合性单体。另外,在上述使用方式的情况下,前述牙冠用修复材料大多为非透光性的,故通过光聚合难以使前述牙骨质固化。因此,作为前述(III)优选使用化学聚合引发剂。而且,在使用化学聚合引发剂使化合物(I)聚合时,为了提高其反应性,作为前述(IV),优选使用胺类和/或亚磺酸及其盐,更优选同时使用胺类和亚磺酸及其盐。另外,对所用的填料(V)没有特别的限定。在希望对前述牙骨质赋予氟缓释性时,作为前述填料(V),优选为选自氟铝硅酸盐玻璃、氟铝硅酸钙玻璃(calcium fluoroaluminosilicate glass)、氟铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸钡玻璃和氟铝硅酸锶钙玻璃中的至少一种,更优选使用氟铝硅酸盐玻璃和/或钡氟铝硅酸盐玻璃。另一方面,在希望对前述牙骨质赋予 X 射线造影性时,作为前述填料(V),优选使用选自钡玻璃、锶玻璃、硼铝硅酸钡玻璃、硼铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸锶玻璃和氟铝硅酸钡玻璃中的至少一种,更优选使用钡玻璃和/或氟铝硅酸钡玻璃。

另外,使用化学聚合引发剂时,从保存稳定性的观点考虑,优选将前述(III)和前述(IV)分别保存在不同的容器中。即,在优选的实施方式中,前述树脂胶合剂以两剂型的形式使用。此外,在优选的实施方式中,配合填料(V)时,将含本发明化合物(I)的组合物(液态)和填料(V)(粉末)混炼并糊化。因此,在更优选的实施方式中,前述树脂牙骨

质以两种糊剂的形式使用。优选将各糊剂以糊剂之间隔离的状态保存，使用前将两种糊剂混炼后，立即进行化学聚合并使之固化。此外，本发明的化合物(I)在分子内具有磷酸基团，显示出强酸性，因此使用胺类和/或亚磺酸及其盐作为前述(IV)时，从保存稳定性的观点考虑，优选将前述(I)和前述(IV)分别保存在不同的容器中。将上述的两种糊剂分别称为A糊剂和B糊剂时，特别优选使用的实施方式为，前述A糊剂含有(I)、(II)、(III)和(V)，前述B糊剂含有(II)、(IV)和(V)。

使用含本发明化合物(I)的组合物作为牙科用牙骨质时，对各成分的配合量没有特别的限定，以前述(I)和前述(II)的总量为100重量份时，优选为(I)0.1~30重量份和(II)70~99.9重量份，更优选为(I)0.3~20重量份和(II)80~99.7重量份，进一步优选为(I)0.5~10重量份和(II)90~99.5重量份。此外，作为前述(III)和前述(V)的配合量，从获得合适的固化时间方面考虑，相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份，优选含有(III)0.1~10重量份和(IV)0.1~10重量份，更优选含有(III)0.3~8重量份和(IV)0.3~8重量份，进一步优选含有(III)0.5~6重量份和(IV)0.5~6重量份。

另外，相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份，填料(V)的含量优选为20~1000重量份，更优选为40~600重量份，进一步优选为70~400重量份。填料(V)的含量不足20重量份时，固化物的机械强度可能会变得不充分。另一方面，填料(V)的含量超过1000重量份时，将前述树脂牙骨质用作其优选的实施方式即两种糊剂形式的牙骨质时，前述糊剂的流动性不足，难以进行充分的混和，因此固化物的强度可能会降低。

此外，含本发明化合物(I)的组合物优选用作玻璃离子体牙骨质，更优选用作树脂强化型玻璃离子体牙骨质。研究认为玻璃离子体牙骨质通过以下典型的方式来发挥粘合功能：采用酸-碱反应的方式使氟铝硅酸盐玻璃之类的无机填料与聚丙烯酸之类的聚链烯酸进行反应、固化，而且前述聚丙烯酸与构成牙质的羟磷灰石中的钙相互作用，从而发挥粘合功能。这里认为，如上所述，本发明的化合物(I)显示出与钙超强的相互作用，因此适用于玻璃离子体用途。含本发明化合物(I)的组合物用作玻璃离子体牙骨质、特别优选用作树脂强化型玻璃离子体牙骨质时，前述组合物优选为含有(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)和

聚链烯酸的组合物。

前述聚链烯酸为不饱和单羧酸或不饱和二羧酸的聚合物。作为前述聚链烯酸的具体例，可列举：丙烯酸、甲基丙烯酸、2-氯丙烯酸、2-氰基丙烯酸、乌头酸、中康酸、马来酸、衣康酸、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、ウトラコン酸(utraconic acid)等的均聚物，或者这些不饱和羧酸与可共聚的单体的共聚物。共聚物的情况下，不饱和羧酸单元的比例相对于整个结构单元优选为50摩尔%以上。作为可共聚的单体，优选为烯键式不饱和聚合性单体，例如可列举：苯乙烯、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸盐类、氯乙烯、烯丙基氯、乙酸乙烯酯、二甲基丙烯酸 1,1,6-三甲基六亚甲基酯等。这些聚链烯酸中，优选丙烯酸或马来酸的均聚物或共聚物。该等聚链烯酸的重均分子量不足5,000时，存在牙科用牙骨质组合物的固化物的强度变低、耐久性劣化的情况。另一方面，重均分子量超过40,000时，存在牙科用牙骨质混合物混合时的稠度增加、操作性降低的情况。因此，聚链烯酸的重均分子量优选为5,000~40,000。

作为所用的填料(V)，从在酸-碱反应中的固化性以及组合物的氟缓释性的方面考虑，优选使用选自氟铝硅酸盐玻璃、氟铝硅酸钙玻璃、氟铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸钡玻璃和氟铝硅酸锶钙玻璃中的至少一种，更优选使用氟铝硅酸盐玻璃和/或氟铝硅酸钡玻璃。

另外，作为所用的溶剂(VI)，从使酸-碱反应顺利地进行的观点考虑，前述溶剂(VI)优选含有水(VII)。前述溶剂(VI)中水(VII)的含量更优选为50重量%以上，进一步优选为70重量%以上，特别优选为90重量%以上，最优选前述溶剂(VI)中实质上仅含有水(VII)。

将含本发明化合物(I)的组合物用作玻璃离子体牙骨质、特别优选用作树脂强化型玻璃离子体牙骨质时，对各成分的配合量没有特别的限定，以前述(I)和前述(II)的总量为100重量份时，各成分的配合量优选为(I)1~99重量份和(II)1~99重量份，更优选为(I)3~90重量份和(II)10~97重量份。另外，作为前述(III)和前述(V)的配合量，从获得合适的固化时间方面考虑，相对于前述(I)和前述(II)的总量100重量份，优选含有(III)0.1~10重量份和(IV)0.1~10重量份，更优选含有(III)0.3~8重量份和(IV)0.3~8重量份，进一步优选含有(III)0.5~6重量份和(IV)0.5~6重量份。另外，相对于前述(I)和前述(II)的总量100

重量份, 填料(V)的含量优选为 10~1000 重量份, 更优选为 20~600 重量份, 进一步优选为 25~400 重量份。填料(V)的含量不足 10 重量份时, 固化物的机械强度可能会变得不充分。另一方面, 填料(V)的含量超过 1000 重量份时, 组合物糊剂的流动性降低而难以进行充分的混和, 因此有时不能顺利地进行酸-碱反应。结果可能导致固化物的强度降低。

另外, 相对于前述(I)和前述(II)的总量 100 重量份, 溶剂(VI)的含量优选为 10~300 重量份, 更优选为 20~250 重量份, 进一步优选为 30~200 重量份。通过使溶剂(VI)的含量在该范围内, 可使酸-碱反应顺利地进行, 而且使获得的固化物的机械强度和对牙质的粘合性均良好。

相对于前述(I)和前述(II)的总量 100 重量份, 前述聚链烯酸的含量优选为 10~300 重量份, 更优选为 20~250 重量份, 进一步优选为 30~200 重量份。通过使聚链烯酸的含量在该范围内, 可顺利地进行由酸-碱反应引起的固化, 而且可以减少所得的固化物在口腔内由水解等引起的崩解。

