

(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2019-502787

(P2019-502787A)

(43) 公表日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 4/40 (2006.01)	C08F 4/40	4C089
C08F 2/50 (2006.01)	C08F 2/50	4J011
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 Z	4J015
A61K 6/083 (2006.01)	A61K 6/083 500	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2018-528571 (P2018-528571)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年11月23日 (2016.11.23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成30年6月29日 (2018.6.29)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/063443		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02017/095704		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成29年6月8日 (2017.6.8)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/262, 588		ム センター
(32) 優先日	平成27年12月3日 (2015.12.3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光解離性還元剤を有するレドックス重合性組成物

(57) 【要約】

レドックス開始剤系を含む重合性組成物が開示される。レドックス開始剤は、光分解してレドックスサイクルを開始する、光解離性還元剤を含む。歯科用樹脂及び光解離性レドックス開始剤系を含む歯科用組成物も開示される。

【選択図】なし

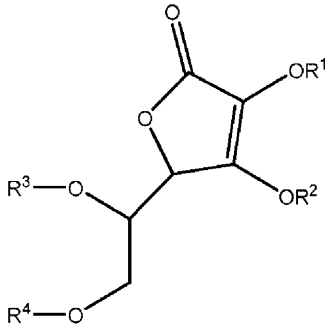
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性成分と、レドックス開始システムと、を含む、重合性組成物であって、前記レドックス開始システムが、

- a) レドックスサイクルに参加する遷移金属錯体、
- b) 酸化剤
- c) 次式の光解離性還元剤：

【化 1】



10

[式中、

R^1 及び R^2 のそれぞれは、H、アルキル、アリール、又は $R^{P h o t o}$ であるが、ただし R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1つは $R^{P h o t o}$ であり、

20

$R^{P h o t o}$ は光解離性基であり、

R^3 及び R^4 のそれぞれは、独立してH、アルキル、エステルを含むアリール、エーテル、ウレタン又はカーボネート官能基である。] を含むレドックス開始システムである、重合性組成物。

【請求項 2】

前記光解離性基 $R^{P h o t o}$ が、フェナシル基、2-アルキルフェナシル基、エチレン架橋フェナシル基、p-ヒドロキシフェナシル基、ベンゾイン基、o-又はp-ニトロベンジル基、o-ニトロ-2-フェネチルオキシカルボニル基、クマリン-4-イルメチル基、ベンジル基、o-又はp-ヒドロキシベンジル基、o-又はp-ヒドロキシナフチル基、2,5-ジヒドロキシベンジル基、9-フェニルチオキサントール、9-フェニルキサントール基、アントラキノン-2-イル基、8-ハロ-7-ヒドロキシキノリン-2-イルメチル基、及びピパロイルグリコール基から選択される、請求項 1 に記載の重合性組成物。

30

【請求項 3】

前記遷移金属錯体が、式：

$[M L_p]^{n+} A^-$ [式中、M はレドックスサイクルに参加する遷移金属であり、L は配位子であり、A⁻ はアニオンであり、n は 1 ~ 7、好ましくは 1 ~ 3 の整数値を有する前記遷移金属上の形式電荷であり、p は 1 ~ 9、好ましくは 1 ~ 2 の数値を有する前記遷移金属上の配位子の数である。] の遷移金属錯体である、請求項 1 又は 2 に記載の重合性組成物。

40

【請求項 4】

M が、Cu、Fe、Ru、Cr、Mo、Pd、Ni、Pt、Mn、Rh、Re、Co、V、Au、Nb 及び Ag から選択される、請求項 3 に記載の重合性組成物。

【請求項 5】

M が、銅、鉄、コバルト及び白金から選択される、請求項 4 に記載の重合性組成物。

【請求項 6】

前記レドックス開始剤系が、前記重合性組成物の前記重合性成分の 100 重量部を基準として、0.1 ~ 約 10 重量部の量で前記組成物中に存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

50

【請求項 7】

第三級アミン、芳香族スルフィン酸塩、チオ尿素、及びこれらの混合物から選択される二次還元剤を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 8】

前記レドックス開始剤系の酸化剤が、過硫酸及びその塩、ペルオキシド、遷移金属、過ホウ酸及びその塩、過マンガン酸及びその塩、過リン酸及びその塩、並びにこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 9】

1 種よりも多くの酸化剤を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 10】

前記重合性成分が、

i . 85 ~ 100 重量部の (メタ) アクリル酸エステルと、

ii . 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iii . 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

iv . 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、

v . 0 ~ 5 部の多官能性 (メタ) アクリレートと、

vi . 100 重量部の i) ~ v) を基準として、0 . 1 ~ 10 重量部の前記レドックス開始剤系と、

を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 11】

0 . 01 ~ 5 部の多官能性 (メタ) アクリレートを更に含む、請求項 10 に記載の重合性組成物。

【請求項 12】

無機充填剤を更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 13】

1 又は複数の重合性ビニルモノマーと、前記レドックス開始剤系と、を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 14】

前記ビニルモノマーが、ビニルエーテル、ビニルエステル、スチレン、置換スチレン、ビニルハライド、ジビニルベンゼン、アルケン、イソプレン、ブタジエン及びこれらの混合物から選択される、請求項 13 に記載の重合性組成物。

【請求項 15】

前記遷移金属錯体の酸化剤に対するモル比が 1 : 1000 ~ 1 : 5 である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 16】

前記酸化剤の還元剤に対するモル比が 1 : 1 . 5 ~ 1 . 5 : 1 である、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 17】

前記酸化剤及び還元剤が、前記重合性組成物の前記重合性成分の総重量を基準として、0 . 01 ~ 10 重量部の量で存在する、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 18】

前記重合性成分が、

i . 最大 100 重量部の (メタ) アクリル酸エステルと、

ii . 0 ~ 15 重量部、好ましくは 0 . 5 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iii . 0 ~ 15 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

iv . 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、

v . 100 部の i ~ iv) に対して、0 ~ 100 部の多官能性 (メタ) アクリレートと、

vi . i ~ v) の全モノマー 100 部に対して、約 0 . 1 重量% ~ 約 5 . 0 重量%の量

10

20

30

40

50

の前記レドックス開始剤系（前記遷移金属錯体、酸化剤及び光解離性還元剤を含む）と、を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 19】

前記 i ~ iv の 100 重量部を基準として、50 重量部超の多官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 18 に記載の重合性組成物。

【請求項 20】

前記重合性組成物の前記重合性成分 100 重量部に対して、1 ~ 35 重量部の強靭化剤を更に含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 21】

R³ 及び R⁴ のうちの少なくとも 1 つが C_{1,2} ~ C₂₀ アルキル基を含む、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

10

【請求項 22】

前記遷移金属錯体がナフテン酸 Cu (II) である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 23】

前記重合性エチレン性不飽和成分が、ペンダント重合性基を有する反応性オリゴマーを含む、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 24】

前記反応性オリゴマーが、

a) 50 重量部超、好ましくは 75 重量部超、最も好ましくは 80 重量部超の、（メタ）アクリレートエステルモノマー単位と、

20

b) 0.5 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部、最も好ましくは 1 ~ 3 重量部の、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位と、

c) 0 ~ 20 重量部の、その他の極性モノマー単位と、

を含み、前記モノマー単位の合計が 100 重量部である、請求項 23 に記載の重合性組成物。

【請求項 25】

遷移金属錯体を含む第 1 の混合物、酸化剤及び光解離性還元剤を含む第 2 の混合物、前記第 1 及び / 又は第 2 の混合物中の重合性成分を組み合わせる工程と、

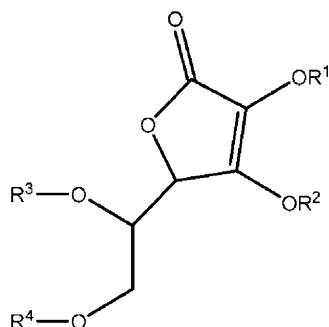
得られた組み合わせられた混合物に照射して、光解離性遷移金属錯体を光分解し、レドックス重合サイクルを開始する工程と、を含む、重合の方法。

30

【請求項 26】

式：

【化 2】



40

[式中、

R¹ 及び R² のそれぞれは、H、アルキル、アリール、又は R^{Photo} であるが、ただし R¹ 及び R² のうちの少なくとも 1 つは R^{Photo} であり、

R^{Photo} は光解離性基であり、

R³ 及び R⁴ のそれぞれは、独立して、H、アルキル、エステルを含むアリール、エーテル、ウレタン又はカーボネート官能基である。] の光解離性還元剤。

50

【請求項 27】

R³ 及び R⁴ が、一緒になって、アセタール又はケタールを形成する、請求項 26 に記載の光解離性還元剤。

【請求項 28】

前記光解離性基 R^{P h o t o} が、フェナシル基、2 - アルキルフェナシル基、エチレン架橋フェナシル基、p - ヒドロキシフェナシル基、ベンゾイン基、o - ニトロベンジル基、o - ニトロ - 2 - フェネチルオキシカルボニル基、クマリン - 4 - イルメチル基、ベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシナフチル基、2, 5 - ジヒドロキシベンジル基、9 - フェニルチオキサントール、9 - フェニルキサントール基、アントラキノン - 2 - イル基、8 - ハロ - 7 - ヒドロキシキノリン - 2 - イルメチル基、及びビバロイルグリコール基から選択される、請求項 26 又は 27 に記載の光解離性還元剤。

10

【請求項 29】

R³ 及び R⁴ のうちの少なくとも 1 つが C₁₂ ~ C₂₀ アルキル基を含む、請求項 26 ~ 28 のいずれか一項に記載の光解離性還元剤。

【請求項 30】

請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の重合性組成物のコーティングを基材上に含む、多層物品。

【請求項 31】

前記基材が剥離ライナーである、請求項 30 に記載の多層物品。

【請求項 32】

前記基材がテープバックングである、請求項 30 に記載の多層物品。

20

【請求項 33】

前記重合性組成物が 2 つの基材の間に配設されている、請求項 30 に記載の多層物品。

【請求項 34】

フィルム形成ポリマーを更に含む、請求項 23 に記載の重合性組成物。

【請求項 35】

前記重合性成分が 1 又は複数のエチレン性不飽和重合性オリゴマーを含む、請求項 1 に記載の重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

レドックス反応は、接着剤及び歯科用配合物等のアクリレート、メタクリレート及びその他のビニル系樹脂の硬化を開始するための重要な方法である。レドックス開始による硬化は、硬化深度の改善及び硬化の初期段階における応力蓄積の低速化など、光開始による硬化と比べて利点を有することが多い。

【0002】

レドックス開始系の使用における重大な課題は、安定性と反応性との間の最適なバランスを見出すことである。レドックス系の反応性は、短い時間内での完全硬化及び機械的特性の達成のために、十分に高いことが必要である。しかし、反応性が大きすぎる場合、硬化早発、応力の蓄積、及び配合物の貯蔵安定性が低いなどの問題に直面する可能性がある。

40

【0003】

[概要]

出願人は、「オンデマンド」のレドックス開始による硬化を生じることによってこれらの問題を克服する方法を提供し、オンデマンドの硬化では、レドックス硬化開始剤系の還元剤は、配合物が保管され納入される間は潜在的 (latent) 活性を有するが、その後、必要となるときにトリガーできる。

【0004】

50

本開示は、酸化剤、光解離性還元剤、及びレドックスサイクルに参加する遷移金属錯体を含む、重合を開始するためのレドックス開始剤系を提供する。UVなどの化学線に曝露すると、光解離性化合物は光分解して、還元剤を放出し、レドックス開始による重合を開始する。有利には、当該組成物の重合は、化学線への曝露によって開始され得るが、継続的照射は必要ではない。レドックス開始剤系を重合性成分モノマー又はオリゴマーと組み合わせることで重合性組成物を形成する場合、重合が開始され、その後光不在で組成物が硬化し続けるにつれて、分子量及び物理的特性が構築され得る。

【0005】

接着剤組成物に適用したとき、本明細書に記載の重合性組成物は、PSAと構造用接着剤の利点を、一液型光誘起PSA-(半)構造用アクリル接着剤の形態で組み合わせる。この接着剤は、従来のPSAのように、未硬化又は部分硬化状態で作用し、容易な適用、高いウェットアウト、及びグリーン強度をもたらす。短時間のUV光トリガーの適用により、ラジカル発生型レドックス反応が開始され、この反応は光が取り除かれた後も続き、定常の硬化速度及びそれに伴う凝集力の増大を誘発する。最終的に、硬化は、接着剤に構造用性能又は半構造用性能を付与するのに十分なレベルで横ばいになる。

10

【0006】

これらの特性及び硬化挙動は、2つの不透明基材の間の永久結合という一般的な事例で特に有用であろう。UVトリガーの不在下では、接着剤の弾性率は、ダルキスト基準(Dahlquist criteria)で記述されるレベルよりも低く、これは、その材料が粘着性であり、加圧のみで基材との結合を形成できることを意味する。次に、UVトリガーをテープの露出面に適用して、自己持続型レドックス反応を開始するが、表面に粘着性を残し、合理的な時間(「オープンタイム」)内で第2の基材をウェットアウトすることができる。結合を閉鎖した後、接着剤は、その弾性率が構造強度に十分なレベルに達するまで硬化し続ける。

20

【0007】

一態様において、本開示は、1又は複数のエチレン性不飽和重合性モノマー又はオリゴマーと、可逆的レドックスサイクルに参加する開始剤系とを含む、重合性組成物を提供する。

【0008】

別の態様において、本開示は、1又は複数の硬化性歯科用樹脂と、可逆的レドックスサイクルに参加する開始剤系とを含む、歯科用組成物を提供する。

30

【0009】

一態様において、本開示は、2個(好ましくは3個)以上の(メタ)アクリレート基を含む多官能性(メタ)アクリレートモノマー、及び/又は多官能性(メタ)アクリレートオリゴマーと、任意に(メタ)アクリレート官能性希釈剤と、可逆的レドックスサイクルに参加する開始剤系と、を含む構造用接着剤組成物を提供する。

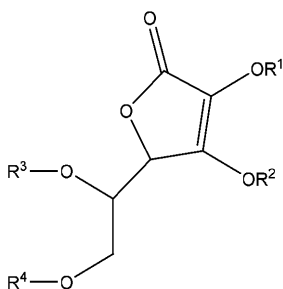
【0010】

[詳細な説明]

化学重合性組成物は、重合性成分(例えば、エチレン性不飽和重合性モノマー又はオリゴマー)を含むレドックス開始剤系と、遷移金属錯体、酸化剤、及び次式の光解離性還元剤:

40

【化1】



1

50

[式中、

R^1 及び R^2 のそれぞれは、H、アルキル、アリール、又は $R^{P h o t o}$ であるが、ただし R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1つは $R^{P h o t o}$ であり、

$R^{P h o t o}$ は光解離性基であり、

R^3 及び R^4 のそれぞれは、独立してH、アルキル、アリールであって、エステル、エーテル、ウレタン又はカーボネート官能基（図示された酸素を含む）を有する]を含むレドックス開始剤系と、を含む。例えば、 R^3 及び R^4 は、アルキル-NH-CO-、アルキル-O-、アリール-CO-O-[式中、強調表示された酸素は、式 I に図示された酸素である] などであってもよい。

10

【 0 0 1 1 】

いくつかの実施形態において、 R^3 及び R^4 は、一緒になって、例えばケタール基又はアセタール基を形成することによって、5員又は6員環を形成してもよい。いくつかの好ましい実施形態において、 R^3 及び R^4 のうちの少なくとも1つは、エステル基、エーテル基、ウレタン基又はカーボネート基内に $C_{1,2} \sim C_{3,0}$ アルキル鎖を含み、重合性成分混合物中の還元剤の溶解性及び/又は混和性を付与する。

【 0 0 1 2 】

照射を受けることができ、開裂又は断片化して遷移金属を放出する、任意の既知の光解離性基を使用してもよい。Petr Klan et al., Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficiency, Chem Reviews, 2013, vol. 113, pp 119~191及び Jacob Wirz et al., Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, pp. 441~458を参照できる。

20

【 0 0 1 3 】

式 I を参照すると、有用な光解離性基「 $R^{P h o t o}$ 」としては、限定するものではないが、フェナシル基、2-アルキルフェナシル基、エチレン架橋フェナシル基、*o*-又は *p*-ヒドロキシフェナシル基、ベンゾイン基、*o*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロ-2-フェネチルオキシカルボニル基、クマリン-4-イルメチル基、ベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシナフチル基、2,5-ジヒドロキシベンジル基、9-フェニルチオキサントール、9-フェニルキサントール基、アントラキノ-2-イル基、8-ハロ-7-ヒドロキシキノリン-2-イルメチル基、及びピバロイルグリコール基が挙げられる。

30

【 0 0 1 4 】

式 I の光解離性化合物は、概ね、 R^3 及び R^4 に対応するヒドロキシルを、典型的にはアセタール又はケタールを形成することによってアルキル化し、続いて R^1 及び/又は R^2 を光解離性基で官能化することによって調製される。 R^2 に対応するヒドロキシが最も酸性であることから、これが優先的に官能化される。

40

【 0 0 1 5 】

有用な遷移金属化合物は、一般式 $[M L_p]^{n+} A^-$ [式中、Mは、レドックスサイクルに参加する遷移金属であり、

Lは配位子であり、 A^- はアニオンであり、nは1~7、好ましくは1~3の整数値を有する遷移金属上の形式電荷であり、pは1~9、好ましくは1~2の数値を有する遷移金属上の配位子の数である。

【 0 0 1 6 】

有用な遷移金属Mは、触媒活性のある原子価状態のCu、Fe、Ru、Cr、Mo、Pd、Ni、Pt、Mn、Rh、Re、Co、V、Au、Nb及びAgである。好ましい低原子価金属としては、Cu(II)、Fe(II)、Ru(II)及びCo(II)が挙

50

げられる。これらと同じ金属の他の原子価状態を使用してもよく、活性のある低原子価状態が *in situ* で発生してもよい。

【0017】

有用なアニオン A^- としては、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 PF_6^- 、トリフレート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリールスルホネート、 CN^- 及びアルキルカルボキシレート並びにアリールカルボキシレートが挙げられる。

【0018】

配位子 L は、遷移金属塩を好適な溶媒に可溶化させると共に適切な反応性及び選択性のために遷移金属のレドックス電位を調節するために使用される。配位子は、金属錯体を、酸化付加/還元的脱離のような 2 電子プロセスではなく、所望の 1 電子原子移動プロセスを起こすように導くことができる。配位子は、異なるモノマー及び溶媒の存在下で、又は異なる温度において、錯体の安定性を更に増強する場合がある。酸性モノマー及び遷移金属を強く錯化するモノマーは、配位子の適切な選択によっていっそう効率的に重合され得る。

10

【0019】

有用な配位子としては、結合を通して遷移金属に配位することができる 1 又は複数の窒素、酸素、リン及び/又は硫黄原子を有する配位子、結合を通して遷移金属に配位することができる 2 個以上の炭素原子を含む配位子、並びに μ 結合又は結合を通して遷移金属に配位することができる配位子が挙げられる。

20

【0020】

有用な配位子は、結合を通して遷移金属に配位することができる 1 又は複数の窒素、酸素、リン及び/又は硫黄原子を有する配位子が挙げられ、最大約 30 個の炭素原子と、アルミニウム、ホウ素、窒素、硫黄、非ペルオキシド酸素、リン、ヒ素、セレン、アンチモン、及びテルルから選択される最大 10 個のヘテロ原子とを好ましくは含む一座化合物及び多座化合物によって提供され、ここで、金属原子に付加すると、0 個、1 個又は 2 個の水素を失った後に、多座化合物は、好ましくは、金属 M^{n+} と共に 4 員、5 員又は 6 員の飽和環又は不飽和環を形成する。好適な一座化合物又は一座基の例は、一酸化炭素、エタノール、ブタノール、及びフェノールなどのアルコール；ピリジン、ニトロソニウム（すなわち、 NO^+ ）；アンモニア、ホスフィン、トリメチルアミン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルアルシン、トリブチルホスファイトなどの第 V b 族元素の化合物；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；フェニルイソニトリル、ブチルイソニトリルなどのイソニトリル；エトキシメチルカルベン、ジチオメトキシカルベンなどのカルベン基；メチリデン及びエチリデンなどのアルキリデンである。

30

【0021】

好適な多座化合物又は多座基の例としては、ジピリジル、1, 2 - ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 2 - ビス（ジフェニルアルシノ）エタン、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン；ポリアミン、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルトリス - アミノエチルアミン、ジエチレントリアミン、1, 3 - ジイソシアノプロパン、及びヒドリドトリピラゾリルボレート；ヒドロキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、乳酸、サリチル酸；多価フェノール、例えば、カテコール及び 2, 2' - ジヒドロキシビフェニル；ヒドロキシアミン、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、及び 2 - アミノフェノール；ジチオカルバメート、例えば、ジエチルジチオカルバメート、ジベンジルジチオカルバメート；キサンテート、例えば、エチルキサンテート、フェニルキサンテート；ジチオレン、例えば、ビス（パーフルオロメチル）- 1, 2 - ジチオレン；アミノカルボン酸、例えば、アラニン、グリシン及び o - アミノ安息香酸；ジカルボン酸ジアミン、例えば、オキサリ amid、ピウレット；2, 4 - ペンタンジオンなどのジケトン；2 - ヒドロキシアセトフェノンなどのヒドロキシケトン；サリチルアルドキシムなどの - ヒドロキシオキシム；ベンジルオキシムなど

40

50

のケトキシム；1,10-フェナントロリン、ポルフィリン、クリプタンド及び18-クラウン-6などのクラウンエーテル、並びにジメチルグリオキシムなどのグリオキシムが挙げられる。

【0022】

結合を通して遷移金属に配位することができる他の好適な配位子は、例えば、 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、及び H^- などの無機基、並びに、例えば、 CN^- 、 SCN^- 、アセトキシ、ホルミルオキシ、ベンゾイルオキシなどの有機基である。配位子は、ポリマーの単位、例えば、ポリ(エチレンアミン)中のアミノ基；ポリ(4-ビニルフェニルジフェニルホスフィン)中のホスフィノ基；ポリ(アクリル酸)中のカルボン酸基；及びポリ(4-ビニルフェニルイソニトリル)中のイソニトリル基であることもできる。

10

【0023】

結合を通して遷移金属に配位することができる2個以上の炭素原子を含む有用な配位子は、利用できる不飽和基、すなわち、エチレン性-C=C-基；アセチレン性-C≡C-基；又は化合物の全分子量に関係なく利用できるπ電子を有する芳香族基、を有する任意のモノマー化合物又はポリマー化合物によって提供される。

【0024】

例示的な結合配位子は、100個未満の炭素原子(モノマー状のとき)、好ましくは60個未満の炭素原子、並びに窒素、硫黄、非ペルオキシド酸素、リン、ヒ素、セレン、ホウ素、アルミニウム、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、及びスズから選択される0~10個のヘテロ原子を有する、線状又は環状エチレン性及びアセチレン性化合物であり、配位子は、エチレン、アセチレン、プロピレン、メチルアセチレン、1-ブテン、2-ブテン、ジアセチレン、ブタジエン、1,2-ジメチルアセチレン、シクロブテン、ペンテン、シクロペンタン、ヘキセン、シクロヘキセン、1,3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、1-オクテン、4-オクテン、3,4-ジメチル-3-ヘキセン、及び1-デセン；³-アリル、³-ペンテンニル、ノルボルナジエン、⁵-シクロヘキサジエニル、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、並びに最大で25個の環並びに最大で100個の炭素原子及び窒素、硫黄、非ペルオキシド酸素、リン、ヒ素、セレン、ホウ素、アルミニウム、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、及びスズから選択される最大で10個のヘテロ原子を有する置換及び非置換の炭素環式及びヘテロ環式芳香族配位子などであり、例えば、⁵-シクロペンタジエニル、ベンゼン、メシチレン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、フルオレン、ナフタレン、アントラセン、クリセン、ピレン、⁷-シクロヘプタトリエニル、トリフェニルメタン、パラシクロファン、1,4-ジフェニルブタン、⁵-ピロール、⁵-チオフェン、⁵-フラン、ピリジン、⁶-ピコリン、キナルジン、ベンゾピラン、チオクロム、ベンゾキサジン、インドール、アクリジン、カルバゾール、トリフェニレン、シラベンゼン、アルサベンゼン、スチバベンゼン、2,4,6-トリフェニルホスファベンゼン、⁵-セレノフェン、ジベンゾスタンピン、⁵-テルロフェン、フェノチアジン、セレナントレン、フェノキサホスフィン、フェナルサジン、フェナテルラジン、⁵-メチルシクロペンタジエニル、⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル、及び1-フェニルボラベンゼンなどである。その他の好適な芳香族化合物は、多数の化学ハンドブックのいずれかを参照することによって見つけることができる。

