

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6614998号
(P6614998)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 K 6/083 (2006.01) A 6 1 K 6/083
A 6 1 K 6/027 (2006.01) A 6 1 K 6/027
A 6 1 K 6/04 (2006.01) A 6 1 K 6/04

請求項の数 5 (全 53 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-30926 (P2016-30926) (22) 出願日 平成28年2月22日 (2016. 2. 22) (65) 公開番号 特開2017-149650 (P2017-149650A) (43) 公開日 平成29年8月31日 (2017. 8. 31) 審査請求日 平成30年11月6日 (2018. 11. 6)</p>	<p>(73) 特許権者 391003576 株式会社トクヤマデンタル 東京都台東区台東1丁目38番9号 (72) 発明者 秋積 宏伸 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 (72) 発明者 坂田 英武 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式会社トクヤマデンタル内 審査官 鶴見 秀紀</p>
--	---

最終頁に続く

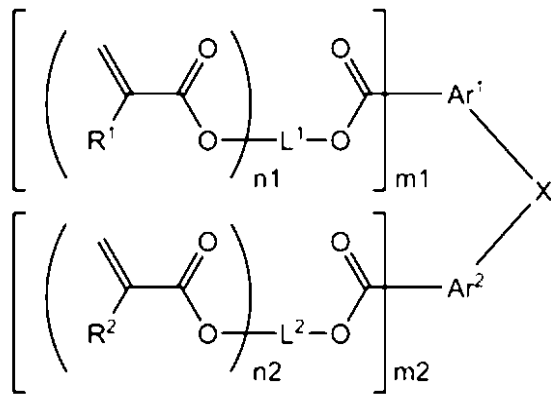
(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で示される重合性単量体、

【化1】



〔前記一般式(1)中、Xは-O-を表し、Ar¹およびAr²は、各々、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹およびL²は、各々、主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹およびR²は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m

1、 m 、 n 、 n および n は、各々、1～3の範囲から選択される整数である。]

(B)重合開始剤、(C)有機無機複合フィラー

を含有してなる歯科用硬化性組成物。

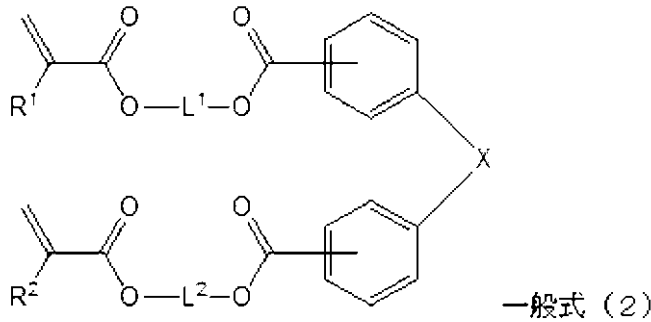
【請求項2】

前記一般式(1)における L^1 および L^2 の少なくともいずれかが水酸基を含んでなる請求項1に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項3】

前記(A)重合性単量体が下記一般式(2)

【化2】



10

[前記一般式(2)中、 X 、 L^1 、 L^2 、 R^1 および R^2 は、前記一般式(1)中に示すものと同様である。]

20

で示される重合性単量体である、請求項1又は2に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項4】

さらに(D)無機フィラーを含む請求項1～3のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項5】

前記(D)無機フィラーが球状である請求項4に記載の歯科用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用材料に有用な新規な重合性単量体、重合開始剤及び有機無機複合フィラーを配合した歯科用硬化性組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

(メタ)アクリレート系重合性単量体は、歯科用硬化性組成物あるいは歯科用接着剤といった歯科材料、光学材料、印刷製版、フォトレジスト材料、塗料、接着剤、インク、光造形樹脂等の幅広い分野で利用可能である(例えば、特許文献1～4)。特に、機械的強度に優れた硬化物が得られる(メタ)アクリレート系重合性単量体としては、特許文献2、3に例示されるビスフェノールAジグリシジルジ(メタ)アクリレート(Bis-GMA)に代表されるビスフェノールA骨格を有する重合性単量体や、特許文献4、5に例示されるビフェニル骨格を有する重合性単量体が知られている。

40

【0003】

歯科用複合修復材料は、歯科用硬化性組成物の代表的存在である。例えば、歯科医院においては、歯科用複合修復材料は、修復すべき歯牙の窩洞に充填され、歯牙の形に成形される。その後、成形された歯科用複合修復材料は専用の光照射器を用いて活性光を照射され、重合硬化させられる。これにより、損傷を受けている歯牙が修復される。

【0004】

歯科技工所内においては、歯科用複合修復材料は、石膏模型上において、修復すべき歯牙の形に築盛された後、光照射を受けて重合硬化させられる。得られる補綴物は、歯科医院において、歯科用接着剤により歯質に接着させられる。これにより、損傷を受けている

50

歯牙が修復される。

【0005】

歯科用複合修復材料は、天然歯牙と同等の色調を付与可能である点や、操作性が良い点で優れている。その結果、歯科用複合修復材料は近年急速に普及しており、現在では前歯の治療の大部分において適用されるに至っている。更に、その硬化物にかなり高い機械的強度を与える歯科用複合修復材料も開発されている。その結果、強い咬合圧が負荷される臼歯部の修復にも、歯科用複合修復材料は適用され始めている。

【0006】

歯科用複合修復材料は、一般に、重合性単量体（モノマー）、フィラー、及び重合開始剤を主成分として構成される。更に、歯科用複合修復材料は、使用するフィラーの種類、形状、粒子径、及び充填量等が選定されて配合される。これらが適切に選定されることにより、ペースト状の歯科用複合修復材料の操作性、及び硬化体の審美性、機械的強度等の諸性状が最適になるように調整されている。

【0007】

例えば、歯科用複合修復材料に、粒子径が大きな無機フィラーが配合されると、得られる複合修復材料の硬化体の機械的強度は高くなる。しかし、一方で、硬化体の表面滑沢性や耐摩耗性は低下する。その結果、天然歯と同様の、艶のある硬化体の仕上がり面は得難くなる。

【0008】

更に、歯科用複合修復材料に平均粒子径が1 μm以下の微細な無機フィラーが配合されると、表面滑沢性や耐摩耗性に優れた硬化体を与える。しかし、微細な無機フィラーは、比表面積が大きいので、ペースト状の複合修復材料の粘度を大きく増加させる。歯科用複合修復材料は、歯牙の治療に際して、歯科医が複合修復材料を口腔内で使用するのに適した粘稠度に予め調整されている必要がある。粘稠度を低下させるためには、微細な無機フィラーの配合量を少なくする必要がある。しかし、無機フィラーの配合量を低下させると、複合修復材料が硬化する際のモノマーの重合に伴い生じる硬化体の収縮量の増加、さらには得られる硬化体の機械的強度の低下等が起きる。

【0009】

このような状況において、有機無機複合フィラーの使用が提案されている（例えば、特許文献6および7参照）。これらの特許文献によれば、これらの有機無機複合フィラーを用いることにより、微細無機フィラーを用いる場合の硬化体の優れた表面滑沢性や耐摩耗性を維持しながら、優れた操作性のペースト状複合修復材料を得ることができ、更に硬化体の重合収縮も少なくなる。

【0010】

この有機無機複合フィラーは、微細な無機フィラーを有機樹脂中に含有してなる複合フィラーである。この有機無機複合フィラーは、前記微細な無機フィラーと比較して、表面積が小さい。したがって、増粘作用を発現させることなく、この有機無機複合フィラーの十分量を配合して、ペースト状の複合修復材料を製造できる。

【0011】

なお、上記有機無機複合フィラーの製造方法としては、微細な無機フィラーと重合性単量体とを予め混練した硬化性組成物を重合硬化させて硬化体を得、次いで前記硬化体を粉碎する方法が一般的である（例えば、特許文献6）。

【0012】

粒度分布の狭い有機無機複合フィラーの製造方法も知られている（例えば、特許文献7、8、9）。この方法においては、先ず、微細な無機フィラーを噴霧乾燥等の方法で造粒することにより無機凝集粒子を製造する。次いで、製造した無機凝集粒子を液状の重合性単量体に接触させる。この操作により、該無機凝集粒子を構成する一次粒子同士の凝集間隙に重合性単量体を侵入させる。その後、浸入した単量体を重合硬化させることにより、有機無機複合フィラーが得られる。この有機無機複合フィラーは、未粉碎でも使用可能である。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特表2008-534256号公報

【特許文献2】特開2007-126417号公報

【特許文献3】特開平9-157124号公報

【特許文献4】特開平5-170705号公報

【特許文献5】特開昭63-297344号公報

【特許文献6】特開2000-80013号公報

【特許文献7】特開2008-37952号公報

【特許文献8】国際公開第2011/115007号パンフレット

【特許文献9】国際公開第2013/039169号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

一方、重合性単量体の取り扱い性を容易とする観点では、重合性単量体は室温環境下において低粘度の液体あるいは液状物質であることが有利である。たとえば、一般的に多くの場合、重合性単量体は、単独で用いるよりも、種々の使用用途に応じて他の成分と混合した混合組成物として用いられることが多い。このような場合に、重合性単量体が低粘度の液体あるいは液状物質であれば、他の成分とのブレンドも極めて容易である。

【0015】

しかしながら、特許文献2, 3に例示されるBis-GMAは室温環境下において極めて高粘度であり、特許文献4に例示される重合性単量体に至っては、室温環境下において固体である上、機械的強度に劣る。また、特許文献5に例示される重合性単量体は比較的 low 粘度であるものの、やはり機械的強度に劣る。

【0016】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低粘度で取り扱い性に優れる重合性単量体を用い、更に操作性に優れる歯科用硬化性組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。

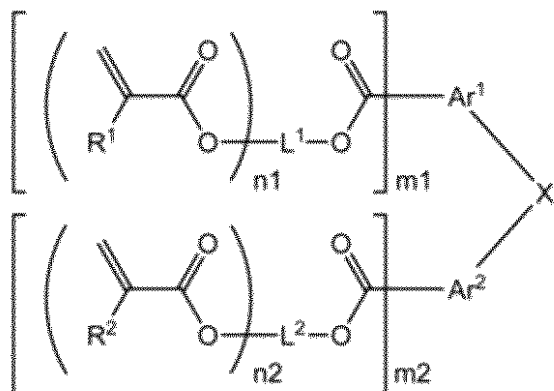
【0018】

その結果、特定の重合性単量体、重合開始剤及び有機無機複合フィラーを組み合わせる使用することにより、これを用いた歯科用硬化性組成物は高い機械的強度を付与できると共に操作性に優れるようになることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、下記一般式(1)で示される(A)重合性単量体、

【0019】

【化1】



一般式(1)

10

20

30

40

50

【0020】

〔前記一般式(1)中、Xは-O-を表し、Ar¹およびAr²は、各々、2価～4価から選択されるいずれかの価数を持つ非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹およびL²は、各々、主鎖の原子数が2～60の範囲内であり、かつ、2価～4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹およびR²は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m1、m2、n1およびn2は、各々、1～3の範囲から選択される整数である。〕

(B) 光重合開始剤、及び(C) 有機無機複合フィラーを含有してなることを特徴とする歯科用硬化性組成物である。

10

【0022】

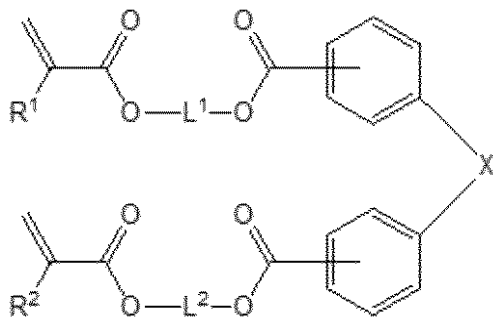
本発明の歯科用硬化性組成物における(A) 重合性単量体の他の実施形態は、「主鎖の原子数が2～60の範囲内であり、かつ、2価～4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基であるL¹およびL²」の少なくともいずれかが水酸基を含むことが好ましい。

【0023】

本発明の歯科用硬化性組成物における(A) 重合性単量体の他の実施形態は、下記一般式(2)で示されることが好ましい。

【0024】

【化2】



一般式(2)

20

30

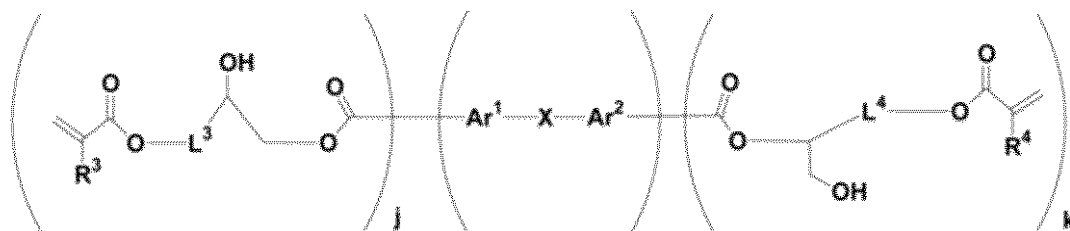
【0025】

〔前記一般式(2)中、X、L¹、L²、R¹およびR²は、前記一般式(1)中に示すものと同様である。〕

本発明の歯科用硬化性組成物における(A) 重合性単量体の他の実施形態は、下記一般式(3)で示されることが好ましい。

【0026】

【化3】



一般式(3)

40

【0027】

〔一般式(3)中、Xは、一般式(1)中に示すものと同様であり、Ar¹およびAr²は、価数が2価のみを取り除くことを除いて一般式(1)中に示すものと同様であり、L³およびL⁴は、各々、主鎖の原子数が1～8の範囲内の2価の炭化水素基を表し、各々

50

同一であっても異なってもよく、 R^3 および R^4 は、各々、水素またはメチル基を表す。また、 j は 1 であり、 k は 1 であり、 $j + k = 2$ である。]

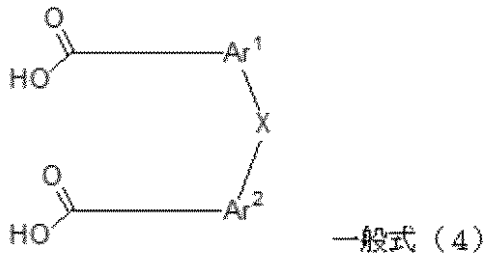
【0030】

本発明の歯科用硬化性組成物における(A)重合性単量体は、たとえば下記一般式(4)に示す化合物と、下記一般式(5)に示す化合物とを反応させる反応工程を少なくとも経る方法で製造することができ、その場合には下記一般式(6)~(8)に示す化合物からなる群より選択される2種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を製造することができる。

10

【0031】

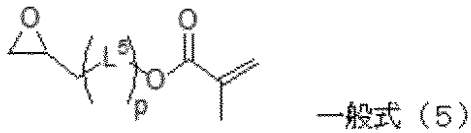
【化4】



20

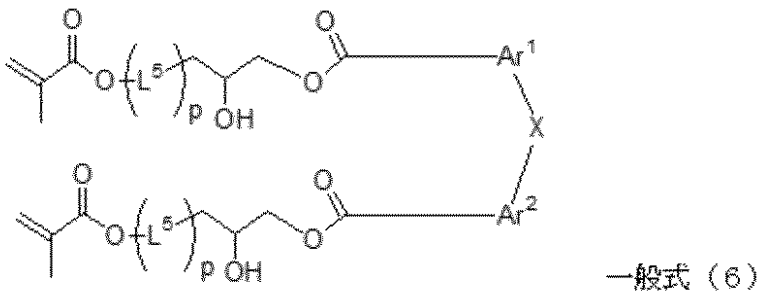
【0032】

【化5】



【0033】

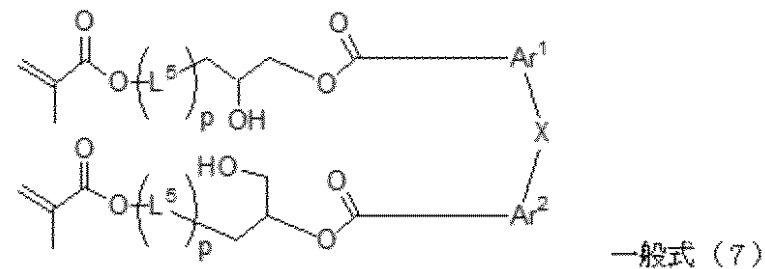
【化6】



30

【0034】

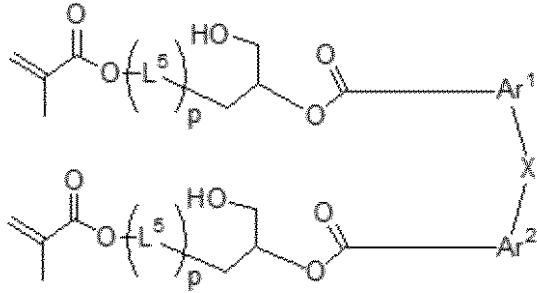
【化7】



40

【0035】

【化 8】



一般式 (8)

10

【 0 0 3 6 】

〔一般式 (4) ~ (8) 中、X は - O - を表し、Ar¹ および Ar² は、各々、2 価の非置換の芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L⁵ は主鎖の原子数が 1 ~ 7 の 2 価の炭化水素基を表す。また、p は 0 または 1 である。〕

【発明の効果】

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低粘度で取扱い性に優れる重合性単量体を用い、高い機械的強度を付与できると共に操作性に優れた歯科用硬化性組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 8 】

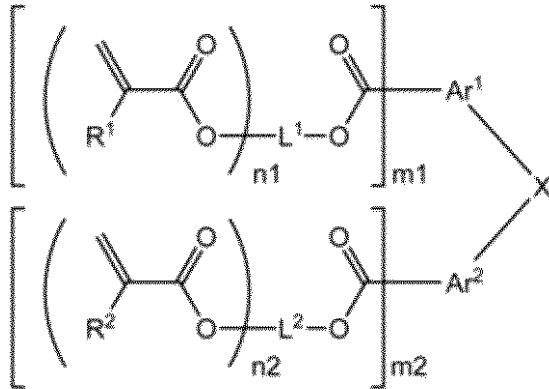
本発明の歯科用硬化性組成物を構成する各成分について順次説明する。

〔(A) 重合性単量体〕

(A) 重合性単量体は、下記一般式 (1) で示されることを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