如上所述, 对于玻璃离子体牙骨质, 由于酸-碱反应的进行而引起固化, 因此从保存稳定性的观点考虑, 优选将填料(V)和聚链烯酸分别包装在不同的容器中, 在使用前混合后立即使用。作为产品的形态, 优选使用所谓的粉末-液体型的产品形态, 但从提高加工性的观点考虑, 更加优选为含有两种糊剂的所谓两种糊剂型玻璃离子体牙骨质的形态。两种糊剂型的产品形态的情况下, 将上述的两种糊剂分别称为 A 糊剂和 B 糊剂时, 优选的实施方式是, 前述 A 糊剂含有(I)、(II)、(IV)、(V)、(VI)和聚链烯酸, 前述 B 糊剂含有(II)、(III)和(V)。此外, 同样还优选采用前述 A 糊剂含有(I)、(II)、(III)、(V)、(VI)和聚链烯酸, 前述 B 糊剂含有(II)、(IV)和(V)的实施方式。在任何实施方式中, 由于前述 A 糊剂中含有聚链烯酸, 因此作为前述 B 糊剂中所含的填料(V), 优选为选自氟铝硅酸盐玻璃、氟铝硅酸钙玻璃、氟铝硅酸锶玻璃、氟铝硅酸钡玻璃和氟铝硅酸锶钙玻璃中的至少一种, 更优选使用氟铝硅酸盐玻璃和/或氟铝硅酸钡玻璃。另一方面, 作为前述 A 糊剂中所含的填料(V), 优选使用对于聚链烯酸没有反应性的填料, 特别优选使用石英。

以上对本发明的化合物(I)、含该化合物的组合物、使用三嗪类缩合剂使羧酸和胺进行缩合反应来制备化合物(I)的方法、以及使酰基卤与胺反应来制备化合物(I)的方法进行了说明。使用三嗪类缩合剂使羧

酸和胺进行缩合反应来制备聚合性酰胺的方法是一种新型的制备方法，该方法不仅可用来制备化合物(I)，而且还可用于获得其它的聚合性酰胺。

即，本发明的制造方法为聚合性酰胺的制造方法，该方法是使羧酸和胺进行缩合反应而形成酰胺键的聚合性酰胺的制造方法，其特征在于，前述羧酸和前述胺的至少一方具有聚合性基团，而且使用三嗪类缩合剂(IX)进行缩合反应。

本发明的制造方法中，羧酸和胺的至少一方具有聚合性基团。因此，羧酸和胺进行缩合反应得到的聚合性酰胺也具有聚合性基团。由于所得的聚合性酰胺具有聚合性基团，因而可以进行聚合，同时还可以与其它的单体进行共聚。作为聚合性基团的例子，可列举：(甲基)丙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基(硫)醚基、烯丙基(硫)醚基、乙烯基酯基、苯乙烯基等。其中，从容易进行自由基聚合的观点考虑，优选(甲基)丙烯基或者(甲基)丙烯酰胺基。

本发明的制造方法中，在使羧酸和胺进行缩合反应形成酰胺键时，使用三嗪类缩合剂(IX)。由此可使缩合反应在温和的条件下进行，而且不会像碳二亚胺类缩合剂那样引起皮肤过敏等，故安全性优异。以下对本发明的制造方法中所用的下述通式(7)表示的三嗪类缩合剂(IX)进行说明。

[化 32]



[式中， R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷氧基或烷基； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独立地为可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数1~20的烃基；X为卤原子、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根或氯甲基磺酸根； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以相互键合形成环。]

上述通式(7)中，三嗪环上键合的取代基 R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷

氧基或烷基。作为烷氧基可列举直链或支链的碳原子数 1~20 的烷氧基, 例如: 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、正己氧基、异己氧基、2-乙基己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基等。从所得的缩合剂的反应性的观点出发, 优选甲氧基、乙氧基或异丙氧基, 更优选甲氧基。

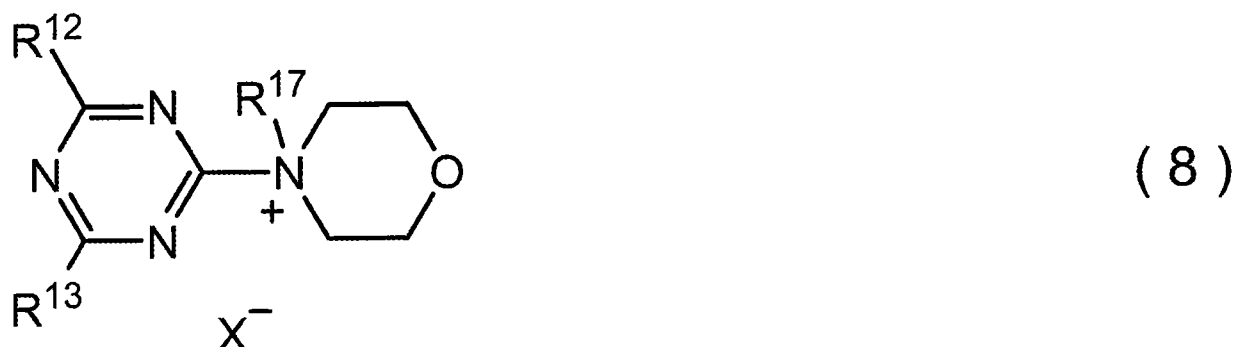
另外, 本发明中, 烷基可列举直链或支链的碳原子数 1~20 的烷基, 例如可列举: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、异己基、2-乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。从所得的缩合剂的反应性的观点出发, 优选甲基、乙基或叔丁基。其中, 从兼具容易制造和缩合剂的反应性方面考虑, 取代基 R^{12} 和 R^{13} 特别优选为甲氧基。

上述通式(7)中, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别独立地为可以含有氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 1~20 的烃基, 优选碳原子数 1~10 的烃基。 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以相互键合形成环, 相邻的取代基之间可以键合形成环, 相隔的取代基之间也可以键合形成环。

上述通式(7)中, X 为卤原子、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、甲磺酸根或氯甲基磺酸根。上述三嗪类缩合剂优选通过键合有 X 的三嗪环与叔胺反应而得到。通过该反应, 使 X 离去而在三嗪类缩合剂中作为反阴离子存在。X 优选为用作离去基团的官能团, 优选使用卤原子或三氟甲磺酸根。作为卤原子可列举氟、氯、溴、碘等, 如果考虑缩合剂的反应性和保存稳定性的平衡, 则优选使用氯。

本发明中使用的三嗪类缩合剂(IX)优选具有如下述通式(8)表示的咪啉环。由此可使前述缩合剂具有适当的反应性, 而且结晶性提高从而能以粉体的形式操作, 因此在精制、保存稳定性和加工性等方面具有较大的优点。

[化 33]

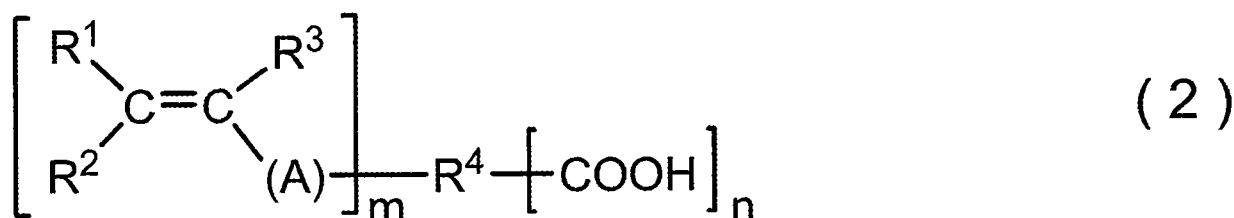


[式中， R^{12} 、 R^{13} 和 X 与前述式(7)中含义相同， R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基。]

上述通式(8)中，吗啉环的N上键合的 R^{17} 为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基，优选为任选具有取代基的烷基。作为烷基，可以采用对 R^{12} 和 R^{13} 进行说明时所例举的烷基，从缩合剂的制造容易性和所得的缩合剂的保存稳定性的观点考虑，优选为碳原子数1~4的烷基，更优选为甲基。

本发明的优选制造方法中，通过使用上述的三嗪类缩合剂(IX)，使具有聚合性基团的羧酸和胺进行缩合反应可以获得聚合性酰胺(X)。作为具有聚合性基团的羧酸可以优选使用下述通式(2)表示的羧酸(a1)。

[化34]



[式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；(A)为任意的结构单元，A为选自-CONH-、-COO-、-OCO-、-O-、-S-、-CH₂O-、-CH₂S-、-C₆H₄O-、-C₆H₄CONH-、-C₆H₄NHCO-、-C₆H₄COO-、-C₆H₄OCO-和-CONHCO-中的一种；m为1~3的整数；n为1~3的整数； R^4 为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团。]

上述通式(2)中， R^1 、 R^2 和 R^3 只要是不损害本发明的缩合反应的基团即可，没有特别的限定，可以分别独立地采用氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基。作为任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基，例如可列举：任选具有取代基的烷基、任选具有取

代基的烯基、任选具有取代基的炔基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的芳烷基、任选具有取代基的芳烯基、任选具有取代基的芳炔基、任选具有取代基的环烷基等。