20

30

40

【0025】

好ましい配位子としては、非置換及び置換ピリジン及びビピリジン、テトラメチルエチレンジアミン及びヘキサメチルトリス-アミノエチルアミンなどの多座アミンを含む第三級アミン、アセトニトリル、 $(CH_3O)_3P$ などのホスファイト、1,10-フェナントロリン、ポルフィリン、クリプタンド並びに18-クラウン-6などのクラウンエーテルが挙げられる。最も好ましい配位子は、多座アミン、ビピリジン及びホスファイトである。有用な配位子及び本発明の開始剤系に有用な配位子-金属錯体は、Matyjaszewski and Xia, Chem. Rev., vol. 101, pp. 2921~

50

2990, 2001に記載されている。

【0026】

遷移金属錯体に対する光解離性還元剤(式I)のモル比は、概ね、選択された重合性成分を重合するのに有効なものであるが、1000:1~5:1、好ましくは500:1~25:1、より好ましくは250:1~50:1、最も好ましくは200:1~75:1であってもよい。レドックス開始剤系の酸化剤及び光解離性還元剤は、ほぼ等モル量で使用される。一般的に、酸化剤と光解離性還元剤とのモル比は、1:1.5~1.5:1、好ましくは1:1.1~1.1~1である。

【0027】

好適な酸化剤はまた、当業者によく知られており、過硫酸及びその塩、例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、セシウム、及びアルキルアンモニウム塩などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい酸化剤としては、過酸化物、例えば、過酸化ベンゾイル、ヒドロペルオキシド(例えば、クミルヒドロペルオキシド)、t-ブチルヒドロペルオキシド、及びアミルヒドロペルオキシド、並びに遷移金属の塩、例えば、塩化コバルト(III)及び塩化第二鉄、硫酸セリウム(IV)、過ホウ酸並びにそれらの塩、過マンガン酸及びその塩、過リン酸及びその塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

10

【0028】

還元剤及び酸化剤は、適切なフリーラジカル反応速度を得るのに十分な量で存在する。これは、任意の充填剤を除く、重合性組成物の全成分を混ぜ合わせるにより、及び、ハードニングされた塊が得られたか否かを観察することにより、評価することができる。

20

【0029】

好ましくは、光解離性還元剤は、重合性組成物のモノマー成分の総重量を基準として、少なくとも0.01重量部、より好ましくは少なくとも0.1重量部の量で存在する。好ましくは、還元剤は、重合性組成物の重合性成分の総重量を基準として、10重量部以下、より好ましくは5重量部以下の量で存在する。

【0030】

好ましくは、酸化剤は、重合性組成物の重合性成分の総重量を基準として、少なくとも0.01重量部、より好ましくは少なくとも0.10重量部の量で存在する。好ましくは、酸化剤は、重合性組成物の重合性成分の総重量を基準として、10重量部以下、より好ましくは5重量部以下の量で存在する。

30

【0031】

本開示は、レドックス開始剤系(遷移金属錯体、酸化剤及び光解離性還元剤を含む)と、少なくとも1つの重合性成分モノマー、例えばビニルモノマー、及び(メタ)アクリロイルモノマー((メタ)アクリレートホモポリマー及びコポリマーを生成するためのアクリレートエステル、アミド、及び酸を含む)と、を含む重合性組成物を更に提供する。レドックス開始剤系は、重合性組成物の重合性成分100重量部を基準として、約0.1~約10重量部、好ましくは0.1~5重量部の量で組成物中に存在する。

【0032】

いくつかの実施形態において、重合性組成物は、レドックス開始剤系と1又は複数のビニルモノマーとを含む。重合性組成物に有用なビニルモノマーとしては、ビニルエーテル(例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、メチルスチレン)、ビニルハライド、ジビニルベンゼン、アルケン(例えば、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキシレンからドデセンまで、イソブレン、ブタジエンの異性体)及びこれらの混合物が挙げられる。

40

【0033】

いくつかの実施形態において、重合性組成物は、1又は複数の(メタ)アクリレートエステルモノマーを含む。(メタ)アクリレート(コ)ポリマーの調製に有用な(メタ)アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマーであり、このアルコールは、1~14個の炭素原子、好ましくは平均で4~12個の炭

50

素原子を含有する。

【0034】

(メタ)アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、非三級アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸とブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコールとのエステル、又はこれらの組み合わせであるが、2種以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、2-オクタノール、シトロネロール、又はジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源に由来するアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルである。

10

【0035】

いくつかの実施形態では、(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、高 T_g モノマーを含むことが望ましい。これらの高 T_g モノマーのホモポリマーは、少なくとも25、及び好ましくは少なくとも50の T_g を有する。本発明に有用な好適なモノマーの例としては、限定するものではないが、*t*-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*s*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、*N*-オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又は組み合わせが挙げられる。

20

【0036】

(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ポリマーを調製するために使用される合計100重量部のモノマー含量(多官能性(メタ)アクリレートの量を除く)を基準として、最大100重量部、好ましくは85~99.5重量部の量で存在する。好ましくは、(メタ)アクリレートエステルモノマーは、合計100重量部のモノマー含量を基準として90~95重量部の量で存在する。高 T_g モノマーが含まれるとき、コポリマーは、最大50重量部、好ましくは最大20重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含んでもよい。

30

【0037】

重合性組成物は、酸官能性モノマー含んでもよく、ここで酸官能基は、カルボン酸などの酸そのものであってもよく、又は一部分は、その塩、例えば、アルカリ金属カルボン酸塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸又はリン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

40

【0038】

入手しやすさから、酸官能性コポリマーの酸官能性モノマーは、概して、エチレン性不飽和カルボン酸、すなわち(メタ)アクリル酸から選択される。更により強い酸が所望さ

50

れる場合、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、一般に、合計100重量部のモノマーを基準として、0.5~15重量部、好ましくは1~15重量部、最も好ましくは5~10重量部の量で使用される。

【0039】

重合性組成物は、極性モノマーを含んでもよい。コポリマーの調製に有用な極性モノマーは、油性と水溶性の両方の性質をある程度有し、その結果、乳化重合中の水相と油相との間に、極性モノマーが分配される。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」は、酸官能性モノマーを含まない。

【0040】

好適な極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド；t-ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート、例えば2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど；アルキルビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテルなど；並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。極性モノマーは、全モノマー100重量部を基準として、0~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で存在してよい。

【0041】

重合性組成物は、アクリルコポリマーを調製するとき、ビニルモノマーを更にも含んでもよい。使用される場合、(メタ)アクリレートポリマーにおいて有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、-メチルスチレン)、ビニルハライド、ジビニルベンゼン、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー及び極性モノマーを除外する。かかるビニルモノマーは、アクリルコポリマーを調製するとき、全モノマー100重量部を基準として、0~5重量部、好ましくは1~5重量部で使用される。

【0042】

多官能性(メタ)アクリレートは、重合性モノマーの配合物に組み込まれてもよい。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例としては、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート及びテトラ(メタ)アクリレート、例えば1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート及びプロポキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレートなど、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多官能性(メタ)アクリレートの量及び種類(identity)は、接着剤組成物、例えば、接着剤、ハードコート、又は歯科用樹脂の用途に応じて調整される。

【0043】

典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、残りの重合性多官能性モノマー100重量部を基準として、最大100部、好ましくは0.1~100部の量で存在する。いくつかの実施形態において、多官能性(メタ)アクリレートは、残りの重合性モノマー100重量部を基準として、50重量部よりも多い量で使用される。いくつかの実施形態では、多官能性(メタ)アクリレートは、接着剤用途の重合性組成物の全モノマー100重量部を基準として、0.01~5部、好ましくは0.05~1部の量で、また、ハードコートに関しては、より多くの量で存在してもよい。

【0044】

10

20

30

40

50

かかる実施形態において、アクリルコポリマーは、以下を含む重合性組成物から調製されてもよい：

i . 最大100重量部、好ましくは85～99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステル、

ii . 0～15重量部、好ましくは0.5～15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii . 0～15重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv . 0～5重量部のビニルモノマー、

v . i～ivに対して、0～100重量部、好ましくは50～100重量部の多官能性(メタ)アクリレート、

及び

vi . i～vの全モノマー100部に対して、約0.1重量%～約5.0重量%、の量のレドックス開始剤系(錯体、酸化剤及び光解離性還元剤を含む)。

【0045】

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

【0046】

着色剤、研磨顆粒、酸化防止安定剤、熱分解安定剤、光安定剤、導電性粒子、粘着付与剤、流動化剤、フィルム形成ポリマー、増粘剤、艶消し剤、不活性充填剤、結合剤、発泡剤、殺真菌剤、殺菌剤、界面活性剤、可塑剤、ゴム強化剤、及び当業者に既知のその他の添加剤などの補助剤を、任意に組成物に添加してもよい。これらは、例えば無機充填剤及び有機充填剤のような実質的に非反応性の物質であってもよい。これらの補助剤は、存在する場合、それらに意図される目的に有効な量で添加される。

【0047】

いくつかの実施形態では、強化剤を用いてもよい。本発明で有用な強化剤は、ゴム相及び熱可塑性相の両方を有するポリマー化合物、例えば、重合したジエンゴムコア及びポリアクリレートポリメタクリレートシェルを有するグラフトポリマー；ゴムポリアクリレートコア及びポリアクリレート又はポリメタクリレートシェルを有するグラフトポリマー；並びにフリーラジカル重合性モノマー及び共重合性ポリマー安定剤からエポキシド中にて*in situ*で重合されるエラストマー粒子である。

【0048】

第1の種類の有用な強化剤の例としては、参照により本明細書に援用される米国特許第3,496,250号(Czerwinski)に開示されているような、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルのシェルがグラフト化される重合したジエンゴム骨格鎖又はコア、モノビニル芳香族炭化水素、又はそれらの混合物を有するグラフトコポリマーが挙げられる。好ましいゴム骨格鎖は、重合したブタジエン又はブタジエンとスチレンとの重合した混合物を含む。重合メタクリル酸エステルを含む好ましいシェルは、低級アルキル(C₁～C₄)置換メタクリレートである。好ましいモノビニル芳香族炭化水素は、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、及びエチルクロロスチレンである。グラフトコポリマーは、触媒に害となる官能基を含有しないことが重要である。

【0049】

第2の種類の有用な強化剤の例は、アクリレートコア-シェルグラフトコポリマーであり、ここで、コア又は骨格は、約0未満のガラス転移温度を有する、ポリブチルアクリ

10

20

30

40

50

レート又はポリイソオクチルアクリレートなどのポリアクリレートポリマーであり、そこにポリメチルメタクリレートなどの約25よりも高いガラス転移温度を有するポリメタクリレートポリマー（シェル）がグラフトされている。

【0050】

本発明において有用な第3のクラスの強化剤は、組成物の他の構成成分と混合する前に、約25未満のガラス転移温度（ T_g ）を有するエラストマー粒子を含む。これらエラストマー粒子は、フリーラジカル重合性モノマー及び樹脂に可溶性である共重合性ポリマー安定剤から重合される。フリーラジカル重合性モノマーは、ジオール、ジアミン、及びアルカノールアミンなどの共反応性二官能性水素化合物と組み合わせられたエチレン性不飽和モノマー又はジイソシアネートである。

10

【0051】

有用な強化剤としては、コアが架橋スチレン/ブタジエンゴムであり、シェルがポリメチルアクリレートである、メタクリレート-ブタジエン-スチレン（MBS）コポリマーなどのコア/シェルポリマー（例えば、Rohm and Haas（Philadelphia, PA）から入手可能なACRYLOID KM653及びKM680）、ポリブタジエンを含むコアと、ポリ（メチルメタクリレート）を含むシェルと、を有するもの（例えば、Kaneka Corporation（Houston, TX）から入手可能なKANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31、及びM901、並びにATOFINA（Philadelphia, PA）から入手可能なCLEAR STRENGTH C223）、ポリシロキサンコア及びポリアクリレートシェルを有するもの（例えば、ATOFINAから入手可能なCLEAR STRENGTH S-2001、及びWacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones,（Munich, Germany）から入手可能なGENIOPERL P22）、ポリアクリレートコア及びポリ（メチルメタクリレート）シェルを有するもの（例えば、Rohm and Haasから入手可能なPARALOID EXL2330、及び武田薬品工業株式会社（大阪、日本）から入手可能なスタフィロイドAC3355及びAC3395）、MBSコア及びポリ（メチルメタクリレート）シェルを有するもの（例えば、Rohm and Haasから入手可能なPARALOID EXL2691A、EXL2691、及びEXL2655）など、並びにこれらの混合物が挙げられる。好ましい変性剤は、先に挙げたACRYLOID及びPARALOID変性剤など、及びこれらの混合物を含む。

20

30

【0052】

強化剤は、重合性組成物の重合性成分100重量部を基準として、約1～35重量部、好ましくは約3～25重量部に等しい量で有用である。強化剤は、重合性組成物の構成成分と反応すること又は硬化に干渉することなく、硬化後の組成物に強度を付与する。

【0053】

いくつかの実施形態において、重合性組成物は、1又は複数の非フリーラジカル重合性フィルム形成ポリマーを含んでもよい。用語「フィルム形成有機ポリマー」は、乾燥すると一様に凝結する有機ポリマーを指す。組成物への使用に好適なフィルム形成ポリマーは、概ね、熱可塑性有機ポリマーである。

40

【0054】

好適なポリマーの例としては、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート又はポリプロラクトン；コポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート；ポリアミド、例えば、ポリヘキサメチレンアジブアミド；ビニルポリマー、例えば、ポリ（ビニルアセテート/メチルアクリレート）、ポリ（塩化ビニリデン/ビニルアセテート）；ポリオレフィン、例えば、ポリスチレン及びスチレンとアクリレートのコポリマー、例えば、ポリ（スチレン-co-ブチルアクリレート）；ポリジエン、例えば、ポリ（ブタジエン/スチレン）；アクリルポリマー、例えば、ポリ（メチルメタクリレート-co-エチルアクリレート）、ポリ（メチルアクリレート-co-アクリル酸）；ポリウレタン、例えば、脂肪族、脂環式又は芳香族ジイソシアネートとポリエステルグリコ

50

ール又はポリエーテルグリコールとの反応生成物；並びにセルロース誘導体、例えば、エチルセルロースなどのセルロースエーテル及びセルロースアセテート/ブチレートなどのセルロースエステルが挙げられる。フィルム形成ポリマーの組み合わせも使用してもよい。このようなポリマーの水性エマルジョン又はラテックスを調製する方法及び材料はよく知られていて、市販供給源から入手可能である。

【0055】

いくつかの実施形態では、架橋性組成物には充填剤を含有させることができる。いくつかの実施形態では、充填剤の総量は、最大で50重量%、好ましくは最大で30重量%、並びにより好ましくは最大で10重量%の充填剤である。充填剤は、当該技術分野において既知の幅広い材料から1種以上選択することができ、充填剤としては、有機及び無機充填剤が挙げられる。無機充填剤粒子としては、シリカ、サブミクロンのシリカ、ジルコニア、サブミクロンのジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。

10

【0056】

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

20

【0057】

いくつかの実施形態では、充填剤は、表面改質されてもよい。ナノ粒子の表面を改質するには、例えばナノ粒子に表面改質剤(例えば、粉末又はコロイド分散液の形態で)を加えて、表面改質剤をナノ粒子と反応させるなどの多くの従来法がある。他の有用な表面改質方法は、例えば、米国特許第2,801,185号(Iler)及び米国特許第4,522,958号(Das et al.)、米国特許第6,586,483号(Kolb et al.)に記載されており、それぞれ参照により本明細書に援用される。

【0058】

表面修飾基は表面改質剤から誘導することができる。概略的に、表面改質剤は、式X-Yによって表すことができ、式中、X基は、粒子の表面に結合することができ(即ち、シリカ粒子のシラノール基)、Y基は、反応性又は非反応性官能基である。非官能基は、系の他の構成成分(例えば、基材)と反応しない。非反応性官能基は、粒子の極性を比較的高く、比較的低く、又は比較的非極性とするように、選択することができる。いくつかの実施形態では、非反応性官能基「Y」は、酸基(カルボン酸塩、スルホン酸塩、及びホスホン酸塩基を含む)、アンモニウム基若しくはポリ(オキシエチレン)基、又はヒドロキシル基などの親水基である。他の実施形態において、「Y」は、重合性樹脂又はモノマーとフリーラジカル重合することができる、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基などの反応性官能基であってもよい。

30

【0059】

このような、場合に応じて用いられる表面改質剤は、シリカナノ粒子の表面官能基(Si-OH基)の0~100%、一般には1~90%(存在する場合)が官能化される量で使用することができる。官能基の数は、所定量のナノ粒子を、利用可能な反応部位が全て表面改質剤によって官能化されるように過剰量の表面改質剤と反応させることによって実験的に決定される。次いでその結果から、より低い割合の官能化が計算される。一般に表面改質剤は、無機ナノ粒子の重量に対して同じ重量の表面改質剤の最大で2倍の重量が与えられるだけの十分な量で使用される。使用するとき、表面改質剤の無機ナノ粒子に対する重量比は、好ましくは2:1~1:10である。表面改質されたシリカナノ粒子が望ましい場合、コーティング組成物に添加する前にナノ粒子を改質することが好ましい。

40

【0060】

本重合性組成物は、ハードコート及び構造用又は半構造用接着剤の調製にも有用である

50

。用語「ハードコート」又は「ハードコート層」は、対象の外部表面上に配置された層又はコーティングを意味し、層又はコーティングは、対象を少なくとも磨耗から保護するように設計される。

【0061】

本開示は、レドックス開始剤系と、2個（好ましくは3個）以上の（メタ）アクリレート基を含む多官能性（メタ）アクリレートモノマー、及び/又は多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーと、任意に（メタ）アクリレート官能性希釈剤と、を含む、ハードコート組成物を提供する。

【0062】

有用な多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、3つ以上の（メタ）アクリレート基を含む。多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、ハードコート層に摩耗耐性を加えるため、本発明の実施において有用である。3個以上の（メタ）アクリレート基を含む好ましい多官能性（メタ）アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（TMP TA）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（Sartomer 355）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（Sartomer 399）、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート（DHP PA）、グリセリルプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の別の有用な放射線硬化性成分は、2個又はそれ以上の（メタ）アクリレート基を有し、約400～2000の範囲の平均分子量（ M_w ）を有する種類の、多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーである。

【0063】

有用な多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリレート化エポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。（メタ）アクリル化エポキシ（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートは、比較的粘度を有する傾向にあるため、スピンコーティング法によってより均一な層を塗布可能になるという理由で、最も好ましい。具体的には、好ましい多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、商品名Ebcryl（Eb）でUCB Radcure, Inc.（Smyrna, Georgia）から市販のものがあ、例えば：Eb40（四官能性アクリレート化ポリエステルオリゴマー）、ENO（ポリエステル四官能性（メタ）アクリレートオリゴマー）、Eb81（多官能性（メタ）アクリレート化ポリエステルオリゴマー）、Eb600（ビスフェノールAエポキシジ（メタ）アクリレート）、Eb605（25%トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートにより希釈したビスフェノールAエポキシジ（メタ）アクリレート）、Eb639（ノボラックポリエステルオリゴマー）、Eb2047（三官能性アクリレート化ポリエステルオリゴマー）、Eb3500（二官能性ビスフェノール-Aオリゴマーアクリレート）、Eb3604（多官能性ポリエステルオリゴマーアクリレート）、Eb6602（三官能性芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー）、Eb8301（六官能性脂肪族ウレタンアクリレート）、EbW2（二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー）、及びこれらの混合物が挙げられる。もちろんのこと、最も好ましいのはEb600、Eb605、Eb80、及びEb81である。

【0064】

分子量は、メルカプタン、ジスルフィド、トリエチルシラン、四臭化炭素、四塩化炭素、 α -メチルスチレン及びその他の当該技術分野において既知のものなどの連鎖移動剤及び連鎖遅延剤（chain retarding agent）の使用によって制御してもよい。

【0065】

いくつかの実施形態において、多官能性（メタ）アクリレートオリゴマーは、
a) 50重量部より多く、好ましくは75重量部より多く、最も好ましくは80重量部より多くの、（メタ）アクリレートエステルモノマー単位と、

10

20

30

40

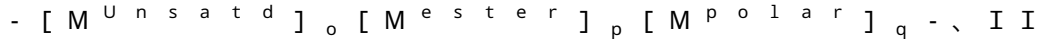
50

b) 1 ~ 10 重量部、好ましくは、1 ~ 5 重量部、最も好ましくは、1 ~ 3 重量部の、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位と、

c) 0 ~ 20 重量部の、その他の極性モノマー単位と、を含み、モノマー単位の合計は100重量部である、ペンダント重合性基を有する反応性オリゴマーを含んでもよい。

【0066】

反応性オリゴマーは、式：



[式中、

$[M^{U n s a t d}]$ は、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位を表し、下付き文字「o」はその重量部 (parts by weight) であり、

10

$[M^{e s t e r}]$ は、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字「p」はその重量部を表し、

$[M^{p o l a r}]$ は、極性モノマー単位を表し、下付き文字「q」はその重量部を表す]によって表すことができる。

【0067】

組成物の反応性オリゴマー (II) は、例えば、(メタ)アクリロイル、(メタ)アクリルオキシ、プロパルギル、ビニル、アリル、アセチレニル及び(メタ)アクリルアミドなどのフリーラジカル重合性不飽和を含む1又は複数のペンダント基を含む。すなわち、モノマー単位 $[M^{U n s a t d}]$ は、かかる重合性基を含有する。

【0068】

20

ペンダント重合性不飽和基をオリゴマーに組み込む間接的方法は、前駆体オリゴマーのモノマー単位に反応性官能基を含めることであり、前駆体オリゴマーは、前駆体オリゴマーの官能基と共反応性である官能基を有するエチレン性不飽和化合物で更に官能化され得る。

【0069】

有用な反応性官能基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、オキサゾロニル基、オキサゾリニル基、アセトアセチル基、アズラクトニル基、カルボキシル基、イソシアナト基、エポキシ基、アジリジニル基、ハロゲン化アシル基、及び環状無水物基が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中で好ましいのは、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アズラクトニル基及びアジリジニル基である。これらのペンダント反応性官能基は、反応性ペンダント官能基と共反応性である官能基を含む不飽和化合物と反応する。2つの官能基が反応すると、ペンダント不飽和を有するオリゴマーが得られる。いくつかの用途において、オリゴマー上のペンダント官能基の一部が未反応の状態であるように、共反応性官能基を含む不飽和化合物を化学量論的当量よりも少なく使用することが望ましい場合がある。具体的には、式IIの反応性オリゴマーは、官能化されて式IIの反応性オリゴマーを提供し得る反応性官能基を有する、式 $[M^{F G}]$ のモノマー単位を有する前駆体オリゴマーから調製され得る。