【化 9】



一般式 (1)

30

【 0 0 4 0 】

ここで、一般式 (1) 中、X は 2 価の基を表し、Ar¹ および Ar² は、各々、2 価 ~ 4 価から選択されるいずれかの価数を持つ芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよく、L¹ および L² は、各々、主鎖の原子数が 2 ~ 60 の範囲内であり、かつ、2 価 ~ 4 価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよく、R¹ および R² は、各々、水素またはメチル基を表す。また、m₁、m₂、n₁ および n₂ は、各々、1 ~ 3 の範囲から選択される整数である。なお、一般式 (1) に示される重合性単量体は、2 種類以上の異性体を含む異性体混合物であってもよい。

40

【 0 0 4 1 】

(A) 重合性単量体は、硬化物の機械的強度に優れると共に、室温環境下においても低

50

粘度であるため取扱い性に優れる。このような効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推定している。まず、硬化物の機械的強度に優れる理由は、分子の中心部分に、剛直性の高い芳香族基を含む構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) を有するためであると考えられる。

【0042】

また、室温環境下においても低粘度を示す理由としては、まず、分子中心部の構造として、ビフェニル構造などのように、芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とが結合を介して直接結合した構造 ($Ar^1 - Ar^2$) ではなく、芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とを2価の基 X を介して結合させた構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) を採用したことが挙げられる。構造 ($Ar^1 - Ar^2$) は分子構造の対称性が高いため結晶化し易いものの、このような構造に2価の基 X をさらに導入した構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) では、分子構造の柔軟性が增大して対称性が低下するため、結果的に結晶性を低下させて低粘度化するものと考えられる。これに加えて、(A) 重合性単量体では、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に接続されたエステル結合が粘度の低下に大幅に寄与しているものと考えられる。

10

【0043】

また、上述したように、構造 ($Ar^1 - Ar^2$) よりも、構造 ($Ar^1 - X - Ar^2$) がの方が分子構造の柔軟性がより大きい。このため、(A) 重合性単量体は、分子中心部に構造 ($Ar^1 - Ar^2$) を導入した重合性単量体と比べると、硬化物が脆くなり難く、曲げ強度にも優れる。

【0044】

20

次に、一般式(1)に示す重合性単量体についてより詳細に説明に説明する。まず、一般式(1)中、 Ar^1 および Ar^2 は、各々、2価～4価から選択されるいずれかの価数を持つ芳香族基を表し、各々同一であっても異なってもよい。

【0045】

芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 の具体例としては、下記構造式 $Ar - a1 \sim Ar - a3$ に示す2価～4価のベンゼン、下記構造式 $Ar - a4 \sim Ar - a6$ に示す2価～4価のナフタレン、あるいは、下記構造式 $Ar - a7 \sim Ar - a9$ に示す2価～4価のアントセランが挙げられる。なお、これら構造式中、結合手は、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環の任意の炭素(但し、ベンゼン環とベンゼン環との縮合部を形成する炭素を除く)に設けることができる。たとえば、構造式 $Ar - a1$ (2価のベンゼン) であれば、2本の結合手は、オルト位、メタ位、あるいは、パラ位のいずれかに設けることができる。

30

【0046】

【化10】



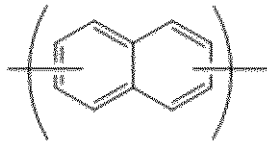
Ar-a1



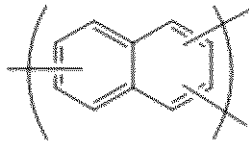
Ar-a2



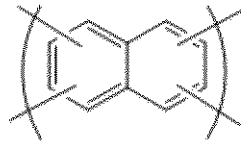
Ar-a3



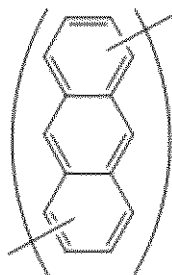
Ar-a4



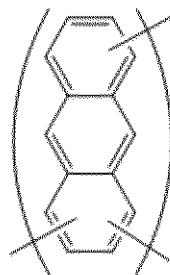
Ar-a5



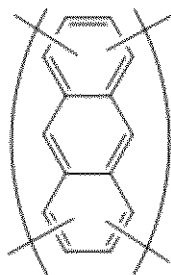
Ar-a6



Ar-a7



Ar-a8



Ar-a9

【0047】

なお、芳香族基 Ar^1 の価数は、 m_1 の数に応じて決定され、 $m_1 + 1$ で表される。同様に、芳香族基 Ar^2 の価数は、 m_2 の数に応じて決定され、 $m_2 + 1$ で表される。

【0048】

また、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 は、各々、置換基を有していてもよく、この場合、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環の水素を他の置換基に置き換えることができる。芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 の置換基としてはその末端に一般式(1)の左辺に示される反応性基(すなわち、アクリル基またはメタクリル基)を含まないものであれば特に限定されず、置換基を構成する原子の総数(原子数)が1~60の範囲内のものを適宜選択できる。具体的には、炭素数1~20の1価の炭化水素基や、 $-COOR^3$ 、 $-OR^3$ 、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基などを挙げることができる。なお、 R^3 は、炭素数1~20の1価の炭化水素基と同様である。また、炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基等の直鎖状または分岐状の炭化水素基、シクロヘキシル基等の脂環炭化水素基、フェニル基、1価のフランなどの複素環基などを挙げることができる。

【0049】

Xは2価の基を表し、具体的には、下記構造式X-1~X-13に例示されるような芳香族基 Ar^1 と芳香族基 Ar^2 とを架橋する主鎖の原子数が1~3の2価の基である。

【0050】

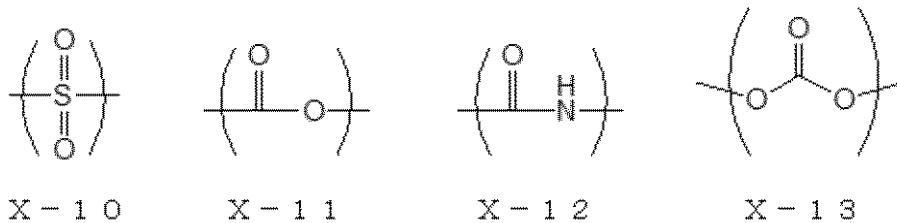
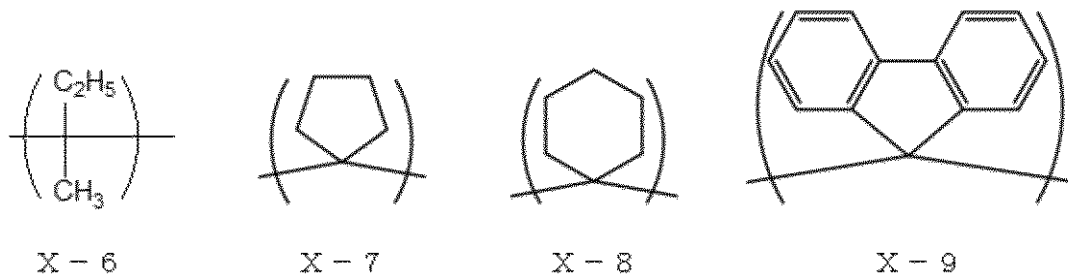
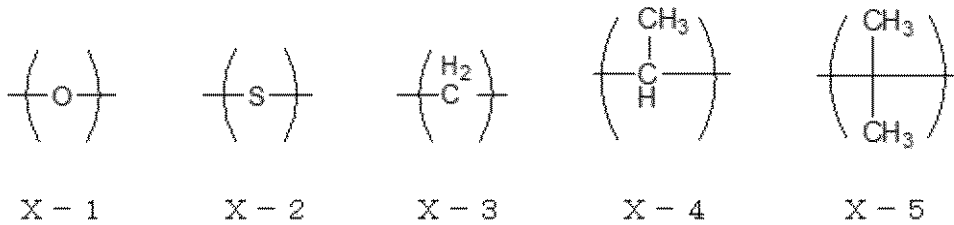
10

20

30

40

【化11】

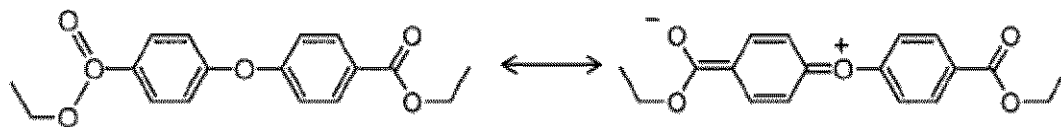


【0051】

なお、2価の基Xの主鎖の原子数は1または2がより好ましく、1が最も好ましい。また、2価の基Xは、芳香族基 Ar^1 (あるいは Ar^2) とこれに接続されたエステル結合とからなるベンゾエート構造(電子吸引基)に対して電子を供与できる電子供与性基であることが好ましい。このような電子供与性の2価の基Xとしては、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^5)-$ あるいは $-S-$ が挙げられ、これらの中でも $-O-$ あるいは $-CH_2-$ がより好ましく、 $-O-$ が特に好ましい。ここで、 R^5 は、炭素数1~6のアルキル基である。電子供与性の2価の基Xでは、下記共鳴構造式に例示するような共鳴構造を取り得るため、分子中央部の極性が比較的高くなる。このため、極性の高い親水性材料との親和性をより向上させることができ、結果的に、親水性材料との相溶性を向上させたり、親水性の表面に対する親和性・接着性を向上させることが容易になる。なお、下記共鳴構造式は、2価の基Xが $-O-$ であり、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 がフェニレン基(但し、2本の結合手はパラ位に設けられる)である場合における(A)重合性単量体の分子中央部について示したものである。

【0052】

【化12】



【0053】

L^1 および L^2 は、各々、主鎖の原子数が2~60の範囲内であり、かつ、2価~4価から選択されるいずれかの価数を持つ炭化水素基を表し、各々同一であっても異なってもよい。なお、主鎖の原子数は2~12の範囲内が好ましく、2~10の範囲内がより好ましく、2~6の範囲内がさらに好ましく、2~3の範囲内が特に好ましい。特に主鎖

10

20

30

40

50

の原子数を2～3の範囲内とした場合には、硬化物の曲げ強度をより高めることが容易になる。

【0054】

なお、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は、主鎖の原子数の約半分以下とすることが好ましく、主鎖の原子数が2の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つである。

10

【0055】

また、主鎖を構成する原子のうち、少なくともいずれか1つの原子（通常は炭素原子）には、置換基が結合していてもよい。このような置換基としては、メチル基等の炭素数1～3のアルキル基、水酸基、水酸基を有する1価の炭化水素基、ハロゲン、 $-COOR^4$ 、 $-OR^4$ などを挙げることができる。なお、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基と同様である。また、水酸基を有する1価の炭化水素基は、その炭素数が1～3の範囲が好ましく、1～2の範囲がより好ましい。水酸基を有する1価の炭化水素基の具体例としては、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)OH$ などが挙げられる。

【0056】

なお、親水性材料との相溶性を向上させたり、親水性の表面に対する親和性を向上させたい場合には、 L^1 および L^2 の少なくともいずれかが水酸基を含む、言い換えれば、 L^1 および L^2 の少なくともいずれかにおいて、その置換基は水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基であることが好ましい。なお、 L^1 および L^2 の各々に含まれる水酸基の数は、少なくとも1つ以上であればよいが、通常は、1つであることが好ましい。また、水酸基は、 L^1 および L^2 の各々に1つ含まれることがより好ましく、この場合において、 m_1 、 $m_2 = 1$ であれば分子内には2つの水酸基が含まれることになる。

20

【0057】

なお、一般的に、分子内に複数の水酸基を有する化合物は、分子間水素結合を形成し、結果として粘度が上昇し易い。それゆえ、本実施形態の重合性単量体が分子内に水酸基を有する場合も、粘度が上昇し易い傾向がある。しかし、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基が存在する場合は、比較的粘度の上昇が抑えられるため、より好ましい。ここで、“エステル結合の近傍に水酸基が存在する場合”とは、具体的には、 L^1 および L^2 のいずれかまたは双方が水酸基を有する場合において、水酸基を有する L^1 または L^2 の主鎖の原子数が2～10の範囲を意味し、主鎖の原子数は特に好ましくは2～3の範囲である。なお、上述した効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

30

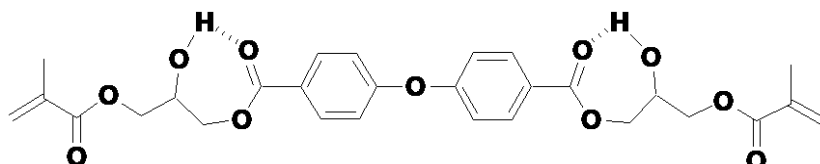
【0058】

芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基が存在する場合、下記にされる構造式に示すように2価の基 L^1 、 L^2 に存在する水酸基の水素が芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合のカルボニル基の酸素との間に分子内水素結合を形成し易いと予想される。なお、下記に例示される構造式は、一般式(1)中において、 Ar^1 、 $Ar^2 =$ フェニレン基、 $X = -O-$ 、 L^1 、 $L^2 = -CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 R^1 、 $R^2 =$ メチル基、 m_1 、 m_2 、 n_1 および $n_2 = 1$ とした例である。

40

【0059】

【化13】



50

【0060】

すなわち、分子内水素結合が形成された場合、分子間水素結合の形成が抑制されることになる。このため、(A)重合性単量体において、分子内に水酸基が含まれない場合を基準とすると、分子内に水酸基を含む場合には、粘度は増大するものの、従来の分子内に水酸基を有する重合性単量体(Bis-GMAなど)と同程度の粘度まで、粘度が著しく増大することは抑制される。

【0061】

これに加えて、分子間水素結合が形成されない状態を基準とした場合と比べて、分子内水素結合が形成された場合では、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 を構成するベンゼン環とこれに直接結合するエステル結合とからなるベンゾエート構造に歪みが生じて、分子中心部分の分子構造の対称性が低下する。それゆえ、分子の結晶性が低下して、粘度の著しい増大がさらに抑制されると考えられる。なお、分子内水素結合の形成は、分子間の結合を弱めるため、硬化物の機械的強度の低下を招くおそれもある。しかし、(A)重合性単量体が、芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 に直接結合するエステル結合の近傍に水酸基を有する場合、水酸基は、より正確には、分子間水素結合よりも分子内水素結合に寄与する度合いが相対的により高くなっていると考えられ、分子間の緩やかな水素結合ネットワークの形成にも寄与していると考えられる。さらに、 L^1 および L^2 の双方が水酸基を有する場合などのように、分子内に複数の水酸基が含まれる場合には、分子間で密度の高い水素結合ネットワークを形成し易くなる。この場合、分子内に水酸基を有さない(A)重合性単量体と比べて、硬化物の機械的強度をより高くできると考えられる。

【0062】

L^1 、 L^2 の具体例としては、 n_1 、 $n_2 = 1$ の場合(L^1 、 L^2 が2価の炭化水素基の場合)において、下記構造式L-b1~L-b14を挙げることができる。なお、これらの構造式中に示す2つの結合手のうち、*の付された結合手は、分子中心部のベンゾエート構造を構成するエステル結合の酸素原子に結合する結合手を意味する。ここで、下記構造式L-b1~L-b14中、aは1~11の範囲から選択される整数を表し、bは1~19の範囲から選択される整数を表し、cは0~11の範囲から選択される整数を表し、dは0~5の範囲から選択される整数を表し、eは2~5の範囲から選択される整数を表し、fは1~6の範囲から選択される整数を表す。なお、a~fの値は、構造式L-b1~L-b14において、主鎖の原子数が12以下となる範囲で選択されることが好ましい。

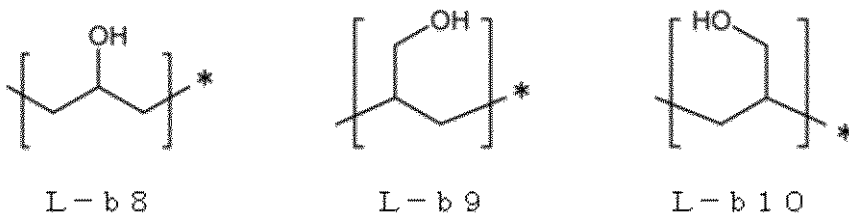
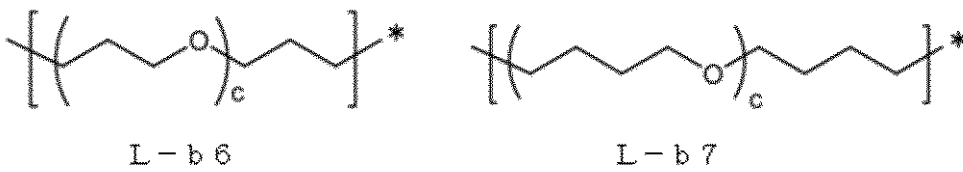
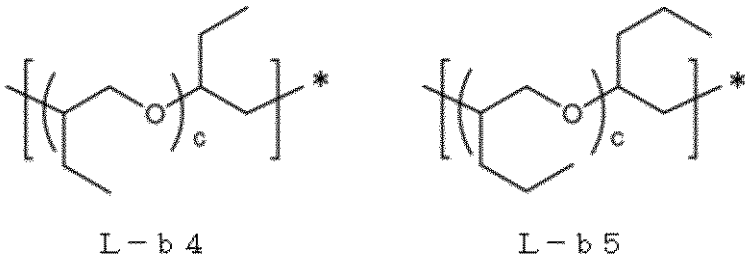
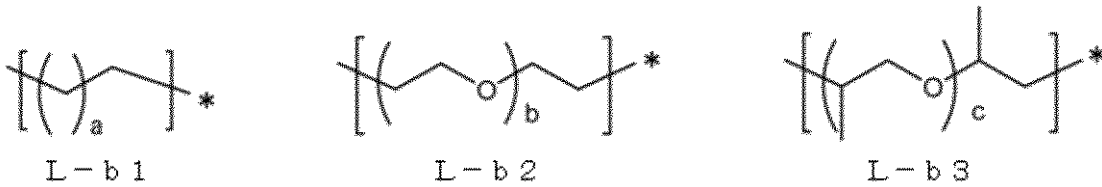
【0063】