这里，本发明中，任选具有取代基的烷基是指可以具有取代基的直链或支链的烷基，作为烷基可以采用对 R^{12} 和 R^{13} 进行说明时所示例的烷基。

本发明中，任选具有取代基的烯基是指可以具有取代基的直链或支链的烯基，作为烯基，例如可列举：乙烯基、烯丙基、甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。

本发明中，任选具有取代基的炔基是指可以具有取代基的直链或支链的炔基，作为炔基，例如可列举：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-乙基-2-丁炔基、3-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、5-己炔基、1-乙基-3-丁炔基等。

本发明中，任选具有取代基的芳基是指可以具有取代基的芳香族烃基，作为芳基，例如可列举：苯基、萘基、蒽基、菲基等。

本发明中，任选具有取代基的芳烷基是指可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的烷基，作为芳烷基，例如可列举：苄基、苯乙基、3-苯丙基、三苯甲基、1-萘基甲基、2-(1-萘基)乙基、2-(2-萘基)乙基、3-(2-萘基)丙基等。

本发明中，任选具有取代基的芳烯基是指可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的烯基，作为芳烯基，例如可列举苯乙烯基等。

本发明中，任选具有取代基的芳炔基是指可以具有取代基的、被芳基取代的直链或支链的炔基，作为芳炔基，例如可列举苯基乙炔基等。

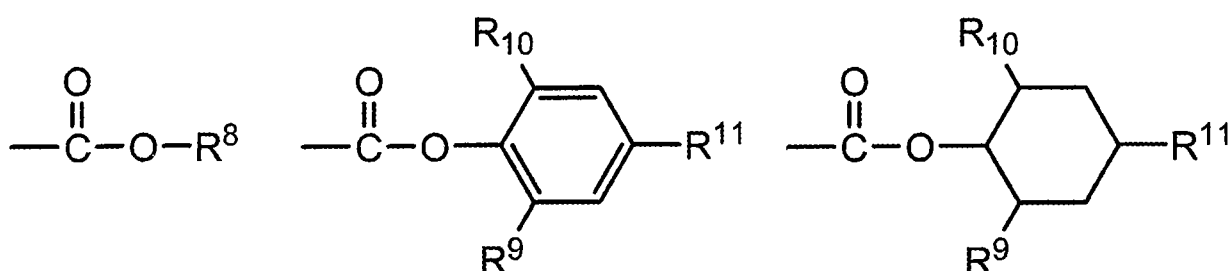
本发明中，任选具有取代基的环烷基是指可以具有取代基的环状烷基，作为环烷基，例如可列举：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等。

上述通式(2)中， R^1 和 R^2 优选为氢原子，由此可以具有聚合性优异

的优点。另外，上述通式(2)中， R^3 优选为氢原子或甲基，由此可以具有聚合性优异的优点。特别是当 R^1 和 R^2 为氢原子、且 R^3 为甲基时，即使在由本发明的制造方法得到的化合物受到水解等的作用而导致聚合性基团离去的情况下，仍具有对生物体的刺激性小的优点。

这里， R^1 、 R^2 和 R^3 的烃基所具有的取代基的数目和种类没有特别的限定，还包括在 R^1 、 R^2 和 R^3 ，与双键碳之间具有取代基的情况。对于 R^3 ，这种取代基优选为酯键。作为 R^3 的例子，可列举以下所示的基团。

[化 35]



[式中， R^8 为任选具有取代基的烷基； R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为氢原子、或任选具有取代基的烷基。]

具有上述酯键的烃基中， R^8 可以采用对 R^{12} 和 R^{13} 进行说明时所示例的烷基。 R^8 为烷基时，从化合物的聚合性的观点出发，优选为碳原子数 4 以下的烷基，更优选为甲基或乙基。另外， R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立地为氢原子或任选具有取代基的烷基，作为任选具有取代基的烷基，可以采用对 R^{12} 和 R^{13} 进行说明时所示例的烷基。 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为烷基时，从化合物的聚合性的观点出发，优选为碳原子数 4 以下的烷基，更优选为甲基、乙基或叔丁基。

上述通式(2)中，(A)为任意的结构单元。A 为选自 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-$ 和 $-\text{CONHCO}-$ 中的一种，从容易进行自由基聚合的观点出发，A 优选为 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{COO}-$ 。另外，由本发明的制造方法得到的化合物，特别是用于要求对水解具有耐受性的实施方式中时，A 优选为 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

上述通式(2)中， R^4 为任选具有取代基的碳原子数 1~40 的有机基团。作为上述通式(2)中的 R^4 ，可以使用与上述通式(1)中 R^4 的说明中

所示例的基团相同的有机基团。

在由本发明的制造方法制得的化合物含有酸性基团和聚合性基团，而且具有有机基团作为间隔基的情况下，将该化合物用作粘合剂时的粘合力表现机制尚未明确。通常认为为了表现粘合力需要酸性基团与被粘附体化学结合之后，再与聚合性基团进行(共)聚合，从而形成涂膜。另外，为了获得高粘合力，认为重点在于含有酸性基团和聚合性基团的化合物在与被粘附体结合时，有规律地排列，高密度地作用于被粘附表面。为了使前述化合物有规律地排列，作为间隔基使用的前述有机基团的选择是很重要的。

从该观点考虑，有机基团优选为直链的脂肪族烃基，作为这种取代基可示例亚烷基。从提高粘合性的观点考虑，前述酸性基团和前述聚合性基团，在分子内优选位于相隔一定距离的位置， R^4 的碳原子数的下限优选为4以上，更优选为6以上。另外，将由本发明的制造方法得到的化合物作为牙科用组合物的成分使用时，由于在口腔内为湿润的环境，因此 R^4 的碳原子数的下限进一步优选为7以上，特别优选为8以上。通过将 R^4 的碳原子数设定在该范围内，从而能提高化合物整体的疏水性，即使在像口腔内那样的湿润环境中，也难以被水解，进而可以更长地维持高粘合力。

另外，如上述将由本发明的制造方法得到的化合物用作牙科用组合物的成分并对牙质进行粘合时，必需进行用酸性成分溶解牙质表面的脱钙工序，通过将 R^4 的碳原子数设定在上述范围内，在脱钙工序中生成的前述化合物的钙盐在水中的溶解性变小，由此具有进一步提高粘合性的优点。 R^4 的碳原子数的上限没有特别的限定，如果碳原子数达到某程度以上时，具有以下倾向：即使将碳原子数增加更多，也没有发现对粘合性的改善效果。因此，从容易获得原料等观点考虑， R^4 的碳原子数的上限优选为30以下，更优选为20以下，进一步优选为18以下，特别优选为16以下。

上述通式(2)中， m 为1~3的整数， n 为1~3的整数。如上所述，为了使结合在被粘附体上的化合物有规律地排列，优选 $m=1$ 且 $n=1$ 。 $m=1$ 且 $n=1$ 时，合成所需的工序缩短，在成本控制方面也具有优势。另一方面，在期望增加与被粘附体相互化学作用的作用点时， n 优选为2或3。当被粘附体为金属或瓷料时，特别有效。另外，在期望通过使

本发明的制造方法得到的化合物具有交联性来增加涂膜强度时， m 优选为 2 或 3。如上所述，实施方式不同则合适的 m 和 n 的值不同，其可以根据实施方式任意选择。

本发明的制造方法中，上述通式(2)表示的羧酸(a1)优选含有(甲基)丙烯基或(甲基)丙烯酰胺基。由于含有(甲基)丙烯基或(甲基)丙烯酰胺基，从而使自由基聚合容易进行。而且，将由本发明的制造方法得到的化合物用作牙科用组合物的成分时，由于口腔内为湿润的环境，因此可能由于水解等而导致聚合性基团离去。在考虑对前述水解的耐受性的情况下，作为聚合性基团更优选使用(甲基)丙烯酰胺基。进一步，在考虑离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下，特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

本发明的制造方法中，羧酸为上述通式(2)表示的羧酸(a1)时，进行缩合反应时所用的胺，优选为下述通式(9)表示的胺(b4)。

[化 36]



[式中， R^{18} 为任选具有取代基的碳原子数 1~200 的有机基团。]

上述通式(9)表示的胺(b4)中， R^{18} 为任选具有取代基的碳原子数 1~200 的有机基团。前述有机基团，在其结构中，还可以含有醚键、酯键、酰胺键、磺酰键、氨基甲酸酯键、硫醚键等除碳-碳键以外的键。另外，还可以含有芳香环、双键、三键、脂环式烃基、或杂环。此外，还可以具有卤原子、羟基、氨基、氰基、硝基等取代基。例如，可以使用如壳聚糖之类的多个吡喃糖环连结的胺作为基质。