30

【0070】

ペンダントフリーラジカル重合性官能基を組み込む「間接的方法」を使用するとき、有用な反応性官能基としては、ヒドロキシル基、二級アミノ基、オキサゾリニル基、オキサゾロニル基、アセチル基、アセトニル基、カルボキシル基、イソシアナト基、エポキシ基、アジリジニル基、ハロゲン化アシル基、ビニルオキシ基、及び環状無水物基が挙げられる。ペンダント反応性官能基がイソシアナト官能基の場合、共反応性官能基は、好ましくは、二級アミノ基又はヒドロキシル基を含む。ペンダント反応性官能基がヒドロキシル基を含む場合、共反応性官能基は、好ましくは、カルボキシル基、エステル基、ハロゲン化アシル基、イソシアナト基、エポキシ基、無水物基、アズラクトニル基、又はオキサゾリニル基を含む。ペンダント反応性官能基がカルボキシル基を含む場合、共反応性官能基には、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、又は、オキサゾリニル基が含まれているのが好ましい。最も一般的には、反応は求核性官能基と求電子性官能基との間のものである。

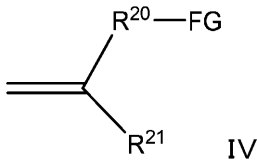
40

50

【0071】

前駆体オリゴマーの官能化に使用できる好ましいエチレン性不飽和化合物は、一般式：

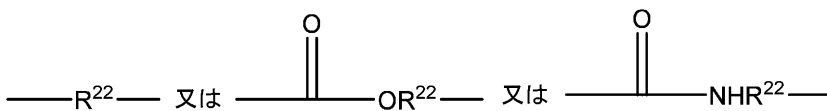
【化2】



[式中、 R^{21} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、又はフェニル基、好ましくは水素又はメチル基であり、 R^{20} は、単結合、又はエチレン性不飽和基を共反応性官能基「FG」に結合させる二価の連結基であり、好ましくは、最大34個、好ましくは最大18個、より好ましくは最大10個の炭素、並びに任意で、酸素及び窒素原子を含有し、 R^{20} が単結合ではない場合、好ましくは、

10

【化3】



から選択され、式中、 R^{22} は、1~6個の炭素原子を有するアルキレン基、5~10個の炭素原子を有する5員若しくは6員のシクロアルキレン基、又は各アルキレンが1~6個の炭素原子を有するアルキレン-オキシャルキレンであるか、又は6~16個の炭素原子を有する二価の芳香族基であり、FGは共反応性官能基であって、フリーラジカル重合性官能基を組み込むためにオリゴマーのペンダント反応性官能基と反応することができる。]を有する。

20

【0072】

共反応性官能基を有する式IVの有用な化合物の代表的な例としては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及び2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート；アミノアルキル(メタ)アクリレート、例えば、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート及び4-アミノブチル(メタ)アクリレート；オキサゾリニル化合物、例えば、2-エテニル-1,3-オキサゾリン-5-オン、2-ビニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オン、2-イソプロペニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オン及び2-プロペニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オン；カルボキシ置換化合物、例えば、(メタ)アクリル酸及び4-カルボキシベンジル(メタ)アクリレート；イソシアナト置換化合物、例えば、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート及び4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート；エポキシ置換化合物、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート；アジリジニル置換化合物、例えば、N-アクリロイルアジリジン及び1-(2-プロペニル)-アジリジン；並びにハロゲン化アクリロイル、例えば、塩化(メタ)アクリロイルが挙げられる。

30

40

【0073】

反応性オリゴマーは、それ自体と、又はヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどの多官能性アクリレートと、レドックス重合してもよい。ペンダント重合性基を有する反応性オリゴマーは、米国特許第7598298号(Lewandowski et al.)、同第7342047号(Lewandowski et al.)及び同第7074839号(Fansler et al.)に記載のように調製されてもよく、このそれぞれを参照により本明細書に援用する。

【0074】

重合性反応性オリゴマー構成成分は、希釈剤モノマーを更にも含む。本明細書に

50

において「反応性希釈剤」とも称される(メタ)アクリレート官能性希釈剤は、比較的分子量の一又は二官能性非芳香族(メタ)アクリレートモノマーである。これらの比較的分子量の反応性希釈剤は、有利なことに比較的粘度であり、例えば、25で約30センチポアズ(cps)未満である。二官能性非芳香族(メタ)アクリレートは硬化時間を短縮することから、二官能性非芳香族(メタ)アクリレートは、概して一官能性芳香族(メタ)アクリレートよりも好ましい。好ましい反応性希釈剤としては、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート(UCB Radcure, Inc. (Smyrna, Georgia)のHDDA)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート(1130A, Radcure)、2(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート(SARTOMER Company, Inc. (Extol, Pennsylvania)から商標名Sartomer 256で販売されている)、n-ビニルホルムアミド(Sartomer 497)、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート(Sartomer 285)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(Sartomer 344)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(Radcure)、ネオペンチルグリコールジアリコキシジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0075】

いくつかの実施形態において、重合性組成物は、

20~80重量部の多官能性(メタ)アクリレートモノマー及び/又は多官能性(メタ)アクリレート反応性オリゴマーと、

20

0~の重量部範囲の(メタ)アクリレート希釈剤と、

20~75重量%のシリカ(官能化の有無にかかわらず、それ自体)と、

重合性組成物の重合性成分100重量部を基準として、約0.1重量%~約5.0重量%のレドックス開始剤系と、を含んでもよい。

【0076】

いくつかの実施形態において、重合性組成物は、部分的に硬化された組成物が2つの基材(又は被着材)の間に配置され、続いて、完全に硬化されて、基材間の構造的又は半構造的な結合をもたらす、構造用及び半構造用接着剤組成物を提供する。「半構造用接着剤」は、少なくとも約0.5MPa、より好ましくは少なくとも約1.0MPa、最も好ましくは少なくとも約1.5MPaの重なり剪断強度を有する硬化接着剤である。しかし、特に高い重なり剪断強度を有するかかる硬化接着剤は、構造用接着剤と呼ばれる。「構造用接着剤」は、少なくとも約3.5MPa、より好ましくは少なくとも約5MPa、最も好ましくは少なくとも約7MPaの重なり剪断強度を有する硬化接着剤である。

30

【0077】

いくつかの実施形態において、本開示は、レドックス開始剤系と、a)(メタ)アクリレートエステルモノマー単位、ヒドロキシル官能性モノマー単位、及び重合性基を有するモノマー単位を含む、第1の反応性オリゴマーと、b)C₂~C₄アルキレンオキシド繰り返し単位及び重合性末端基を含む、第2の構成成分と、c)希釈剤モノマー成分と、を含む接着剤組成物を提供する。

40

【0078】

第1の構成成分の反応性オリゴマーは、一般式：

$$\sim [M^{Ester}]_a - [M^{OH}]_b - [M^{Polar}]_c - [M^{Silyl}]_e - [M^{Poly}]_d \sim$$

[式中、

- [M^{Ester}] - は、共重合された(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字aは、50重量部よりも大きく、

- [M^{OH}] - は、ペンダントヒドロキシ基を有する共重合された(メタ)アクリロイルモノマー単位を表し、下付き文字bは0~20重量部を表し、

[M^{Polar}] は、任意の極性モノマー単位を表し、下付き文字cは0~20、好ま

50

しくは1～10重量部であり、

[M^{Silyl}]は、シリル官能性モノマー単位を表し、下付き文字eは0～10、好ましくは1～5重量部であり、

[M^{Poly}]は、重合性基シラン官能性モノマー単位を含むモノマー単位を表し、下付き文字dは1～10重量部を表す]のものである。下付き文字a～eの合計は100重量部である。かかる反応性オリゴマーは、出願人の同時係属米国特許出願公開第2015/0284601号(Yurt et al.、参照により本明細書に援用する)及び国際公開第2014/078115号(Behling et al.)に更に記載されている。Yurtの'601号に教示されるように、オリゴマーは、M^{OH}モノマーのペンダントヒドロキシ基の官能化によって、重合性基(M^{Poly}単位)で官能化される。Yurtの'601号の第2の構成成分は、C₂～C₄アルキレンオキシド単位と、1～3個の末端重合性基、例えば(メタ)アクリレート基とを含む。

10

【0079】

いくつかの実施形態では、従来の表面改質剤により改質されたシリカ及び未改質のシリカを含むシリカの量は、20～75重量%、好ましくは50～70重量%である。

【0080】

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

20

【0081】

本発明の重合は、バルクで、又は溶媒中で実施されてもよい。溶媒は、好ましくは有機であり、重合性モノマーにおける開始剤及び開始剤系の溶解を補助するために、及び加工助剤として、使用できる。好ましくは、かかる溶媒は、構成成分と反応性ではない。重合性組成物の調製を単純化するために、少量の溶媒中で遷移金属錯体の濃縮溶液を調製することが有利であり得る。

【0082】

好適な溶媒としては、エーテル、例えば、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルト-ブチルエーテル、ジ-t-ブチルエーテル、グリム(ジメトキシエタン)、ジグリム、ジエチレングリコールジメチルエーテル；環状エーテル、例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサソラン；アルカン；シクロアルカン；芳香族炭化水素溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン；ハロゲン化炭化水素溶媒；アセトニトリル；ラクトン、例えば、ブチロラクロン、及びバレロラクトン；ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、及びシクロヘキサノン；スルホン、例えば、テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、ブタジエンスルホン、メチルスルホン、エチルスルホン、プロピルスルホン、ブチルスルホン、メチルビニルスルホン、2-(メチルスルホニル)エタノール、及び2,2'-スルホニルジエタノール；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；環状カーボネート、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びビニレンカーボネート；カルボン酸エステル、例えば、エチルアセテート、Methyl Cellulosolve(商標)及びメチルホルメート；及びその他の溶媒、例えば、塩化メチレン、ニトロメタン、アセトニトリル、グリコールサルファイト及び1,2-ジメトキシエタン(グリム)、かかる溶媒の混合物、並びに超臨界溶媒(CO₂など)が挙げられる。本発明の重合はまた、既知の懸濁重合、乳化重合、及び沈殿重合プロセスに従って実施されてもよい。

30

40

【0083】

好ましくは、レドックス開始剤系のモノマー及び構成成分は、開始の速度が、発生したラジカル基がポリマーラジカルに伝播及び/又は移動する速度よりも1,000分の1以下(好ましくは100分の1以下)遅いように選択される。本願において、「伝播」とは

50

、ポリマー - モノマー付加体ラジカルを形成するためのポリマーラジカルとモノマーとの反応を意味する。

【0084】

重合は、 $-78 \sim 200$ 、好ましくは $0 \sim 160$ 、最も好ましくは $20 \sim 100$ の温度で実施してもよい。反応は、モノマーのうちの少なくとも 10% （好ましくは少なくとも 50% 、より好ましくは少なくとも 75% 、最も好ましくは少なくとも 90% ）をポリマーに変換するのに十分な時間の長さで行うのがよい。典型的には、反応時間は、数分から5日、好ましくは30分から3日、最も好ましくは $1 \sim 24$ 時間である。

【0085】

好ましくは、重合性組成物は遷移金属錯体が第1の混合物中にあり、酸化剤、光解離性還元剤及び任意の充填剤が第2の混合物中にある、「二液型」の系を含む。重合性モノマーは、第1及び/又は第2の混合物の部分であってもよく、好ましくは第1の混合物中にある。2つの部分を組み合わせ、任意に基材上にコーティングし、化学線への曝露によってレドックス反応が開始される。別の実施形態において、重合性組成物は、遷移金属錯体、光解離性還元剤及び重合性モノマー成分が第1の混合物中にあり、酸化剤が第2の混合物中にある「二液型」の系を含む。

10

【0086】

重合性組成物及びレドックス開始剤系は、組み合わせられ、活性化UV放射が照射されて光解離性遷移金属錯体を開裂又は断片化し、レドックスサイクルを開始し、重合性成分を重合し得る。UV光源には2つの種類があり得る。すなわち、1) $280 \sim 400$ ナノメートルの波長範囲にわたって、概ね 10 mW/cm^2 以下（米国国立標準技術研究所（United States National Institute of Standards and Technology）によって認可された手順に従って、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)製のUvimap（商標）UM365L-S放射計で測定した場合）を供給する、ブラックライトなどの比較的低強度の光源、及び2) 概ね 10 mW/cm^2 を超える、好ましくは $15 \sim 450 \text{ mW/cm}^2$ の強度を供給する、中圧水銀ランプなどの比較的高強度の光源である。重合性組成物を完全に又は部分的に重合させるために化学線を使用する場合、高い強度及び短い曝露時間が好ましい。例えば、 600 mW/cm^2 の強度、及び約1秒間の曝露時間を使用して成功することができる。強度は、約 $0.1 \sim 150 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは約 $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、より好ましくは約 $0.5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ の範囲をとり得る。Clearstone UV LEDランプ（Clearstone Technologies Inc. (Hopkins, MN) 385 nm ）などのUV LEDも使用してもよい。

20

30

【0087】

上記組成物は、特定の基材に適するように改変された従来のコーティング技術を用いて基材にコーティングされる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング及びダイコーティングなどの方法によって、様々な固体基材に適用することができる。これらの様々なコーティング方法によって、組成物を様々な厚さで基材上に配置することが可能となり、それによって組成物のより広範な使用が可能となる。

40

【0088】

重合性組成物を、従来のコーティング技術を用いて様々な可撓性及び非可撓性基材上にコーティングして、コーティングされた物品を製造することができる。可撓性基材は、本明細書において、テープバックグとして従来から利用されている、又は任意の他の柔軟性材料であってもよい、任意の材料と定義される。例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、及びエチルセルロースなどのプラスチックフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。発泡体バックグを使用してもよい。

50

【0089】

いくつかの好ましい実施形態において、基材は、レドックスサイクルを開始するために使用されるUV放射を透過するように選択されてもよい。コーティングされた物品は、その後、透明な基材の厚みを通して開始されてもよい。

【0090】

いくつかの実施形態において、基材は剥離ライナーであり、基材/接着剤層/剥離ライナー、又は剥離ライナー/接着剤/剥離ライナーという構造の接着剤物品を形成する。接着剤層は、硬化、未硬化、又は部分的に硬化されていてよい。剥離ライナーは、典型的には、硬化性組成物に対する親和性が低い。例示的な剥離ライナーは、紙（例えば、クラフト紙）、又は他の種類のポリマー材料から作製可能である。いくつかの剥離ライナーは、シリコン含有材料又はフルオロカーボン含有材料等の剥離剤の外層でコーティングされている。剥離コーティングは、溶媒法又は無溶媒法によって適用できる。

【0091】

本開示は、レドックス開始剤系を含む硬化性歯科用組成物を更に提供する。様々な硬化性歯科用組成物が報告されているが、業界は、十分な機械的特性及び硬化深度を維持しながら、可使時間の改善、並びに応力たわみの低減及び/又は収縮の低減などの改善された特性を有する組成物に利点を見出すであろう。

【0092】

本明細書で使用するとき、「歯科用組成物」は、任意に充填剤を含む、口腔表面に接着又はボンディングし得る材料を指す。硬化性歯科用組成物は、歯構造に歯科用物品をボンディングさせるために用いられ、コーティング（例えば、シーラント又はパーニッシュ）を歯の表面上に形成するために用いられ、口腔内に直接定置され、その場で硬化する修復材として用いられ、あるいは、後に口腔内で接着される義歯を口腔外で製作したりするために用いることができる。

【0093】

硬化性歯科用組成物としては、例えば、接着剤（例えば、歯科用及び/又は歯科矯正用接着剤）、セメント（例えば、樹脂変性グラスアイオノマーセメント及び/又は歯科矯正用セメント）、プライマー（例えば、歯科矯正用プライマー）、ライナー（歯の過敏性を低減するために窩洞の基部に適用される。）、シーラント等のコーティング（例えば、くぼみ及び亀裂）、及びパーニッシュ；並びに歯科用充填材等のレジン修復材（直接コンポジットとも呼ばれる。）に加えて、クラウン、ブリッジ、及び歯科インプラント用物品が挙げられる。充填剤を多く含む歯科用組成物は、クラウンのための被切削材料として使用可能なミルブランクにもまた使用される。コンポジットは、歯構造の実質的な欠損を充填するために好適なように設計される、充填剤を多く含むペーストである。歯科用セメントは、コンポジットと比べて比較的充填剤が少なく粘性の低い材料であり、通常、インレー及びオンレーなどのような追加的材料のボンディング剤として作用するか、又は、層に適用されて硬化される場合は、それ自体で充填材料として作用する。また、歯科用セメントは、歯の表面又はインプラントアパットメントにクラウン又はブリッジ等の歯科用修復材を永続的にボンディングさせるために用いられる。

【0094】

本明細書で用いる場合、

「歯科用物品」とは、歯構造又は歯科用インプラントに接着（例えば、ボンディング）することが可能な物品をいう。歯科用物品としては、例えば、クラウン、ブリッジ、ベニヤ、インレー、オンレー、充填材、歯科矯正装具及び装置が挙げられる。

【0095】

「歯列矯正装具」は、歯列矯正用ブラケット、バックルチューブ、舌固定装置、歯列矯正用バンド、開口器、ボタン、及びクリートが挙げられるが、これらに限定されない、歯構造にボンディングさせることを意図する任意の装置を指す。装具は、接着剤を受ける基部を有し、それは金属、プラスチック、セラミック、又はそれらの組み合わせで作られるフランジであり得る。あるいは、基部は、硬化した接着剤層（すなわち、単層若しくは多

10

20

30

40

50

層接着剤)から形成される特注基部であることができる。

【0096】

「口腔表面」とは、口腔環境における軟質表面又は硬質表面を指す。硬質表面としては典型的に、例えば、天然の及び人工の歯の表面、骨等を含む歯構造体が挙げられる。

【0097】

「硬化性」は、化学線照射により重合及び/又は架橋を誘導するなどといったフリーラジカル法により重合又は架橋することのできる材料又は組成物についての説明であり、「硬化した」は、材料又は組成物が既に硬化している(例えば、重合又は架橋されている)ことを意味する。

【0098】

「開始剤」は、樹脂の硬化を開始させることのできるものを指す。開始剤としては、例えば、重合開始剤系、光反応開始剤系、熱反応開始剤系及び/又はレドックス開始剤系を挙げることができる。

【0099】

「セルフエッチング性」組成物とは、歯構造体表面をエッチング剤で前処理せずとも歯構造体の表面にボンディングする組成物を指す。好ましくは、セルフエッチング性組成物は、個別のエッチング剤又はプライマーが使用されない場合にセルフプライマーとして機能させることもできる。

【0100】

「自己接着性」組成物とは、歯構造体の表面をプライマー又はボンディング剤で前処理せずとも歯構造体表面にボンディングさせることができる組成物を指す。好ましくは、自己接着性組成物は、別のエッチング剤を使用しないセルフエッチング性組成物でもある。

【0101】

「歯構造体表面」は、歯構造体(例えば、エナメル質、象牙質、及びセメント質)及び骨を指す。

【0102】

「非カット(uncut)」歯構造体表面は、切削、研削(grinding)、又は穿孔(drilling)などによって加工されていない歯構造体表面を指す。

【0103】

「未処理」の歯構造体表面は、本発明のセルフエッチング接着剤又は自己接着性組成物の適用前にエッチング剤、プライマー剤又はボンディング剤による処理を受けていない歯又は骨表面を指す。

【0104】

「未エッチング」の歯構造体表面は、本発明のセルフエッチング接着剤又は自己接着性組成物の適用前にエッチング剤による処理を受けていない歯又は骨表面を指す。

【0105】

未充填硬化性歯科用組成物の重合性樹脂部分中のレドックス開始剤系の総量は、典型的には、5重量%以下である。概して、レドックス開始剤系の量は、未充填歯科用組成物の重合性部分の約0.1~5重量%である。

【0106】

硬化性歯科用組成物は、少なくとも1種のエチレン性不飽和樹脂モノマー又はオリゴマーを、レドックス開始剤系と組み合わせて含む。プライマー等のいくつかの実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、単一の(例えば、末端の)エチレン性不飽和基を有する単官能性であってよい。歯科用修復材等の他の実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、多官能性である。「多官能性エチレン性不飽和」という句は、モノマーがそれぞれ、(メタ)アクリレート基などのエチレン性不飽和(例えば、フリーラジカル)重合性基を少なくとも2個含むことを意味する。

【0107】

歯科用組成物中の硬化性樹脂の量は、所望の最終用途(接着剤、セメント、修復材など)に応じ、かつ歯科用組成物の(すなわち無充填)重合性樹脂部分に対して表すことがで

10

20

30

40

50

きる。組成物が充填剤を更に含む好ましい実施形態では、モノマーの濃度は、総（すなわち、充填）組成物に対して表すこともできる。組成物が充填剤を含まない場合、重合性樹脂部分は、総組成物と同じである。

【0108】

好ましい実施形態において、硬化性歯科用樹脂のこのようなエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリロイルが挙げられる。他のエチレン性不飽和重合性基としては、ビニル及びビニルエーテルが挙げられる。エチレン性不飽和末端重合性基は、特に、レドックス開始剤系の存在下で化学線（例えば、UV及び可視光）に曝露することによって硬化される組成物の場合、好ましくは（メタ）アクリレート基である。更に、メタクリレート官能性は、典型的に、硬化性歯科用組成物においてアクリレート官能性よりも好ましい。エチレン性不飽和モノマーは、歯科用組成物に使用する場合、当該技術分野において公知であるとおり、様々なエチレン性不飽和モノマーを含んでよい。

10

【0109】

望ましい実施形態では、歯科用組成物は、低体積収縮性モノマーを有する1又は複数の歯科用樹脂を含む。好ましい（例えば、充填された）（充填材及びクラウンなどの修復物に有用な）硬化性歯科用組成物は、1又は複数の低体積収縮樹脂を含み、これにより、組成物は、約2%未満、好ましくは1.80%以下、より好ましくは1.60%以下のワッツ収縮を呈する。好ましい実施形態では、ワッツ収縮は、1.50%以下、又は1.40%以下、又は1.30%以下であり、いくつかの実施形態では、1.25%以下、又は1.20%以下、又は1.15%以下、又は1.10%以下である。

20

【0110】

好ましい低体積収縮モノマーは、米国特許出願公開第2013/0012614号（Abuelyaman et al.）に記載されているものなどのイソシアヌレート樹脂；米国特許出願公開第2011/041736号（Eckert et al.）に記載されているものなどのトリシクロデカン樹脂；米国特許第7,888,400号（Abuelyaman et al.）に記載されているものなどの少なくとも1つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性樹脂；米国特許第6,794,520号（Moszner et al.）に記載のメチレンジチエパンシラン樹脂；及び米国特許出願公開第2010/021869号（Abuelyaman et al.）に記載されているものなどのジ-、トリ、及び/又はテトラ-（メタ）アクリロイル含有樹脂が挙げられ、これらのそれぞれは、参照により本明細書に援用される。

30

【0111】

好ましい実施形態では、未充填重合性樹脂組成物の大部分は、1又は複数の低体積収縮モノマー（「低収縮モノマー」）を含む。例えば、未充填重合性樹脂のうちの少なくとも50%、60%、70%、80%、90%又はそれ以上は、低体積収縮モノマーを含んでよい。

【0112】

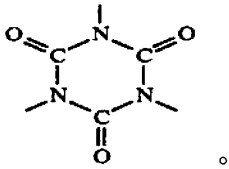
1つの実施形態では、歯科用組成物は、少なくとも1種のイソシアヌレート樹脂を含む。イソシアヌレート樹脂は、イソシアヌレートコア構造としての三価イソシアヌル酸環と、（例えば、二価の）連結基を介してイソシアヌレートコア構造の窒素原子のうちの少なくとも2つに結合している少なくとも2個のエチレン性不飽和（例えば、フリーラジカル）重合性基とを含む。連結基は、イソシアヌレートコア構造の窒素原子と末端エチレン性不飽和基との間の原子の鎖全体である。エチレン性不飽和フリーラジカル重合性基は、概ね、（例えば、二価の）連結基を介してコア単位又は骨格単位に結合する。