10

20

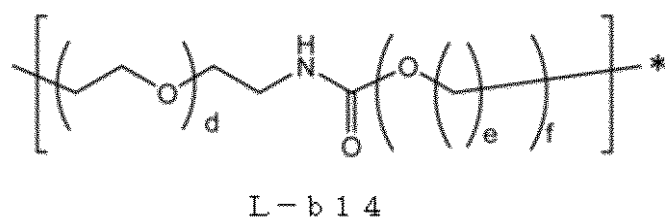
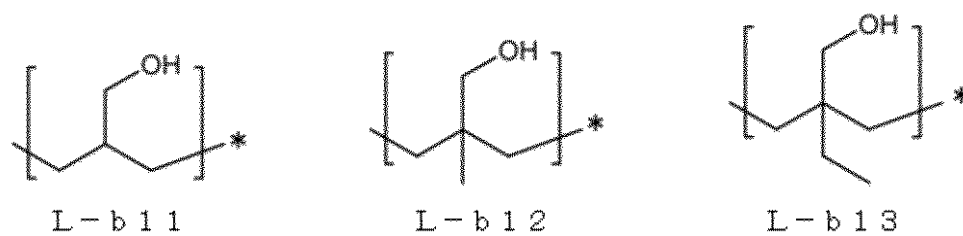
30

【化14】



【0064】

【化15】



【0065】

一方、 n_1 、 $n_2 = 2$ の場合（ L^1 、 L^2 が3価の炭化水素基の場合）は、構造式L-b 1～L-b 14において、主鎖を構成する炭素原子のうち、*の付された結合手を持つ炭素原子から最も離れた位置の炭素原子が2本の結合手を有する。また、 n_1 、 $n_2 = 3$ の場合（ L^1 、 L^2 が4価の炭化水素基の場合）は、構造式L-b 1～L-b 2、L-b

10

20

30

40

50

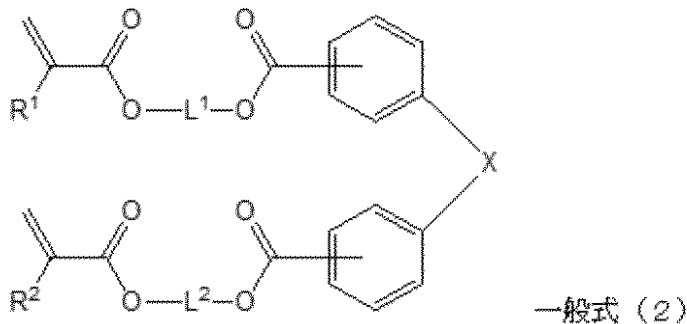
6-L-b8、L-b10~L-b14において、主鎖を構成する炭素原子のうち、*の付された結合手を持つ炭素原子から最も離れた位置の炭素原子が3本の結合手を有する。

【0066】

なお、一般式(1)で示される(A)重合性単量体は、下記一般式(2)で示される重合性単量体であることが特に好ましい。なお、一般式(2)は、一般式(1)において、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 $n_2 = 1$ 、 Ar^1 、 $Ar^2 = -C_6H_4-$ (構造式Ar-a1)とした場合の構造を示すものである。

【0067】

【化16】



10

【0068】

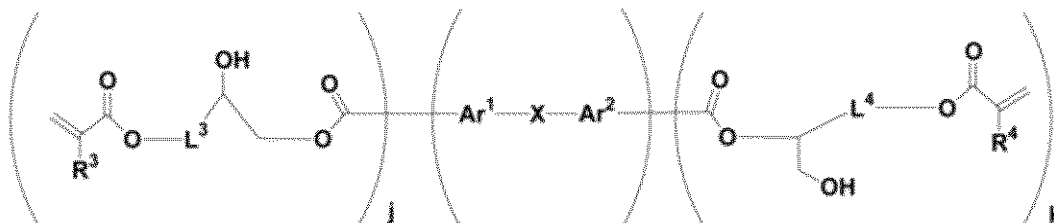
また、(A)重合性単量体は、下記一般式(3)に示される重合性単量体であることが好ましい。ここで、一般式(3)中、Xは、一般式(1)に示すものと同様であり、 Ar^1 および Ar^2 は、価数が2価のみを取りえることを除いて一般式(1)中に示すものと同様であり、 L^3 および L^4 は、各々、主鎖の原子数が1~8の範囲内の2価の炭化水素基を表し、各々同一であっても異なっていてもよく、 R^3 および R^4 は、各々、水素またはメチル基を表す。また、jは0、1または2であり、kは0、1または2であり、 $j+k=2$ である。なお、一般式(3)は、一般式(1)において、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 $n_2 = 1$ 、 $L^1 = -L^3-CH(OH)CH^2-$ または $-CH(CH_2OH)-L^4-$ 、 $L^2 = -L^3-CH(OH)CH^2-$ または $-CH(CH_2OH)-L^4-$ 、 R^1 は R^3 または R^4 に対応し、 R^2 は R^3 または R^4 に対応する、とした場合の構造(2官能型構造)を示すものである。また、一般式(3)中、左右両側の括弧内に示す基は、中央に示す基; $-Ar^1-X-Ar^2-$ の2つの結合手のいずれに対しても結合可能である。すなわち、jおよびkの値に応じて、一般式(3)中の左側の括弧内に示す基が、中央に示す基の両側に結合する場合もあれば、一般式(3)中の右側の括弧内に示す基が、中央に示す基の両側に結合する場合もある。

20

30

【0069】

【化17】



一般式(3)

40

【0070】

なお、 L^3 および L^4 において、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原

50

子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つまたは2つが好ましい。但し、主鎖の原子数が2の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は1つである。

【0071】

また、 L^3 および L^4 において主鎖の原子数は、1～8であればよいが、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が最も好ましい。 L^3 および L^4 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基などのような主鎖の炭素数1～8のアルキレン基や、当該アルキレン基の主鎖の一部または全部をエーテル結合あるいはエステル結合（但し、アルキレン基の主鎖の原子数が2以上の場合に限る）に置換した基などが挙げられる。

10

【0072】

一般式(3)に示す値 j 、 k の組み合わせ (j 、 k) としては、(2、0)、(1、1) および (0、2) が挙げられるが、これらの中でも重合性単量体分子の分解の抑制が期待できる観点から (1、1) および (0、2) がより好ましい。この理由として、本発明者らは以下のように推測している。

【0073】

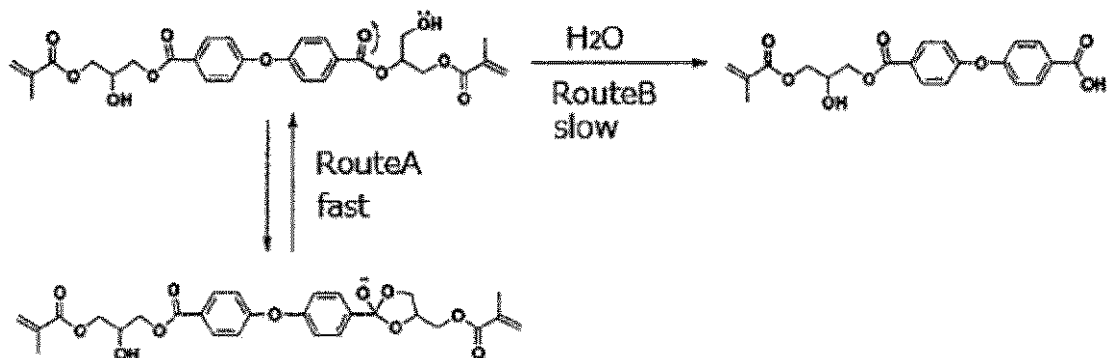
ここで、下記に示す式は、一般式(3)において (j 、 k) = (1、1)、 $X = -O-$ 、 Ar^1 、 $Ar^2 = -C_6H_4-$ 、 L^3 、 $L^4 = -CH_2-$ 、 R^3 、 $R^4 = -CH_3$ とした重合性単量体分子における水分子の存在下における反応機構の一例を示したものである (A) 重合性単量体は、分子中央部の芳香族基に直接結合するエステル結合が存在する分子構造を有している。このような分子構造を持つ重合性単量体が分解する反応機能のひとつとして、芳香族基に直接結合するエステル結合への水分子の求核反応（加水分解反応）などが予想される（下記 Route B）。しかし、芳香族基に直接結合するエステル結合のすぐ近くに、同一分子内に含まれる1級アルコールが存在する場合、1級アルコールとエステル結合とが分子内で環化反応を起こすことで、一時的に環状構造を形成する（下記 Route A）。この環化反応は可逆的であるため、直ぐに元の直鎖構造に戻り易いものの、この環化反応が上述した求核反応（加水分解反応）などを阻害する。このため、重合性単量体分子の分解が阻害されるものと推測される。この場合、重合性単量体あるいはこれを含む組成物の分解劣化が抑制される（言い換えれば保存安定性が向上する）ため、重合性単量体を用いた歯科用硬化性組成物の製造直後の初期性能（例えば、硬化物の機械的強度）を長年に渡って安定して維持できることになる。

20

30

【0074】

【化18】



40

【0075】

また、(A) 重合性単量体は、一般式(3)に示す値 j 、 k の組み合わせ (j 、 k) が、(2、0)、(1、1) および (0、2) からなる群より選択されるいずれか2種類以上の構造異性体を含むものであることが好ましい。重合性単量体が、一般式(3)に示す (j 、 k) の組み合わせについて、2種類以上の構造異性体を含むものである場合、硬化

50

物の機械的強度と、保存安定性とをバランスよく向上させることが容易となる。この場合、全ての重合性単量体分子における値 k の平均値が 0.05 以上 2.0 未満の範囲（言い換えれば値 j の平均値が 0 を超え 1.95 以下の範囲）であることが好ましい。さらに、値 k の平均値の下限は 0.1 以上であることが好ましく、値 k の平均値の上限は、1.7 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましく、0.4 以下であることが特に好ましい。なお、硬化物の機械的強度と、保存安定性とをバランスよく向上させるためには、値 $k = 2$ （構造異性体を含まない状態）も、値 k の平均値が 0.05 以上 2.0 未満の範囲とした場合と同様に好適である。但し、値 $k = 2$ （構造異性体を含まない状態）よりも、2 種類以上の構造異性体を含む状態の方が、一定の保存期間を経ない初期状態での機械的強度をより高くすることができる。この点では、値 k の平均値が 0.05 未満とならない範囲で、値 k の平均値は小さい方がより有利である。

10

【0076】

なお、上述した反応機構のみを考慮すると、値 k の平均値が大きくなるに従い保存安定性も向上すると予想される。しかしながら、本発明者らが検討したところ値 k の平均値が 0.1 程度（全重合性単量体中、芳香族基に直接結合するエステル結合の近傍に存在する 1 級アルコールの存在割合が小さい場合）でも顕著な保存安定性向上効果が得られることを確認した（後述する実施例を参照されたし）。これらの結果からは、保存安定性の向上には、上述した反応機構以外の予期せぬ要因が存在するものと推測される。

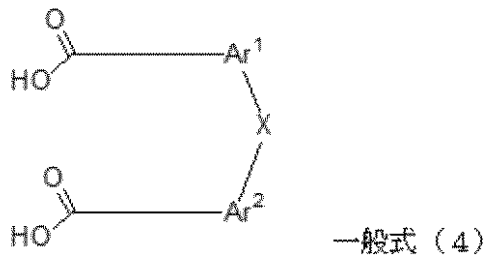
【0077】

(A) 重合性単量体は、公知の出発原料および公知の合成反応法を適宜組み合わせることで合成することができ、その製造方法は特に限定されるものではない。たとえば、一般式 (3) に示す重合性単量体を製造する場合、下記一般式 (4) に示す化合物と、下記一般式 (5) に示す化合物とを反応させる反応工程を少なくとも含む製造方法を利用してよい。この場合、下記一般式 (6) ~ (8) に示す化合物からなる群より選択される 2 種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を製造することができる。

20

【0078】

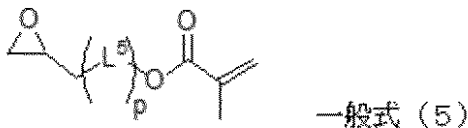
【化19】



30

【0079】

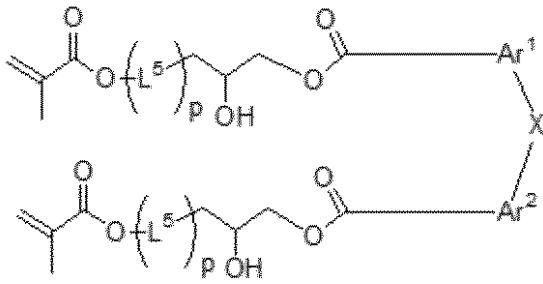
【化20】



40

【0080】

【化 2 1】

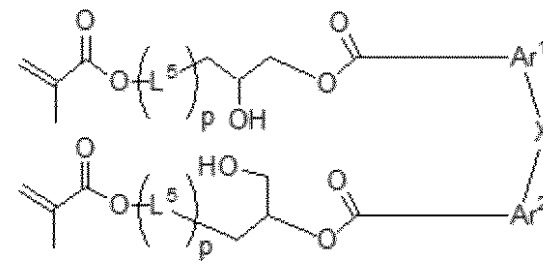


一般式 (6)

10

【 0 0 8 1】

【化 2 2】

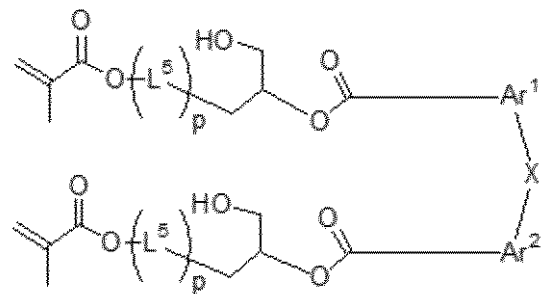


一般式 (7)

20

【 0 0 8 2】

【化 2 3】



一般式 (8)

30

【 0 0 8 3】

ここで、一般式 (4) ~ (8) 中、X、Ar¹ および Ar²、は一般式 (3) 中に示すものと同様であり、L⁵ は主鎖の原子数が 1 ~ 7 の 2 価の炭化水素基を表す。また、p は 0 または 1 である。ここで、値 k の平均値、言い換えれば、一般式 (6) ~ (8) に示される構造異性体の存在比率は、合成条件を適宜選択することにより容易に調整することができる。また、必要に応じて合成後に精製処理を行うことで、値 k の平均値 (一般式 (6) ~ (8) に示される構造異性体の存在比率) を所望の値により近づくように調整してもよい。

【 0 0 8 4】

一般式 (4) ~ (8) に示す L⁵ において、主鎖を構成する原子は、基本的には炭素原子から構成され、全ての原子が炭素原子であってもよいが、主鎖を構成する炭素原子の一部をヘテロ原子に置き換えることもできる。このヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子を挙げることができる。なお、主鎖がヘテロ原子として酸素原子を含む場合、主鎖中には、エーテル結合またはエステル結合を導入することができる。主鎖に導入できるヘテロ原子の数は 1 つまたは 2 つが好ましい。但し、主鎖の原子数が 2 の場合、主鎖に導入できるヘテロ原子の数は 1 つである。

40

【 0 0 8 5】

また、L⁵ において主鎖の原子数は、1 ~ 7 であればよいが、1 ~ 4 が好ましく、1 ~ 2 がより好ましい。L³ および L⁴ の具体例としては、メチレン基、エチレン基、n - プ

50

ロピレン基、*n*-ブチレン基などのような主鎖の炭素数1~7のアルキレン基や、当該アルキレン基の主鎖の一部または全部をエーテル結合あるいはエステル結合(但し、アルキレン基の主鎖の原子数が2以上の場合に限る)に置換した基などが挙げられる。

【0086】

一般式(6)において、各々の L^5 は同一であってもよく、異なってもよい。これは、一般式(7)および(8)においても同様である。なお、各々の L^5 を互いに異なるものとする場合には、合成に用いる一般式(5)に示す化合物として、 L^5 が互いに異なる2種類以上の化合物を用いることができる。また、*p*は0であることが好ましい。

【0087】

なお、必要であれば、上述した製造方法により2種類以上の構造異性体を含む重合性単量体を得た後、構造異性体を実質的に含まない重合性単量体(たとえば、一般式(6)に示す重合性単量体)のみを単離精製してもよい。しかしながら、単離精製して得られる重合性単量体は、単離精製処理前の2種類以上の構造異性体を含む重合性単量体と比べると、硬化物の機械的強度と、保存安定性との両立という点で劣る傾向にある。これに加えて、重合性単量体の製造に際して、さらに単離精製処理が必要となるため、コスト面でも不利になり易い。よって、これらの観点からは、単離精製処理は省略することが好ましい。