本发明的制造方法中，上述通式(9)表示的胺(b4)优选为氨基酸，特别优选为具有羟基的氨基酸。作为这种氨基酸，可列举：丝氨酸、苏氨酸和酪氨酸等。

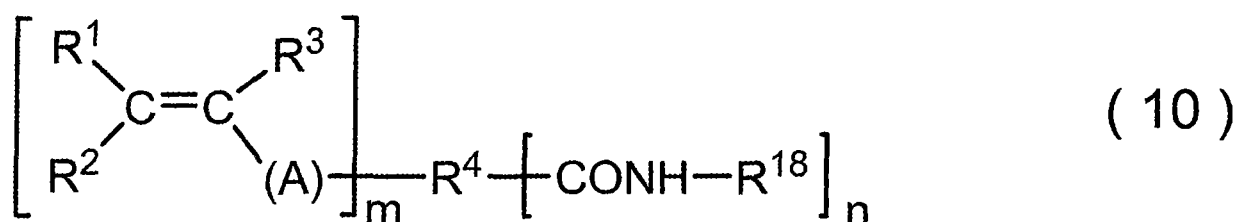
另外，上述通式(9)表示的胺(b4)优选为氨基酸的磷酸酯。作为氨基酸的磷酸酯，优选在具有羟基的氨基酸的羟基上键合有磷酸基团的氨基酸的磷酸酯，作为氨基酸可以采用上述的各种氨基酸，具体可列举：磷酸丝氨酸、磷酸苏氨酸和磷酸酪氨酸等。此外，作为上述通式(9)表示的胺(b4)，也可以使用以壳聚糖为代表的具有氨基的多糖类。

具有氨基酸、氨基酸的磷酸酯和氨基的多糖类广泛存在于自然界。

特别是氨基酸广泛存在于生物体内，具有羟基的氨基酸在生物体内被磷酸化，大多以氨基酸的磷酸酯的形式存在。因此通过使用上述胺(b4)由本发明的聚合性酰胺的制造方法而制得的化合物具有下述优点，即使在由水解等作用而生成分解物的情况下，由分解而释放的物质依然具有高安全性。

通过利用上述的三嗪类缩合剂(IX)使上述通式(2)表示的羧酸(a1)与上述通式(9)表示的胺(b4)进行缩合反应，可以获得下述通式(10)表示的聚合性酰胺(X)。

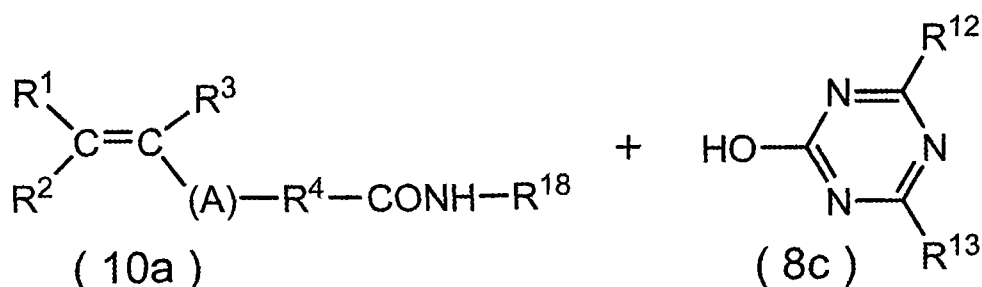
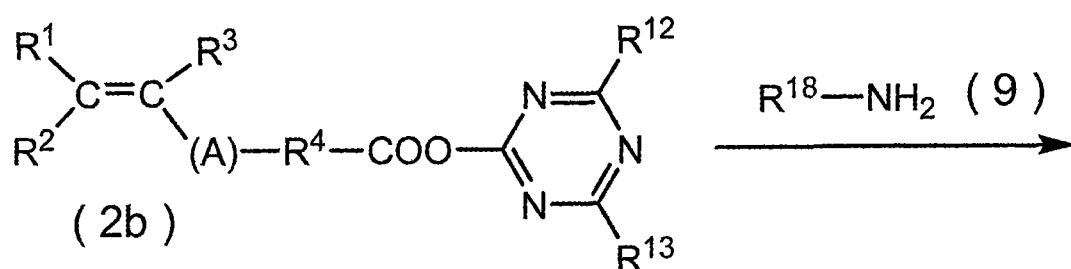
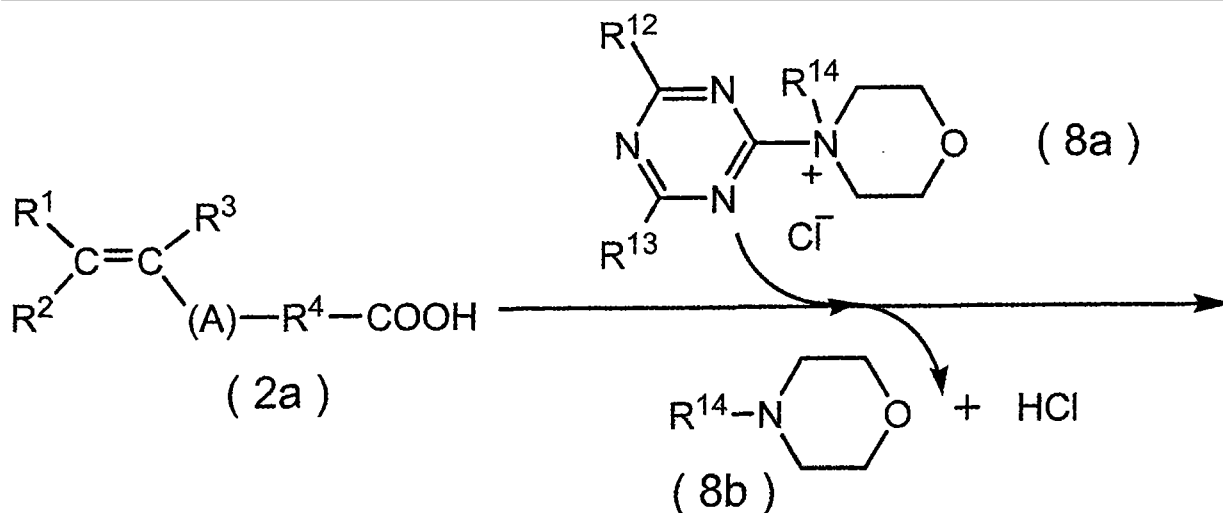
[化 37]



[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{18} 、(A)、 m 和 n 与上述式(2)和上述式(9)中的含义相同。]

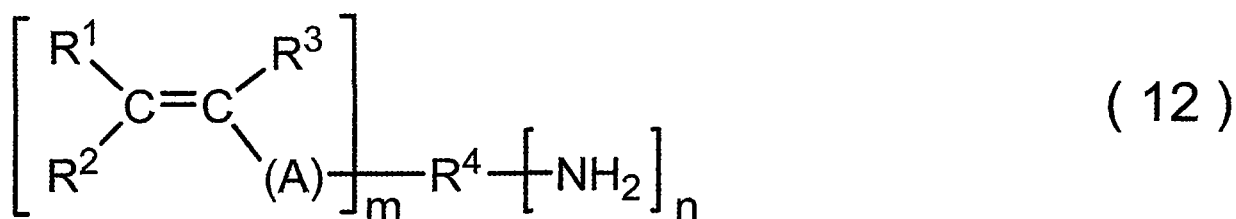
本发明的聚合性酰胺的制造方法中，使用通式(8)表示的三嗪类缩合剂(IX)、通式(2)表示的羧酸和通式(9)表示的胺，以 $m=1$ 、 $n=1$ 、X为氯原子的情形为例用反应式表示，则以如下所示的两个阶段进行反应。即，作为第一阶段，下述通式(2a)表示的羧酸加成到式(8a)表示的三嗪环上，生成下述通式(2b)表示的酯中间体，同时生成下述通式(8b)表示的吗啉和盐酸。然后，作为第二阶段，下述通式(2b)表示的酯中间体与通式(9)表示的胺作用，得到下述通式(10a)表示的聚合性酰胺，同时生成下述通式(8c)表示的羟基三嗪。此时为了中和反应中生成的盐酸，可以添加中和剂等，但由于可利用在第一阶段中生成的下述通式(8b)表示的吗啉来捕捉盐酸，因此无需特别添加中和剂即可进行反应。

[化 38]



本发明的优选制造方法中，通过使用上述的三嗪类缩合剂(IX)，可以使羧酸与具有聚合性基团的胺进行缩合反应而获得聚合性酰胺(XI)。具有聚合性基团的胺，优选使用下述通式(12)表示的胺(b3)。

[化 39]