40

【0113】

三価イソシアヌレートコア構造は、概ね、次式を有する：

【化 4】



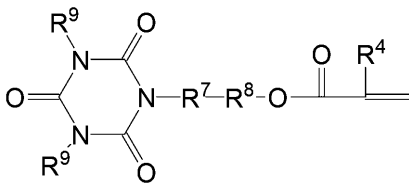
【0114】

二価の連結基は、少なくとも1つの窒素、酸素、又は硫黄原子を含む。かかる窒素、酸素、又は硫黄原子は、ウレタン結合、エステル結合、チオエステル結合、エーテル結合、又はチオエーテル結合を形成する。エーテル結合及び特にエステル結合は、低減された収縮及び/又はダイアメトラル引張強さ(DTS)などの高められた機械的特性、などの向上した特性を提供するために、ウレタン結合を含むイソシアヌレート樹脂よりも有益であり得る。したがって、いくつかの実施形態では、イソシアヌレート樹脂の二価の連結基は、ウレタン結合を含まない。いくつかの好ましい実施形態では、二価の連結基は、脂肪族又は芳香族のジエステル結合等のエステル結合を含む。

【0115】

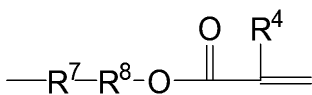
イソシアヌレートモノマーは、典型的には、以下の全体構造：

【化 5】



[式中、R⁷は、直鎖、分枝状、又は環状アルキレン、アリーレン、又はアルカリーレンを含み、任意にヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、又は硫黄)を含む、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、R⁴は、水素又はC1~C4アルキルであり、R⁸は、ウレタン、エステル、チオエステル、エーテル、又はチオエーテル、及びこのような部分の組み合わせから選択された少なくとも1つの部分を含むアルキレン、アリーレン、又はアルカリーレン連結基を含む、ヘテロヒドロカルビル基であり、R⁹基の少なくとも1つは、

【化 6】



である]を有する。

【0116】

R⁷は、典型的には、直鎖、分枝状、又は環状アルキレンであり、任意にヘテロ原子を含み、12個以下の炭素原子を有する。いくつかの好ましい実施形態では、R⁷は、8、6、又は4個以下の炭素原子を有する。いくつかの好ましい実施形態では、R⁷は、少なくとも1つのヒドロキシル部分を含む。

【0117】

いくつかの実施形態では、R⁸は、ジエステル結合などの脂肪族又は芳香族エステル結合を含む。

【0118】

いくつかの実施形態では、R⁸は、1つ以上のエーテル部分を更に含む。したがって、連結基はエステル又はジエステル部分と1つ以上のエーテル部分との組み合わせを含むことができる。

【0119】

イソシアヌレートモノマーがジ(メタ)アクリレートモノマーである実施形態について

、R⁹は、水素、アルキル、アリール、又はアルカリールであり、任意にヘテロ原子を含む。

【0120】

本明細書に記載の硬化性無充填歯科用組成物の重合性樹脂部分は、少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、又は25重量%の多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレート樹脂（複数可）を含み得る。イソシアヌレート樹脂は、単一のモノマー、又は2種以上のイソシアヌレート樹脂のブレンドを含んでよい。硬化性歯科用組成物の無充填重合性樹脂部分におけるイソシアヌレート樹脂（複数可）の合計量は、典型的には、90重量%、85重量%、80重量%、又は75重量%以下である。

【0121】

本明細書に記載の充填硬化性歯科用組成物は、典型的には、少なくとも5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、又は9重量%の多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレート樹脂（複数可）を含む。充填硬化性（すなわち、重合性）歯科用組成物のイソシアヌレート樹脂（複数可）の合計量は、典型的には、20重量%、又は19重量%、又は18重量%、又は17重量%、又は16重量%、又は15重量%以下である。

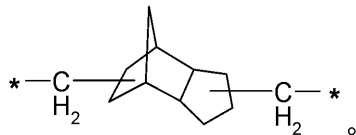
【0122】

別の実施形態では、歯科用組成物は、少なくとも1つのトリシクロデカン樹脂を含む。トリシクロデカン樹脂は、単一のモノマー、又は2種以上のトリシクロデカン樹脂のブレンドを含んでよい。（すなわち、無充填）重合性樹脂部分又は充填硬化性（すなわち、重合性）組成物中の多官能性エチレン性不飽和トリシクロデカンモノマーの濃度は、多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレートモノマーについて上述したものと同一であってよい。

【0123】

トリシクロデカンモノマーは、一般的に次のコア構造（すなわち、骨格単位（U））を有する：

【化7】



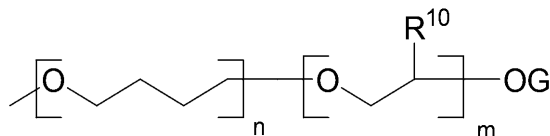
【0124】

トリシクロデカン樹脂の骨格単位（U）は、典型的には、エーテル結合を介して骨格単位（U）に結合した1つ又は2つのスペーサー単位（S）を含む。少なくとも1つのスペーサー単位（S）は、CH（R¹⁰）-OG鎖を含み、それぞれの基Gは、（メタ）アクリレート部分を含み、R¹⁰は、水素、アルキル、アリール、アルカリール及びこれらの組み合わせから選択された少なくとも1つの基を含む。いくつかの実施形態では、R¹⁰は、水素、メチル、フェニル、フェノキシメチル、及びこれらの組み合わせである。Gは、ウレタン部分を介してスペーサー単位（S）に結合してよい。

【0125】

いくつかの実施形態では、スペーサー単位（S）は、典型的に、以下を含む：

【化8】



式中、mは、1～3であり、nは、1～3であり、R¹⁰は、水素、メチル、フェニル、フェノキシメチルである。

【0126】

10

20

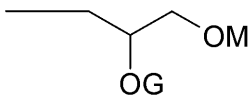
30

40

50

他の実施形態では、スペーサー単位 (S) は、典型的に、以下：

【化 9】



[式中、M = アリールである。] を含む。

【 0 1 2 7】

いくつかの実施形態では、組成物は、約 1.5 : 1 ~ 1 : 1.5 の重量比で、多官能性エチレン性不飽和イソシアヌレートモノマーと多官能性エチレン性不飽和トリシクロデカンモノマーとを含む。 10

【 0 1 2 8】

いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物は、少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル部分と共に少なくとも 1 つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性樹脂を含む。

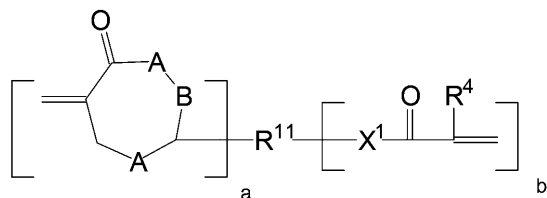
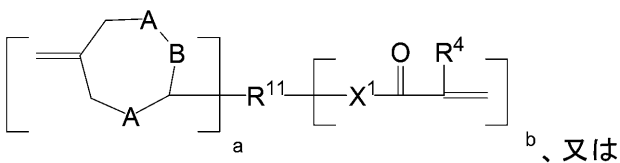
【 0 1 2 9】

環状アリルスルフィド部分は、典型的に、環内に 2 個のヘテロ原子を有し、そのうちの 1 つが硫黄である、少なくとも 1 つの 7 員環又は 8 員環を含む。最も典型的には、ヘテロ原子の両方とも硫黄であり、硫黄は、任意に SO 部分、SO₂ 部分、又は S - S 部分の一部として存在してもよい。他の実施形態では、環は、硫黄原子に加えて、環内に酸素又は窒素等の第 2 の異なるヘテロ原子を含んでもよい。更に、該環状アリル部分は、複数の環構造を含んでもよく、すなわち、2 以上の環状アリルスルフィド部分を有してもよい。(メタ) アクリロイル部分は、好ましくは、(メタ) アクリロイルオキシ (すなわち、(メタ) アクリレート部分) 又は (メタ) アクリロイルアミノ (すなわち、(メタ) アクリルアミド部分) である。 20

【 0 1 3 0】

一実施形態では、低収縮樹脂は、式：

【化 1 0】



【 0 1 3 1】

上記の式において、少なくとも 1 つの X が S 又は S を含む基である場合、それぞれの A は、S、O、N、C (例えば、C(R¹⁰)₂) [式中、それぞれの R¹⁰ は、独立して H 又は有機基である。]、SO、SO₂、N - アルキル、N - アシル、NH、N - アリール、カルボキシル又はカルボニル基から独立して選択することができる。好ましくは、それぞれの A は、硫黄である。 40

【 0 1 3 2】

B は、任意追加的なヘテロ原子、カルボニル、若しくはアシルを含むアルキレン (例えば、メチレン、エチレン等) であるか、又は、存在せず、それによって、典型的に 7 ~ 10 員環である環の大きさを示すが、より大きな環も想到される。環は、7 員環又は 8 員環のいずれかであり、よって、それぞれ、B が存在しないか又はメチレンのいずれかであることが好ましい。いくつかの実施形態では、B は、存在しないか、又はヘテロ原子、カル 50

ポニル、アシル、又はこれらの組み合わせを任意に含む C₁ ~ C₃ アルキレンである。

【0133】

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

【0134】

R¹¹ 基は、アルキレン（典型的には、2 個以上の炭素原子を有し、即ち、メチレンを除く）、ヘテロ原子（例えば、O、N、S、S-S、SO、SO₂）を任意に含むアルキレン、アリーレン、シクロ脂肪族、カルボニル、シロキサン、アミド（-CO-NH-）、アシル（-CO-O-）、ウレタン（-O-CO-NH-）、及び尿素（-NH-CO-NH-）基、並びにこれらの組み合わせから選択されるリンカーを表す。実施形態のいくつかでは、R¹¹ は、直鎖又は分枝鎖のいずれであってもよく、かつ非置換であっても、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン基、ニトリル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、カルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、環状アリルスルフィド部分、又はこれらの組み合わせで置換されていてもよいアルキレン基、典型的に、メチレン基又はより長い基を含む。

10

【0135】

R⁴ は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、「a」及び「b」は、独立して、1 ~ 3 である。

【0136】

任意に、環状アリルスルフィド部分は、環において、直鎖又は分枝鎖のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン基、ニトリル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、カルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、ウレタン基、及びウレア基から選択される 1 種以上の基で更に置換されてもよい。好ましくは、選択される置換基は、硬化反応を阻害しない。非置換メチレンメンバーを含む環状アリルスルフィド構造が好ましい。

20

【0137】

典型的な低収縮モノマーは、環内の 2 個の硫黄原子、及びアシル基で環の 3 位に直接結合するリンカー（すなわち、環-O-C(O)-）と共に 8 員環状アリルスルフィド部分を含んでよい。典型的に、ハイブリッドモノマーの重量平均分子量（MW）は、約 400 ~ 約 900 の範囲であり、いくつかの実施形態では、少なくとも 250、より典型的には少なくとも 500、最も典型的には少なくとも 800 である。

30

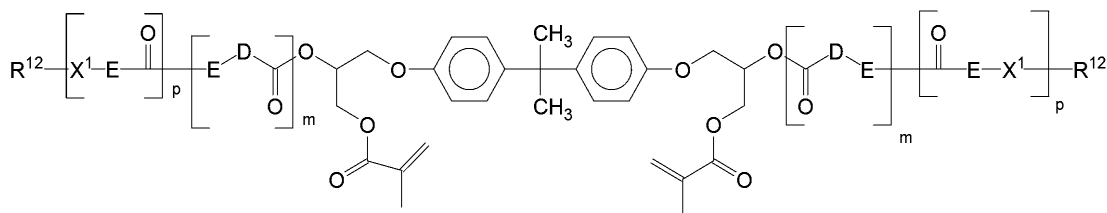
【0138】

少なくとも 1 つの環状アリルスルフィド部分を有する重合性化合物を含むと、高いダイアメトラル引張強度と低体積収縮との相乗的組み合わせを得ることができる。

【0139】

別の実施形態では、歯科用組成物は、以下の一般式：

【化 11】



40

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

D 及び E は、それぞれ独立して、有機基を表し、R¹² は -C(O)C(CH₃)=CH₂ を表し、かつ/又は p = 0 であり、R¹² は、H、-C(O)CH=CH₂、又は -C(O)C(CH₃)=CH₂ を表し、ただし、少なくとも 1 つの R¹² は、(メタ)アクリレートであり、それぞれの m は 1 ~ 5 であり、p 及び q は、独立して、0 又は 1 であ

50

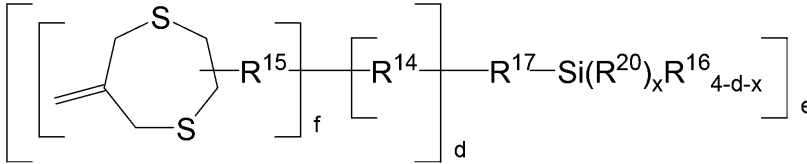
る。]を有する少なくとも1つのジ-、トリ-、及び/又はテトラ(メタ)アクリロイル含有樹脂を含む低収縮樹脂を含む。この材料は、ビスフェノールAの誘導体であるが、イソシアヌレート及び/又はトリシクロデカンモノマーなどの他の低体積収縮モノマーが用いられるとき、歯科用組成物は、ビスフェノールAから誘導される(メタ)アクリレートモノマーを含まない。このような樹脂は、国際公開第2008/082881号(Abueilyaman et al.)に記載されている。

【0140】

他の実施形態では、歯科用低収縮樹脂は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,794,520号(Mosznier et al.)に記載のメチレンジチエパンシラン樹脂から選択され得る。かかる樹脂は、下記の一般式

10

【化12】



[式中、 R^{14} は、1~10個の炭素原子を有する飽和又は不飽和の脂肪族又は脂環式炭化水素基であり、当該炭素原子には、1又は複数の酸素原子及び/又は硫黄原子が介在してもよく、1又は複数のエステル基、カルボニル基、アミド基及び/又はウレタン基を含有することができ、又は6~18個の炭素原子を含む芳香族若しくはヘテロ芳香族炭化水素基であり、炭化水素基は、置換されているか又は非置換であってもよく、 R^{15} は、 R^{14} に与えられた意図の1つを有するか又は存在せず、 R^{16} は、 R^{14} に与えられた意図の1つを有するか又は存在せず、 R^{17} は、 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-W-CO-NH-(CHR^{19})_n-$ 、 $-Y-CO-NH-R^{18}-$ 、 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-SR^{18}-$ 、 $-CO-O-R^{18}-$ に等しいか又は存在せず、 n は1~4に等しく、 R^{19} は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、 R^{18} は、 R^{14} に与えられた意図の1つを有し、 W は、 O 原子又は S 原子を表すか又は存在せず、 R^{18} 及び R^{19} は、置換されているか又は非置換であってもよく、 R^{20} は加水分解性基であり、 d 、 e 、 f 、及び x はそれぞれ、お互いからそれぞれ独立して、1、2又は3であり、 $d+x$ の合計=2~4である。]を有する。

20

30

【0141】

多官能性低収縮樹脂は約25にて粘稠(例えば、高粘度)な液体であるものの、なお流動性である。2010年7月2日出願の欧州特許出願第10168240.9号に記載のようにHaake Rotovisco RV1装置で測定可能なとき、粘度は、典型的に、少なくとも300、又は400、又は500 Pa·sかつ10,000パスカル秒(Pa·s)以下である。いくつかの実施形態では、粘度は、5000又は2500 pa·s以下である。

【0142】

歯科用組成物のエチレン性不飽和樹脂は、典型的には、約25で安定な液体であり、これは、少なくとも、30、60、又は90日間の典型的な貯蔵寿命の間、室温(約25)で保存したとき、樹脂が実質的に重合、結晶化、又は他の方法で固化しないことを意味する。樹脂の粘度は、典型的には、初期粘度の10%を超えて変化(例えば、増加)しない。

40

【0143】

特に、歯科用修復材組成物の場合、エチレン性不飽和樹脂は、一般的に、少なくとも1.50の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、屈折率は、少なくとも1.51、1.52、1.53又はそれ以上である。硫黄原子を含むこと及び/又は1以上の芳香族部分の存在は、(このような置換基を含まない同じ分子量の樹脂に対して)屈折率を上昇させ得る。

50

【0144】

いくつかの実施形態では、(未充填)重合性樹脂は、1つだけ又は複数の低収縮樹脂を、レドックス開始剤系と組み合わせて含んでもよい。他の実施形態では、(無充填)重合性樹脂は、低濃度の他のモノマーを含む。「他の」とは、低体積収縮モノマーではない(メタ)アクリレートモノマー等のエチレン性不飽和モノマーを意味する。

【0145】

このような他のモノマー(複数可)の濃度は、典型的には、(無充填)重合性樹脂部分の20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、又は15重量%以下である。このような他のモノマーの濃度は、典型的には、充填された重合性歯科用組成物の5重量%、4重量%、3重量%、又は2重量%以下である。

10

【0146】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物の「他のモノマー」は、低粘性反応性(即ち、重合性)希釈剤を含む。反応性希釈剤は、典型的には、300 Pa·s以下、好ましくは100 Pa·s以下、又は50 Pa·s以下、又は10 Pa·s以下の粘度を有する。いくつかの実施形態では、反応性希釈剤は、1又は0.5 Pa·s以下の粘度を有する。反応性希釈剤は、典型的には、比較的分子量であり、600 g/mol、又は550 g/mol、又は500 g/mol未満の分子量を有する。反応性希釈剤は、典型的には、モノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレートモノマーの場合など、1又は2個のエチレン性不飽和基を含む。

20

【0147】

いくつかの実施形態では、反応性希釈剤は、イソシアヌレート又はトリシクロデカンモノマーである。トリシクロデカン反応性希釈剤は、上記と同じ一般的構造を有してよい。好ましい実施形態では、トリシクロデカン反応性希釈剤は、参照により本明細書に援用される米国特許第2011/041736号(Eckert et al.)に記載のような、エーテル結合を介して骨格単位(U)に結合している1又は2つのスペーサー単位(S)を含む。

【0148】

硬化性歯科用組成物の硬化性成分は、広範囲の「他の」エチレン性不飽和化合物(酸官能性を有する又は有しない)、エポキシ官能性(メタ)アクリレート樹脂、ビニルエーテル等を含むことができる。

30

【0149】

重合性歯科用組成物は、1又は複数のエチレン性不飽和基を有するフリーラジカル重合性モノマー、剤、及びポリマーを含んでもよい。好適な化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を含有し、付加重合が可能である。有用なエチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性アクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性メタクリル酸エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0150】

このようなフリーラジカル重合性化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリール(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(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、ビス[1-(2-アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、及びト

40

50

リスヒドロキシエチル - イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレートなどのモノ -、ジ - 又はポリ - (メタ) アクリレート (すなわち、アクリレート及びメタアクリレート) ; (メタ) アクリルアミド、メチレンビス - (メタ) アクリルアミド、及びジアセトン (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド (すなわち、アクリルアミド及びメタクリルアミド) ; ウレタン (メタ) アクリレート ; ポリエチレングリコールの (ビス - (メタ) アクリレート (好ましくは分子量 200 ~ 500 のもの) ; 並びにスチレン、フタル酸ジアリル、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、及びフタル酸ジビニル等のビニル化合物が含まれる。他の好適なフリーラジカル重合性化合物としては、シロキサン官能性 (メタ) アクリレートが挙げられる。必要に応じて、2 つ以上のフリーラジカル重合性化合物の混合物を使用することが可能である。

10

【0151】

硬化性歯科用組成物は、例えば、「その他のモノマー」として、ヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基も含有してもよい。このような物質の例としては、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (例えば 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート) ; グリセロールモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート ; トリメチロールプロパンモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート ; ペンタエリスリールモノ -、ジ -、及びトリ - (メタ) アクリレート ; ソルビトールモノ -、ジ -、トリ -、テトラ -、又はペンタ - (メタ) アクリレート ; 並びに 2, 2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロポキシ) フェニル] プロパン (b i s G M A) が挙げられる。好適なエチレン性不飽和化合物は、多種多様な商業的供給元、例えば、シグマアルドリッチ (S t . L o u i s) から入手可能である。

20

【0152】

硬化性歯科用組成物は、無充填組成物の合計重量を基準として、少なくとも 1 重量 %、少なくとも 3 重量 %、又は少なくとも 5 重量 % のヒドロキシル官能基含有エチレン性不飽和化合物を含むことができる。組成物は、最大 80 重量 %、最大 70 重量 %、又は最大 60 重量 % のヒドロキシル官能基含有エチレン性不飽和化合物を含むことができる。

【0153】

本明細書に記載の歯科用組成物には、例えば、「その他の」モノマーとして、酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物の形態で、1 種以上の硬化性成分を含有させることができる。存在する場合、重合性成分は、任意に、酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物を含む。好ましくは、酸官能性は、炭素、硫黄、リン、又はホウ素のオキシ酸 (すなわち、酸素含有酸) を含む。このような酸官能性の「その他の」モノマーは、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 2005 / 017966 号 (F a l s a f i e t a l .) に記載のとおり歯科用組成物の自己接着又はセルフエッチングに關与する。

30

【0154】

本明細書で使用するとき、酸官能基を有するエチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和並びに酸及び / 又は酸前駆体官能基を有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーを包含することを意味する。酸前駆体官能基としては、例えば、無水物、酸ハロゲン化物、及びピロホスフェートが挙げられる。酸官能性としては、カルボン酸官能性、リン酸官能性、ホスホン酸官能性、スルホン酸官能性、又はそれらの組み合わせを挙げることができる。

40

【0155】

酸性官能基を含むエチレン性不飽和化合物は、例えば、グリセロールホスフェートモノ (メタ) アクリレート、グリセロールホスフェートジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート (例えば、H E M A) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシエチル) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシプロピル) ホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシ) プロピルオキシホスフェート、(メタ) アクリルオキシヘキシルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシヘキシル) ホスフェート、(メタ) アクリルオキシオクチルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキシオクチル) ホスフェート、(メタ) アクリルオキシデシルホスフェート、ビス ((メタ) アクリルオキ

50

シデシル)ホスフェート、カプロラクトンメタクリレートホスフェート、クエン酸ジ - 又はトリ - メタクリレート、ポリ(メタ)アクリル化オリゴマレイン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリマレイン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリカルボキシル - ポリホスホン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリクロロリン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリスルフォネート、ポリ(メタ)アクリル化ポリホウ酸などの、 - 不飽和酸性化合物を含み、構成成分として使用されてもよい。また、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、芳香族(メタ)アクリル化酸(例えば、メタクリレート化トリメリット酸)、及びそれらの無水物などの不飽和炭酸の、モノマー、オリゴマー、及びポリマーを使用することができる。

【0156】

歯科用組成物は、少なくとも1つのP-OH部分を有する酸官能性を有する、エチレン性不飽和化合物を含んでよい。このような組成物は、自己接着性及び非水性である。例えば、このような組成物は、少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基及び少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基[式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基と少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基とは、C₁~C₄炭化水素基によって結合される。]を含む第1の化合物と、少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基と少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基[式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)_x基と少なくとも1つの(メタ)アクリルオキシ基とは、C₅~C₁₂炭化水素基によって結合される。]とを含む第2の化合物と、酸性官能基を含まないエチレン性不飽和化合物と、反応開始剤系と、充填剤と、を含むことができる。