【0088】

L^1 および L^2 の各々の置換基が水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基である(A)重合性単量体とBis-GMAとは、a)水酸基を有すること、b)分子の末端の反応性基の構造が同一(メタクリル基とメタクリル基)または実質同一(アクリル基とメタクリル基)であること、および、c)分子中央部分が芳香族基を主体とする分構造であること、以上の3点において類似している。しかしながら、分子中央部分の分子構造に着目すると、(A)重合性単量体は、Bis-GMAの中心骨格を構成するビスフェノールA構造よりも極性の高いベンゾエート構造を有している。このため、 L^1 および L^2 の各々の置換基が水酸基および/または水酸基を有する1価の炭化水素基である(A)重合性単量体(以下、「水酸基を有する(A)重合性単量体」と称す場合がある)は、Bis-GMAと比較してより親水性が高いと考えられる。また、特許文献4に示す重合性単量体は、水酸基を有していない。すなわち、水酸基を有する(A)重合性単量体が親水性であるのに対して、特許文献4に示す重合性単量体は疎水性である。これに加えて、特許文献4,5に示す重合性単量体は、分子中央部が対称性が高く極性の低いビフェニル構造を有しているが、水酸基を有する(A)重合性単量体では、分子中央部は、ビフェニル構造よりも極性が高くなりやすい2つの芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 間に2価の基Xが導入された構造を有している。したがって分子中央部の構造のみに着目した場合、特に、2価の基Xが電子供与性基からなる場合、特許文献4,5に示す重合性単量体よりも水酸基を有する(A)重合性単量体の方がより親水的であると考えられる。

【0089】

これらの点を考慮すると、Bis-GMAや特許文献4、特許文献5に示す重合性単量体と比べた場合、水酸基を有する(A)重合性単量体は、より親水性が求められる用途で利用することが好適かつ有利であると言える。シランカップリング剤などで表面処理を行った後でも比較的親水性を示す無機フィラーなどの親水性固体材料と重合性単量体とを混合した混合組成物を作製する場合、Bis-GMAや特許文献4に示す重合性単量体と比べて、(A)重合性単量体では、混合が容易である上に、より多くの親水性固体材料を配合することもでき、配合量の増加に伴う混合組成物の粘度増加を抑制することも容易である。

【0090】

なお、Bis-GMAや特許文献4、特許文献5に示す重合性単量体と比べて、低粘度で取扱い性に優れる点や、親水性部材表面への接着性にも優れる点では、ペンタエリストールジメタクリレートなどの水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体も有用である。しかしながら、水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体では、分子内に芳香族骨格を有さないため、硬化物の機械的強度に劣る。

10

20

30

40

50

これに加えて、分子内に水酸基を有するため親水性は高いものの耐水性に劣るため、口腔内などのような水中あるいは高湿環境下での長期の使用には適していない。しかしながら、水酸基を有する本実施形態の重合性単量体では、水酸基を有する非芳香族系の(メタ)アクリレート系重合性単量体と比べて、硬化物の機械的強度や耐水性の点でも優れた特性を発揮できる。

【0091】

また、本発明の歯科用硬化性組成物には、本発明の効果に影響のない範囲でその他の重合性単量体を配合しても良い。その他の重合性単量体としては、公知の重合性単量体を制限なく用いることができる。しかしながら、本発明の歯科用硬化性組成物の成分である(A)重合性単量体が、室温環境下において低粘性であるという特徴を有する点を考慮すれば、その他の重合性単量体も、この特徴を相殺しない程度の比較的低い粘性を有することが好ましい。このような観点では、その他の重合性単量体の粘度は室温(25)において150mPa・S以下であることが好ましい。さらに、分子の両末端に設けられた反応性基が同一・類似である点で相溶性が確保し易いことを考慮すると、その他の重合性単量体としては2官能(メタ)アクリレート系重合性単量体が好ましい。

【0092】

上述した粘度特性を有する2官能(メタ)アクリレート系重合性単量体としては、トリエチレングリコールジメタクリレート(3G)などのポリアルキレングリコールジメタクリレート(より具体的には、アルキレングリコール単位の重合度が1以上14以下のポリエチレングリコールジメタクリレート、アルキレングリコール単位の重合度が1以上7以下のポリプロピレングリコールジメタクリレート、炭素数2~10ポリメチレングリコールジメタクリレートなど)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(TCD)、1,9-ノナンジオールジメタクリレート(ND)などを挙げるができる。また、相溶性の観点では、その他の重合性単量体は、ポリアルキレングリコール鎖を有するものが好ましく、ポリエチレングリコール鎖を有するものがより好ましい。ポリアルキレングリコール鎖は、(A)重合性単量体の分子中心部を構成するベンゾエート構造(すなわち非水素結合性極性基)と親和性が高いためである。以上に説明した点を考慮すれば、その他の重合性単量体としては、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート等が好ましく、トリエチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。なお、(A)重合性単量体とその他の重合性単量体とを混合して用いる場合、全重合性単量体に占める(A)重合性単量体は20質量%以上であることが好ましく30質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。

〔(B)重合開始剤〕

重合開始剤としては、上記重合性単量体を重合、硬化させることができるものであれば、公知のものが何ら制限なく使用できる。通常は、光重合開始剤が使用されることが多いが、化学重合開始剤(常温レドックス開始剤)や熱重合開始剤等であっても使用可能である。重合開始剤は、単独で使用する他に、2種以上を併用して用いてもよい。

【0093】

光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、ベンゾフェノン、アントラキノン、チオキサントン等のジアリールケトン類、ジアセチル、ベンジル、カンファーキノン、9,10-フェナントラキノン等のジケトン類、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドなどのビスアシルホスフィンオキシド類等が使用できる。

【 0 0 9 4 】

上記光重合開始剤は、還元性化合物と組合せて用いるのが好ましい。還元性化合物としては、2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、p - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチル、N - メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの第三級アミン類、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、1 - デカンチオール、チオサルチル酸、チオ安息香酸などの含イオウ化合物、N - フェニルアラニンなどを挙げるができる。

【 0 0 9 5 】

また、前記の光重合開始剤の活性をより高めるために、光酸発生剤を加えるのも好ましい態様である。光酸発生剤としては、ジアリールヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、スルホン酸エステル化合物、およびハロメチル置換 - S - トリアジン有導体、ピリジニウム塩系化合物等が挙げられる。光酸発生剤を用いる場合、光重合開始剤としてはカンファーキノン等の - ジケトン類が好ましく、p - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチル等の還元性化合物を併用することがさらに好ましい。

10

【 0 0 9 6 】

一方、熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、p - クロロベンゾイルパーオキシド、tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、tert - ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ化合物を挙げるができる。

【 0 0 9 7 】

また、化学重合開始剤としては、例えば、上記の熱重合開始剤で使用される過酸化物と、光重合開始剤において還元性化合物として例示した第三級アミン類とを組み合わせた系等が挙げられる。

20

【 0 0 9 8 】

硬化性ペーストにおいて、重合開始剤の配合量は、重合性単量体 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 重量部であり、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量部である。この範囲内で、且つ所望する硬化性ペーストの色調が実現可能な量で使用される。

〔 (C) 有機無機複合フィラー 〕

歯科用複合修復材料は、使用するフィラーの種類、形状、粒子径、及び充填量等が適切に選定されることにより、ペースト状の歯科用複合修復材料の操作性、及び硬化体の審美性、機械的強度等の諸性状が最適になるように調整されている。

30

【 0 0 9 9 】

粒子径が大きな無機フィラーが配合されると、得られる複合修復材料の硬化体の機械的強度は高くなる一方で、硬化体の表面滑沢性や耐摩耗性は低下する。

【 0 1 0 0 】

一方、平均粒子径が 1 μ m 以下の微細な無機フィラーが配合されると、表面滑沢性や耐摩耗性に優れる硬化体を与えるが、微細な無機フィラーは、比表面積が大きいので、ペースト状の歯科用複合修復材料の粘度を大きく増加させる。粘度の増大は、操作性の観点から、好ましくない。粘稠度を調整する方法として、微細な無機フィラーの配合量を少なくする方法があるが、無機フィラーの配合量を低下させると、複合修復材料が硬化する際のモノマーの重合に伴い生じる硬化体の収縮量の増加、さらには得られる硬化体の機械的強度の低下等が起きる。

40

【 0 1 0 1 】

有機無機複合フィラーは、微細な無機フィラーを有機樹脂中に含有してなる複合フィラーである。この有機無機複合フィラーは、前記微細な無機フィラーと比較して、表面積が小さいため、増粘作用を発現させることなく、この有機無機複合フィラーの十分量を配合した、操作性が良好で、機械的強度に優れるペースト状の歯科用複合修復材料を製造できる。さらに、微細な無機フィラーを有機樹脂中に含有してなるため、得られる歯科用複合修復材料は硬化体の審美性が高い。

【 0 1 0 2 】

50

有機無機複合フィラーは国際公開第2011/115007号パンフレット、国際公開第2013/039169号パンフレットに記載される複数の無機粒子により構成される凝集粒子に樹脂を浸漬、重合硬化する方法、または、重合性単量体、重合開始剤、及び無機粒子を含む組成物を重合硬化、粉碎することにより得ることができるが、粉碎方法としては、振動ボールミルやジェットミル等が好適に使用できる。さらに、フルイ、エアー分級機、あるいは水ひ分級等による分級工程を行うことによって、目的とする粒度分布の有機無機複合フィラーを得ることができる。本発明で使用する有機無機複合フィラーにおいては、硬化体の機械的強度や硬化性ペーストの操作性の観点からその平均粒径は2～100 μm、特に5～40 μmであるのが好適である。

【0103】

有機無機複合フィラーは、有機無機複合フィラー原料モノマー、重合開始剤、有機無機複合フィラー原料無機フィラーからなる。以下、有機無機複合フィラーを構成する各成分について順次説明する。

<有機無機複合フィラー原料モノマー>

有機無機複合フィラー原料モノマーは、歯科用硬化性組成物として使用可能な公知の重合性単量体がなんら制限なく使用可能である。好適に使用できる有機無機複合フィラー原料モノマーは、(メタ)アクリロイル基を有する重合可能なモノマーが挙げられ、このような重合性単量体の具体例としては(A)重合性単量体の項に例示した各モノマーの他、下記(I)～(III)のような重合性単量体が挙げられる。これら重合性単量体は、単独で使用しても、異なる種類のを混合して用いてもよい。なお、室温環境下においても低粘度で取扱い性に優れるという観点から、(A)重合性単量体が好適である。

【0104】

(I)単官能性ビニルモノマー

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、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；あるいはアクリル酸、メタクリル酸、p-メタクリロイルオキシ安息香酸、N-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N-フェニルグリシン、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、及びその無水物、6-メタクリロイルオキシヘキサメチレンマロン酸、10-メタクリロイルオキシデカメチレンマロン酸、2-メタクリロイルオキシエチルジヒドロジェンフォスフェート、10-メタクリロイルオキシデカメチレンジヒドロジェンフォスフェート、2-ヒドロキシエチルヒドロジェンフェニルフォスフォネート等。

【0105】

(II)二官能性ビニルモノマー

(i)芳香族化合物系のもの

2,2-ビス(メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシジトリエトキシフェニル)プロパン、2(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパンおよびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような - OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

【0106】

(ii) 脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレートおよびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような - OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4 - シクロヘキシルイソシアネート)のようなジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト；無水アクリル酸、無水メタクリル酸、1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)エチル、ジ(2 - メタクリロイルオキシプロピル)フォスフェート等。

【0107】

(III) 三官能性ビニルモノマー

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレートおよびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

【0108】

(IV) 四官能性ビニルモノマー

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4 - シクロヘキシルイソシアネート)、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物とグリシドールジメタクリレートとの付加から得られるジアダクト等。

【0109】

上記モノマーの中でも、有機溶媒と相溶性を有する重合性単量体が好ましい。また、得られる重合体の機械的強度や生体安全性等が良好であることから、(メタ)アクリル系重合性単量体が好ましい。更に、重合性の高さや硬化体の機械的物性が特に高くなる等の理由から、二官能以上、より好適には二官能 ~ 四官能の重合性単量体が好ましい。

【0110】

これらの重合性単量体は、単独で使用しても、異種を混合して使用してもよい。

< 重合開始剤 >

上記、重合性単量体を混合後、重合開始剤を用いてその成分である前記有機無機複合フィラー原料モノマーを重合させるが、一般に、重合開始剤は重合性単量体の重合手段によって異なる種類のものが使用される。重合手段には、紫外線、可視光線等の光エネルギーによるもの、過酸化剤と促進剤との化学反応によるもの、加熱によるもの等があり、採用する重合手段に応じて適宜選定される。有機無機複合フィラーの硬化に使用する重合開始剤としては、公知の重合開始剤が特に制限なく用いられるが、より黄色度の低い硬化体を得ることができるという観点から、熱重合開始剤を用いるのが好適である。

【0111】

熱重合に使用できる重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス(p-フロロオロフェニル)ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸トリエタノールアミン塩等のホウ素化合物、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸塩類等が挙げられる。

【0112】

前記した熱重合開始剤の中でも、操作上の安全性が高く、有機無機複合フィラーへの着色の影響が少ないアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が好適に使用される。

【0113】

また、光エネルギーによる反応(以下、光重合という)に用いる重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール類、ベンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4-メタクリロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ジアセチル、2,3-ペンタジオンベンジル、カンファーキノ、9,10-フェナントラキノ、9,10-アントラキノなどの-ジケトン類、2,4-ジエトキシチオキサソ、2-クロロチオキサソ、メチルチオキサソ等のチオキサソ化合物、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドなどのビスアシルホスフィンオキシド類等が使用できる。

【0114】

なお、光重合開始剤には、しばしば還元剤が添加されるが、その例としては、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、p-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N-メチルジエタノールアミンなどの第三級アミン類、ラウリルアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどのアルデヒド類、2-メルカプトベンゾオキサゾール、1-デカンチオール、チオサルチル酸、チオ安息香酸などの含イオウ化合物などを挙げる事ができる。

【0115】

これら重合開始剤は単独で用いることもあるが、2種以上を混合して使用してもよい。重合開始剤の配合量は目的に応じて選択すればよいが、有機無機複合フィラー原料モノマー100重量部に対して通常0.01~10重量部の割合であり、より好ましくは0.1~5重量部の割合で使用される。

<有機無機複合フィラー原料無機フィラー>

有機無機複合フィラーの原料として使用する無機フィラーは、公知のものが何ら制限なく使用可能である。

【0116】

無機フィラーの材質は、特に制限がなく、従来の歯科用硬化性組成物にフィラーとして使用されているいずれの材質でも、用いることができる。具体的には、周期律第I、II、III、IV族、遷移金属から選ばれる金属の単体；これらの金属の酸化物や複合酸化物；これら金属のフッ化物、炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩、水酸化物、塩化物、亜硫酸塩、燐酸塩等からなる金属塩；これらの金属塩の複合物等が挙げられる。好適には、非晶質シリカ、石英、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化イッテルビウム等の金属酸化物；シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、

10

20

30

40

50

シリカ - チタニア - 酸化バリウム、シリカ - チタニア - ジルコニア等のシリカ系複合酸化物；ホウ珪酸ガラス、アルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等のガラス；フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の無機炭酸塩；硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩等が採用される。

【0117】

これらの材質の内、金属酸化物及びシリカ系複合酸化物は、緻密な材質にするために、高温で焼成されたものが好ましい。緻密化の効果を向上させるために、ナトリウム等の少量の周期律表第Ⅰ族金属の酸化物を含有させることが好ましい。

10

【0118】

上記材質の無機フィラーの内、シリカ系複合酸化物粒子は、屈折率の調整が容易である。更に、粒子表面にシラノール基を多量に有するため、シランカップリング剤等を用いて表面改質が行い易いため、特に好ましい。

【0119】

無機フィラーは、有機樹脂への分散性を改良する目的でその表面を疎水化处理してから用いることが好ましい。かかる疎水化处理は特に限定されるものではなく、公知の方法が制限なく採用される。この疎水化处理に使用される処理剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 -クロロプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等の有機珪素化合物からなる公知のシランカップリング剤が挙げられる。

20

【0120】

代表的な疎水化处理方法を具体的に例示すれば、上記シランカップリング剤を、適当な溶媒中でボールミル等を用いて分散混合させ、エバポレーターやスプレードライで乾燥した後、50～150 に加熱する方法や、有機無機複合フィラー原料無機フィラー及び上記疎水化剤をアルコール等の溶剤中で数時間程度加熱還留する方法等が挙げられる。この時使用される上記疎水化剤の量に特に制限はなく、得られる光硬化性組成物の機械的物性等を予め実験で確認したうえで最適値を決定すればよいが、好適な範囲を例示すれば、無機フィラー100重量部に対して、上記疎水化剤1～10重量部の範囲である。

30

【0121】

上記例示した、シリカ - ジルコニア、シリカ - チタニア、シリカ - チタニア - 酸化バリウム、シリカ - チタニア - ジルコニア等の粒子は、強いX線造影性を有しているので、好適である。更には、より耐摩耗性に優れた硬化体が得られるので、シリカ - ジルコニア粒子が最も好ましい。フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物も、X線造影性が高いので、好ましい。

【0122】

これらの無機フィラーは、公知の如何なる方法により製造される無機フィラーであっても良い。例えば、無機酸化物粒子や複合酸化物粒子等であれば、湿式法、乾式法、ゾルゲル法のいずれの方法で製造されたものであっても良い。形状が球状で、単分散性に優れた微細粒子を工業的に製造する上で有利である点、さらには屈折率の調整や、X線造影性を付与することが容易である点を考慮すると、ゾルゲル法によって製造することが好ましい。

40

【0123】

ゾルゲル法により球状のシリカ系複合酸化物粒子を製造する方法は、例えば特開昭58-110414号公報、特開昭58-151321号公報、特開昭58-156524号公報、特開昭58-156526号公報等に記載されており、公知である。

50

【 0 1 2 4 】

この方法においては、まず加水分解可能な有機ケイ素化合物、あるいはこれに更に加水分解可能な他の金属の有機化合物を加えた混合溶液を用意する。次に、これらの有機化合物は溶解するが、生成物である無機酸化物は実質的に溶解しないアルカリ性溶媒中に前記混合溶液を添加し、有機ケイ素化合物等を加水分解する。析出する無機酸化物を濾別した後、析出物を乾燥する事により、無機一次粒子が得られる。