[式中， R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子、氰基或任选具有取代基的碳原子数1~20的烃基；(A)是任意的结构单元，A为选自 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-$ 和 $-\text{CONHCO}-$ 中的一种；m为

1~3的整数；n为1~3的整数；R⁴为任选具有取代基的碳原子数1~40的有机基团。]

上述通式(12)表示的胺(b3)中，R¹、R²、R³、R⁴、(A)、m和n与上述通式(2)中的含义相同，可以采用与上述通式(2)的说明中相同的示例。

本发明的制造方法中，上述通式(12)表示的胺(b3)优选含有(甲基)丙烯基或(甲基)丙烯酰胺基。通过含有(甲基)丙烯基或(甲基)丙烯酰胺基，从而容易进行自由基聚合。另外，将由本发明的制造方法得到的化合物用作牙科用组合物的成分时，由于口腔内为湿润的环境，因此可能由于水解等而导致聚合性基团离去。在考虑对前述水解的耐受性的情况下，作为聚合性基团，更优选使用(甲基)丙烯酰胺基。进一步，在考虑离去的聚合性基团对生物体的刺激性的情况下，特别优选使用甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

本发明的制造方法中，胺为上述通式(12)表示的胺(b3)时，在进行缩合反应时所用的羧酸优选下述通式(11)表示的羧酸(a3)。

[化 40]

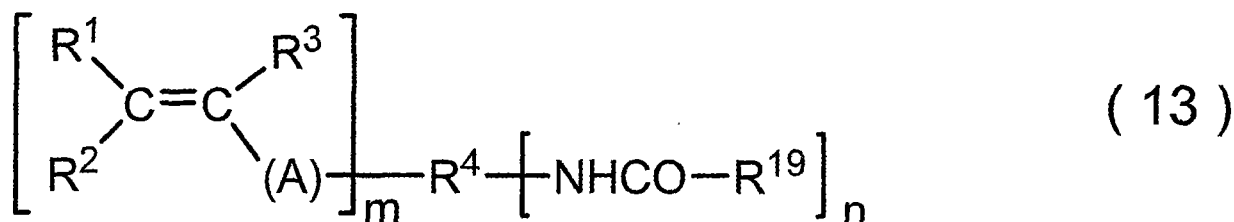


[式中，R¹⁹为任选具有取代基的碳原子数1~200的有机基团。]

上述通式(11)表示的羧酸(a3)中，R¹⁹为任选具有取代基的碳原子数1~200的有机基团。前述有机基团，在其结构中，可以含有醚键、酯键、酰胺键、磺酰键、氨基甲酸酯键、硫醚键等除碳-碳键以外的键。此外还可以含有芳香环、双键、三键、脂环式烃基、或杂环。另外，可以具有卤原子、羟基、氨基、氰基、硝基等取代基。

通过利用三嗪类缩合剂(IX)使上述通式(11)表示的羧酸(a3)与上述通式(12)表示的胺(b3)进行缩合反应，可以获得下述通式(13)表示的聚合性酰胺(XI)。

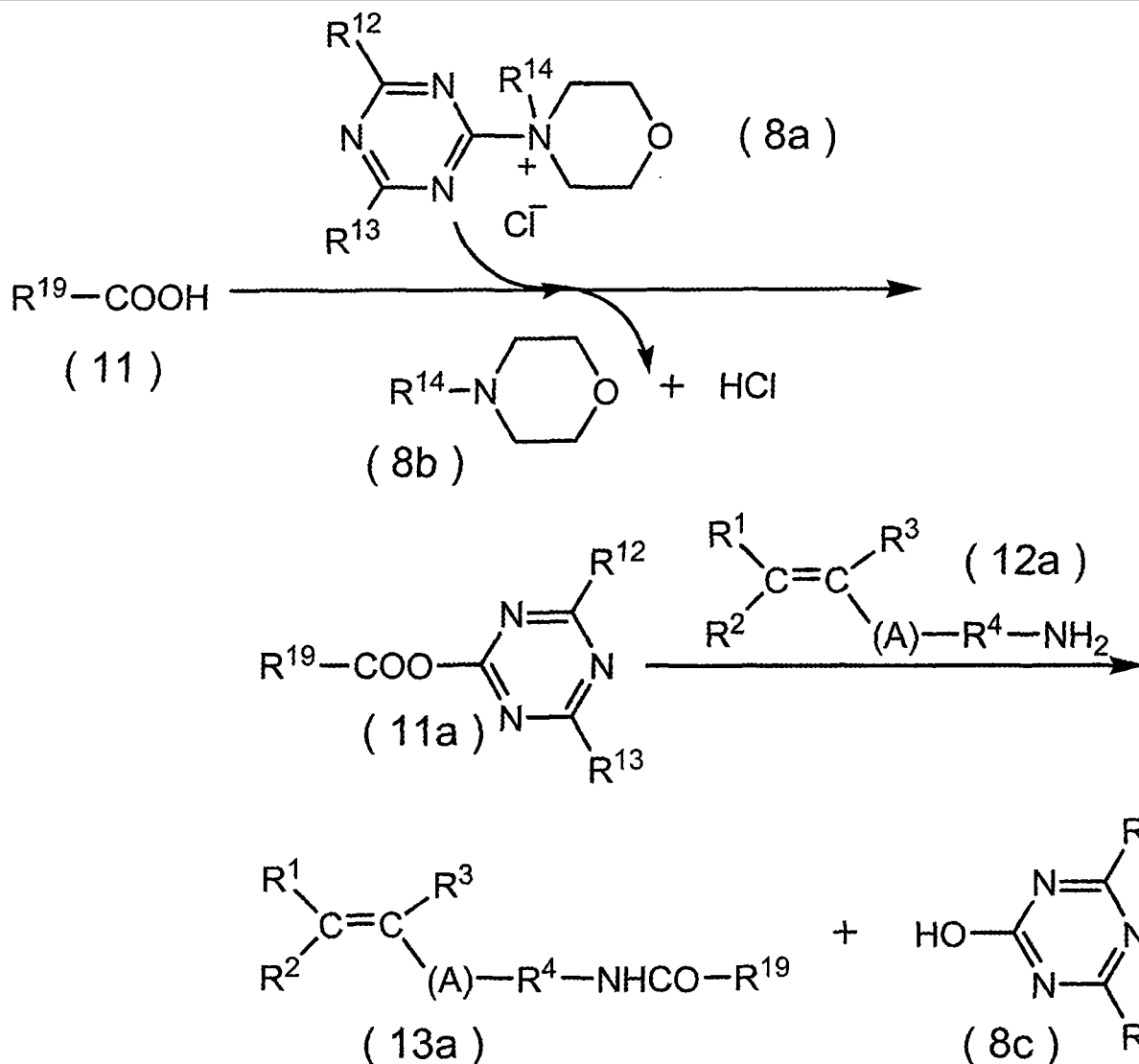
[化 41]



[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{19} 、(A)、 m 和 n 与上述式(11)和上述式(12)中含义相同。]

本发明的聚合性酰胺的制造方法中，使用通式(8)表示的三嗪类缩合剂(IX)、通式(11)表示的羧酸和通式(12)表示的胺，以 $m=1$ 、 $n=1$ 、 X 为氯原子的情形为例用反应式表示，则以如下所示的两个阶段进行反应。即，作为第一阶段，下述通式(11)表示的羧酸加成到式(8a)表示的三嗪环上，生成下述通式(11a)表示的酯中间体，同时生成下述通式(8b)表示的吗啉和盐酸。然后，作为第二阶段，下述通式(11a)表示的酯中间体与通式(12a)表示的胺作用，得到下述通式(8a)表示的聚合性酰胺，同时生成下述通式(8c)表示的羟基三嗪。此时为了中和反应中生成的盐酸，可以添加中和剂等，但由于可以利用在第一阶段中生成的下述通式(8b)表示的吗啉来捕捉盐酸，因此无需特别添加中和剂即可进行反应。

[化 42]



本发明的制造方法中，三嗪类缩合剂(IX)的使用量没有特别的限定，相对于羧酸1摩尔，优选使用三嗪类缩合剂(IX)0.5~2摩尔。三嗪类缩合剂(IX)的使用量不足0.5摩尔时，难以进行缩合反应，可能导致反应收率降低。相对于羧酸1摩尔，三嗪类缩合剂(IX)的使用量更优选为0.6摩尔以上，进一步优选为0.7摩尔以上，特别优选为0.8摩尔以上。另一方面，如果相对于羧酸1摩尔，三嗪类缩合剂(IX)的使用量超过2摩尔时，反应性过度，所得的化合物的分子内的羧酸可能进一步与含氨基的化合物反应，其结果可能导致反应收率降低。从该观点考虑，相对于羧酸1摩尔，三嗪类缩合剂(IX)的使用量更优选为1.8摩尔以下，进一步优选为1.6摩尔以下，特别优选为1.4摩尔以下。