【0157】

硬化性歯科用組成物は、無充填組成物の合計重量を基準として、少なくとも1重量%、少なくとも3重量%、又は少なくとも5重量%の酸性官能基含有エチレン性不飽和化合物を含むことができる。組成物は、最大80重量%、最大70重量%、又は最大60重量%の酸性官能基含有エチレン性不飽和化合物を含むことができる。

【0158】

硬化性歯科用組成物としては、米国特許第5,130,347号(Mitra)、同第5,154,762号(Mitra)、同第5,925,715号(Mitra et al.)及び同第5,962,550号(Akahane)に記載のものなどの樹脂変性ガラスアイオノマーセメントが挙げられる。このような組成物は、粉末-液体、ペースト-液体、又はペースト-ペースト系であってよい。あるいは、米国特許第6,126,922号(Rozzi)に記載されているものなどのコポリマー配合物が想到される。

【0159】

化学硬化性組成物は、重合性成分(例えば、エチレン性不飽和重合性成分)と、酸化剤、光解離性還元剤及び遷移金属錯体を含むレドックス剤と、を含む、レドックス硬化系を含む。

【0160】

光解離性還元剤、遷移金属錯体、及び酸化剤は、互いに反応するか、ないしは別の方法で協働して、樹脂系(例えば、エチレン性不飽和成分)の重合を開始することが可能なフリーラジカルを生成する。この種の硬化は、いったん開始すると、照射の継続に依存せず、光不在下で進行し得る。還元剤及び酸化剤は、好ましくは十分に貯蔵安定性があり、望ましくない着色がなく、典型的条件下においての保存及び使用を可能にする。

【0161】

レドックス開始剤系の還元剤は、次式の光解離性還元剤：

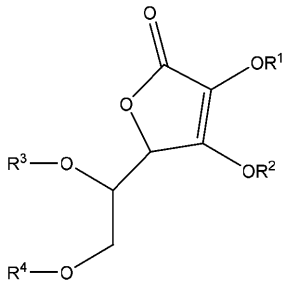
10

20

30

40

【化 1 3】



[式中、

R¹ 及び R² のそれぞれは、H、アルキル、アリール、又は R^{Photo} であるが、ただし R¹ 及び R² のうちの少なくとも 1 つは R^{Photo} であり、

R^{Photo} は光解離性基であり、

R³ 及び R⁴ のそれぞれは、独立して、H、アルキル、アリールであって、エステル、エーテル、ウレタン又はカーボネート官能基（図示された酸素を含む）を有する。] である。

【0162】

いくつかの好ましい実施形態において、R³ 及び R⁴ のうちの少なくとも 1 つは、C₁ ~ C₃₀ エーテル基、エステル基、ウレタン基又はカーボネート基であり、重合性成分混合物中の還元剤の溶解性及び / 又は混和性を付与する。

【0163】

照射を受けることができ、開裂又は断片化して遷移金属を放出する、任意の既知の光解離性基を使用してもよい。Petr Klan et al., Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficiency, Chem Reviews, 2013, vol. 113, pp 119 ~ 191 及び Jacob Wirz et al., Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, pp. 441 ~ 458 を参照できる。

【0164】

式 I を参照すると、有用な光解離性基「R^{Photo}」としては、限定するものではないが、フェナシル基、2-アルキルフェナシル基、エチレン架橋フェナシル基、p-ヒドロキシフェナシル基、ベンゾイン基、o-ニトロベンジル基、o-ニトロ-2-フェネチルオキシカルボニル基、クマリン-4-イルメチル基、ベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシナフチル基、2,5-ジヒドロキシベンジル基、9-フェニルチオキサントロン、9-フェニルキサントロン基、アントラキノ-2-イル基、8-ハロ-7-ヒドロキシキノリン-2-イルメチル基、ピバロイルグリコール基が挙げられる。

【0165】

好適な酸化剤はまた、当業者によく知られており、過硫酸及びその塩、例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、セシウム、及びアルキルアンモニウム塩などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい酸化剤としては、過酸化物、例えば、過酸化ベンゾイル、ヒドロペルオキシド（例えば、クミルヒドロペルオキシド）、t-ブチルヒドロペルオキシド、及びアミルヒドロペルオキシド、並びに遷移金属の塩、例えば、塩化コバルト（III）及び塩化第二鉄、硫酸セリウム（IV）、過ホウ酸及びその塩、過マンガン酸及びその塩、過リン酸及びその塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0166】

1 種より多くの酸化剤又は 1 種より多くの還元剤を使用することが望ましい場合がある。遷移金属錯体は、上記のとおりである。

10

20

30

40

50

【0167】

光重合可能な組成物は、典型的には、組成物の様々な構成成分を混合することにより、調製される。重合性組成物が空気の存在下で硬化しない実施形態では、開始剤系は、「安全な光」条件（すなわち、組成物の硬化を早発させない条件）下で組み合わせられる。混合物を調製する際、必要であれば、好適な不活性溶媒を取り入れてもよい。

【0168】

硬化は、線源、好ましくはUV光源に組成物を曝露することによって起こる。石英ハロゲン電球、タングステンハロゲン電球、水銀アーク、炭素アーク、低圧、中圧、及び高圧水銀電球、プラズマアーク、発光ダイオード、UV LED並びにレーザーなどの250nm~800nmの化学線（特に、320~400nmの波長の青色光）を発する光源を使用するのが便利である。広くは、有用な光源は、500~1500mW/cm²の範囲の強度を有する。このような組成物を硬化させるための様々な従来の光を使用することができる。

10

【0169】

この曝露は、複数の方法で達成され得る。重合性組成物は、全硬化プロセスを通して終始（例えば、約2秒~約60秒）放射線に連続曝露されてもよいが、本開始剤系は、組成物を単一線量の放射線に曝露し、その後線源を取り除くことで、重合を起こすことができる。

【0170】

歯科用組成物が歯科用修復材（例えば、歯科用充填材又はクラウン）又は歯列矯正用セメントとして使用される好ましい実施形態では、歯科用組成物は、典型的には、相当量の（例えばナノ粒子）充填剤を含む。このような充填剤の量は、本明細書に更に記載されているように、最終用途に応じて変わる。このような組成物は、組成物の合計重量を基準として、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の充填剤を含む。いくつかの実施形態では、充填剤の合計重量は、最大で90重量%、好ましくは最大で80重量%、並びにより好ましくは最大で75重量%の充填剤である。

20

【0171】

充填歯科用コンポジット材料は、典型的に、少なくとも約70、75、又は80MPaのダイアメトル引張強度（DTS）及び/又は少なくとも約60、又は65、又は70のパーコル硬度を呈する。ISO4049硬化深度は、約4~約5mmの範囲であり、かつ修復に好適な市販の（例えば、充填された）歯科用組成物に匹敵する。

30

【0172】

歯科用接着剤としての使用に好適な歯科用組成物は、任意に、組成物の合計重量に対して、少なくとも1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、又は5重量%の量で、充填剤を含んでもよい。このような実施形態について、充填剤の全濃度は、組成物の合計重量を基準として、最大40重量%、好ましくは最大20重量%、より好ましくは最大15重量%の充填剤である。

【0173】

充填剤は、例えば、歯科修復組成物などにおいて現在使用される充填剤のような、歯科用途に使用される組成物への組み込みに好適な広範な物質のうち1種以上から選択することができる。

40

【0174】

充填剤は、無機材料であり得る。また、充填剤は、重合性樹脂に不溶性である架橋済有機材料であってもよく、かかる材料は任意に無機充填剤と一緒に充填される。充填剤は概して非毒性で、口腔内での使用に好適なものである。充填剤は、放射線不透過性、放射線透過性又は非放射線不透過性であり得る。歯科用途に使用される充填剤の性質は通常、セラミックである。

【0175】

好適な無機充填剤粒子としては、クォーツ（即ち、シリカ）、1マイクロメートル未満

50

のシリカ、ジルコニア、1マイクロメートル未満のジルコニア、米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載の種類の非ガラス状微小粒子が挙げられる。

【0176】

充填剤はまた、酸反応性充填剤であってもよい。好適な酸反応性充填剤としては、金属酸化物、ガラス、及び金属塩が挙げられる。典型的な金属酸化物としては、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。典型的なガラスとしては、ガラス、リン酸ガラス及びフルオロアルミノケイ酸(「FAS」)ガラスが挙げられる。ガラスが硬化性組成物の構成成分と混合されるとき、硬化された歯科用組成物が形成されるように、FASガラスは、典型的には十分な溶出性カチオンを含有する。また、ガラスは、典型的に、十分な溶出性フッ化物イオンを含有するので、硬化された組成物は抗う蝕性を有するであろう。ガラスは、フッ化物、アルミナ、及び他のガラス形成成分を含有する溶解物から、FASガラス製造技術における当業者によく知られている技術を使用して作ることができる。FASガラスは、典型的には、十分に超微粒子状の粒子の形態であるので、他のセメント構成成分と都合よく混合することができ、得られた混合物が口腔内に使用されるときに、良好に機能する。

10

【0177】

一般に、FASガラスの平均粒径(典型的には直径)は、例えば、沈降粒子径分析器を使用して測定した場合、12 μ m以下、典型的には10 μ m以下、より典型的には5 μ m以下である。好適なFASガラス類は、当業者によく知られており、及び多種多様な民間の供給元から入手可能であり、多くは、商品名VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR、及びKETAC-FIL PLUS(3M ESPE Dental Products(St. Paul, MN))、フジILC及びフジIX(而至歯科工業株式会社(日本、東京))、並びにCHEMFIL Superior(Dentsply International(York, PA))で市販されているものなどの、現在入手可能なガラスアイオノマーセメント内に見出される。所望する場合、充填剤の混合物を使用することが可能である。

20

【0178】

他の好適な充填剤は、米国特許第6,387,981号(Zhang et al.)及び同第6,572,693号(Wu et al.)、並びに国際公開第01/30305号(Zhang et al.)、米国特許第6,730,156号(Windisch et al.)、国際公開第01/30307号(Zhang et al.)、及び同第03/063804号(Wu et al.)に開示されている。これらの参考文献に記載されている充填剤構成成分としては、ナノサイズシリカ粒子、ナノサイズ金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤はまた、米国特許第7,090,721号(Craig et al.)、同第7,090,722号(Budd et al.)、同第7,156,911号、及び同第7,649,029号(Kolb et al.)に記載されている。

30

【0179】

好適な有機充填剤粒子の例としては、充填又は非充填粉碎ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリ(メタ)アクリレート及びこれらに類するものが挙げられる。一般的に採用される歯科用充填剤粒子は、石英、サブミクロンのシリカ、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子である。

40

【0180】

また、これらの充填剤、並びに有機材料及び無機材料から作製された組み合わせ充填剤を使用してもよい。

【0181】

充填剤は、本質的に、粒子状又は繊維状のいずれかであり得る。粒子状充填剤は、一般に、20:1以下、より一般的には10:1以下である長さ対幅の比率、すなわち縦横比

50

を有するものとして定義され得る。繊維は、20 : 1より大きい、より一般的には100 : 1より大きい縦横比を有するものとして定義され得る。球形から楕円形、又はフレーク若しくはディスクのようなより平面的なものの範囲で、粒子の形状は多様であり得る。巨視的特性は、充填剤粒子の形状、具体的には形状の均一性に大きく依存し得る。

【0182】

ミクロンサイズ粒子は、硬化後の磨耗性を改善するために非常に有効である。対照的に、ナノスケール充填剤は、一般的に、粘度及びチキソトロピー変性剤として使用される。それらのサイズの小ささ、高い表面積及び関連する水素結合のために、これらの物質は、凝集したネットワーク構造を構築することが知られている。

【0183】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、好ましくは約0.100 μm（すなわち、ミクロン）未満、並びにより好ましくは0.075ミクロン未満の平均一次粒径を有するナノスケール粒子状充填剤（すなわち、ナノ粒子を含む充填剤）を含む。本明細書で使用するとき、用語「一次粒径」は、非会合型の単一粒子のサイズを指す。平均一次粒径は、硬化した歯科用組成物の細長いサンプルを切断し、300,000倍で透過電子顕微鏡を使用して約50~100個の粒子の粒径を測定し、平均を計算することにより、決定することができる。充填剤は、単峰性又は複峰性（例えば、二峰性）の粒径分布を有することができる。ナノスケール粒子状物質は、典型的には、少なくとも約2ナノメートル（nm）、並びに好ましくは少なくとも約7nmの平均一次粒径を有する。好ましくは、ナノスケール粒子状物質は、約75nm以下、より好ましくは約20nm以下のサイズの平均一次粒径を有する。このような充填剤の平均表面積は、好ましくは少なくとも約20平方メートル毎グラム（m²/g）、より好ましくは少なくとも約50m²/g、最も好ましくは少なくとも約100m²/gである。

【0184】

いくつかの好ましい実施形態では、歯科用組成物は、シリカナノ粒子を含む。好ましいナノサイズのシリカはNalco Chemical Co.（Naperville, IL）から製品表記NALCO COLLOIDAL SILICASで市販されている。例えば、好ましいシリカ粒子は、NALCO製品1040、1041、1042、1050、1060、2327及び2329を使用することで得られる。

【0185】

シリカ粒子は、好ましくは、シリカの水性コロイド分散系（すなわち、ゾル又はアクアゾル）から製造される。コロイドシリカは、典型的には、シリカゾル中に約1~50重量パーセントの濃度で存在する。使用できるコロイドシリカゾルは、様々なコロイドサイズを有して市販されており、Surface & Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973を参照されたい。充填剤の作製に使用するために好ましいシリカゾルは、水性媒質中の非晶質シリカの分散液として供給されており（例えば、Nalco Chemical Company製のNalcoコロイドシリカ）、ナトリウム濃度が低く、好適な酸と混合することにより酸性化することができる（例えば、E. I. DuPont de Nemours & Co.製のLudoxコロイドシリカ、又はNalco Chemical Co.製のNalco2326）。

【0186】

好ましくは、ゾル中のシリカ粒子は、約5~100nm、より好ましくは10~50nm、並びに最も好ましくは12~40nmの平均粒径を有する。特に好ましいシリカゾルは、NALCO（商標）1042又は2327である。

【0187】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、ジルコニアナノ粒子を含む。

【0188】

好適なナノサイズのジルコニアナノ粒子は、米国特許第7,241,437号（Davidson et al.）に記載されているように水熱技術を使用して調製することが

10

20

30

40

50

できる。

【0189】

いくつかの実施形態では、より低い屈折率の（例えば、シリカ）ナノ粒子は、重合性樹脂の屈折率に充填剤の屈折率を合わせる（0.02以内の屈折率にする）ために、より高い屈折率の（例えば、ジルコニア）ナノ粒子と組み合わせて採用される。

【0190】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、ナノクラスター、すなわち、硬化性樹脂中に分散された場合でも、粒子を凝集させる比較的弱い分子間力で結びついた2つ以上の粒子の群の形態である。

【0191】

好ましいナノクラスターは、非重（例えば、シリカ）粒子とジルコニアなどの非晶質重金属酸化物（すなわち、原子番号が28よりも大きい）粒子の実質的に非晶質のクラスターを含むことができる。ナノクラスターの一次粒子は、約100nm未満の平均直径を有することが好ましい。好適なナノクラスター充填剤は、参照することにより本明細書に採用される米国特許第6,730,156号（Windisch et al.）に記載されている。

【0192】

いくつかの好ましい実施形態では、歯科用組成物は、充填剤と樹脂との間のボンディングを強化するために、有機金属カップリング剤で処理されたナノ粒子及び/又はナノクラスター表面を含む。有機金属カップリング剤は、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基などの反応性硬化基により官能化されていてよく、かつシラン、ジルコネート又はチタネート系カップリング剤を含み得る。好ましいカップリング剤としては、
-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
-アミノプロピルトリメトキシシラン及びこれらに類するものが挙げられる。

【0193】

好適な重合性又は反応性有機金属化合物は、一般式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{22}) - \text{R}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_3 - n$ 又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{22}) - \text{C} = \text{OOR}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_3 - n$ [式中、RはC₁~C₄アルキルであり、R²¹は、二価の有機ヘテロヒドロカルビル連結基、好ましくはアルキレンであり、R²²は、H又はC₁~C₄アルキルであり、nは1~3である。]を有してもよい。好ましいカップリング剤としては、
-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
-アミノプロピルトリメトキシシラン及びこれらに類するものが挙げられる。

【0194】

いくつかの実施形態では、本開示は、次のものを含む、汎用修復コンポジットを提供する：

- a) 15~30重量%の、少なくとも2個の重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、
- b) 70~85重量%の、無機充填剤、好ましくは表面改質されている充填剤と、
- c) 100重量部のa)に対して、0.1~5重量%のレドックス開始剤系。

【0195】

いくつかの実施形態では、本開示は、次のものを含む、流動性の修復材（流動性）コンポジットを提供する：

- a) 25~50重量%の、少なくとも2個の重合性エチレン性不飽和基を含む硬化性歯科用樹脂と、
- b) 30~75重量%の、無機充填剤、好ましくは表面改質されている充填剤と、
- c) 100重量部のa)に対して、0.1~5重量%のレドックス開始剤系であり、上記硬化性組成物は、開始剤及び2%未満の安定剤、顔料などを更に含む。

【0196】

いくつかの実施形態では、本開示は、次のものを含む、樹脂改変ガラスアイオノマー接着剤を提供する：

10

20

30

40

50

- a) 10 ~ 25 重量%の、イタコン酸のようなアクリル酸を含む、部分的に(メタ)アクリレート化されたポリ(メタ)アクリル酸と、
- b) 5 ~ 20 重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと、
- c) 30 ~ 60 重量%のフルオロアルミノシリケート(FAS)酸反応性ガラスと、
- d) 0 ~ 20 重量%の非酸反応性充填剤、好ましくは表面処理された非酸反応性充填剤と、
- e) 10 ~ 20 重量%の水と、
- f) 100 重量部のa) ~ c)に対して、0.1 ~ 5 重量%のレドックス開始剤系であり、

上記硬化性組成物は、開始剤及び2%未満の安定剤、又は顔料を更に含む。

10

【0197】

好ましくは、フルオロアルミノシリケートは、シランメタクリレート表面処理したフルオロアルミノシリケートである。

【0198】

いくつかの実施形態では、本開示は、次のものを含む、歯科用接着剤を提供する：

- a) 30 ~ 80 重量%のモノ(メタ)アクリレート)モノマーと、
 - b) 1 ~ 10 重量%の多官能性(メタ)アクリレートモノマーと、
 - c) 5 ~ 60 重量%の、酸官能基(ホスフェート、ホスホネート、カルボキシレート、スルホン酸を含む)を有するモノマーと、
 - d) 0 ~ 10、好ましくは1 ~ 10 重量%の、ポリ(メタ)アクリル酸メタクリレートモノマーと、
 - e) 100 重量部のa) ~ c)に対して、0.1 ~ 5 重量%のレドックス開始剤系と、
 - f) 100 重量部のa) ~ d)に対して、0 ~ 30 重量%の無機充填剤、好ましくは表面改質されている無機充填剤と、
 - g) 100 重量部のa) ~ d)に対して、0 ~ 25 重量%の溶媒と、
 - h) 100 重量部のa) ~ d)に対して、0 ~ 25 重量%の水と、
- 2%未満の安定剤、顔料。

20

【0199】

いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、硬化された歯構造体とは異なる初期色を有してもよい。色は、光退色性染料又は示温染料を使用することによって組成物に付与され得る。本明細書で使用する時、「光退色性」は、化学線に曝露した際の色の変化を指す。組成物は、組成物の合計重量を基準として、少なくとも0.001 重量%の光退色性又は熱変色染料、典型的には、少なくとも0.002 重量%の光退色性又は熱変色染料を含んでもよい。組成物は、典型的には、組成物の合計重量を基準として、最大1 重量%の光退色性又は熱変色染料、より典型的には、最大0.1 重量%の光退色性又は熱変色染料を含む。光退色性及び/又はサーモクロミック色素の量は、吸光係数、初期の色を識別する人の目の能力、及び所望の色の変化に応じて異なってよい。好適な示温染料は、例えば、米国特許第6,670,436号(Burgath et al.)に開示される。

30

【0200】

光退色性染料を含む実施形態において、光退色性染料の色形成及び退色特性は、例えば、酸強度、誘電率、極性、酸素量、及び大気中の湿分含量を含む様々な要因によって変動する。しかし、この色素の退色性は、組成物を照射して色変化を評価することによって容易に判断することができる。光退色染料は、一般的に、硬化性樹脂に少なくとも部分的に可溶性である。

40

【0201】

光退色性染料としては、例えば、ローズベンガル、メチレンバイオレット、メチレンブルー、フルオレセイン、エオシンイエロー、エオシンY、エチルエオシン、エオシンプルイッシュ、エオシンB、エリトロシンB、エリトロシンイエロイッシュブレンド、トルイジンブルー、4',5'-ジプロモフルオレセイン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

50

【0202】

色変化は、十分な量の時間、可視光又は近赤外（IR）光を放射する歯科用硬化光によって提供される等の化学線によって開始され得る。組成物において変色を開始させる機構は、樹脂を硬化する硬化機構とは別個であってもよいし、又は実質的に同時であってもよい。例えば、重合が化学的（例えばレドックス開始）又は熱的に開始する際に組成物は硬化され、初期色から最終色までの色変化は化学線への曝露の際の硬化プロセスに続いて起こることができる。

【0203】

任意に、組成物は、溶媒（例えば、アルコール（例えば、プロパノール、エタノール）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル（例えば、酢酸エチル）、他の非水性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン）、及び水を含むしてもよい。

10

【0204】

所望により、組成物は、添加剤、例えば、インジケータ、色素、顔料、阻害剤、促進剤、粘度調整剤、湿潤剤、緩衝剤、ラジカル及びカチオン性安定剤（例えば、BHT）、並びに、当業者には明白である他の類似成分を含むことができる。

【0205】

更に、薬剤又は他の治療用物質を、任意に歯科用組成物に添加することができる。例としては、歯科用組成物に使用されることが多い種類の、フッ化物源、増白剤、抗う歯剤（例えば、キシリトール）、カルシウム源、リン源、無機成分補給剤（例えば、リン酸カルシウム化合物）、酵素、息清涼剤、麻酔剤、凝固剤、酸中和剤、化学療法剤、免疫反応変性剤、チキソトロップ剤、ポリオール、抗炎症剤、抗菌剤、抗真菌剤、口腔乾燥症治療剤、減感剤などが挙げられるが、これらに限定されない。上述の添加剤のうち任意のもの組み合わせもまた用いてよい。当業者は、所望の結果を達成するために、過度な実験をすることなく、かかる添加剤の任意の1種の選択及び量を選ぶことができる。

20

【0206】

当該技術分野で周知のように、硬化性歯科用組成物は歯等の経口表面を取り扱う用途に使用できる。いくつかの実施形態において、組成物は、歯科用組成物の適用後に硬化することによって硬化できる。例えば、歯科用硬化性組成物が歯科用詰め物として修復のために使用される場合、この方法は一般的に、硬化性組成物を経口表面（例えば空洞）に適用する工程と、組成物を硬化する工程と、を含んで構成される。いくつかの実施形態では、歯科用接着剤は、本明細書に記載する硬化性歯科用修復材の塗布前に塗布してよい。また、歯科用接着剤は、典型的には、充填剤を多く含む歯科用修復組成物の硬化と同時に硬化することによって硬化する。経口表面を処理する方法は、歯科用物品を提供する工程と、経口（例えば歯）表面に歯科用物品を接着する工程と、を含み得る。

30

【0207】

他の実施形態では、組成物は、適用前に歯科用物品に硬化させることができる。例えば、クラウン等の歯科用物品は、本明細書に記載の硬化性歯科用組成物から予備成形し得る。歯科用コンジット（例えば、クラウン）物品は、成型型に接触させながら硬化性組成物を流延し、組成物を硬化させることにより、本明細書に記載の硬化性組成物から製造することができる。あるいは、歯科用コンジット又は物品（例えば、クラウン）は、まずミルブランクを形成する組成物を硬化させ、次いで組成物を所望の物品に機械的に研磨することにより、製造されてもよい。