【 0 1 2 5 】

この様な方法で得られる無機フィラーは、表面安定性を付与する為に、乾燥後 5 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で焼成されても良い。焼成に際しては、無機フィラーの一部が凝集する場合がある。この場合は、ジェットミル、振動ボールミル等を用いて凝集粒子を一次粒子に解きほぐし、更に粒度を所定範囲に調整してから、使用することが好ましい。このような操作を行なっても凝集粒子を完全に凝集前の状態にするのは困難であり、上記のような熱処理を行なった場合には、一次粒子（球状若しくは略球状の無機粉体）とその凝集体とが混合した無機粒子が得られる。

【 0 1 2 6 】

上記有機無機複合フィラーに配合する無機粒子の粒径は特に制限されないが、高い表面滑沢性や耐摩耗性、並びに高い機械的強度を得るためには、無機フィラーの一次粒子の平均粒径が 0 . 0 0 1 ~ 1 μ m のものを用いるのが好ましい。

【 0 1 2 7 】

また、無機フィラーの形状は特に制限されないが、高い表面滑沢性や耐摩耗性を得るために、形状が球状若しくは略球状の粒子及び/又はその凝集体を用いることが好適である。なお、ここでいう略球状とは、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと略す）でフィラーの写真を撮り、その単位視野内の無機粒子（50個以上）について観察した際に、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した均斉度の平均値が 0 . 6 以上、好適には 0 . 7 以上であることを意味する。

【 0 1 2 8 】

無機フィラーは、平均粒子径、材質、形状が異なる、複数の無機フィラーの混合物であっても良い。

【 0 1 2 9 】

有機無機複合フィラーとして用いる無機フィラーの配合量は、歯科用硬化性組成物に付与する機械的強度に応じて決定すれば良いが、重合硬化、粉碎型の有機無機複合フィラーであれば、無機フィラーが多すぎると均質に分散させることが困難になるため、一般には有機無機複合フィラー原料モノマー 1 0 0 質量部、言い換えればこれを重合させて得られる有機樹脂 1 0 0 質量部に対して 6 0 (3 7 . 5 %) ~ 1 9 0 0 (9 5 %) 質量部の割合であり、より好ましくは 1 5 0 (6 0 %) ~ 9 0 0 (9 0 %) 質量部の割合で使用される。

【 0 1 3 0 】

一方、凝集粒子に樹脂を浸漬、重合硬化する方法で得られる有機無機複合フィラーであれば、重合させて得られる有機樹脂の含有量は、無機一次粒子 1 0 0 質量部に対して通常、1 ~ 4 0 質量部であり、5 ~ 2 5 質量部が好ましい。重合性単量体の含有量が前記範囲外である場合には、ミクロ孔内に充填される重合性単量体量に過不足が生じる。重合性単量体の含有量が多すぎる場合には、得られる有機無機複合フィラー中に、微細な空気泡が形成される場合がある。更には、重合性単量体の含有量が多すぎる場合には、余剰の重合性単量体が無機凝集粒子の外周に多量に付着している。この状態で重合性単量体を重合硬化させると、無機凝集粒子同士が結合した塊状物が生成する不都合を生じやすい。

【 0 1 3 1 】

有機無機複合フィラーは、上記有機無機複合フィラー原料モノマー、重合開始剤及び無機フィラーの他に、その効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、蛍光剤、顔料、重合禁止剤等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

(B)有機無機複合フィラーの歯科用硬化性組成物に対する配合量は、通常、重合性単量体100重量部に対して50~700質量部であり、特に、100~500質量部であるのがより一般的である。

【0133】

本発明の歯科用硬化性組成物には、(D)無機フィラーを添加することも好適である。無機フィラーを用いることで、重合収縮の抑制効果をより大きくすることができる。また、無機フィラーを用いることにより、硬化前の組成物あるいは硬化性組成物の操作性を改良したり、あるいは、硬化後の機械的物性の向上を図ることができる。無機フィラーとしては、公知の無機充填材が何ら制限なく用いられるが、代表的な無機フィラーを例示すれば、前記した有機無機複合フィラー原料無機フィラーと同じ範疇から採択すれば良い。

10

【0134】

これらは一種または二種以上を混合して用いても何ら差し支えない。

【0135】

これら無機フィラーの粒径は特に限定されず、一般的に歯科用複合修復材料として使用されている $0.01\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ (特に好ましくは 0.01 ~ $5\mu\text{m}$)の平均粒径の粒子が目的に応じて適宜使用できる。また、該粒子の屈折率も特に制限されず、一般的な歯科用の無機粒子が有する 1.4 ~ 1.7 の範囲のものが制限なく使用でき、目的に合わせて適宜設定すればよい。粒径範囲や、屈折率の異なる複数の無機フィラーを併用しても良い。

【0136】

20

さらに、上記無機フィラーの中でも、形状が球状のものを用いることは、得られる硬化体の表面滑沢性が増し、優れた歯科用複合修復材料となり得るため好ましい。

【0137】

上記無機フィラーは、前記した有機無機複合フィラーに用いる無機フィラーと同様に、その表面を疎水化処理してから用いることが、重合性単量体とのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。

【0138】

これらの無機フィラーの配合割合は、使用目的に応じて、重合性単量体と混合したときの粘度(操作性)や硬化体の機械的物性を考慮して適宜決定すればよいが、一般的には重合性単量体100重量部に対して50~1500質量部、好ましくは70~1000質量部の範囲で用いられる。

30

【0139】

さらに、本発明の歯科用硬化性組成物において、前記(B)有機無機複合フィラーと、上記(D)成分の無機フィラーは、両者の合計で、重合性単量体100質量部に対して50~1500質量部の範囲で配合することが好ましく、70~1200質量部とすることがより好ましい。さらに機械的強度と操作性を両立させる点で、その質量比が(B)成分:(D)成分=10:90~90:10の範囲とすることが好ましく、(B)成分:(D)成分=20:80~80:20の範囲とすることがより好ましい。

【0140】

また、本発明の歯科用硬化性組成物には、目的に応じその性能を低下させない範囲で水、有機溶媒や増粘剤等を添加することも可能である。当該有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等があり、増粘剤としてはポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や高分散性シリカが例示される。

40

【実施例】

【0141】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらにより何等制限されるものではない。以下に、各実施例および比較例のサンプルの作製に用いた物質の略称・略号およびその構造式または物質名と、各種サンプルの調整方法と、各種の評価方法とについて説明する。

50

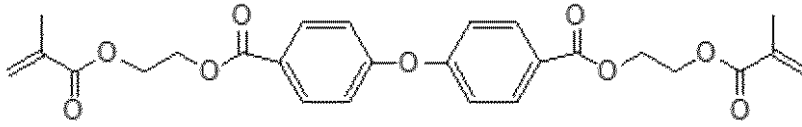
(1) 略称・略号およびその構造式または物質名

(A) 重合性単量体

【0142】

【化24】

4-DPEHE :

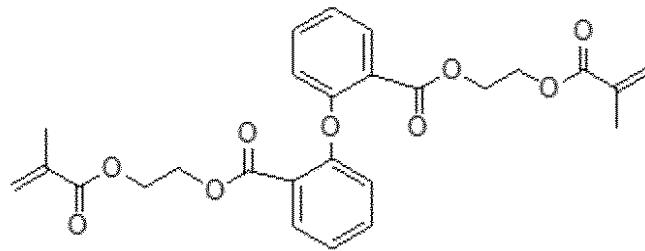


10

【0143】

【化25】

2-DPEHE :

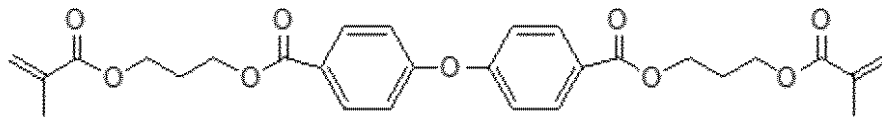


20

【0144】

【化26】

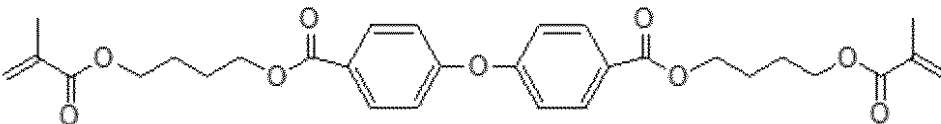
4-DPEHP :



【0145】

【化27】

4-DPEHE :

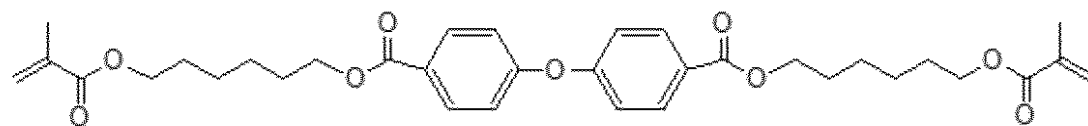


30

【0146】

【化28】

4-DPEHH :

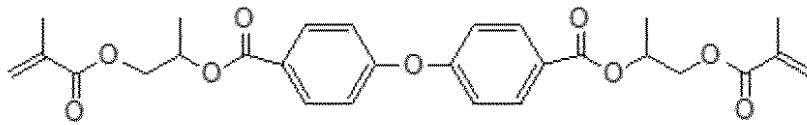


40

【0147】

【化29】

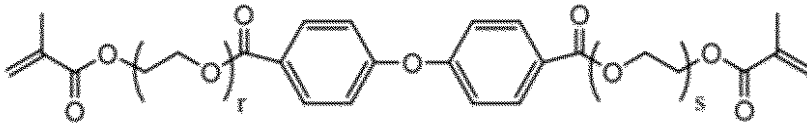
4-DPEHIP:



【0148】

【化30】

4-DPEPE:

 $r, s = \text{約 } 2.0$

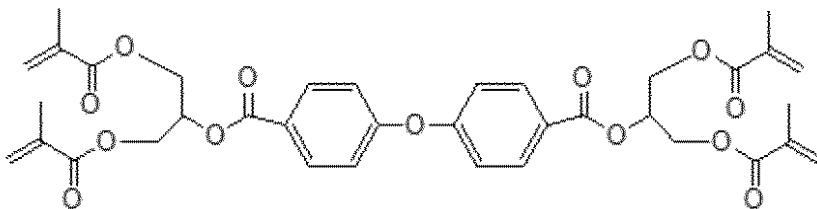
【0149】

なお、上記構造式中、単位構造の繰り返し数 r 、 s は個々の分子においては 0 以上の整数値を取り得るものであり、上記構造式は、整数値 (r 、 s) の組み合わせが異なる 2 種類以上の重合性単量体分子の混合物である。

【0150】

【化31】

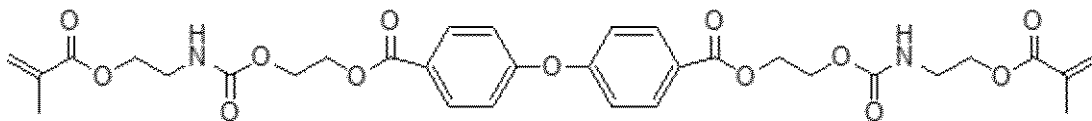
4-DPEGAM (分子量 678):



【0151】

【化32】

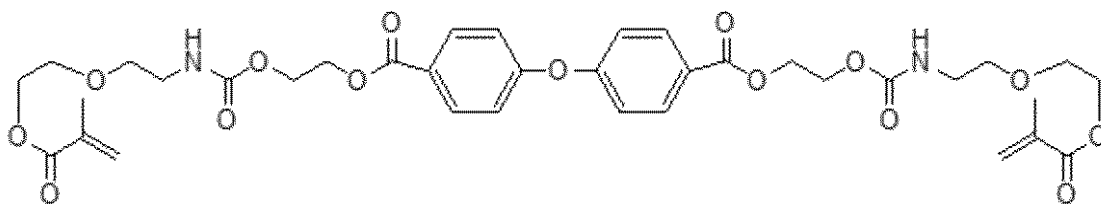
4-DPEU:



【0152】

【化33】

4-DPEUE:



【0153】

10

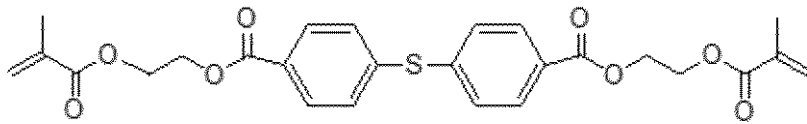
20

30

40

【化34】

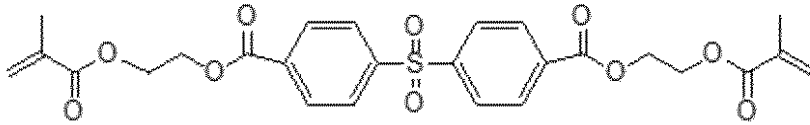
4-DPSHE :



【0154】

【化35】

4-DPSOHE :

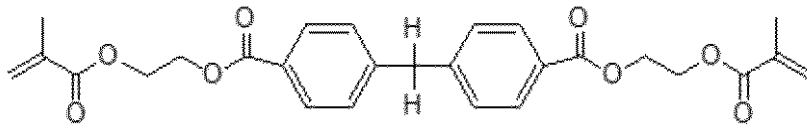


10

【0155】

【化36】

4-DPFHE :

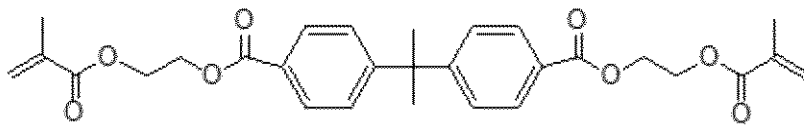


20

【0156】

【化37】

4-DPAHE :

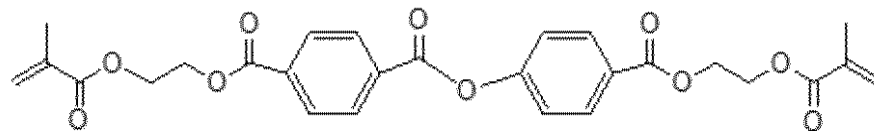


30

【0157】

【化38】

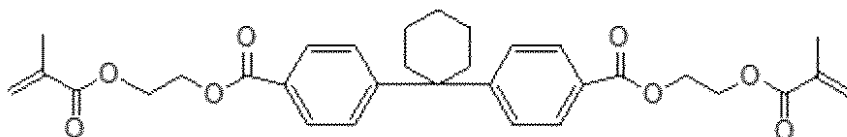
4-DPEHE :



【0158】

【化39】

4-DPALHE :

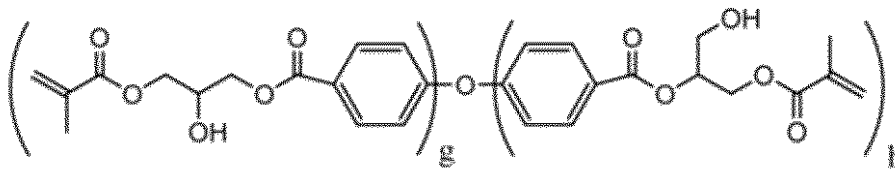


40

【0159】

【化40】

4-DPEGMA:



g=1.6(平均値), h=0.4(平均値)

【0160】

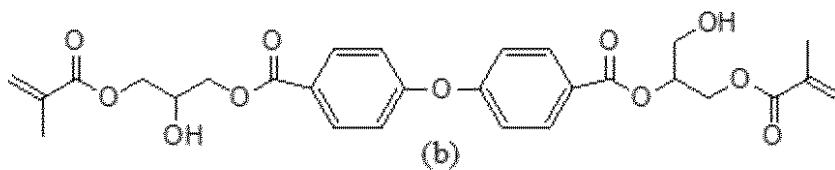
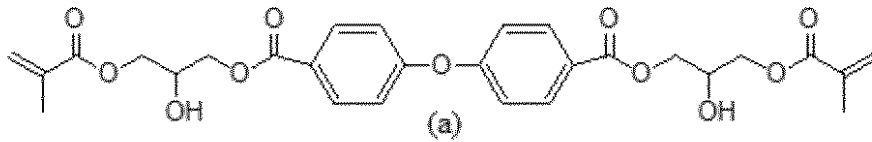
10

なお、4-DPEGMAは下記化合物(a)、(b)、(c)の混合物として得られ、その比率はモル比で65:30:5である。また、上記構造式と共に示す値g、hは化合物(a)、(b)、(c)の混合物の平均値である。なお、上記構造式および以下に示す構造式と共に示す値g、hは平均値を意味するが、個々の分子においてはg、hの値は0、1または2の整数値を取り得るものである。また、値gおよびhの平均値が0または2である場合を除き、値g、hの平均値が示される構造式は、整数値(g、h)の組み合わせが異なる2種類または3種類の構造異性体の混合物を意味する。さらに、一般式(3)において、 $Ar^1 = Ar^2 =$ フェニレン基である場合、値gは、一般式(3)中に示す値jに対応する値であり、値hは、一般式(3)中に示す値kに対応する値である。

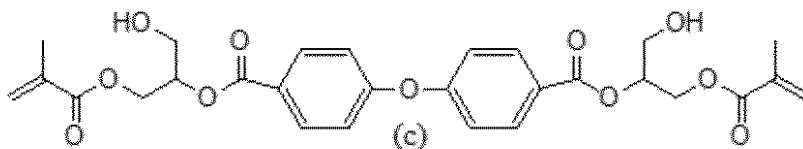
【0161】

20

【化41】



30

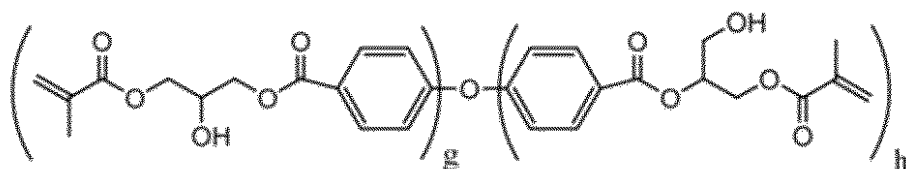


40

【0162】

【化42】

4-DPEGMA I :