本发明的制造方法中，使羧酸和胺反应的方法没有特别的限定，优选边搅拌边进行反应。这时，添加三嗪类缩合剂(IX)、羧酸和胺的时间等没有特别的限定，可以同时添加到反应系统中混合，还可以依次

添加并混合。使用如 DCC 之类的碳二亚胺类缩合剂时，由于其与羧酸和胺两者进行反应，因此需要先使羧酸和缩合剂反应后再加入胺，根据添加该胺的时刻，有时会导致收率降低。与此相对，本发明中所用的三嗪类缩合剂(IX)，仅择性地与羧酸进行反应，不与胺反应，因此具有无需考虑添加时刻的优点，可以高收率地获得聚合性酰胺。添加上述三嗪类缩合剂(IX)时，优选羧酸和胺完全溶解在反应溶剂中，这样可以加快缩合反应的速度。

本发明的制造方法中，可以是如上所述向反应系统中添加三嗪类缩合剂(IX)使羧酸和胺进行反应的实施方式，还可以是例如，将如 2-氯-4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪(CDMT)之类的三嗪化合物以及如二甲基甘氨酸乙酯(DMGE)之类的叔胺添加到反应系统中，在反应系统中生成了三嗪类缩合剂(IX)之后，再使羧酸和胺进行反应的实施方式。通过向上述三嗪化合物中添加上述叔胺，可以加快缩合反应的速度。

制造三嗪类缩合剂(IX)时的上述三嗪化合物的使用量没有特别的限定，相对于羧酸 1 摩尔，优选使用三嗪化合物 0.5~2 摩尔，更优选使用 0.7~1.5 摩尔。另外，上述叔胺的使用量没有特别的限定，上述叔胺在反应系统中起到催化剂的作用，不一定需要与三嗪化合物等摩尔配合。因此，从成本方面考虑，相对于三嗪化合物 1 摩尔，优选使用叔胺 0.05~0.5 摩尔，更优选使用 0.1~0.3 摩尔。

在本发明的制造方法中，使羧酸和胺反应时的反应温度没有特别的限定，可以根据所用的羧酸、胺的种类以及反应溶剂而适当调整。使用上述的三嗪类缩合剂时，在室温下就能顺利地进行反应，具有可在非常温和的条件下进行反应的优点。作为反应温度，通常采用 10~60℃ 的温度，优选 15~45℃。

在本发明的制造方法中，使羧酸和胺反应时的反应时间没有特别的限定，可以根据所用的羧酸、胺的种类以及反应溶剂而适当调整。通常为 10 分钟~24 小时，优选为 20 分钟~16 小时。

在本发明的制造方法中，优选在中性条件下进行反应。在酸性条件下可能不能进行反应，而且在碱性条件下，所得的化合物中的酰胺键可能会水解。因此，在本发明的制造方法中，反应系统的 pH 值优选为 6.5~8，更优选为 7~8，特别优选为 7~7.6。

本发明的制造方法中使用的反应溶剂没有特别的限定，优选反应

溶剂含有水。通常，在如形成酯键、酰胺键之类的缩合反应中，水是需要除去的对象，如果存在水则反应效率大多会降低。与此相对，在本发明的制造方法中，可以在反应效率不降低的状态下进行反应，可以使用在除水以外的其它有机溶剂中难溶的化合物，例如，可以使用二羧酸等进行酰胺化，同时环境保护方面也非常理想。

作为用作反应溶剂的有机溶剂，可列举：二氯甲烷、氯仿之类的含卤素的溶剂；己烷、甲苯之类的烃类溶剂；乙酸乙酯之类的酯类溶剂；二乙基醚、二异丙基醚、四氢呋喃之类的醚类溶剂；乙腈；二甲基甲酰胺(DMF)；二甲基亚砷(DMSO)；甲醇、乙醇、异丙醇等醇类溶剂等。其中，从可使前述三嗪类缩合剂(IX)稳定存在的观点考虑，优选使用选自酯类溶剂、醚类溶剂和醇类溶剂中的至少一种，特别优选使用醇类溶剂。使用醇作为反应溶剂时，引起作为溶剂的醇与羧酸形成酯的竞合反应，因而可知，醇比水更加难以使用。在本发明的制造方法中，使用上述三嗪类缩合剂(IX)时，与形成酯相比，形成酰胺的选择性非常高，因此可以使用醇作为反应溶剂。使用醇时，从与水相比可溶解多种化合物、沸点较低而容易除去溶剂、而且廉价等方面考虑，醇比DMF、DMSO等沸点较高的有机溶剂更加有用。

本发明的制造方法中所用的醇没有特别的限定，可列举：甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、环丙醇、环戊醇、环己醇等脂肪族醇；苯酚、间甲苯酚、苄基醇等芳香族醇，这些醇可以单独使用，也可以混合两种以上使用。使用水和醇的混合溶剂作为反应溶剂时，从与水的混和性的观点考虑，优选使用选自甲醇、乙醇、正丙醇和2-丙醇中的至少一种，从容易溶解羧酸、沸点低而容易除去溶剂的观点考虑，特别优选使用甲醇。

本发明的制造方法中，缩合反应中使用的反应溶剂优选为水和醇的混合溶剂。可以根据基质的溶解性来适当调整水和醇的混合比率，水和醇的混合比率(醇/水)优选为9/1~1/9，更优选为8/2~2/8，进一步优选为8/2~5/5。

由本发明的制造方法得到的聚合性酰胺可以用作牙科用组合物的原料。所得的聚合性酰胺特别优选用于具有磷酸基团、羧基等的情形中。作为上述牙科用组合物，可列举：底胶、粘接材料、复合树脂、牙骨质(树脂牙骨质、玻璃离子体牙骨质、树脂强化型玻璃离子体牙骨

质)、窝沟封闭剂、义齿基托用树脂等。其中,由本发明的制造方法得到的聚合性酰胺为上述通式(1)表示的化合物(I)时,如上述说明,含有化合物(I)的牙科用组合物优选用作底胶、粘接材料、复合树脂或牙骨质。

此外,由本发明的制造方法得到的聚合性酰胺还可以用于骨接合剂、建筑用粘合剂、瓷器用粘合剂、密封材、涂覆材等除牙科用途以外的用途。

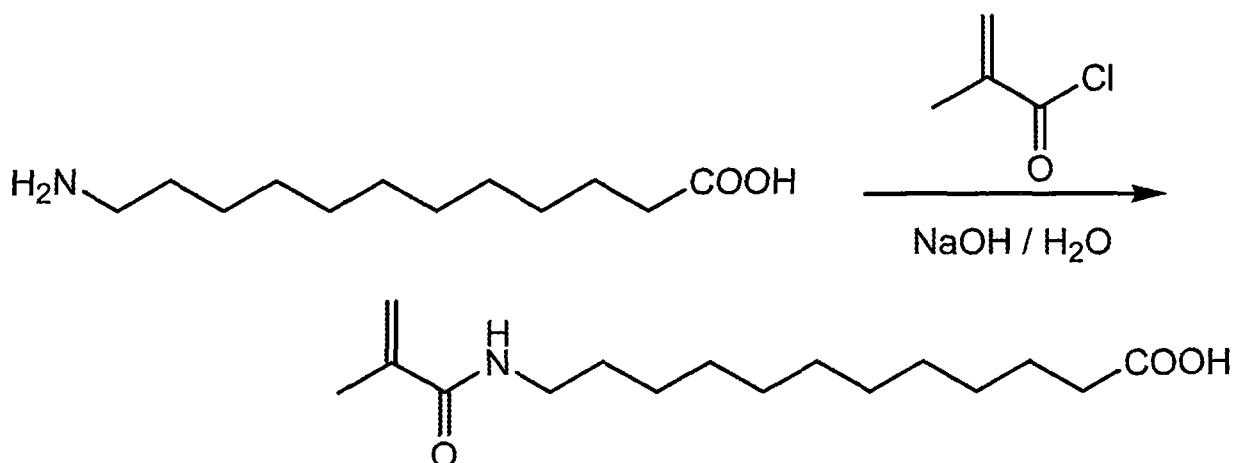
[实施例]

以下,采用实施例更具体地说明本发明。

[N-甲基丙烯酰基-12-氨基十二烷酸的合成]