40

【0208】

歯面を取り扱う別の方法としては、硬化可能な（部分的に硬化された）自己担持型の可鍛性構造の形態を備え第1の半仕上げ形状を有する、本明細書に記載の歯科用組成物を提供する工程と、硬化性歯科用組成物を被検者の口の歯の表面に配置する工程と、硬化性歯科用組成物の形状をカスタマイズする工程と、硬化性歯科用の組成物を硬化する工程と、を含む。本願明細書に参照により引用されている米国特許第7,674,850号（Karim et al.）に記載されているように、カスタマイゼーションは患者の口内、

50

又は患者の口外のモデルで発生し得る。

【実施例】

【0209】

特に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量による。

【0210】

使用材料：

アセトン (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

Acm: アクリルアミド (Zibo Xinye Chemical Company, Zibo, China)

塩化アンモニウム (EMD Chemicals, Inc., Gibbstown, NJ)

L-アスコルビン酸 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

L-アスコルビン酸-6-パルミテート (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

BA: n-ブチルアクリレート (BASF Corporation, Florham Park, NJ)

BAYMOD35.42 (Lanxess, Cologne, Germany)

BDGMA: ブチルジグリコールメタクリレート (Evonik Industries, Marl, Germany)

BENZOFLEX 9-88、可塑剤 (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)

ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

BisGMA: 2,2-ビス[4-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ)プロポキシフェニル]プロパン (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

4-プロモメチル-6,7-ジメトキシクマリン (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

CAB-O-SIL TS720 (Cabot Corporation, Billerica, MA)

CDCl₃: 重クロロホルム (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA)

CH₂Cl₂: ジクロロメタン (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

CHA: シクロヘキシルアクリレート (TCI America, Portland, OR)

CHMA: シクロヘキシルメタクリレート (Evonik Industries, Marl, Germany)

CHP: クメンヒドロペルオキシド、80%工業グレード (Alfa Aesar, Heysham, England)

Cu(naph)₂: ナフテン酸銅 (II) ミネラルスピリット溶液 (8% Cu) (Strem Chemicals, Newburyport, MA)

Cu(OAc)₂: 酢酸銅 (II) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

CSA: 10-カンファースルホン酸 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)

1,1-ジメトキシシクロヘキサン (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアルコール (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

10

20

30

40

50

2, 2 - ジメトキシプロパン (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)

DMF : ジメチルホルムアミド (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

DMSO : ジメチルスルホキシド (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

d_6 - DMSO : ジメチルスルホキシド - d_6 (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA)

DRAGONITE SW (Applied Minerals, New York, NY) 10

2EHA : 2 - エチルヘキシルアクリレート (BASF Corporation, Florham Park, NJ)

ESS50F (MiniFibers, Inc. Johnson City, TN)

エチル - 4 - クロロアセトアセテート (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)

EtOAc : エチルアセテート (VWR International, Radnor, PA)

EtOH : エタノール (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ)

HCl : 1N 塩酸水溶液 (VWR, West Chester, PA)

HDDA : ヘキサンジオールジアクリレート、Sartomer SR238B (Warrington, PA) 20

HDK H18 (Wacker Chemical Corp., Adrian, MI)

HDK H - 2000 疎水性焼成シリカ (Wacker Silicones. Wacker Chemical Corp., Adrian, MI)

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)

ヘキサン (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

HPA : ヒドロキシプロピルアクリレート (BASF Corporation, Florham Park, NJ) 30

IEM : 2 - イソシアナトエチルメタクリレート (TCI America, Portland, OR)

イソプロパノール (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

K_2CO_3 : 炭酸カリウム (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)

KRATON 1192 (Kraton, Houston, TX)

MEK : メチルエチルケトン (J. T. Baker, Center Valley, PA)

MeOH : メタノール (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA) 40

メタンスルホン酸 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)

3 - メトキシフェノール (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)

$MgSO_4$: 硫酸マグネシウム、無水物 (EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ)

NaCl : 塩化ナトリウム (EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ)

$NaHCO_3$: 炭酸水素ナトリウム (EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ) 50

- Na₂SO₄ : 硫酸ナトリウム (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)
- 2 - ニトロベンジルブロミド (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
- 三臭化リン (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)
- ヨウ化カリウム (Sigma - Aldrich, St. Louis, MO)
- プロピレンカーボネート (Huntsman Chemical Corporation, Salt Lake City, UT)
- SARTOMER SR203 : テトラヒドロフルリルメタクリレート (Sartomer, Warrington, PA)
- SARTOMER SR348 : エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (Sartomer, Warrington, PA) 10
- SARTOMER SR350 : トリメチロールプロバントリメタクリレート (Sartomer, Warrington, PA)
- SARTOMER SR541 : エトキシ化 (6) ビスフェノールAジメタクリレート (Sartomer, Warrington, PA)
- SIPOMER PAM200 (Solvay, Brussels, Belgium)
- SiO₂ : 標準グレードシリカゲル (230 × 400メッシュ) (Sorbtotech, Norcross, GA)
- T - 10 剥離ライナー : シリコンコーティング剥離ライナー (3M, St. Paul, MN) 20
- TDDM : 第三級ドデシルメルカプタン (Sartomer, Exton, PA)
- TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート (TCI America, Portland, OR)
- THF : テトラヒドロフラン (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
- トルエン (EMD Millipore Corp., Billerica, MA)
- トリエチルアミン (EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ)
- VAZO 52 : 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルペンタンニトリル) (dimethylpentanenitrile) (DuPont, Wilmington, DE)
- VTBN : 1300X33 VTBNX (Emerald Performance Materials, Akron, OH) ; メタクリレート官能性ブタジエン - アクリロニトリル液体ゴム 30
- Z250 : FILTEK Z250 S/T汎用修復材 (3M ESPE)

【0211】

試験方法

分子量分布の測定

化合物の分子量分布は、従来のゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いて特性評価した。Waters Corporation (Milford, MA, USA) から入手したGPC装置は、高圧液体クロマトグラフィーポンプ (モデル1515HPLC)、オートサンプラー (モデル717)、UV検出機 (モデル2487)、及び屈折率検出機 (モデル2410) を備えていた。クロマトグラフに、Varian Inc. (Palo Alto, CA, USA) から入手可能な5 μm PLgel MIXED-Dカラムを2本設置した。 40

【0212】

ポリマー又は乾燥ポリマー材料を0.5% (重量/体積) の濃度でテトラヒドロフランに溶解し、VWR International (West Chester, PA, USA) から入手可能な0.2 μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して濾過することにより、ポリマー溶液のサンプルを調製した。得られたサンプルをGPCに注入し、35 に維持されたカラムを通して毎分1ミリリットルの速度で溶出させた。このシステムを、線形最小二乗適合度解析を用いてポリスチレン標準で校正して、検量線を作成 50

した。各サンプルについて、重量平均分子量（「 M_w 」）及び多分散指数（重量平均分子量を数平均分子量で除算したものを）、この標準検量線と照らし合わせて計算した。

【0213】

静的剪断試験方法

選択された接着剤材料（MEK溶液）をT-10剥離ライナー上にコーティングし、70の溶媒オープン内で30分間乾燥した。得られたフィルム（約5mil（約127 μ m））を、T-10剥離ライナーからプライマー処理したPETバックグに移すことによってテープサンプルを作製して、1"×約4"（2.5cm×約10.2cm）のバックグのストリップの端に1"×1"（2.5cm×2.5cm）の正方形の接着剤が存在するようにした。2"×3"×0.049"（5.1cm×7.6cm×0.12cm）の鋼製基材を、トルエン及びイソプロパノールで洗浄することによって調製した。正方形の接着剤を、鋼製基材に適用して、その下に吊下するコーティングされていないバックグストリップとの結合を形成した。いくつかの場合には、接着剤をマイクロ波源からのUVAに（バックグを通して）曝露した（総曝露量は、個々の実験、D-バルブ（Heraeus Noblelight America（Gaithersburg, MD）によって変動する）。結合を、10ポンド（4.5kg）の静止ローラーで圧延し、室温で18時間静置した。1kgのおもりをストリップから吊下し、結合損傷までの時間を記録した。

10

【0214】

重なり剪断試験法サンプル調製

選択された接着剤材料（EtOAc/MEK溶液）を、T-10剥離ライナー上にコーティングし、70の溶媒オープン内で30分間乾燥した。1"×4"×0.064"（2.5cm×10.2cm×0.16cm）のアルミニウム基材を、末端1"（2.54cm）をスコッチ・ブライトハンドパッド業務用No.7447（3M）で擦った後、イソプロパノールで洗浄し、空気乾燥した。接着剤組成物の1/2"×1"（1.3cm×2.5cm）の部分を、1つの基材の擦られた端部に適用した。剥離ライナーを除去し、組成物をマイクロ波源からのUVAに曝露した（総曝露量は、個々の実験、D-バルブ（Heraeus Noblelight America（Gaithersburg, MD）によって変動する）。第2の基材を、照射サンプルに適用することで、結合を閉鎖した（結合面積1/2"×1"（1.3cm×2.5cm））。アSEMBリに、10ポンド（4.5kg）静止ローラーを、水平及び垂直に3回適用することによってウェットアウトした。結合を大型バインダークリップではさみ、試験前に室温で18~24時間静置した。

20

30

【0215】

動的重なり剪断試験

動的重なり剪断試験を、MTS SINTech引張試験機を使用して、周囲温度にて実施した。試験試料をグリップに載せ、0.1"（0.25cm）/分でクロスヘッドを操作し、試験試料に荷重をかけ、損傷した。破断時応力をpsi単位で記録し、パスカル（又はキロパスカル）に変換した。

【0216】

FTIRによる硬化モニタリング

接着剤材料の小ディスク（直径約12mm、厚さ約0.5mm）を、2枚の剥離ライナーの間で打ち抜いた。剥離ライナーを取り除き、ディスクを2枚のガラス顕微鏡スライドの間に置いた：装置は、トップスライド（1"×3"（2.5cm×7.6cm）、予備洗浄済み、VWR 48300-025）+シリコンゴム製ガスケット（32mil、1"×3"（2.5cm×7.6cm））+ボトムスライド（2"×3"（5.1cm×7.6cm）、予備洗浄済み、VWR 48382-179）、小型バインダークリップ（下部）及びミニバインダークリップ（下部）で取り付けした。ガスケットは、接着剤のディスクがスライドの間で圧縮されたときに横方向に拡大する余地を残すために、中央部に正方形の切り欠きを有した。初期スペクトルを、Nicolet IR iS50分光計（

40

50

Nicolet Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, MA)) で採取した。照射後又は照射中の様々な時間におけるスペクトルも採取した。硬化度を、 $6221 \sim 6100 \text{ cm}^{-1}$ のメタクリレートピークの消失によって判断した。

【0217】

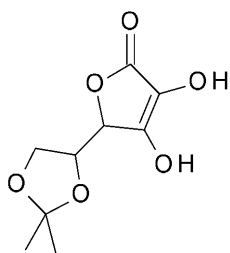
調製例

調製例 1 (PE-1) : 5,6-O-イソプロピリデン-L-アスコルビン酸 (p-AA) の合成

この材料は、文献の手順 (Bioorg. Med. Chem. 2003, vol. 11, 827) に従って調製した。L-アスコルビン酸 (20.0 g、114 mmol) のアセトン (200 mL) 懸濁液に、2,2-ジメトキシプロパン (20.4 g、196 mmol) 及び 10-カンファースルホン酸 (1.32 g、5.68 mmol) を添加した。得られた混合物を、室温で終夜撹拌した。得られたスラリーに、約 0.6 g のトリエチルアミンを添加した。ヘキサンの一部を混合物に添加し、白色沈殿を真空濾過によって回収し、追加のヘキサンで洗浄した。材料を真空下で乾燥し、所望の生成物を得た (21.0 g、収率 86%)。 ^1H NMR は、所望の生成物と一致した。

10

【化14】



20

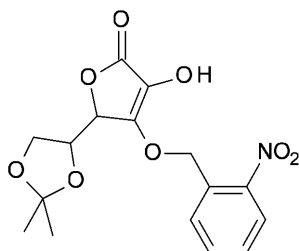
【0218】

調製例 2 (PE-2) : ニトロベンジル保護 p-AA の合成

炭酸カリウム (3.03 g、21.9 mmol) を、p-AA (4.73 g、21.9 mmol) の 1:1 THF/DMSO 溶液 40 mL に添加した。得られた混合物を 30 分間撹拌した。その後、2-ニトロベンジルプロミド (4.73 g、21.9 mmol) の 1:1 THF/DMSO 溶液 20 mL を、滴下漏斗から 10 分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で終夜撹拌し、その間に混合物は暗橙色になった。減圧下で THF を除去した後、約 200 mL の H_2O を混合物に添加し、その後混合物を EtOAc で抽出 (3 回) した。有機層を合わせたものを、 H_2O (3 回) 及び飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して黄色固体を得た。この材料を、2:1 ヘキサン/EtOAc で研和することで精製し、4.47 g の生成物を淡黄色固体として得た (収率 58%)。 ^1H NMR は、所望の生成物と一致した。

30

【化15】



40

【0219】

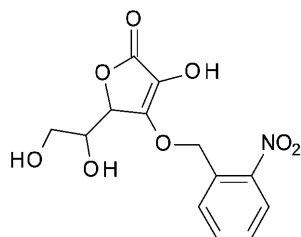
調製例 3 (PE-3) : ニトロベンジル保護アスコルビン酸の合成

p-AA (4.40 g、12.5 mmol) を、80 mL の 1:1 THF/1N HCl 水溶液に溶解し、得られた混合物を室温で終夜撹拌した。THF を減圧下で除去し、残った水層を EtOAc (3 回) で抽出した。その後、有機層を合わせたものを、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して黄褐色固体を得た。

50

この材料を、1 : 1ヘキサン/EtOAcで研和することで精製し、3.03gの生成物を白色固体(収率78%)として得た。¹H NMRは、所望の生成物と一致した。

【化16】



10

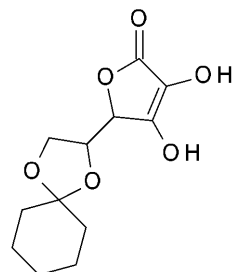
【0220】

調製例4(PE-4):5,6-O-シクロヘキシリデン-L-アスコルビン酸(cyc-AA)の合成

L-アスコルビン酸(10.0g、56.8mmol)のアセトン懸濁液100mLに、1,1-ジメトキシシクロヘキサン(13.9g、96.6mmol)及び10-カンファースルホン酸(0.66g、2.84mmol)を添加した。得られた混合物を、窒素雰囲気下の室温で撹拌した。混合物は、ゆっくりと、透明でほぼ無色の溶液になった。48時間後、溶液は淡黄色になった。約0.4gのトリエチルアミンを添加し、その結果、溶液は再度ほぼ無色になった。溶媒を減圧下で除去し、得られた白色固体を9:1のヘキサン/EtOAc混合物で研和した。沈殿を濾過によって回収し、真空下で乾燥して、生成物を白色固体(13.0g、収率89%)として得た。¹H NMRシグナルは、所望の生成物と一致した。

20

【化17】



30

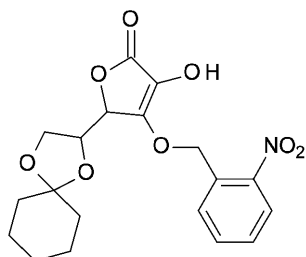
【0221】

調製例5(PE-5):ニトロベンジル保護cyc-AAの合成

炭酸カリウム(2.63g、19.0mmol)を、cyc-AA(4.87g、19.0mmol)の1:1 THF/DMSO溶液50mLに添加した。得られた混合物を30分間撹拌した。その後、2-ニトロベンジルブロミド(4.11g、19.0mmol)の1:1 THF/DMSO溶液40mLを、滴下漏斗から45分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で終夜撹拌し、その間に混合物は暗橙色になった。約200mLのH₂Oを混合物に添加し、その後混合物をEtOAcで抽出(3回)した。有機層を合わせたものを、飽和NaCl水溶液で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、濾過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー(SiO₂、4:1~2:1のヘキサン/EtOAc傾斜溶離液)で精製して、4.21gの生成物を、真空下で発泡する黄色の油として得た(収率57%)。¹H NMRは、所望の生成物と一致した。

40

【化 18】



【0222】

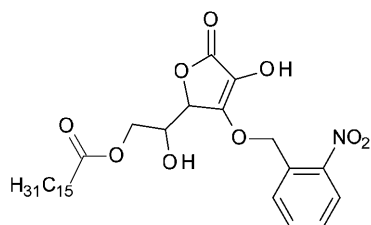
調製例 6 (PE-6) : ニトロベンジルアスコルビン酸パルミテート (NBAscPalm) の合成

炭酸カリウム (1.38 g、10.0 mmol) を、アスコルビルパルミテート (4.15 g、10.0 mmol) の 1 : 1 THF / DMSO 溶液 40 mL に添加した。得られた混合物を 30 分間攪拌した。その後、2 - ニトロベンジルプロミドの 1 : 1 THF / DMSO 溶液 20 mL を、滴下漏斗から 10 分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で 70 時間攪拌し、その間に混合物は暗橙色になった。約 200 mL の H₂O を混合物に添加し、その後混合物を EtOAc で抽出 (3 回) した。有機層を合わせたものを、食塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濾過し、橙色の油に濃縮した。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー (SiO₂、5 : 1 ~ 3 : 1 のヘキサン / EtOAc 傾斜溶離液) で精製して、2.27 g の生成物を黄褐色固体として得た (収率 41%)。¹H NMR は、所望の生成物と一致した。

10

20

【化 19】



NBAscPalm

30

【0223】

調製例 7 (PE-7) : ビスニトロベンジルアスコルビン酸パルミテート (NB₂AscPalm) の合成

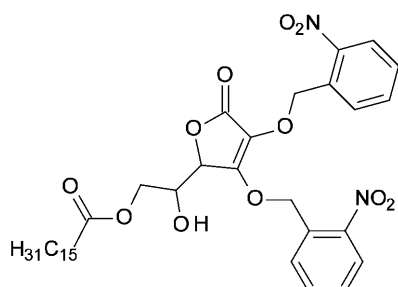
オープン乾燥した 250 mL 丸底フラスコを窒素下で冷却した。フラスコに、攪拌棒と共に、L - アスコルビン酸 - 6 - パルミテート (9.53 g、23.0 mmol)、及び炭酸カリウム (3.18 g、23.0 mmol) を投入した。次いで、フラスコに窒素をパージし、その後 60 mL の THF 及び 60 mL の DMSO を添加した。混合物を、室温、窒素下にて 10 分間攪拌した。フラスコに再度窒素をパージし、その後 2 - ニトロベンジルプロミド (4.97 g、23.0 mmol) を添加した。この混合物に窒素を 10 分間パージし、室温、窒素下 (フラスコはホイルで包む) にて 5 日間攪拌した。次に、120 mL の飽和 NaCl を混合物に添加し、続いて 100 mL のエチルアセテートを添加した。得られた混合物を振盪及び分離し、水層を、120 mL のエチルアセテートで更に 2 回抽出した。得られた有機層を 3 × 150 mL の水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濾過し、減圧下で赤色の油に濃縮した。この油は、冷却すると、暗赤 / 褐色固体へと固化し、室温に戻しても液化しなかった。この粗物質の d₆ - DMSO の ¹H NMR は、いくつかの不純物があることを示した。粗物質をヘキサン中で研和した後、濾過することで、いくつかのパルミチン酸が除去され、純粋であるがまだ清浄ではない物質が残されたように思われた。薄層クロマトグラフィーは、2 : 1 ヘキサン / EtOAc 媒体中の主生成物 (RF = 0.16) を、より極性の低い不純物 (RF = 0.50) と共に示した。これらの条件を用いて、BIOTAGE ISOLERA ONE 自動クロマトグラフィー装置

40

50

((B i o t a g e U S A (C h a r l o t t e , N C))) の方法を策定した。B i o t a g e のカラムを、粗物質に使用した。R F = 0 . 5 0 画分の単離により、それが二保護化生成物 (N B ₂ A s c P a l m) であることが明らかにされた。二保護化生成物の単離収量は、0 . 5 2 0 g (収率 3 %) であった。R F = 0 . 1 6 画分の単離により、それが上記の一保護化生成物であることが明らかにされた (P E - 6) 。一保護化生成物 (N B A s c P a l m 、 P E - 6) の単離収量は 2 . 7 9 g (収率 2 2 %) であった。

【化 2 0】



10

NB₂AscPalm

【 0 2 2 4】

調製例 8 (P E - 8) : ジメトキシニトロベンジルアスコルビン酸パルミテートの合成
 工程 1 : 三臭化リン (2 7 . 1 g 、 1 0 0 . 0 m m o l) の T H F (1 0 0 m L) 溶液
 を、窒素雰囲気下で、滴下漏斗を介して、4 , 5 - ジメトキシ - 2 - ニトロベンジルアル
 コール (1 0 . 7 g 、 5 0 . 0 m m o l) の T H F (2 0 0 m L) 攪拌溶液に滴状添加した。20
 終夜撹拌した後、T H F を減圧下で除去し、残渣を飽和 N a H C O ₃ 水溶液と E t O
 A c との間に分配させた。その後、有機層を、飽和 N a C l 水溶液で洗浄し、M g S O ₄
 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して暗黄色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタ
 ークロマトグラフィー (S i O ₂ 、 4 : 1 ~ 3 : 1 のヘキサン / E t O A c 傾斜溶離液) で
 精製した。生成物の画分を濃縮して、1 1 . 8 g の 1 - (プロモメチル) - 4 , 5 - ジメ
 トキシ - 2 - ニトロベンゼンを鮮黄色の固体として得た (収率 8 6 %) 。

20

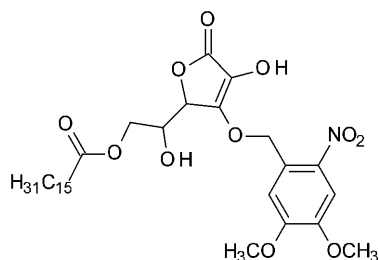
【 0 2 2 5】

工程 2 : 炭酸カリウム (1 . 3 8 g 、 1 0 . 0 m m o l) を、L - アスコルビン酸 - 6
 - パルミテート (4 . 1 5 g 、 1 0 . 0 m m o l) の 1 : 1 T H F / D M S O 溶液 4 0
 m L に添加した。得られた混合物を 3 0 分間撹拌した。その後、1 - (プロモメチル) -
 4 , 5 - ジメトキシ - 2 - ニトロベンゼン (2 . 7 6 g 、 1 0 . 0 m m o l) の 1 : 1
 T H F / D M S O 溶液 4 0 m L を、滴下漏斗から 3 0 分かけて滴状添加した。得られた混
 合物を窒素雰囲気下で終夜撹拌し、その間に混合物は暗橙色になった。約 2 0 0 m L の H
₂ O を混合物に添加し、その後混合物を E t O A c で抽出 (3 回) した。有機層を合わせ
 たものを、H ₂ O (2 回) 及び飽和 N a C l 水溶液で洗浄し、M g S O ₄ 上で乾燥し、濾
 過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラ
 フィー (S i O ₂ 、 4 : 1 ~ 3 : 1 のヘキサン / E t O A c 傾斜溶離液) で精製して、2 . 4
 4 g の生成物を、真空下で発泡する黄色の油として得た (収率 4 0 %) 。¹ H N M R は
 、所望の生成物と一致した。