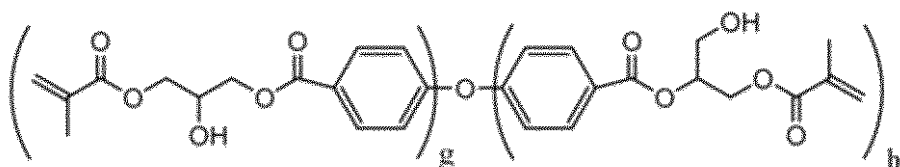


g=1.9(平均值), h=0.1(平均值)

【0163】

【化43】

4-DPEGMA II :

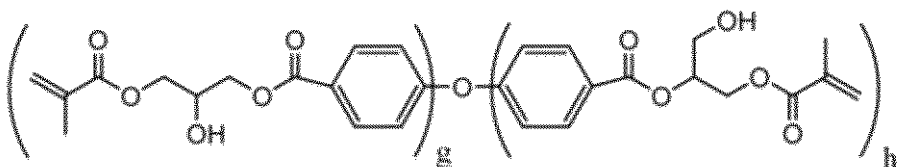


g=1.8(平均值), h=0.2(平均值)

【0164】

【化44】

4-DPEGMA III :

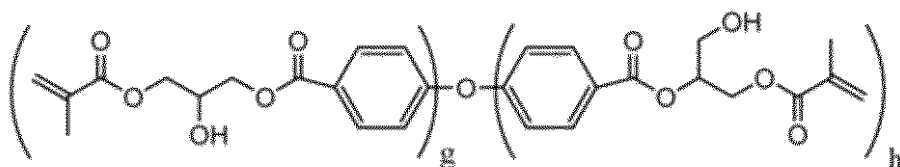


g=2.0(平均值), h=0(平均值)

【0165】

【化45】

4-DPEGMA IV :

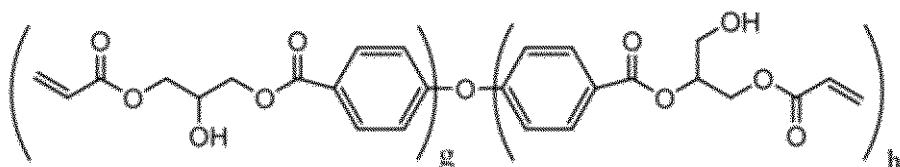


g=0.4(平均值), h=1.6(平均值)

【0166】

【化46】

4-DPEGA :



g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

【0167】

10

20

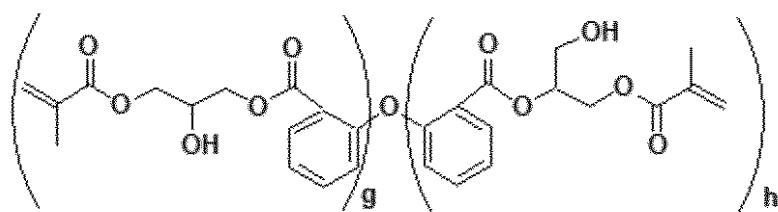
30

40

50

【化47】

2-DPEGMA :



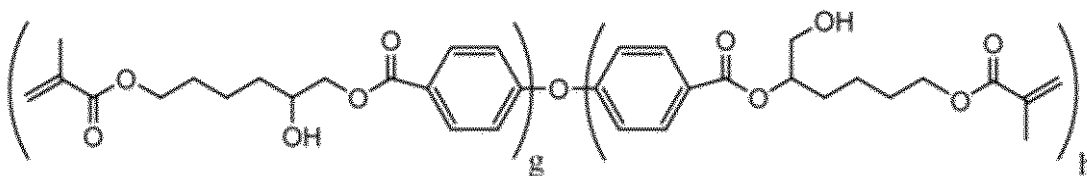
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

10

【0168】

【化48】

4-DPEHGMA :



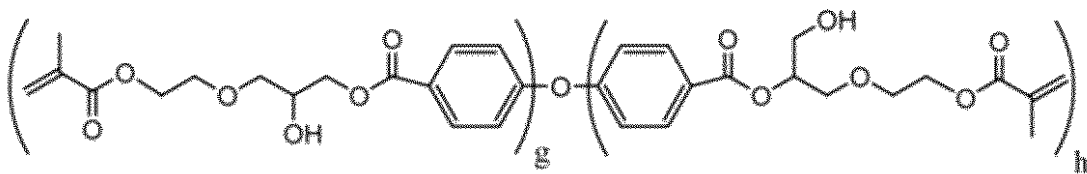
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

20

【0169】

【化49】

4-DPEEGMA :



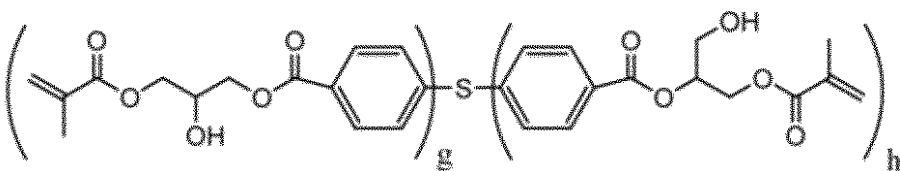
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

30

【0170】

【化50】

4-DPSGMA :



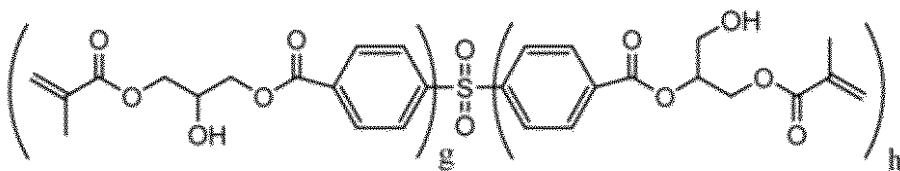
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

40

【0171】

【化51】

4-DPSOGMA :



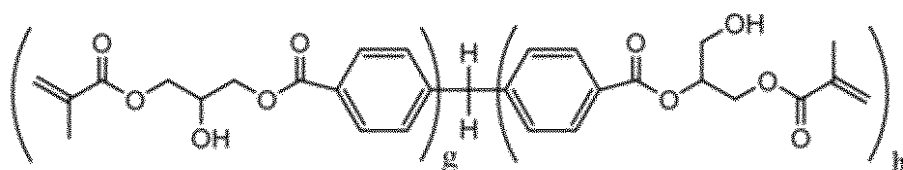
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

50

【 0 1 7 2 】

【化 5 2】

4-DPFGMA :



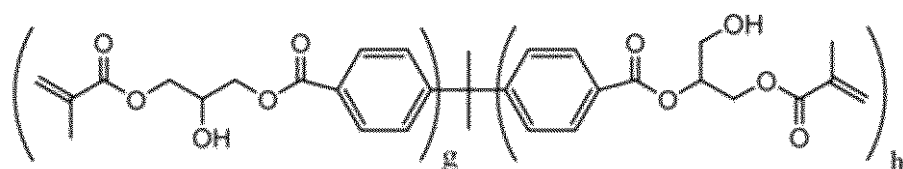
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

10

【 0 1 7 3 】

【化 5 3】

4-DPAGMA :



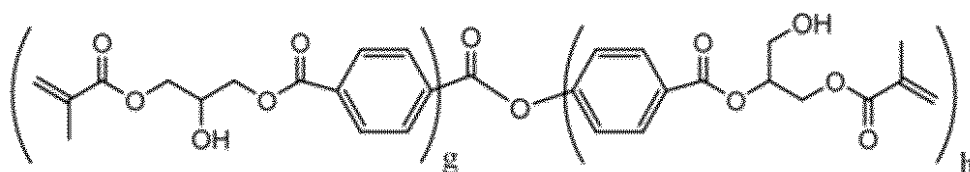
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

20

【 0 1 7 4 】

【化 5 4】

4-DPBGMA :



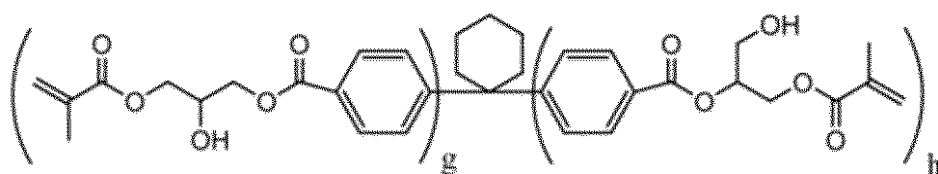
g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

30

【 0 1 7 5 】

【化 5 5】

4-DPALGMA :



g=1.6(平均值), h=0.4(平均值)

40

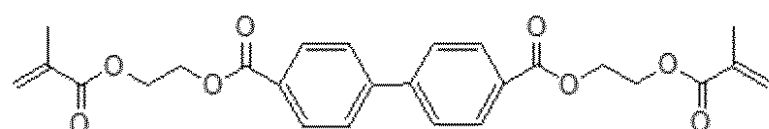
【 0 1 7 6 】

〔 (A) 重合性単量体 (一般式 (1) 以外の分子構造を持つ重合性単量体) 〕

【 0 1 7 7 】

【化 5 6】

4-BPDM :

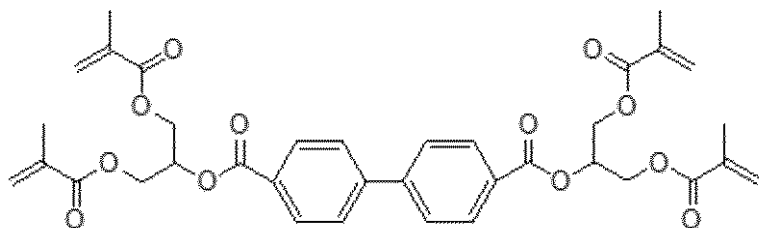


50

【0178】

【化57】

4-BPGD :



10

【0179】

【化58】

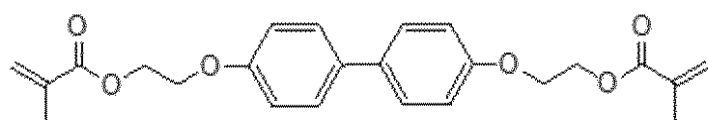
4-DPHU



【0180】

【化59】

4-BPEHE :

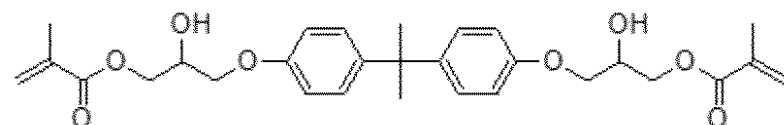


20

【0181】

【化60】

Bis-GMA :



30

【0182】

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート

(B) 重合開始剤

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

CQ : カンファーキノン

DMBE : p - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチル

(C) 有機無機複合フィラー

重合性単量体(表1)中に、重合開始剤(AIBN)を質量比で0.5%予め溶解させておき、無機粒子を所定量(表1)添加混合し、乳鉢でペースト化した。これを、95℃窒素加圧下で一時間加熱することによって、重合硬化させた。この硬化体を、振動ボールミルを用いて粉碎し、さらにγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.02質量%によって、エタノール中、90℃で5時間還留することで表面処理を行い、平均粒径30μmの有機無機複合フィラーI-1, I-2, I-3, I-4, I-5を得た。

40

【0183】

(D) 無機フィラー

50

F - 1 : 球状シリカジルコニアフィラー ; 一次粒子の平均粒子径 = 0 . 2 μm 、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物

F - 2 : 球状シリカジルコニアフィラー (一次粒子の平均粒子径 = 0 . 0 7 μm) を - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したものと、球状シリカジルコニアフィラー (一次粒子の平均粒子径 = 0 . 4 μm) を - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン表面処理したものとを質量比 3 0 : 7 0 で混合した混合物 (重合禁止剤)

H Q M E : ハイドロキノンモノメチルエーテル

(2) 粘度測定

重合性単量体の粘度は、C S レオメーターを用いて測定した。測定装置としてはコーン / プレートジオメトリ 4 c m / 2 ° 及び温度制御システムを具備した粘弾性測定装置 C S レオメーター「C V O 1 2 0 H R」(ボーリン社製) を用いた。そして、測定温度 (プレート温度) 2 5 、 ずり速度 1 r p s の測定条件にて、3 回の測定を行い、3 回の測定値の平均値を粘度とした。

10

【 0 1 8 4 】

(3) 歯科用硬化性組成物の調製方法

重合性単量体に対し各々所定量の重合開始剤と充填材、及びその他の配合成分を加え、赤色光下で均一になるまで攪拌、脱泡して調整した。

【 0 1 8 5 】

(4) 硬化体の硬度 (ヴィッカース硬度)

6 m m x 1 . 0 m m の孔を有するテトラフルオロエチレン製のモールドにペーストを充填してポリプロピレンフィルムで圧接し、可視光線照射器 (トクソーパワーライト 株式会社トクヤマ社製) の照射口をポリプロピレンフィルムに密着して 3 0 秒照射し、硬化体を調製した。得られた硬化体を微小硬度計 (松沢精機製 M H T - 1 型) にてヴィッカース圧子を用いて、荷重 1 0 0 g f 、荷重保持時間 3 0 秒で試験片にできたくぼみの対角線長さにより求めた。

20

【 0 1 8 6 】

(5) ペーストの操作性

下記指標に基づいて評価した。

【 0 1 8 7 】

○ ; べたつきのない良好な操作性

○ ; 少しべたつく、あるいは、ざらつきがあるが、使用上問題ない操作性

× ; べたつく、あるいは、ざらざらした性状

30

(6) 重合性単量体の合成手順

マトリックスモノマーサンプルの調整に際して用いた第一の重合性単量体のうち、一般式 (1) に示される重合性単量体に該当するものについては、以下の手順で合成した。

【 0 1 8 8 】

< 酸クロライド物 (A) の合成 >

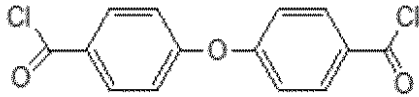
4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 2 5 . 3 g (0 . 0 9 6 m o l) 、ジメチルホルムアミド 0 . 8 5 g (0 . 0 1 2 m o l) およびトルエン 8 0 m l の第一の混合液を作製した。攪拌状態の第一の混合液に対して、塩化チオニル 5 8 . 4 g (0 . 4 6 m o l) およびトルエン 2 0 m l からなる第二の混合液を室温下で徐々に滴下した。滴下終了後に得られた液体を 9 5 に昇温し、3 h 還流した。そして加温・還流後に得られた黄色透明液体を放冷することで、下記に示す分子構造を有する 4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド (以下、「酸クロライド物 (A) 」と称す場合がある) のトルエン溶液を得た。さらに、このトルエン溶液をロータリーエバポレーターにかけ、4 0 でトルエン、塩化チオニルおよび塩化水素を除去し、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライドの固体 2 6 . 9 g (0 . 0 9 1 m o l 、収率 9 5 %) を得た。

40

【 0 1 8 9 】

【化61】

酸クロライド物 (A)



【0190】

< 4 - D P E H E の合成 >

酸クロライド物 (A) 15.3 g (0.052 mol) に塩化メチレン 120 ml を加えることで、酸クロライド物 (A) を含む分散液を得た。2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 16.9 g (0.13 mol)、トリエチルアミン 7.7 g (0.13 mol)、4 - ジメチルアミノピリジン 0.16 g (0.0013 mol)、BHT 0.002 g および塩化メチレン 10 ml を混合した混合液を滴下ロートを利用して上記の酸クロライド物 (A) の分散液に -78 で徐々に滴下し、さらに5時間攪拌した。滴下・攪拌後に得られた液体に水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを 100 ml のトルエンに溶解し、0.5 規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたる液をロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4 - D P E H E (収量 19.0 g、収率 76%、HPLC 純度 97%) を得た。なお、得られた 4 - D P E H E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.58 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.96 (d, 4H)。

【0191】

< 2 - D P E H E の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) を用いた以外は酸クロライド物 (A) を合成する場合と同様の方法で、2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 27.8 g (0.094 mol、収率 98%) を得た。

【0192】

酸クロライド物 (A) 15.3 g (0.052 mol) の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 15.3 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - D P E H E を合成する場合と同様の方法で、2 - D P E H E (19.5 g、収率 78%、HPLC 純度 97%) を得た。なお、得られた 2 - D P E H E の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.54 (t, 4H), 4.62 (t, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.45 (d, 2H), 7.96 (d, 2H)。

【0193】

< 4 - D P E H P の合成 >

メタクリル酸 8.6 g (0.1 mol)、1, 3 - プロパンジオール 15.2 g (0.2 mol)、p - トルエンスルホン酸 0.86 g (0.005 mol)、および、重合禁止剤として BHT 0.1 g をガラス容器に入れ、85 に加熱、攪拌する。この加熱攪拌状態の反応系中を減圧状態にし、反応系中から水分を除去しながら5時間攪拌を続けた。その後、得られた液体を冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製、濃縮後、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 6.3 g (収率 44%) を得た。

【0194】

次に、別のガラス容器に酸クロライド物 (A) 3.0 g (0.01 mol)、塩化メチレン 70 ml、ジ - t e r t - ブチルメチルフェノール 0.001 g を入れた溶液を攪拌しながら、この溶液に対して、上記の 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 3.2 g (0