在 5000mL 烧杯中加入水 1700mL,然后加入氢氧化钠 11g,进行搅拌,使前述氢氧化钠完全溶解后,向反应系统中加入 12-氨基十二烷酸(和光纯药工业株式会社制)26.9g,搅拌 30 分钟,从而得到均一的溶液。接着使用冰-食盐浴,将反应系统的内温冷却至-5℃。在前述冷却处理之后,一边搅拌反应系统,一边使用滴液漏斗在 15 分钟内滴加甲基丙烯酰氯(和光纯药工业株式会社制)14.3g。滴加时进行冷却,使反应系统的内温不超过 0℃。滴加结束后,将反应浴变为冰浴,在 0℃下搅拌反应系统 1 小时。搅拌 1 小时后,添加浓度 6mol/L 的盐酸水溶液,使反应液的 pH 值为 3 以下。伴随着前述的盐酸水溶液的添加,反应系统中生成白色沉淀。向该溶液中添加氯化钠 600g 之后,使用乙酸乙酯 800mL 萃取 3 次。用饱和氯化钠水溶液洗涤所得的乙酸乙酯溶液,然后向乙酸乙酯层中添加硫酸镁进行脱水。脱水后,使用旋转式蒸发器减压蒸馏除去乙酸乙酯,得到白色的粗晶。使用所得的粗晶从乙酸乙酯中重结晶,得到 N-甲基丙烯酰基-12-氨基十二烷酸的白色结晶 24g(熔点 73-74℃)。本实施例的化学反应式如下所示。

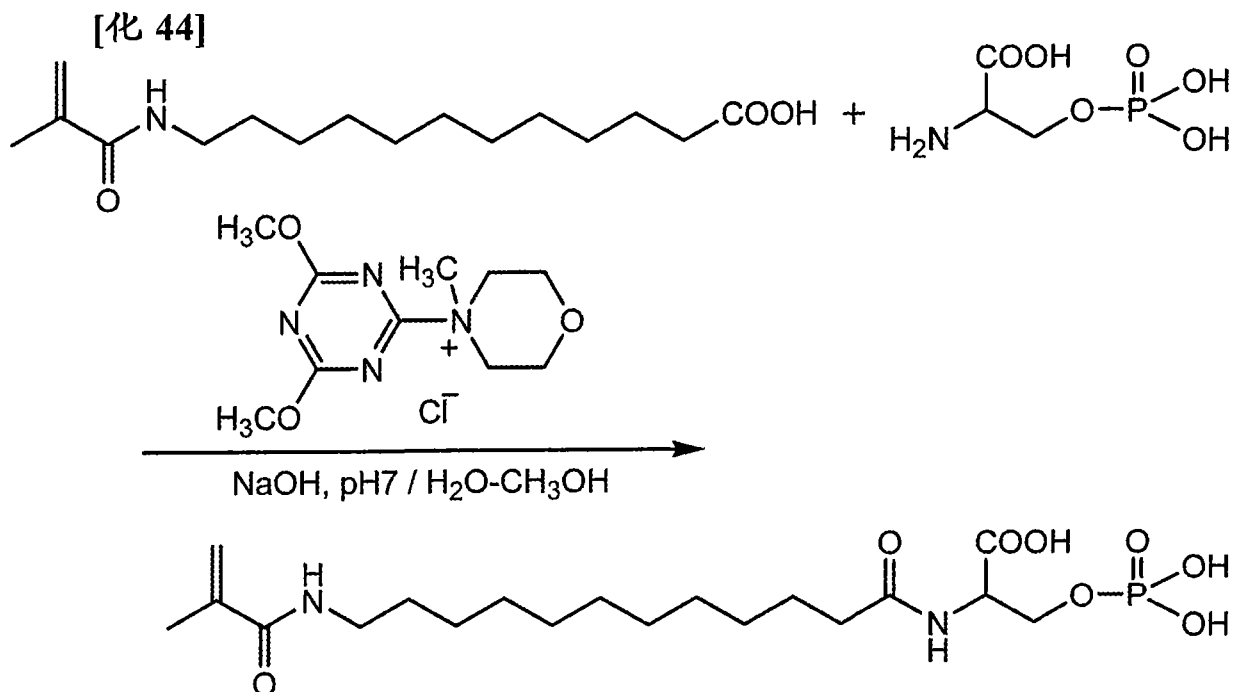
[化 43]



[作为聚合性酰胺的化合物(I)的合成]

向 1000mL 烧杯中加入由上述方法得到的 N-甲基丙烯酰基-12-氨基十二烷酸 10g 和磷酸丝氨酸(东京化成工业株式会社制)6.3g。接着,加入甲醇和水的混合溶剂(甲醇和水的体积比(甲醇/水) = 7/3)500ml,使用搅拌子进行混合。在上述溶液中设置 pH 计(HORIBA, Ltd 制“pH 计 F-55”),加入 2mol/L 的氢氧化钠水溶液 20mL 时,形成无色透明的均一溶液,此时的 pH 值为 6.4,进一步加入 6mol/L 的氢氧化钠水溶液 3.5mL,此时的 pH 值为 7.4。接着,使用刮勺逐次少量添加 4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉氯化物(4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride)(日本国产化学株式会社制“DMT-MM”(含水率 12%);以下有时简称为“DMT-MM”)10.67g,在室温下搅拌 16 小时。相对于 N-甲基丙烯酰基-12-氨基十二烷酸 1 摩尔,前述 DMT-MM 的添加量为 0.96 摩尔。接着,添加甲基醚氢醌(以下有时简称为“MEHQ”)50mg 作为阻聚剂之后,将反应液移至 2000mL 的茄形瓶中,使用旋转式蒸发器,在浴温 25℃下,减压蒸馏除去反应液中的甲醇。将减压蒸馏后的浓缩液移至 1000mL 的分液漏斗中,然后向其中添加水 200mL,使水层的总量为约 400mL。向分液漏斗中添加乙酸乙酯 100mL,将水层洗涤 3 次。向分液漏斗中的水层中添加 1mol/L 的盐酸水溶液 150mL,通过振荡分液漏斗,得到白色的乳化液。这时水层的 pH 值为 1.3。将如上述得到的水层约 550mL 用乙酸乙酯 400mL 萃取 5 次,从而得到含目标化合物的有机层(通过使水层的 pH 值为强酸性,从而可以将目标化合物萃取到有机层中)。向所得的有机层中添加 MEHQ 50mg 后,使用旋转式蒸发器在浴温 25℃下减压浓缩前述有机层。浓缩结束后,白色油状物质沉淀在烧瓶底部。向

前述油状物质中添加甲醇 75mL 使其溶解之后, 使用棉塞过滤前述甲醇溶液。然后, 使用旋转式蒸发器在温度 25℃下减压浓缩滤液, 得到目标聚合性酰胺即本发明的化合物(I)8.8g。本实施例的化学反应式如下所示。



以下所用的简称符号如下所述。

[酸性单体]

A-1: 化合物(I)

A-2: N-甲基丙烯酰基-12-氨基十二烷酸

A-3: 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸

[具有水溶性的聚合性单体]

HEMA: 甲基丙烯酸 2-羟乙基酯

[具有交联性的聚合性单体]

BisGMA: 双酚 A 二缩水甘油基(甲基丙烯酸)酯

#801: 1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基氧基)乙烷

NPG: 新戊二醇二(甲基丙烯酸)酯

[光聚合引发剂]

TMDPO: 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦

CQ: 樟脑醌

[胺类]

胺 1: N,N-二甲基氨基苯甲酸正丁氧基乙酯

胺 2: 三乙醇胺

[无机填料]

无机填料 1: 日本アエロジル制“R972”

无机填料 2: 日本アエロジル制“Ar380”

[2液型牙科用组合物的制备]

(实施例 1)

将下述的各成分在常温下混合，制备底胶组合物和粘接材料组合物，测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。

底胶组合物:

| | |
|-------|---------|
| A-1 | 15 重量份 |
| HEMA | 40 重量份 |
| 水 | 40 重量份 |
| #801 | 10 重量份 |
| 乙醇 | 8 重量份 |
| TMDPO | 0.5 重量份 |

粘接材料组合物:

| | |
|--------|---------|
| BisGMA | 40 重量份 |
| HEMA | 40 重量份 |
| NPG | 20 重量份 |
| TMDPO | 3 重量份 |
| 无机填料 1 | 5.5 重量份 |
| 无机填料 2 | 1.5 重量份 |

[与牛牙釉质和牛牙本质的粘合评价方法]

在流水下,用#80 碳化硅纸(日本研纸株式会社制)对牛下颚前齿的唇面进行研磨,分别得到露出牙釉质的平坦面的样品以及露出牙本质的平坦面的样品。将所得的各样品在流水下进一步用#1000 的碳化硅纸(日本研纸株式会社制)进行研磨。研磨结束后,通过吹气法将表面的水干燥。在干燥后的平滑面上,贴附具有直径 3mm 的圆孔、且厚度约 150 μ m 的粘合带,限定粘合面积。