30

40

【化 2 1】



【 0 2 2 6】

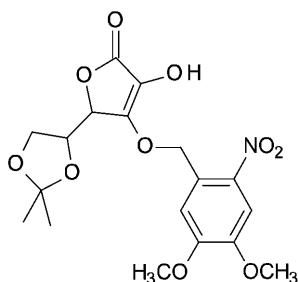
50

調製例 9 (PE-9) : ジメトキシニトロベンジル p-AA の合成

炭酸カリウム (2.07 g、15.0 mmol) を、p-AA (3.24 g、15.0 mmol) の 1 : 1 THF / DMSO 溶液 50 mL に添加した。得られた混合物を 30 分間攪拌した。その後、1-(プロモメチル)-4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンゼン (PE-8 のように調製; 4.14 g、15.0 mmol) の 1 : 1 THF / DMSO 溶液 50 mL を、滴下漏斗から 10 分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で終夜攪拌し、その間に混合物は暗橙色になった。約 200 mL の H₂O を混合物に添加し、その後混合物を EtOAc で抽出 (3 回) した。有機層を合わせたものを、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー (SiO₂、2 : 1 ~ 1 : 1 のヘキサン / EtOAc 傾斜溶離液) で精製して、3.50 g の生成物を、真空下で発泡する黄色の油として得た (収率 57%)。¹H NMR は、所望の生成物と一致した。

10

【化 2 2】



20

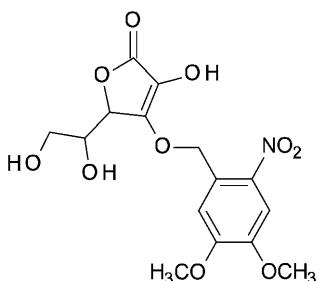
【0 2 2 7】

調製例 10 (PE-10) : ジメトキシニトロベンジルアスコルビン酸の合成

イソプロピリデン保護アスコルベート PE-9 (3.50 g、8.51 mmol) を 80 mL の 1 : 1 THF / 1N HCl 水溶液に溶解し、得られた混合物を室温で終夜攪拌した。形成した黄色沈殿を、その後、濾過により除去し、追加の H₂O で洗浄した。その後、濾液を EtOAc (3 回) で抽出し、有機層を合わせたものを飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濾過し、濃縮して、2.50 g の生成物を、真空下で発泡する黄色の油として得た (収率 79%)。¹H NMR は、所望の生成物と一致した。

30

【化 2 3】



40

【0 2 2 8】

調製例 11 (PE-11) : ピペリジニルニトロベンジル p-AA の合成

工程 1 : (5-(ピペリジン-1-イル)-2-ニトロベンジルアルコールを、Org. Lett. 2007, 9, 5453 のとおりに調製した)。三臭化リン (4.58 g、16.9 mmol) の THF (20 mL) 溶液を、窒素雰囲気下で、滴下漏斗を介して、5-(ピペリジン-1-イル)-2-ニトロベンジルアルコール (2.00 g、8.46 mmol) の THF (30 mL) 攪拌溶液に滴状添加した。終夜攪拌した後、THF を減圧下で除去し、残渣を飽和 NaHCO₃ 水溶液と EtOAc との間に分配させた。その後、有機層を、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して暗黄色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー (SiO₂、4 : 1 ヘキサン / EtOAc 溶離液) で精製した。生成物の画分を濃縮して、2.10 g

50

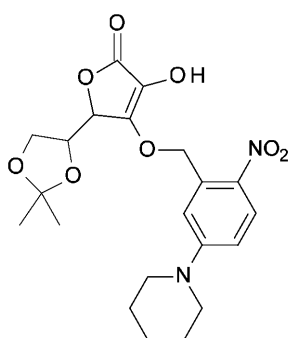
の 5 - (ピペリジン - 1 - イル) - 2 - ニトロベンジルプロミドを、黄色の油として得て、直ちに次の工程で使用した。

【0229】

工程 2 : 炭酸カリウム (0 . 9 7 g 、 7 . 0 2 m m o l) を、 p - A A (1 . 5 2 g 、 7 . 0 2 m m o l) の 1 : 1 T H F / D M S O 溶液 3 0 m L に添加した。得られた混合物を 3 0 分間攪拌した。その後、5 - (ピペリジン - 1 - イル) - 2 - ニトロベンジルプロミドの 1 : 1 T H F / D M S O 溶液 2 0 m L を、滴下漏斗から 1 0 分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で終夜攪拌し、その間に混合物は暗橙色になった。約 2 0 0 m L の H₂O を混合物に添加し、その後混合物を E t O A c で抽出 (3 回) した。有機層を合わせたものを、飽和 N a C l 水溶液で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー (S i O₂ 、 2 : 1 ~ 3 : 2 のヘキサン / E t O A c 傾斜溶離液) で精製して、1 . 8 5 g の生成物を、真空下で発泡する橙色の油として得た (収率 6 1 %) 。¹H N M R は、所望の生成物と一致した。

10

【化 2 4】



20

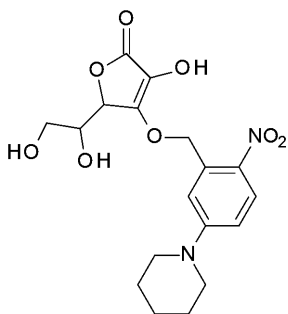
【0230】

調製例 1 2 (P E - 1 2) : ピペリジニルニトロベンジルアスコルビン酸の合成

イソプロピリデン保護アスコルベート P E - 1 1 (1 . 8 5 g 、 4 . 2 6 m m o l) を、4 0 m L の 1 : 1 T H F / 1 N H C l 水溶液に溶解し、得られた混合物を室温で終夜攪拌した。T H F を減圧下で除去し、残った水層を E t O A c (3 回) で抽出した。その後、有機層を合わせたものを、飽和 N a C l 水溶液で洗浄し、M g S O₄ 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー (S i O₂ 、 1 : 1 ~ 1 : 4 のヘキサン / E t O A c 傾斜溶離液) で精製して、1 . 2 0 g の生成物を橙色の固体として得た (収率 7 1 %) 。¹H N M R は、所望の生成物と一致した。

30

【化 2 5】



40

【0231】

調製例 1 3 (P E - 1 3) : クマリン保護 p - A A の合成

工程 1 : 磁気攪拌棒を備えた 2 0 0 m L の丸底フラスコ内で、3 - メトキシフェノール (3 . 7 2 g 、 3 0 . 0 m m o l) 及びエチル - 4 - クロロアセトアセテート (7 . 4 1 g 、 4 5 . 0 m m o l) をメタンスルホン酸 (4 0 m L) に添加し、得られた混合物を室温で終夜攪拌した。その後、混合物を碎氷上に注ぎ、得られた沈殿を真空濾過により回収

50

し、追加の H_2O で洗浄した。その後、この材料を真空下で乾燥して、本質的に定量的収量の4-クロロメチル-7-メトキシクマリンを、ベージュ色の固体として得た。

【0232】

工程2：磁気攪拌棒を備えた100 mL丸底フラスコ内で、4-クロロメチル-7-メトキシクマリン(0.45 g、2.00 mmol)をアセトン(20 mL)に溶解した。ヨウ化カリウム(1.00 g、6.02 mmol)を添加し、得られた混合物を終夜還流加熱した。アセトンを減圧下で除去し、残渣を H_2O とEtOAcとの間に分配させた。有機層を、飽和NaCl水溶液で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥し、濾過し、減圧下で濃縮して、0.62 gの4-ヨードメチル-7-メトキシクマリンを、黄色がかった橙色の固体として得た(収率98%)。

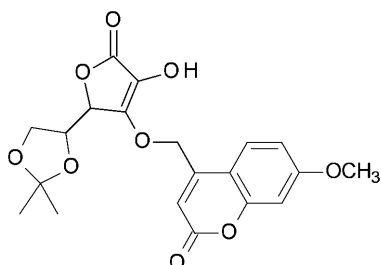
10

【0233】

工程3：炭酸カリウム(0.55 g、4.00 mmol)を、p-AA(0.86 g、4.00 mmol)の1:1 THF/DMSO溶液40 mLに添加した。得られた混合物を30分間攪拌した。その後、4-ヨードメチル-7-メトキシクマリン(0.62 g、2.00 mmol)の1:1 THF/DMSO溶液40 mLを、滴下漏斗から30分かけて滴状添加した。得られた混合物を窒素雰囲気下で終夜攪拌し、その間に混合物は橙色になった。減圧下でTHFを除去した後、約200 mLの H_2O を残渣に添加し、その後混合物をEtOAcで抽出(3回)した。有機層を合わせたものを、飽和NaCl水溶液で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥し、濾過、及び濃縮して橙色の油を得た。この材料を、サクシオンフィルタークロマトグラフィー(SiO_2 、EtOAc溶離液)で精製して、0.34 gの生成物を、真空下で発泡する黄色の油として得た(収率43%)。 1H NMRは、所望の生成物と一致した。

20

【化26】



30

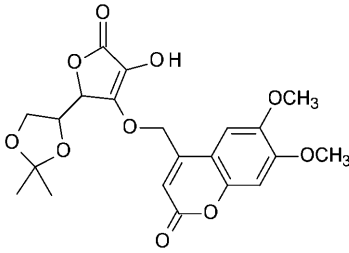
【0234】

調製例14(PE-14)：ジメトキシクマリン保護p-AAの合成

炭酸カリウム(38 mg、0.28 mmol)を、p-AA(61 mg、0.28 mmol)の1:1 THF/DMSO溶液1 mLに添加した。その後、4-ブロモメチル-6,7-ジメトキシクマリン(84 mg、0.28 mmol)のDMSO溶液1 mLを、注射器から滴状添加した。得られた混合物を、窒素雰囲気下で終夜攪拌した。その後、反応混合物を、2 mLの H_2O の添加によりクエンチし、その後、生成物をEtOAc(3x)で抽出した。有機層を合わせたものを、 Na_2SO_4 上で乾燥し、濾過し、減圧下で濃縮した。粗生成物を、Biotage Isoleraフラッシュカラムクロマトグラフィーシステムに、ヘキサン中50%~80%のEtOAcの溶離液勾配を用いて精製し、生成物を白色固体として得た(55 mg、収率45%)。 1H NMRは、所望の生成物と一致した。

40

【化 2 7】



【 0 2 3 5】

実施例 1 (E X - 1) : P E - 2 アスコルベートを使用した二液型配合物

10

代表的な二液型歯科用コンジット配合物を以下のようにして調製した。「混合物 A」ペーストは、重合性メタクリレート系モノマーとして B i s G M A と T E G D M A との 1 : 1 混合物、アスコルベート開始剤として P E - 2、流動化剤として H D K H - 2 0 0 0 ヒュームドシリカ、充填材料として Z 2 5 0 を、表 1 に記載の量に従って含んだ。「混合物 B」ペーストは、B i s G M A と T E G D M A との 1 : 1 混合物、1 : 1 B i s G M A / T E G D M A 中に溶解された C u (O A c)₂ の 1 . 7 重量% 溶液、クメンヒドロペルオキシド (C H P)、H D K H - 2 0 0 0 ヒュームドシリカ、及び Z 2 5 0 充填剤を、表 1 に記載の量に従って含んだ。

【 0 2 3 6】

【表 1】

20

表 1

混合物 A			混合物 B		
材料	重量%	質量 (g)	材料	重量%	質量 (g)
BisGMA	20.00	2.00	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.00	2.00	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	1.40	0.14
PE-2	0.60	0.06	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.10	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 充填剤	58.40	5.84	Z250 充填剤	59.00	5.90
合計	100.00	10.00	合計	100.00	10.00

30

* E X - 1 の「C u (O A c)₂ s o l n」は、1 : 1 B i s G M A / T E G D M A 中に 1 . 7 重量% の C u (O A c)₂ の溶液として調製した。故に、混合物 B ペーストは、0 . 0 2 4 重量% C u (O A c)₂ であった。

【 0 2 3 7】

E X - 1 二液型配合物を用いた硬化実験を実施するため、E X - 1 の混合物 A 部分及び混合物 B 部分のそれぞれの 6 0 m g 分を混合パッド上に秤取し、2 0 秒間手で混合した。時間 = 3 0 秒の時点で、混合物から 1 . 5 c m に保持した L X - 4 0 0 L E D ランプ (L u m e n D y n a m i c s (M i s s i s s a u g a , O n t a r i o , C a n a d a)) を用いて、表 2 にまとめたように、混合物に指定された時間にわたって 3 8 5 n m を照射した。その後、歯科用プローブを使用して、材料の硬化を評価した。可使用時間は、硬化した材料の大きな固体の塊が最初に検出されるまでの経過時間と定義し、完全硬化は、サンプル全体が硬化して固体になるまでの経過時間として定義した。結果は、表 2 にまとめたとおりであった。

40

【 0 2 3 8】

【表 2】

表 2*

照射時間 (秒)	385nm	
	可使時間(分)	完全硬化(分)
0	>480	>480
1.0	1.50	>480
2.0	0.83	3.00
3.0	0.67	1.75
5.0	0.33	1.00
10.0	<0.17	1.00

10

* 可使時間 = 最初の量の硬化材料が検出できるまでの時間 ;
完全硬化 = ペーストサンプル全体が硬化するまでの時間

【0239】

実施例 2 (EX-2) : PE-3 アスコルベートを使用した二液型配合物

二液型配合物を、PE-2 アスコルベート開始剤の代わりに PE-3 アスコルベート開始剤を使用したことを除いて、実施例 1 に記載の方法に従って、表 3 にまとめた量を用いて調製した。

20

【0240】

【表 3】

表 3

混合物A			混合物B		
材料	重量%	質量(g)	材料	重量%	質量(g)
BisGMA	20.04	2.004	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.03	2.003	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	1.40	0.14
PE-3	0.53	0.053	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250充填剤	58.40	5.840	Z250充填剤	59.00	5.90
合計	100.00	10.000	合計	100.00	10.00

30

* EX-2 の「Cu(OAc)₂ soln」は、1.7 重量%の Cu(OAc)₂ の 1 : 1 BisGMA / TEGDMA 溶液として調製した ; 故に、混合物 B ペーストは、0.024 重量% Cu(OAc)₂ であった。

【0241】

実施例 3 (EX-3) : PE-6 アスコルベートを使用した二液型配合物

二液型配合物を、PE-2 アスコルベート開始剤の代わりに PE-6 アスコルベート開始剤を使用したことを除いて、実施例 1 に記載の方法に従って、表 4 にまとめた量を用いて調製した。

40

【0242】

【表4】

表4

混合物A			混合物B		
材料	重量%	質量(g)	材料	重量%	質量(g)
BisGMA	19.83	1.983	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	19.83	1.983	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	1.40	0.14
PE-6	0.94	0.053	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250充填剤	58.40	5.840	Z250充填剤	59.00	5.90
合計	100.00	10.000	合計	100.00	10.00

10

* EX-3の「Cu(OAc)₂ soln」は、1:1 BisGMA/TEGDMA中に1.7重量%のCu(OAc)₂の溶液として調製した。故に、混合物Bペーストは、0.024重量% Cu(OAc)₂であった。

【0243】

比較例1(CE-1): p-AAを用いた二液型配合物

二液型配合物の比較例を、PE-2アスコルベート開始剤の代わりにp-AA(PE-1)をアスコルベート開始剤として使用したことを除いて、実施例1に使用した方法に従って、表5にまとめた量で調製した。

20

【0244】

【表5】

表5

混合物A			混合物B		
材料	重量%	質量(g)	材料	重量%	質量(g)
BisGMA	20.12	2.012	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.11	2.011	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	1.40	0.14
p-AA	0.37	0.037	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250充填剤	58.40	5.840	Z250充填剤	59.00	5.90
合計	100.00	10.000	合計	100.00	10.00

30

* CE-1の「Cu(OAc)₂ soln」は、1:1 BisGMA/TEGDMA中に1.7重量%のCu(OAc)₂の溶液として調製した。故に、混合物Bペーストは、0.024重量% Cu(OAc)₂であった。

40

【0245】

EX-1、EX-2、EX-3、及びCE-1二液型配合物を用いた硬化実験を実施するため、各実施例の混合物A部分及び混合物B部分のそれぞれの60mg分を混合パッド上に秤取し、20秒間手で混合した。時間=30秒の時点で、混合物から1.5cmに保持したLX-400 LEDランプ(Lumen Dynamics(Mississauga, Ontario, Canada))を用いて、表6にまとめたように、混合物に、指定された時間にわたって385nmを照射した。その後、歯科用プローブを使用して、材料の硬化を評価した。可使時間は、硬化した材料の大きな固体の塊が最初に検出されるまでの経過時間と定義し、完全硬化は、サンプル全体が硬化して固体になるまでの経過時間として定義した。結果は、表6にまとめたとおりであった。

50

【 0 2 4 6 】

【 表 6 】

表6*

二液型配合物	照射 (385nmで3秒)	可使時間(分)	完全硬化(分)
CE-1	無	0.50	1.00
EX-1	無	>480	>480
	有	0.67	1.75
EX-2	無	>480	>480
	有	0.75	3.00
Ex-3	無	>480	>480
	有	1.08	9.00

10

* 可使時間 = 最初の量の硬化材料が検出できるまでの時間 ;
完全硬化 = ペーストサンプル全体が硬化するまでの時間

【 0 2 4 7 】

実施例 4 (E X - 4) : P E - 1 4 クマリン保護アスコルベートを使用した二液型配合物

20

二液型配合物を、P E - 2 アスコルベート材料の代わりに P E - 1 4 アスコルベート材料を使用したことを除いて、実施例 1 に記載の方法に従って、表 7 にまとめた量を用いて調製した。

【 0 2 4 8 】

【 表 7 】

表7

混合物A			混合物B		
材料	重量%	質量(g)	材料	重量%	質量(g)
BisGMA	19.90	0.995	BisGMA	18.95	1.895
TEGDMA	19.90	0.995	TEGDMA	18.95	1.895
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	0.10	0.01
PE-17	0.80	0.040	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.050	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250充填剤	58.40	2.920	Z250充填剤	59.00	5.90
合計	100.00	5.000	合計	100.00	10.00

30

* E X - 4 の「C u (O A c)₂ s o l n」は、1 : 1 B i s G M A / T E G D M A 中に 1 . 7 重量%の C u (O A c)₂ の溶液として調製した。故に、混合物 B ペーストは、0 . 0 0 2 重量% C u (O A c)₂ であった。

40

【 0 2 4 9 】

比較例 2 (C E - 2) : p - A A を用いた二液型配合物

二液型配合物の比較例を、P E - 2 アスコルベート開始剤の代わりに p - A A (P E - 1) をアスコルベート開始剤として使用したことを除いて、実施例 1 に使用した方法に従って、表 8 にまとめた量で調製した。

【 0 2 5 0 】

【表 8】

表 8

混合物A			混合物B		
材料	重量%	質量(g)	材料	重量%	質量(g)
BisGMA	20.1	1.005	BisGMA	18.95	1.895
TEGDMA	20.1	1.005	TEGDMA	18.95	1.895
--	--	--	Cu(OAc) ₂ soln*	0.10	0.010
p-AA	0.4	0.020	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.0	0.050	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250充填剤	58.4	2.920	Z250充填剤	59.00	5.90
合計	100.0	5.000	合計	100.00	10.00

10

* CE-2の「Cu(OAc)₂ soln」は、1:1 BisGMA/TEGDMA中に1.7重量%のCu(OAc)₂の溶液として調製した。故に、混合物Bペーストは、0.002重量% Cu(OAc)₂であった。

【0251】

EX-4及びCE-2二液型配合物を用いた硬化実験を実施するため、各実施例の混合物A部分及び混合物B部分のそれぞれの60mg分を混合パッド上に秤取し、20秒間手で混合した。時間=30秒の時点で、混合物から1.5cmに保持したLX-400 LEDランプ(Lumen Dynamics(Mississauga, Ontario, Canada))を用いて、表9にまとめたように、混合物に指定された波長を指定された時間にわたって照射した。その後、歯科用プローブを使用して、材料の硬化を評価した。完全硬化は、サンプル全体が硬化して固体になるまでの経過時間として定義した。結果は、表9にまとめたとおりであった。

20

【0252】

【表 9】

表9*

二液型配合物	照射 (波長、時間)	完全硬化(分)
CE-2	無	1.00
EX-4	無	>480
	365nm、5秒	<0.60
EX-4	無	>480
	385nm、5秒	<0.60
Ex-4	無	>480
	400nm、5秒	<0.60

30

40

* 完全硬化 = ペーストサンプル全体が硬化するまでの時間

【0253】

実施例5(EX-5): PE-2アスコルベートを使用した二液型構造用接着剤配合物
代表的な二液型構造用接着剤配合物を以下のようにして調製した。「混合物A」樹脂は、重合性メタクリレート系モノマーとしての2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、HEMA中に溶解された5重量%のベンジルトリブチルアンモニウムクロリドからなる塩化アンモニウム溶液、及びHEMA中に溶解された1.7重量%の酢酸銅(II)からなる酢酸銅(II)溶液を、表10に記載された量に従って含んだ。「混合物B」ペーストは、BENZOFLEX 9-88、充填剤としてのCAB-O-SIL TS

50

ヒュームドシリカ、アスコルベート開始剤（p-AA又はPE-2のいずれか）、及びクメンヒドロペルオキシド（CHP）を、表11に記載された量に従って含んだ。

【0254】

【表10】

表10

材料	混合物A1		混合物A2		混合物A3	
	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)
HEMA	98.1	19.62	96.9	19.38	94.5	18.90
Am. Cl soln*	1.2	0.24	2.4	0.48	4.8	0.96
Cu(OAc) ₂ soln**	0.7	0.14	0.7	0.14	0.7	0.14
合計	100.0	20.00	100.0	20.00	100.0	20.00

10

* 「Am. Cl. soln」は、20重量%ベンジルトリブチルアンモニウムクロリドのHEMA溶液であった。

** EX-5の「Cu(OAc)₂ soln」は、HEMA中に1.7重量%の酢酸銅（II）の溶液として調製し、混合物A1、混合物A2、及び混合物A3樹脂は、0.012重量%酢酸銅（II）であった。

【0255】

【表11】

表11

材料	混合物B1		混合物B2	
	重量%	質量(g)	重量%	質量(g)
Benzoflex 9-88	89.3	2.68	85.0	2.55
CAB-O-SIL TS720	1.7	0.05	1.7	0.05
p-AA	7.3	0.22	--	--
PE-2	--	--	11.6	0.35
CHP	1.7	0.05	1.7	0.05
合計	100.0	3.00	100.0	3.00

20

30

【0256】

EX-5二液型配合物を用いて硬化実験を実施するため、0.25mLの混合物B1又は混合物B2を、8mLガラスバイアル内の2.00gの混合物A1、混合物A2、又は混合物A3に添加し、少しの間振盪して混合した。その後、ガラスバイアルから1cm以内に保持したLX-400LEDランプ（Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada）を用いて、バイアルに指定された時間にわたって365nmを照射した。可使用時間は、材料が完全に固化し、それ以上流動できない時点として定義した。照射時間及び可使用時間は、表12にまとめたとおりであった。

【0257】

40

【表 1 2】

表12*

二液型配合物	照射 (365nmにおける秒)	可使時間(分)
混合物A1 +混合物B1	0	5.50
混合物A2 +混合物B1	0	4.00
混合物A3 +混合物B1	0	2.75
混合物A1 +混合物B2	0	>480
	60	13.00
混合物A2 +混合物B2	0	>480
	60	12.00
混合物A3 +混合物B3	0	>480
	60	8.00