10

20

30

40

50

、0.22 mol)、トリエチルアミン2.0 g (0.02 mol) および4-ジメチルアミノピリジン0.025 g (0.0002 mol) を10 ml 塩化メチレンに溶解させた溶液を1時間かけて、ゆっくり滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で1時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを100 ml のトルエンに溶解し、0.5 規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたろ液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4-DPEHPを得た(収量4.1 g、収率76%、HPLC純度97%)を得た。なお、得られた4-DPEHBの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 2.10 (m, 4H), 4.18 (t, 4H), 4.27 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 7.05 (d, 4H), 7.93 (d, 4H)。

10

【0195】

<4-DPEHBの合成>

-プロセス1-

メタクリル酸8.6 g (0.1 mol)、1,4-ブタンジオール18.0 g (0.2 mol)、p-トルエンスルホン酸0.86 g (0.005 mol)、および、重合禁止剤としてBHT0.1 gをガラス容器に入れ、85 に加熱、攪拌した。次に、この加熱攪拌状態の反応系中を減圧状態にし、反応系中から水分を除去しながら5時間攪拌を続けた。その後、得られた液体を冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製、濃縮後、4-ヒドロキシブチルメタクリレート6.7 g (収率42%)を得た。

20

-プロセス2-

次に、別のガラス容器に酸クロライド物(A)3.0 g (0.01 mol)、塩化メチレン70 ml、ジ-tertブチルメチルフェノール0.001 gを入れた溶液を攪拌しながら、この溶液に対して、上記の4-ヒドロキシブチルメタクリレート3.5 g (0.022 mol)、トリエチルアミン2.0 g (0.02 mol)、4-ジメチルアミノピリジン0.025 g (0.0002 mol) を10 ml 塩化メチレンに溶解させた溶液を1時間かけて、ゆっくり滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で1時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを100 ml のトルエンに溶解し、0.5 規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたろ液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をさらに真空乾燥して、4-DPEHBを得た(収量4.1 g、収率76%、HPLC純度97%)を得た。なお、得られた4-DPEHBの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

30

¹H NMR 1.52 - 1.63 (m, 8H), 1.93 (s, 6H), 4.14 (t, 4H), 4.27 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 7.05 (d, 4H), 7.93 (d, 4H)。

<4-DPEHHの合成>

1,4-ブタンジオール18.0 gの代わりに1,6-ヘキサジオール23.6 gを用いた以外は<4-DPEHBの合成>のプロセス1に示す合成方法に従って、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート19.7 g (収率53%) 16.0 g (収率43%)を得た。

40

【0196】

次いで4-ヒドロキシブチルメタクリレートの代わりに6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート4.1 gを用いた以外は、<4-DPEHBの合成>のプロセス2に示す合成方法に従い、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレートと酸クロライド物(A)との反応により、4-DPEHHを得た(収量4.6 g、収率78%、HPLC純度98%)を得た。なお、得られた4-DPEHHの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.29 (m, 8H), 1.57 (t, 4H), 1.77 (t, 4H)

50

, 1.93 (s, 6H), 4.16 (t, 4H), 4.22 (t, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.04 (d, 4H), 7.96 (d, 4H)。

【0197】

<4-DPEHIP>

2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9gの代わりに2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを18.7g(0.13mol)を用いた以外は、4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPEHP(収量19.9g、収率75%、HPLC純度97%)を合成した。なお、得られた4-DPEHPの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.40 (d, 6H), 1.93 (s, 6H), 4.61 (d, 4H), 4.74 (t, 2H), 5.56 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 7.01 (d, 4H), 7.92 (d, 4H)。

10

【0198】

<4-DPEPE>

2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9gの代わりにポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコール鎖(-CH₂CH₂O-)nの繰り返し数nの平均2)を22.6g(0.13mol)を用いた以外は、4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPEPE(収量22.5g、収率78%、HPLC純度97%)を合成した。なお、得られた4-DPEPEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

20

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 3.64 - 3.82 (m, 8H), 4.36 - 4.42 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.04 (d, 4H), 7.99 (d, 4H)。

【0199】

<4-DPEGAMの合成>

2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.9gの代わりにグリセロールジメタクリレート29.6g(0.13mol)を用いた以外は、4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPEGAM(収量25.7g、収率73%、HPLC純度92%)を合成した。なお、得られた4-DPEGAMの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

30

¹H NMR 1.93 (s, 12H), 4.58 (d, 8H), 5.20 (m, 2H), 5.52 (s, 4H), 6.10 (s, 4H), 7.01 (d, 4H), 7.92 (d, 4H)。

【0200】

<4-DPEUの合成>

エチレングリコール50.0g(0.8mol)、トリエチルアミン40.5g(0.4mol)、N,N-ジメチルアミノピリジン0.49g(4mmol)を100ml塩化メチレンに溶解して得られた溶液を攪拌しながら、0℃に冷却した。次に、この溶液に対して、酸クロライド物(A)44.8g(0.2mol)を塩化メチレン(200ml)に溶解した溶液を2時間かけてゆっくり滴下した。滴下後に得られた溶液をさらに1時間攪拌した後に、水を加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒を除去した。溶媒除去後に得られた残さを100mlのトルエンに溶解し、0.5規定塩酸溶液で洗浄、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ別した。得られたろ液を再びロータリーエバポレーターで濃縮後、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)ジフェニルエーテル41.6g(収率60%)を得た。

40

【0201】

得られた4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)ジフェニルエーテル34.6g(0.1mol)およびジブチルチンジラウレート3.2g(5mmol)を100mlの無水ジメチルホルムアミドに溶解して得られた溶液に、2-メタクリロイルオ

50

キシエチルイソシアネート 31.0 g (0.2 mol) をさらに加え、室温で3時間攪拌した。攪拌後の溶液に、塩化メチレン 100 ml を加えて、分液ロートを用いて蒸留水で3回洗浄し、塩化メチレン層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮物をさらに真空乾燥して、4-DPEU (収量 63.7 g、収率 97%、HPLC 純度 94%) を得た。なお、得られた 4-DPEU の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.30 (t, 4H), 4.40 - 4.56 (m, 12H), 5.60 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 8.03 (s, 2H)。

【0202】

< 4-DPEUE の合成 >

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 31.0 g の代わりに 2-(2-メタクリロイルオキシエチルオキシ)エチルイソシアネート 39.8 g (0.2 mol) を用いた以外は、4-DPEU の合成方法と同様の方法で、4-DPEUE (収量 70.3 g、収率 95%、HPLC 純度 96%) を得た。なお、得られた 4-DPEUE の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.10 (m, 4H), 3.66 (m, 8H), 4.33 (t, 4H), 4.54 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 8.02 (s, 2H)。

【0203】

< 4-DPSHE の合成 >

t-ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2005-154379 号公報に記載の合成方法により合成した 4,4'-ジホルミルジフェニルスルフィド 48.4 g (0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml および 2-メチル-2-ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引る過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド (収量 45.5 g、収率 83%) を得た。

【0204】

次に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) の代わりに 4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド 26.4 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド物(A)の合成方法と同様の方法で、4,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸クロライド 28.4 g (0.091 mol) を合成した。

【0205】

次いで、酸クロライド物(A) 15.3 g の代わりに 4,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸クロライド 16.1 g (0.052 mol) を用いた以外は 4-DPEHE の合成方法と同様の方法で、4-DPSHE (収量 18.9 g、収率 73%、HPLC 純度 91%) を得た。なお、得られた 4-DPSHE の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.52 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.11 (s, 2H), 7.30 (d, 4H), 7.81 (d, 4H)。

【0206】

< 4-DPSOHE の合成 >

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g (0.096 mol) の代わりに 4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン 29.4 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド物(A)の合成方法と同様の方法で、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸クロライド 31.6 g (0.092 mol) を合成した。

10

20

30

40

50

【0207】

次いで、酸クロライド物(A) 15.3 gの代わりに4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸クロライド 17.8 g (0.052 mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPSOHE (収量20.4 g、収率74%、HPLC純度92%)を得た。なお、得られた4-DPSOHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 4.58 (t, 4H), 4.63 (t, 4H), 5.59 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 8.06 (d, 4H), 8.20 (d, 4H)。

【0208】

<4-DPFHEの合成>

t-ブタノール200 mlおよび水50 mlに対して、特開2005-154379号公報に記載の合成方法により合成された4, 4'-ジホルミルジフェニルメタン44.8 g (0.2 mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50 mlおよび2-メチル-2-ブテン140 g (2 mol)を加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36 g (0.4 mol)を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン39.8 g (収率83%)を得た。

【0209】

次に、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3 g (0.096 mol)の代わりに4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン23.0 g (0.096 mol)を用いた以外は、酸クロライド物(A)の合成方法と同様の方法で、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド25.2 g (0.091 mol)を合成した。

【0210】

次いで、酸クロライド物(A) 15.3 gの代わりに4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド14.4 g (0.052 mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPFHE (収量18.7 g、収率75%、HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPFHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93 (s, 6H), 3.85 (s, 2H), 4.52 - 4.63 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.12 (s, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.86 (d, 4H)。

【0211】

<4-DPAHEの合成>

4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸25.3 gの代わりに英国特許GB 753384に記載の合成方法により合成された2, 2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン27.2 g (0.096 mol)を用いた以外は、酸クロライド(A)の合成方法と同様の方法で2, 2'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)プロパン29.6 g (収率96%)を得た。

【0212】

次いで、酸クロライド物(A) 15.3 gの代わりに2, 2'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)プロパン16.7 g (0.052 mol)を用いた以外は4-DPEHEの合成方法と同様の方法で、4-DPAHE (収量19.3 g、収率73%、HPLC純度92%)を得た。なお、得られた、4-DPAHEの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.64 (s, 6H), 1.93 (s, 6H), 4.53 - 4.64 (m, 8H), 5.59 (s, 2H), 6.12 (s, 2H), 7.22 (d, 4H), 7.90 (d, 4H)。

10

20

30

40

50

【0213】

< 4 - DPBHE の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2007 - 106779 号公報に記載の合成方法により合成された 4 - ホルミルフェニル - 4' - ホルミルベンゾエート 50.8 g (0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml および 2 - メチル - 2 - ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、4 - カルボキシフェニル - 4' - カルボキシベンゾエート 45.4 g (収率 84%) を得た。

10

【0214】

次に、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g の代わりに、上記の 4 - カルボキシフェニル - 4' - カルボキシベンゾエート 25.9 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド (A) の合成方法と同様の方法で 4 - クロロカルボニルフェニル - 4' - クロロカルボニルフェニルベンゾエート 29.8 g (収率 96%) を得た。

【0215】

次いで、酸クロライド物 (A) 15.3 g の代わりに 4 - クロロカルボニルフェニル - 4' - クロロカルボニルフェニルベンゾエート 16.8 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - DPBHE の合成方法と同様の方法で、4 - DPBHE (収量 20.2 g、収率 76%、HPLC 純度 94%) を得た。なお、得られた 4 - DPBHE の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

20

¹H NMR 1.93 (d, 6H), 4.51 (m, 4H), 4.61 (t, 4H), 5.58 (d, 2H), 6.13 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 8.02 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 8.272 (d, 2H)。

【0216】

< 4 - DPALHE の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特許第 3076603 号に記載の合成方法により合成された 1, 1 - ビス (4 - ホルミルフェニル) シクロヘキサン 58.4 g (0.2 mol) を溶解させた後に、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml および 2 - メチル - 2 - ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を得た。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、1, 1 - ビス (4 - カルボキシルフェニル) シクロヘキサン 54.4 g (収率 84%) を得た。

30

【0217】

次に、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 25.3 g の代わりに、上記の 1, 1 - ビス (4 - カルボキシルフェニル) シクロヘキサン 31.1 g (0.096 mol) を用いた以外は、酸クロライド (A) の合成方法と同様の方法で 1, 1 - ビス (4 - クロロカルボニルフェニル) シクロヘキサン 33.3 g (収率 96%) を得た。

40

【0218】

次いで、酸クロライド物 (A) 15.3 g の代わりに 1, 1 - ビス (4 - クロロカルボニルフェニル) シクロヘキサン 18.8 g (0.052 mol) を用いた以外は 4 - DPALHE の合成方法と同様の方法で、4 - DPALHE (収量 24.3 g、収率 85%、HPLC 純度 92%) を得た。なお、得られた 4 - DPALHE の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.45 (m, 6H), 1.93 (s, 6H), 2.01 (m, 4H), 4.53 - 4.64 (m, 4H), 5.58 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), 7.23 (d, 4H), 7.90 (d, 4H)。

50

【0219】

< 4 - D P E G M A の合成 >

12.8 g のメタクリル酸グリシジル (0.09 モル) に 4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 モル)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.02 g (0.00009 モル)、BHT 0.02 g (0.00009 モル)、ジメチルホルムアミド 20 g を加えた混合液を、100 で 4 時間反応させた。反応により得られた液体に酢酸エチル 40 ml を加えて、均一な溶液にした。次に、この溶液を分液ロートに移し、10 wt % 炭酸カリウム水溶液 40 ml で 3 回洗浄し、さらに蒸留水で 3 回洗浄した後、酢酸エチル層を回収した。その後、回収した酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを加えて、酢酸エチル層中に含まれる水分を除去した。続いて、酢酸エチル層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。この濃縮物を更に真空乾燥して、4 - D P E G M A (収量 22.8 g、収率 84%、HPLC 純度 95%) を得た。なお、得られた 4 - D P E G M A の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

10

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 0.8H), 4.30 ~ 4.70 (m, 9.2H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0220】

< 4 - D P E G M A I の合成 >

固体状の酸クロライド物 (A) 15.3 g (0.052 モル) を塩化メチレン 30 ml に溶解させた塩化メチレン溶液を作製した。

20

【0221】

別途モノメタクリル酸グリセロール-1-イル 33.3 g (0.208 モル) テトラメチルエチレンジアミン 12.1 g (0.104 モル)、BHT 0.002 g と塩化メチレン 20 ml を混合した溶液を作製した。この溶液を上記の酸クロライド A を溶解させた塩化メチレン溶液に -78 で徐々に滴下し、さらに 5 時間攪拌した。滴下・攪拌後に得られた液体を 0.4 mol/L 塩酸水 60 ml で 3 回洗浄し、次に、10 wt % 炭酸カリウム水溶液 60 ml で 3 回洗浄し、さらに蒸留水で 3 回洗浄した後、塩化メチレン層を回収した。その後、回収した塩化メチレン層に硫酸マグネシウムを加え、塩化メチレン層中に含まれる水分を除去した。次に、塩化メチレン層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、4 - D P E G M A I (収量 25.9 g、収率 92%、HPLC 純度 97%) を得た。なお、得られた 4 - D P E G M A I の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

30

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 0.2H), 4.30 ~ 4.70 (m, 9.8H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0222】

< 4 - D P E G M A I I の合成 >

12.8 g のメタクリル酸グリシジル (0.09 モル) に 4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 モル)、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.02 g (0.00009 モル)、BHT 0.02 g (0.00009 モル)、ジメチルアセトアミド 20 g を加えた混合液を、100 で 4 時間反応させた。反応により得られた液体に酢酸エチル 40 ml を加えて、均一な溶液にした。次に、この溶液を分液ロートに移し、10 wt % 炭酸カリウム水溶液 40 ml で 3 回洗浄し、さらに蒸留水で 3 回洗浄した後、酢酸エチル層を回収した。その後、回収した酢酸エチル層に硫酸マグネシウムを加えて、酢酸エチル層中に含まれる水分を除去した。続いて、酢酸エチル層から硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。この濃縮物を更に真空乾燥して、4 - D P E G M A I I (収量 25.3 g、収率 90%、HPLC 純度 95%) を得た。なお、得られた 4 - D P E G M A I I の ^1H NMR スペクトルのデー

40

50

タは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 0.4H), 4.30 ~ 4.70 (m, 9.6H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0223】

< 4 - D P E G M A I I I の合成 >

上記の方法で 4 - D P E G M A I I を合成後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（充填剤：SiO₂、展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン = 3 / 1 ~ 2 / 1）によって、精製することで、4 - D P E G M A I I I（収量 18.7 g、収率 69%、HPLC 純度 99%）を得た。なお、得られた 4 - D P E G M A I I I の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 4.30 ~ 4.41 (m, 10H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0224】

< 4 - D P E G M I V の合成 >

上記の方法で 4 - D P E G M A を合成後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（充填剤：SiO₂、展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン = 3 / 1 ~ 2 / 1）によって、精製することで、4 - D P E G M A I V（収量 2.2 g、収率 8%、HPLC 純度 99%）を得た。なお、得られた 4 - D P E G M A I V の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.90 (d, 3.2H), 4.30 ~ 4.70 (m, 7.8H), 5.62 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。

【0225】

< 4 - D P E G A の合成 >

メタクリル酸グリシジル 12.8 g (0.09 mol) の代わりにアクリル酸グリシジル 11.5 g (0.09 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で、4 - D P E G A（収量 21.8 g、収率 85%、HPLC 純度 96%）を得た。なお、得られた 4 - D P E G A の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.84 (d, 2H), 4.00 ~ 4.65 (m, 8H), 5.83 (t, 2H), 6.12 (d, 2H), 6.43 (d, 2H), 7.09 (d, 4H), 7.99 (d, 4H)。

【0226】

< 2 - D P E G M A の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol) の代わりに 2, 2' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g (0.05 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で、2 - D P E G M A（収量 23.0 g、収率 85%、HPLC 純度 95%）を得た。なお、得られた 2 - D P E G M A の ^1H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

^1H NMR 1.93 (s, 6H), 3.80 (d, 1.8H), 4.00 ~ 4.65 (m, 8.2H), 5.59 (s, 2H), 6.16 (s, 2H), 7.07 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 8.17 (d, 2H)。

【0227】

< 4 - D P E H G M A の合成 >

5 - ヘキセン - 1 - オール (30.1 g, 0.3 mol) を塩化メチレン 100 ml に溶解後、トリエチルアミン 33.4 g (0.33 mol)、N, N - ジメチルアミノピリジン 1.8 g (0.015 mol) を加えた溶液を調整し、さらにこの溶液を氷冷した。次に、氷冷した溶液に対して、メタクリル酸クロライド 31.4 g (0.3 mol) を塩化メチレン (50 ml) に溶解させた塩化メチレン溶液を滴下した。滴下終了後に得られ