使用刷子将上述制作的底胶组合物涂布到上述圆孔内,放置 20 秒之后,通过吹干表面来对其进行干燥,直到使涂布的底胶组合物丧失流动性。然后,在涂布了前述底胶并干燥后的牙面上再涂布上述的粘接材料组合物。接着,用牙科用可见光照射器“JET LIGHT 3000”(J.Morita USA 制)照射 20 秒钟,从而使涂布的底胶组合物和粘接材料组合物固化。

将牙科填充用复合树脂(Kuraray Medical Inc.制、商品名“Clearfil AP-X”(注册商标))涂布在所得的粘接材料组合物的固化物表面上,用隔离膜(release film)(聚酯)被覆。然后,在该隔离膜上载置载玻片并挤压,使前述复合树脂的涂布面平滑。接着,通过前述隔离膜,使用前述照射器“JET LIGHT 3000”对前述复合树脂进行 20 秒光照射,使前述复合树脂固化。

对于所得的牙科填充用复合树脂的固化物表面,使用市售的牙科用树脂牙骨质(Kuraray Medical Inc.制、商品名“PANAVIA 21”)粘合不锈钢制圆柱形棒(直径 7mm、长度 2.5cm)的一个端面(圆形截面)。粘合后,将该样品在室温下静置 30 分钟后,浸渍在蒸馏水中。将所得的浸渍在蒸馏水中的样品在保持 37 $^{\circ}$ C 的恒温器内静置 24 小时,制成粘合试验供试样品。一共制作 5 个粘合试验供试样品。

[粘合强度的测定]

利用万能试验机(株式会社岛津制作所制),将滑块(cross head)速度设定为 2mm/分钟,测定上述 5 个粘合试验供试样品的拉伸粘合强度,将其平均值作为拉伸粘合强度。与牛牙釉质的粘合强度为 25.0MPa,与牛牙本质的粘合强度为 18.4MPa。所得的结果如表 1 所示。

(比较例 1)

作为酸性单体使用“A-2”15 重量份来代替实施例 1 中的“A-1”15 重量份,除此之外采用与实施例 1 同样的方法制备底胶组合物和粘接材

料组合物,测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。所得的结果如表1所示。

(比较例2)

作为酸性单体使用“A-3”15重量份来代替实施例1中的“A-1”15重量份,除此之外采用与实施例1同样的方法制备底胶组合物和粘接材料组合物,测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。所得的结果如表1所示。

[1液型牙科用组合物的制备]

(实施例2)

在常温下混合下述的各成分,制备作为1液型牙科用组合物的1液型粘接材料组合物,测定与牛牙本质的粘合强度。

1液型粘接材料组合物:

| | |
|--------|-------|
| A-1 | 10重量份 |
| BisGMA | 30重量份 |
| HEMA | 30重量份 |
| 水 | 15重量份 |
| 乙醇 | 15重量份 |
| TMDPO | 5重量份 |
| 无机填料1 | 5重量份 |

[与牛牙釉质和牛牙本质的粘合评价方法]

在流水下,用#80碳化硅纸(日本研纸株式会社制)对牛下颚前齿的唇面进行研磨,得到露出牙釉质的平坦面的样品以及露出牙本质的平坦面的样品。将所得的各样品在流水下进一步用#1000的碳化硅纸(日本研纸株式会社制)进行研磨。研磨结束后,通过吹气法将表面的水干燥。在干燥后的平滑面上,贴附具有直径3mm的圆孔、且厚度约150 μ m的粘合带,限定粘合面积。

使用刷子将上述制作的1液型粘接材料组合物涂布到上述圆孔内,放置20秒之后,通过吹干表面来对其进行干燥,直到使涂布的1液型粘接材料组合物丧失流动性。然后,用牙科用可见光照射器“JET LIGHT 3000”(J.Morita USA制)照射20秒钟,从而使涂布的1液型粘接材料组合物固化。

将牙科填充用复合树脂(Kuraray Medical Inc.制、商品名“Clearfil

AP-X”(注册商标))涂布在所得的 1 液型粘接材料组合物的固化物表面上,用隔离膜(聚酯)被覆。然后,在该隔离膜上载置载玻片并挤压,使前述复合树脂的涂布面平滑。接着,通过前述隔离膜,使用前述照射器“JET LIGHT 3000”对前述复合树脂进行 20 秒光照射,使前述复合树脂固化。

对于所得的牙科填充用复合树脂的固化物表面,使用市售的牙科用树脂牙骨质(Kuraray Medical Inc.制、商品名“PANAVIA 21”)粘合不锈钢制圆柱形棒(直径 7mm、长度 2.5cm)的一个端面(圆形截面)。粘合后,将该样品在室温下静置 30 分钟后,浸渍在蒸馏水中。将所得的浸渍在蒸馏水中的样品在保持 37℃的恒温器内静置 24 小时,制成粘合试验供试样品。一共制作 5 个粘合试验供试样品。

[粘合强度的测定]

利用万能试验机(株式会社岛津制作所制),将滑块速度设定为 2mm/分钟,测定上述 5 个粘合试验供试样品的拉伸粘合强度,将其平均值作为拉伸粘合强度。与牛牙釉质的粘合强度为 16.8MPa,与牛牙本质的粘合强度为 20.7MPa。所得的结果如表 2 所示。

(比较例 3)

作为酸性单体使用“A-2”10 重量份代替实施例 2 中的“A-1”10 重量份,除此之外采用与实施例 2 同样的方法制备 1 液型粘接材料组合物,测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。所得的结果如表 2 所示。

(比较例 4)

作为酸性单体使用“A-3”10 重量份代替实施例 2 中的“A-1”10 重量份,除此之外采用与实施例 2 同样的方法制备 1 液型粘接材料组合物,测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。所得的结果如表 2 所示。

表 1

| | 酸性单体 | 与牙釉质的粘合强度 (MPa) | 与牙本质的粘合强度 (MPa) |
|-------|------|--------------------|--------------------|
| 实施例 1 | A-1 | 25.0 | 18.4 |
| 比较例 1 | A-2 | 1.6 | 5.3 |
| 比较例 2 | A-3 | 11.7 | 8.9 |

表 2

| | 酸性单体 | 与牙釉质的粘合强度 (MPa) | 与牙本质的粘合强度 (MPa) |
|-------|------|--------------------|--------------------|
| 实施例 2 | A-1 | 16.8 | 20.7 |
| 比较例 3 | A-2 | 1.7 | 3.7 |
| 比较例 4 | A-3 | 0.4 | 6.3 |

(实施例 3)

将实施例 2 中的 1 液型粘接材料组合物的组成进行如下变更, 除此之外采用与实施例 2 同样的方法制备 1 液型粘接材料组合物, 测定与牛牙釉质的粘合强度以及与牛牙本质的粘合强度。与牛牙釉质的粘合强度为 16.1MPa, 与牛牙本质的粘合强度为 21.4MPa。

1 液型粘接材料组合物:

| | |
|--------|---------|
| A-1 | 10 重量份 |
| BisGMA | 30 重量份 |
| HEMA | 30 重量份 |
| 水 | 15 重量份 |
| 乙醇 | 15 重量份 |
| CQ | 3 重量份 |
| 胺 1 | 1 重量份 |
| 胺 2 | 1.5 重量份 |
| 无机填料 1 | 5 重量份 |

由表 1 可知, 使用“A-1”即本发明的化合物(I)作为酸性单体的实施例 1 中, 复合树脂与牙釉质的粘合强度为 25.0MPa, 复合树脂与牙本质的粘合强度为 18.4MPa, 粘合性良好, 作为 2 液型牙科用粘合剂有用。与此相对, 使用不具有磷酸基团的“A-2”作为酸性单体的比较例 1、以及使用不具有羧基的“A-3”作为酸性单体的比较例 2 中, 复合树脂与牙釉质的粘合强度、以及复合树脂与牙本质的粘合强度均很不理想。

由表 2 可知, 使用“A-1”即本发明的化合物(I)作为酸性单体的实施例 2 中, 复合树脂与牙釉质的粘合强度为 16.8MPa, 复合树脂与牙本质的粘合强度为 20.7MPa, 粘合性良好, 作为 1 液型牙科用粘合剂有

用。与此相对，使用不具有磷酸基团的“A-2”作为酸性单体的比较例 1、以及使用不具有羧基的“A-3”作为酸性单体的比较例 2 中，复合树脂与牙本质的粘合强度很不理想。另外可知，不是单独使用聚合引发剂(III)，而是并用聚合引发剂(III)和聚合促进剂(IV)的实施例 3 中，显示出良好的粘合性，作为 1 液型牙科用组合物有用。