10

* 可使時間 = 材料が完全に固化し、それ以上流動できなくなるまでの時間

【0258】

実施例6 (EX-6) : 反応性オリゴマー配合物の調製

工程1 : 重合性モノマーとしての2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)、n-ブチルアクリレート(BA)、アクリルアミド(Acm)、及びヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)からなる混合物を、表13に記載の量に従って、ガラス瓶内でメチルエチルケトン(MEK)に溶解した。この混合物に窒素を4分間バブリングし、その後、瓶を封止し、60のLaundrometer回転水浴内に24時間置いた。24時間後、上記の「分子量分布の測定」法に従い、GPCを用いてサンプルを分析し、 $M_w = 151,000$ 、鎖1本当たり34.8個のヒドロキシル基を有することが明らかになった。

20

【0259】

工程2 : 表13に記載の量の2-イソシアナトエチルメタクリレート(IEM)を、ガラスジャー内のオリゴマー/MEK溶液に添加した。封止したジャーを、メカニカルローラー上で回転させながら、60で24時間加熱した。得られたオリゴマー(「反応性オリゴマーA」)は、鎖1本当たり17個のメタクリレートを有すると計算された。表13の重量%は、2EHA、BA、Acm、及びHPAの総重量を基準とする。

30

【0260】

【表13】

表13: 実施例6の反応性オリゴマーAの組成

材料名	2EHA (g)	BA (g)	Acm (g)	HPA (g)	MEK (g)	工程2で添加した IEM (g)
反応性 オリゴマーA	37.2 (60重量%)	18.6 (30重量%)	4.34 (7重量%)	1.86 (3重量%)	62.0	1.10

40

【0261】

その後、上記反応性オリゴマーAと、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(SR348、Sartomer(Exxon, PA)から入手)、クメンヒドロペルオキシド(CHP)、ナフテン酸銅(II)(Cu(naph)₂)、及びアスコルベートPE-7又はPE-8のいずれかとを、表14に記載の量に従って組み合わせることによって、配合物を調製した。配合物のそれぞれを十分に混合して、PE-7又はPE-8アスコルベートを確実に完全溶解した。

【0262】

【表 1 4】

表 14: 実施例 6 の配合物

配合物名	反応性オリゴマーA、 50重量% MEK(g)	SR 348 (g)	CHP (g)	Cu(naph) ₂ (g)	NBAscPalm (g)	NB ₂ AscPalm (g)
A2	20.0	1.0	0.025	0.032	0.023	--
B2	20.0	2.0	0.025	0.032	--	0.028

【0 2 6 3】

EX - 6 の配合物を用いた静的剪断実験を、上記の「静的剪断試験方法」に従って実施した。サンプルは、EIT POWERPUCK II (EIT, Sterling, VA) により約 11 J/cm^2 の UVA に曝露されたか、又は UV 源に曝露されなかったかのいずれかであった。結果として得られた、表 15 に示す結合損傷までの時間 (分) は、3 回の測定の前平均で、括弧内に記載の標準偏差 (分) であった。10,000 分の吊下時間の後に試験を中断した。損傷したサンプルのそれぞれの損傷モードは凝集損傷であった。

10

【0 2 6 4】

【表 1 5】

表 15

配合物	光曝露 (約 11 J/cm^2 の UVA)	結合損傷までの時間 (分)
A2	無	10.7 (1.5)
	有	>10000
B2	無	3.0 (1.0)
	有	>10000

20

【0 2 6 5】

実施例 7 (EX - 7) : 反応性オリゴマー配合物の調製

反応性オリゴマー含有配合物を、MEK の代わりにエチルアセテート (EtOAc) を使用したことを除き、実施例 6 に記載の方法に従って、表 16 にまとめた量を用いて調製した。2 つの反応性オリゴマーサンプルの組成は同一であることに注意する。サンプル間の違いは、GPC による反応性オリゴマー B の M_w が 300,000 (PDI 4.0) であったのに対し、反応性オリゴマー C の M_w は 283,000 (PDI 4.3) であったことのみであった。この違いは、有意とみなされなかった。工程 2 で添加された IEM の量を計算した結果、それぞれの場合で、鎖 1 本あたり 9.3 個のメタクリレートであった。それぞれの反応性オリゴマーサンプルについて、工程 2 において IEM と共に 50 g の MEK を添加した。すなわち、最終的な反応性オリゴマー溶液は、EtOAc / MEK 中に固体が 40 重量% であった。

30

【0 2 6 6】

【表 1 6】

表 16: 実施例 7 の反応性オリゴマー B 及び C の組成

材料名	2EHA (g)	BA (g)	AcM (g)	HPA (g)	EtOAc (g)	工程 2 で添加した IEM (g)
反応性オリゴマー B	62.0	30	5.0	3.0	100	0.480
反応性オリゴマー C	62.0	30	5.0	3.0	100	0.510

40

【0 2 6 7】

その後、配合物を、表 17 に記載の量に従い、実施例 6 と同様に調製した。

【0 2 6 8】

【表 17】

表17:実施例7の配合物

配合物名	反応性 オリゴマーB、 40重量% EtOAc/MEK溶液 (g)	反応性 オリゴマーC、 40重量% EtOAc/MEK溶液 (g)	SR 348 (g)	SR 350 (g)	CHP (g)	Cu(naph) ₂ (g)	NBA _{sc} Palm (g)
A3	25.0	--	1.0	--	0.025	0.032	0.023
B3	25.0	--	2.0	--	0.025	0.032	0.023
C3	25.0	--	--	1.0	0.025	0.032	0.023
D3	25.0	--	--	2.0	0.025	0.032	0.023
E3	--	25.0	--	3.0	0.025	0.032	0.023
F3	--	25.0	--	4.0	0.025	0.032	0.023

10

【0269】

EX-7の配合物を用いた重なり剪断実験を、上記の「重なり剪断試験法」に従って実施した。サンプルは、EIT POWERPUCK II (EIT, Sterling, VA) により約 2 J/cm^2 のUVAに曝露されたか、又はUV源に曝露されなかったかのいずれかであった。表18に記載のピーク応力値及びピーク荷重値は、3回の測定の平均であった。

【0270】

20

【表 18】

表18

配合物	光曝露 (約 2 J/cm^2)	ピーク応力、 psi (kPa)	ピーク荷重、 lbf(ニュートン)	損傷モード
A3	無	44.6 (307)	22.3 (99.2)	凝集
	有	28.0 (193)	14.0 (62.3)	凝集
B3	無	53.8 (371)	26.9 (120)	凝集
	有	13.1 (90.3)	6.5 (29)	凝集
C3	無	175.9 (1212)	87.9 (391)	凝集
	有	139.1 (959)	69.6 (310)	凝集
D3	無	170.8 (1177)	85.4 (380)	凝集
	有	303.5 (2092)	151.7 (674.7)	接着
E3	無	100.4 (692)	50.2 (223)	凝集
	有	394.3 (2720)	197.1 (876.7)	接着
F3	無	25.2 (174)	12.6 (56.0)	凝集
	有	440.3 (3035)	220.2 (979.4)	接着

30

【0271】

実施例8 (EX-8) : FTIRによる硬化モニタリング

40

配合物を、反応性オリゴマーAの代わりに反応性オリゴマーBを使用したことを除いて、実施例6と同様に、表19に記載の量を用いて調製した。

【0272】

【表 19】

表19:実施例8の配合物

配合物名	反応性 オリゴマーB、 40重量% EtOAc/MEK溶液 (g)	SR 348 (g)	CHP (g)	Cu(naph) ₂ (g)	NBA _{asc} Palm (g)	NB ₂ AscPalm (g)
A5	25.0	1.5	0.025	0.032	0.023	--
B5	25.0	1.5	0.025	0.032	--	0.028

【0273】

10

上記溶液をT-10剥離ライナー上に20mil(約510 μ m)の厚さでコーティングし、続いて70のオープン内で30分間乾燥した(最終的なフィルム厚は約5mil(約127 μ m))であった。次いで、フィルムを3回折り重ね、約40mil(約1000 μ m)の厚さに達した。その後、上記の「FTIRによる硬化モニタリング」の一般的手順に従った。サンプルの照射は、Fusion Processor(コンベアベルトUVシステム、LH10 FUSION PROCESSOR, Heraeus Noblelight America(Gaithersburg, MD))の中を通過する形態で行われた。仕様は次のとおりであった: EIT POWERPUCK IIで測定して、通過1回あたり約2J/cm² UVA、Dバルブで100%の出力)。「時間ゼロ」と表記された時間において、いくつかのサンプルはFusion Processorによる「1回通過」で曝露され、いくつかは「2回通過」、いくつかは「4回通過」、いくつかは「通過なし」(すなわち、照射なし-これらのサンプルは表20においてA5及びB5と表記されている)であった。硬化の度合は、FTIRにおいて、メタクリレートピーク(6221~6100cm⁻¹)より下の面積を用いてモニタリングした。照射後の様々な時点で、ピーク下の面積を照射前の面積と比較し、この比較により、硬化%の値を導き出した(メタクリレートの消失は硬化に等しいと考えた)。硬化%の結果を以下の表20に示す。

20

【0274】

【表 20】

表20:実施例8の配合物の硬化時間

A5、「通過なし」		B5、「通過なし」	
「時間ゼロ」後の時間(分)	硬化%	「時間ゼロ」後の時間(分)	硬化%
0	0.0	0	0.0
44	0.5	46	1.2
55	0.0	57	1.1
87	0.3	88	1.8
145	0.3	147	2.0
805	1.1	806	2.1
1446	0.8	1449	1.4
2922	1.1	2924	1.8
5676	1.4	5678	1.7
11501	1.2	11503	1.7
15421	3.0	15423	2.9
20019	3.3	20021	3.1
25939	4.5	25942	4.1
32733	4.5	32735	5.1
46073	4.5	46075	5.2
A5、1回通過		B5、1回通過	
照射後の時間(分)	硬化%	照射後の時間(分)	硬化%
0	0.0	0	0.0
2	0.8	3	1.2
6	1.3	8	0.4
15	0.5	16	0.3
66	1.4	68	1.0
125	4.6	127	2.6
785	18.9	787	25.9
1427	18.8	1430	28.1
2902	19.2	2904	28.0
A5、2回通過		B5、2回通過	
照射後の時間(分)	硬化%	照射後の時間(分)	硬化%
0	0.0	0	0.0
3	2.9	4	0.8
11	2.3	12	0.6
25	2.3	26	0.6
68	3.1	69	1.0
127	8.9	128	3.0
787	32.7	788	19.7
1430	32.4	1431	21.1
2904	32.7	2906	21.0
A5、4回通過		B5、4回通過	
照射後の時間(分)	硬化%	照射後の時間(分)	硬化%
0	0.0	0	0.0
4	3.7	5	3.3
13	4.6	14	2.7
25	4.7	26	2.7
67	8.1	68	3.6
125	12.0	127	6.4
786	23.8	787	29.2
1429	23.4	1431	29.0
2903	24.1	2905	29.3

10

20

30

40

【0275】

実施例9 (EX-9) : 配合した接着剤における硬化のレオメトリックモニタリング
 代表的な接着剤配合物を、表21に記載の量に従って調製した。混合物は、ブチルジゲ
 リコールメタクリレート (BDGMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEM

50

A)、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)、及びエトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(SR348、Sartomer(Extol, PA))より重合性モノマーとして入手、並びにBAYMOD 35.42(BAYMOD)、Sipomer PAM200(PAM)、ESS50F、HDK H18、DRAGONITE SW、及びKRATON 1192からなった。

【0276】

【表21】

表21:実施例9の配合物

材料	重量%	質量(g)
BDGMA	28.95	39.42
BAYMOD	7.96	10.84
HEMA	15.26	20.79
CHMA	11.91	16.22
PAM	3.14	4.27
ESS50F	1.05	1.42
HDK H18	1.05	1.42
DRAGONITE	17.57	23.92
KRATON 1192	5.20	7.08
SR348	7.93	10.80
合計	100.0	136.20

10

20

【0277】

その後、この配合物を、以下の代表的実施例に示すように調製した二液型接着剤配合物に使用した。各実験で、「混合物A」は、表22に記載の量に従うプロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン(THF)、PE-7アスכולベート、及びクメンヒドロペルオキシド(CHP)からなった。「混合物B」は、表22に記載の量に従う配合物EX-9及びナフテン酸銅(II)(Cu(naph)₂)からなった。

【0278】

【表22】

表22

混合物A		混合物B	
材料	質量(g)	材料	質量(g)
プロピレンカーボネート	0.500	EX-9の配合物	10.000
THF	0.500	Cu(naph) ₂	0.050
PE-7	0.075	--	--
CHP	0.075	--	--

30

【0279】

硬化実験を実施するため、混合物Aと混合物Bとを組み合わせ、手で混合した。得られた混合物の一部を、TA Instruments ARES G2レオメーター(Waters Corporation(Milford, MA))に置き、攪拌しながら適切な時間照射した(8mmのライトガイドを有するS-2000光源、出力100%、距離約1インチ(約2.5cm))。実験で適用したUV光のおおよその強度は、UVAが1540mW/cm²、UVBが10mW/cm²、UVA2が760mW/cm²、UVVが1850mW/cm²であった。照射直後、レオメーターのプレートを閉めて測定を開始した(25mm平行板型、等温振動時間掃引)。ゲル化時間及び貯蔵弾性率(G'(Pa、kPa、又はMPa単位))を含む代表的なレオロジー測定データ値を、以下の表23に示す。

40

50

【 0 2 8 0 】

【 表 2 3 】

表23

サンプル	照射時間 (秒)	G' 照射直後	ゲル化時間 (分)	G' 2.5時間後	G' 7.5時間後
混合物A+ 混合物B	0	9.0Pa	257	15.0Pa	10kPa
混合物A+ 混合物B	15	30.0Pa	24	220kPa	--
混合物A+ 混合物B	20	50.0Pa	17	430kPa	2.2MPa
混合物A+ 混合物B	30	3.4kPa	UV後に ゲル化	340kPa	--

10

【 0 2 8 1 】

EX-9の配合物を用いて重なり剪断実験を実施するため、混合物A及び混合物Bのサンプルを組み合わせ、完全に混合した。1"×0.5"×0.064" (2.5cm×1.3cm×0.16cm)のアルミニウムクーポンを、末端1" (2.5cm)をスコッチ・ブライトパッド (No. 7447)で研磨し、紙タオル及びイソプロパノールで粉塵を拭き取る/洗い流すことによって調製した。重なり剪断のサンプルは、次のように調製した：6枚のクーポンにラベルを貼り、その研磨された方の端が中央で隣接するように、2×3列に配置した。5mil (約127μm)厚のビニルテープのストリップを、研磨領域の両側の、それぞれクーポンの端から0.5" (1.3cm)に適用した。混合したサンプルの一部を、テープのストリップの間の一番上のクーポンの組に適用した。その後、ガラススライドをコーティングナイフとして使用して、所望の結合領域の上に、5mil (約127μm)の均一な接着剤の層を広げ、このときテープはスペーサーとして機能した。コーティングされたサンプルを使用して、1"×0.5" (2.5cm×1.3cm)の重なり結合を作製し、直ちに使用 (対照サンプルの場合)するか又はFUSION PROCESSOR (コンベアベルトUVシステム; LH10 FUSION PROCESSOR、HERAEUS NOBLE LIGHT AMERICA (Gaithe rsburg, MD))に所与の速度で通した。サンプルをFUSION PROCESSORに通す場合、重なり結合は、照射のすぐ後 (2分以内)に構築された。対照サンプルは、FUSION PROCESSORを全く通らなかった。0.5Jサンプルは、100fpm (約30メートル毎分)で通過 (Dパルプ)し、EIT POWERPUCK IIによると、総放射線曝露量は500mJ/cm²UVA、155mJ/cm²UVB、15mJ/cm²UVC、及び550mJ/cm²UVVであった。1Jサンプルは、48fpm (約15メートル毎分)で通過し、0.5Jサンプルの2倍の曝露を受けた。2Jサンプルは、23fpm (約7メートル毎分)で通過し、0.5Jサンプルの4倍の曝露を受けた。各照射レベル (対照、0.5J、1J、2J)について、6点の試料を作製した。3点は重なり結合の構築から4時間後に試験し、3点は重なり結合の構築から24時間後に試験した。したがって、合計で24点の試料が存在し、それぞれに適宜ラベル表示した。重なり結合の構築から4時間後に、「4h」とラベル表示された試料のそれぞれを、MTS SINTECH引張試験機 (MTS Systems Corporation (Eden Prairie, MN))で、5000ポンド (約2270kg)のロードセル及び0.1インチ/分 (0.25cm/分)の歪み速度を用いて試験した。重なり結合構築の24時間後、「24h」とラベル表示された試料のそれぞれを同様に試験した。表24に記載のピーク応力値及びピーク荷重値は、3回の測定の前平均であった。

20

30

40

【 0 2 8 2 】

【表 2 4】

表24

試料	重なり結合の構築後の時間(時間)	ピーク応力、psi(kPa)	ピーク荷重、lbf(ニュートン)	損傷モード
対照	4	40.0 (276)	20.0 (89.0)	凝集
	24	301.5 (2078)	150.8 (670.7)	凝集
0.5J	4	650.7 (4486)	325.3 (1447)	凝集
	24	254.7 (1756)	127.4 (566.7)	凝集
1J	4	625.9 (4315)	312.9 (1391)	凝集
	24	68.2 (470)	34.1 (152)	凝集
2J	4	830.7 (5727)	415.4 (1847)	凝集
	24	100.4 (692.2)	50.2 (223)	凝集

10

【0 2 8 3】

実施例 10 (EX - 10) : 配合した接着剤のノズル寿命試験

二液型接着剤配合物を、以下の表 2 5 に示すように調製した。「混合物 A」ペーストは、表 2 5 に記載した量に従うプロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、PE - 7 アスכולベートクメンヒドロペルオキシド (CHP)、及び H 1 8 ヒュームドシリカ (HDK H 1 8、Wacker Chemical Corp. (Adrian, MI)) からなった。「混合物 B」は、表 2 5 に記載の量に従う配合物 EX - 9 及びナフテン酸銅 (II) ($Cu(naph)_2$) からなった。混合物 A を 10 : 1 カートリッジの小さい方に入れ、混合物 B を同じカートリッジの大きい方に入れた。20 ゲージのニードルを備えた静的混合ノズルをカートリッジに取り付けた。カートリッジの後端を、EFD ULTRA 1400 液体供給制御装置に接続した。圧力を 6 bar (600 kPa) に設定した。

20

【0 2 8 4】

【表 2 5】

表25

混合物A		混合物B	
材料	質量(g)	材料	質量(g)
プロピレンカーボネート	2.00	配合物EX-9	20.00
THF	2.00	$Cu(naph)_2$	0.10
PE-7	0.15	--	--
CHP	0.15	--	--
H18ヒュームドシリカ	1.20	--	--

30

【0 2 8 5】

ノズル寿命試験を実施するため、カートリッジの内容物を 6 bar (600 kPa) で 10 秒間押し出し、押し出された材料をその直後に秤量した。これを、様々な時点で実施した。時点との間は、混合された接着剤をニードル内に静止させた。各時点の直前に、1 秒間の押し出しパルスを用いて、ニードルの端の液滴を清掃した。押し出された接着剤の量のデータ点を、各時点について 2 回の測定値と共に、表 2 6 に示す。押し出された量は、全ての時点でほぼ同じであった。これは、時間間隔があっても、ニードルの閉塞がほとんど又はまったくないことを示す。

40

【0 2 8 6】

【表 2 6】

表26

時間	押出された材料の質量(g)	
	1回目	2回目
初期	0.37	0.37
5分間	0.35	0.35
15分	0.36	0.36
30分	0.34	0.34
1時間	0.34	0.34
2時間	0.33	0.34
6.5時間	0.36	0.35

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/063443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F22/10 C07D307/62 C07D405/10 C07D407/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C07D A61K C09D		
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) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHANKAR THOPATE ET AL: "One-Pot 2-O-Alkylation of l-Ascorbic Acid", SYNLETT, vol. 24, no. 12, 10 July 2013 (2013-07-10) , pages 1555-1557, XP055338279, DE ISSN: 0936-5214, DOI: 10.1055/s-0033-1338858 tables 1,2 ----- -/--	26,27
<input checked="" 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 27 January 2017		Date of mailing of the international search report 06/02/2017
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 Nikolai, Joachim

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2016/063443

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCHACHTNER J ET AL: "Organoalane-mediated Isomerization of Ascorbic and Isoascorbic Acid Derivatives", TETRAHEDRON ASYMMETRY, PERGAMON PRESS LTD, OXFORD, GB, vol. 7, no. 11, 8 November 1996 (1996-11-08), pages 3263-3276, XP004068986, ISSN: 0957-4166, DOI: 10.1016/0957-4166(96)00427-2 schemes 1, 2	26-28
X	----- US 5 061 812 A (SATO TOSHIO [JP] ET AL) 29 October 1991 (1991-10-29) claim 1 example 1; table I; compound 112	26-28
X	----- US 3 330 661 A (BEAVERS DOROTHY J ET AL) 11 July 1967 (1967-07-11) table 1	26,28
X	----- EP 0 202 589 A2 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 26 November 1986 (1986-11-26) page 66B; table 9; compounds 1-29	26,28
X	----- EP 2 902 387 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 5 August 2015 (2015-08-05) compounds 1-5,1-15,1-147,1-150,1-151,1-152,1-153,1-1 59	26,28,29
A	----- WO 2014/093014 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 19 June 2014 (2014-06-19) page 15 claims 1,18,20	1-25, 30-35
A	----- PELLICCIOLI A P ET AL: "Photoremovable protecting groups: Reaction mechanisms and applications", PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 1, no. 7, 1 July 2002 (2002-07-01), pages 441-458, XP008104409, ISSN: 1474-905X, DOI: 10.1039/B200777K [retrieved on 2002-06-06] the whole document	1-25, 30-35
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/063443

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PETR KLÁN ET AL: "Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficacy", CHEMICAL REVIEWS, vol. 113, no. 1, 9 January 2013 (2013-01-09), pages 119-191, XP55049223, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr300177k the whole document -----	1-25, 30-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/063443

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5061812	A	29-10-1991	NONE	
US 3330661	A	11-07-1967	GB 1070301 A US 3330661 A	01-06-1967 11-07-1967
EP 0202589	A2	26-11-1986	AU 599029 B2 AU 5735086 A CA 1293728 C CN 86103398 A DE 3669104 D1 EP 0202589 A2 ES 8801643 A1 FI 862029 A GR 861228 B HU 197735 B IE 59143 B1 IL 78739 A JP H0739342 B2 JP S61263969 A NO 861956 A PH 24833 A PT 82591 A ZA 8502614 B	12-07-1990 20-11-1986 31-12-1991 03-12-1986 05-04-1990 26-11-1986 16-04-1988 18-11-1986 15-09-1986 29-05-1989 12-01-1994 31-01-1993 01-05-1995 21-11-1986 18-11-1986 30-10-1990 01-06-1986 09-10-1986
EP 2902387	A1	05-08-2015	EP 2902387 A1 JP W02014050894 A1 US 2015250169 A1 WO 2014050894 A1	05-08-2015 22-08-2016 10-09-2015 03-04-2014
WO 2014093014	A1	19-06-2014	CN 104837938 A EP 2928974 A1 JP 2016505668 A KR 20150095746 A US 2015284601 A1 WO 2014093014 A1	12-08-2015 14-10-2015 25-02-2016 21-08-2015 08-10-2015 19-06-2014

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, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 タウンセンド, エリック エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 モーザー, ウィリアム エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ラナード, シャンタヌ アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 シェーファー, キャサリン エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 クロップ, マイケル エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ベリング, ロス イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 クラッパー, ジェイソン ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4C089 AA06 BA20 BC02 BC08 BD01 BD19
4J011 AA05 AC04 PA07 PA13 PA64 PA65 PA69 PA88 PA95 PA96
PB22 PC02 QA02 QA03 QA06 QA08 QA09 QA11 QA21 QA34
QB02 SA62 SA75 SA76 SA89 TA06 UA01 WA02 WA06
4J015 CA02 CA03