10

20

30

40

50

た溶液を、室温で3時間攪拌した後に、蒸留水100mlを加え、さらに塩化メチレンで3回抽出した。抽出により得られた塩化メチレン層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去することで残さを得た。さらに、得られた残さを100mlトルエンで溶解した。得られたトルエン溶液を0.5規定塩酸溶液で3回洗浄後、飽和食塩水溶液で3回洗浄し、硫酸マグネシウム溶液で乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウム溶液をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮、濃縮物をさらに真空乾燥して、メタクリル酸5-ヘキセン-1-イル46.4g(収率92%)を得た。

【0228】

得られたメタクリル酸5-ヘキセン-1-イル45.4g(0.27mol)を塩化メチレン100mlに溶解後、60質量%メタクロロ過安息香酸/水混合物196g(0.675mol相当)を加え、室温で10時間攪拌した。攪拌後、副生成物のメタクロロ安息香酸をろ別し、ろ液を15質量%亜硫酸ナトリウム水溶液150mlで還元処理を行った。還元処理後のろ液から分液した塩化メチレン層を、5質量%炭酸カリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。そしてこの濃縮物をさらに真空乾燥して、メタクリル酸5,6-エポキシヘキサン-1-イル44.8g(収率90%)を得た。

【0229】

得られたメタクリル酸5,6-エポキシヘキサン-1-イル23.0g(0.125mol)、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9g(0.05mol)、ペンジルトリエチルアンモウニウムクロライド0.045g(0.2mmol)、及びp-メトキシフェノール0.03gを混合した混合液を90℃で4時間攪拌した。加熱攪拌後の混合液を、室温まで放冷した後、水50mlを加え、塩化メチレンで抽出した。得られた塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮して濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥することで、4-DPEHGMA(収量29.0g,0.046mol,収率93%、HPLC純度95%)を得た。なお、得られた4-DPEHGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.29(t, 4H), 1.44(m, 4H), 1.57(t, 4H), 1.93(s, 6H), 3.85(d, 1.9H), 4.15~4.70(m, 8.1H), 5.59(s, 2H), 6.16(s, 2H), 7.05(d, 4H), 7.95(d, 4H)。

【0230】

<4-DPEEGMAの合成>

塩化メチレン100mlに、アリルオキシエタノール30.6g(0.3mol)を溶解した後、さらにトリエチルアミン33.4g(0.33mol)およびN,N-ジメチルアミノピリジン1.8g(0.015mol)を加えた溶液を準備した。次に、得られた溶液を氷冷し、この溶液に、メタクリル酸クロライド31.4g(0.3mol)を塩化メチレン50mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後に得られた溶液を、室温で3時間攪拌した後に、蒸留水100mlを加え、塩化メチレンで3回抽出した。次に、得られた塩化メチレン層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去することにより得られた残渣を100mlのトルエンに溶解することでトルエン溶液を得た。そして、このトルエン溶液を0.5規定塩酸溶液で3回洗浄後、飽和食塩水溶液で3回洗浄し、硫酸マグネシウム溶液で乾燥した。乾燥後硫酸マグネシウム溶液をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥して、メタクリル酸-アリルオキシエチル46.0g(収率90%)で得た。

【0231】

塩化メチレン100mlに、得られたメタクリル酸アリルオキシエチル46.0g(0.27mol)を溶解させ、さらに60質量%メタクロロ過安息香酸/水混合物196g(0.675mol相当)を加えて調製した溶液を、室温で10時間攪拌した。攪拌後の溶液から、副生成物のメタクロロ安息香酸をろ別し、ろ液を15質量%亜硫酸ナトリウム水溶液150mlで還元処理を行った。続いて還元処理されたろ液から分液した塩化メチ

10

20

30

40

50

レン層を、5質量%炭酸カリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターにより濃縮することで濃縮物を得た。さらに、この濃縮物を真空乾燥して、メタクリル酸グリシジルオキシエチル47.3g(収率94%)を得た。

【0232】

得られたメタクリル酸-グリシジルオキシエチル23.3g(0.125mol)、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9g(0.05mol)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.045g(0.2mmol)、及びp-メトキシフェノール0.03gを混合した混合液を90℃で4時間攪拌した。加熱攪拌後の混合液を、室温まで放冷し、水50mlを加え、塩化メチレンで抽出した。得られた塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮することで濃縮物を得た。最後に、この濃縮物を真空乾燥して、4-DPEEGMA(収量29.0g,収率92%,HPLC純度94%)を得た。なお、得られた4-DPEHGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s,6H),3.50~4.50(m,18H),4.15~4.70(m,8.1H),5.59(s,2H),6.16(s,2H),7.02(d,4H),8.02(d,4H)。

【0233】

<4-DPSGMAの合成>

t-ブタノール200mlおよび水50mlに対して、特開2005-154379号公報に記載の合成方法により合成された4,4'-ジホルミルジフェニルスルフィド48.4g(0.2mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液50ml、2-メチル-2-ブテン140g(2mol)を加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム36g(0.4mol)を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を5時間攪拌後、1規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド45.5g(収率83%)を得た。

【0234】

次いで、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに、上記の4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド13.7g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法により4-DPSGMA(収量22.3g、収率80%、HPLC純度95%)を得た。なお、得られた4-DPSGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s,6H),3.62(d,2H),3.90~4.70(m,8H),5.58(s,2H),6.14(s,2H),7.33(d,4H),7.78(d,4H)。

【0235】

<4-DPSOGMAの合成>

4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.9gの代わりに4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン15.3g(0.05mol)を用いた以外は、4-DPEGMAの合成方法と同様の方法で、4-DPSOGMA(収量24.5g、収率83%、HPLC純度97%)を得た。なお、得られた4-DPSOGMAの¹H NMRスペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.93(s,6H),3.70(d,2H),3.90~4.70(m,8H),5.58(s,2H),6.14(s,2H),8.04(d,4H),8.20(d,4H)。

【0236】

<4-DPFGMAの合成>

t-ブタノール200mlと水50mlに対して、特開2005-154379号公報に記載の合成方法により合成された4,4'-ジホルミルジフェニルメタン44.8g(

10

20

30

40

50

0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、2 - メチル - 2 - ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、4, 4' - ジカルボキシジフェニルメタン 39.8 g (収率 78%) を得た。

【0237】

次いで、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g の代わりに、上記で得た 4, 4' - ジカルボキシジフェニルメタン 12.8 g (0.05 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で 4 - D P F G M A (収量 22.1 g、収率 82%、H P L C 純度 94%) を得た。なお、得られた 4 - D P F G M A の ¹H N M R スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H N M R 1.93 (s, 6H), 3.78 (s, 2H), 3.90 (d, 2H), 4.00 ~ 4.70 (m, 8H), 5.58 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.20 (d, 4H), 7.87 (d, 4H)。

【0238】

< 4 - D P A G M A の合成 >

4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g の代わりに英国特許 G B 7 5 3 3 8 4 に記載の合成方法により合成された 2, 2 - ビス (4 - カルボキシフェニル) プロパン 14.2 (0.05 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で、4 - D P A G M A (収量 22.7 g、収率 80%、H P L C 純度 93%) を得た。なお、得られた 4 - D P A G M A の ¹H N M R スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H N M R 1.65 (s, 6H), 1.93 (s, 6H), 3.85 (d, 2H), 3.90 ~ 4.65 (m, 8H), 5.57 (s, 2H), 6.12 (s, 2H), 7.23 (d, 4H), 7.90 (d, 4H)。

【0239】

< 4 - D P B G M A の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特開 2007 - 106779 号公報に記載の合成方法により合成された 4 - ホルミルフェニル - 4' - ホルミルベンゾエート 50.8 g (0.2 mol) を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、2 - メチル - 2 - ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに、亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体 (化合物) を真空乾燥することにより、4 - カルボキシフェニル - 4' - カルボキシベンゾエート 45.4 g (収率 79%) を得た。

【0240】

次いで、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g の代わりに、上記の 4 - カルボキシフェニル - 4' - カルボキシベンゾエート 14.3 g (0.05 mol) を用いた以外は、4 - D P E G M A の合成方法と同様の方法で 4 - D P B G M A (収量 22.8 g、収率 80%、H P L C 純度 94%) を得た。なお、得られた 4 - D P B G M A の ¹H N M R スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H N M R 1.93 (s, 6H), 3.87 (d, 2H), 3.90 ~ 4.65 (m, 8H), 5.60 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 7.25 (d, 2H), 8.10 (d, 2H), 8.15 (d, 2H), 8.27 (d, 2H)。

【0241】

< 4 - D P A L G M A の合成 >

t - ブタノール 200 ml および水 50 ml に対して、特許第 3076603 号に記載

10

20

30

40

50

の合成方法により合成された 1, 1 - ビス(4 - ホルミルフェニル)シクロヘキサン(58.4 g, 0.2 mol)を溶解させた後、リン酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、2 - メチル - 2 - ブテン 140 g (2 mol) 加え、さらに亜塩素酸ナトリウム 36 g (0.4 mol) を加えることで反応溶液を準備した。次に、この反応溶液を 5 時間攪拌後、1 規定塩酸溶液を用いて、反応溶液を酸性にすることで、固体を析出させた。続いて固体が析出した反応溶液を、吸引ろ過後、水を用いて、析出した固体を洗浄した。洗浄後に得られた固体(化合物)を真空乾燥することにより、1, 1 - ビス(4 - カルボキシルフェニル)シクロヘキサン 54.4 g (収率 84%) を得た。

【0242】

次いで、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.9 g の代わりに、1, 1 - ビス(4 - カルボキシルフェニル)シクロヘキサン 16.2 g (0.05 mol) を用いた以外は、4 - DPEGMA の合成方法と同様の方法で 4 - DPALGMA (収量 23.7 g、収率 78%、HPLC 純度 92%) を得た。なお、得られた 4 - DPALGMA の ¹H NMR スペクトルのデータは、次の通りであった。

¹H NMR 1.42 (t, 6H), 1.93 (s, 6H), 2.10 (t, 4H), 3.77 (d, 2H), 3.85 ~ 4.60 (m, 8H), 5.61 (s, 2H), 6.15 (s, 2H), 7.24 (d, 4H), 7.90 (d, 4H)。

【0243】

(7) 有機無機複合フィラーの製造方法

重合性単量体(表1)中に、重合開始剤(AIBN)を質量比で0.5%予め溶解させておき、無機粒子を所定量(表1)添加混合し、乳鉢でペースト化した。これを、95 窒素加圧下で一時間加熱することによって、重合硬化させた。この硬化体を、振動ボールミルを用いて粉碎し、さらに -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 0.02 質量%によって、エタノール中、90 で 5 時間還留することで表面処理を行い、平均粒径 30 μm の有機無機複合フィラー CF - 1, CF - 2, CF - 3, CF - 4, CF - 5, CF - 6, CF - 7 を得た。

【0244】

【表1】

	有機フィラー原料モノマー	無機粒子
	種類と質量部	種類と質量部
CF-1	4-DPEHE /3G=15/10	F1 75
CF-2	4-DPEGMA/3G=15/10	F1 75
CF-3	4-DPEGMA I /3G=15/10	F1 75
CF-4	4-DPEGMA II/3G=15/10	F1 75
CF-5	4-DPEGMA III/3G=15/10	F1 75
CF-6	4-DPEGMA IV/3G=15/10	F1 75
CF-7	bis-GMA/3G=15/10	F1 75

重合開始剤 : AIBN

【0245】

<実施例1>

4 - DPEHE (60 質量部)、3G (40 質量部)、重合禁止剤として HQME を 0.15 質量部、及び表 1 に示す重合開始剤、充填材からなる歯科用硬化性組成物を暗所下、メノウ乳鉢を用いて攪拌混合してペースト状の組成物を調製した。上記ペーストについて、前記した硬化体の硬度及びペーストの操作性の評価方法に従って、硬化体の硬度とペーストの操作性を測定した。結果を表 2 に示した。

< 実施例 2 ~ 4 6 >

重合性単量体及び充填材を表 2、3 に示す組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にペーストを調製し、得られたペーストについて、硬化体の硬度とペーストの操作性を測定した。結果を表 2、表 3 に示した。

< 比較例 1 ~ 7 >

重合性単量体及び充填材を表 4 に示す組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にペーストを調製し、得られたペーストについて、硬化体の硬度とペーストの操作性を測定した。結果を表 4 に示した。

10

20

【 0 2 4 6 】

【表 2】

	重合性単量体				充填材				硬化体の 硬度	ペーストの 操作性
	略称	粘度 Pa·s	質量部	略称	有機無機複合ファイバー		無機ファイバー			
					略称	質量部	略称	質量部		
実施例1	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-1	240	F-1	160	35	◎
実施例2	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-2	240	F-1	160	35	◎
実施例3	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-3	240	F-1	160	35	◎
実施例4	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-4	240	F-1	160	36	◎
実施例5	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-5	240	F-1	160	35	◎
実施例6	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-6	240	F-1	160	34	◎
実施例7	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-7	240	F-1	160	35	◎
実施例8	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-1	320	F-1	80	30	○
実施例9	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-1	160	F-1	240	34	◎
実施例10	4-DPEHE	0.75	60	3G	CF-1	80	F-1	320	35	○
実施例11	2-DPEHE	0.75	60	3G	CF-1	240	F-1	160	38	◎
実施例12	4-DREHP	0.65	60	3G	CF-1	240	F-1	160	39	◎
実施例13	4-DPEHB	0.60	60	3G	CF-1	240	F-1	160	38	◎
実施例14	4-DPEHH	0.50	60	3G	CF-1	240	F-1	160	36	◎
実施例15	4-DPEHP	0.65	60	3G	CF-1	240	F-1	160	37	◎
実施例16	4-DPEPE	0.68	60	3G	CF-1	240	F-1	160	36	◎
実施例17	4-DPEGAM	0.88	60	3G	CF-1	240	F-1	160	36	◎
実施例18	4-DPEU	0.80	60	3G	CF-1	240	F-1	160	37	◎
実施例19	4-DPEUE	0.78	60	3G	CF-1	240	F-1	160	35	◎
実施例20	4-DPSHE	0.79	60	3G	CF-1	240	F-1	160	36	◎
実施例21	4-DPSOHE	0.81	60	3G	CF-1	240	F-1	160	37	◎
実施例22	4-DPFHE	0.78	60	3G	CF-1	240	F-1	160	37	◎
実施例23	4-DPAHE	0.82	60	3G	CF-1	240	F-1	160	37	◎
実施例24	4-DPBHE	0.76	60	3G	CF-1	240	F-1	160	35	◎
実施例25	4-DPALHE	0.80	60	3G	CF-1	240	F-1	160	35	◎

重合開始剤: CQ/DMBE=0.3/0.7(質量部)

重合禁止剤: HQME=0.15(質量部)

【 0 2 4 7 】

10

20

30

40

【表 3】

	重合性単量体				充填材				硬化体の 硬度	ペーストの 操作性	
	略称	粘度 Pa·s	質量部		略称	質量部		略称			質量部
			質量部	略称		質量部	略称				
実施例26	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-1	240	F-1	160	40	◎
実施例27	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	40	◎
実施例28	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-3	240	F-1	160	41	◎
実施例29	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-4	240	F-1	160	40	◎
実施例30	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-5	240	F-1	160	39	◎
実施例31	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-6	240	F-1	160	40	◎
実施例32	4-DPEGMA	11	60	3G	40	CF-7	240	F-1	160	40	◎
実施例33	4-DPEGMAI	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	45	◎
実施例34	4-DPEGMAII	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	44	◎
実施例35	4-DPEGMAIII	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	44	◎
実施例36	4-DPEGMAIV	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	42	◎
実施例37	4-DPEGA	11	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	43	◎
実施例38	2-DPEGMA	12	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	42	◎
実施例39	4-DPEHGMA	7.3	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	40	◎
実施例40	4-DPEEGMA	6.3	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	40	◎
実施例41	4-DPSGMA	17	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	43	◎
実施例42	4-DPSOGMA	19	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	41	◎
実施例43	4-DPPGMA	14	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	43	◎
実施例44	4-DPAGMA	20	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	41	◎
実施例45	4-DPEBGMA	19	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	40	◎
実施例46	4-DPALGMA	18	60	3G	40	CF-2	240	F-1	160	39	◎

重合開始剤:CO/DMBE=0.3/0.7(質量部)

重合禁止剤:HOIME=0.15(質量部)

【表 4】

	重合性単量体				充填材				硬化体の 硬度	ペーストの 操作性
	略称	粘度 Pa·s	質量部		略称	質量部				
			質量部	略称		質量部	略称			
比較例1	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	-	F-1	300	41	X
比較例2	4-DPEHE	0.75	60	3G	40	-	F-2	400	50	X
比較例3	4-DPEGMA	11	60	3G	40	-	F-1	300	45	X
比較例4	4-DPEGMA	11	60	3G	40	-	F-2	400	55	X
比較例5	4-BPDM	測定不能(固体)	60	3G	40	240	CF-1	160	32	◎
比較例6	4-BPGD	測定不能(固体)	60	3G	40	240	CF-1	160	30	◎
比較例7	4-DPHU	測定不能(固体)	60	3G	40	240	CF-1	160	29	◎
比較例8	4-BPEHE	測定不能(固体)	60	3G	40	240	CF-1	160	32	◎
比較例9	4-BPEHE	測定不能(固体)	60	3G	40	-	F-1	300	25	X
比較例10	Bis-GMA	>100	60	3G	40	240	CF-1	160	39	◎

重合開始剤:CO/DMBE=0.3/0.7(質量部)

重合禁止剤:HQME=0.15(質量部)

【0249】

実施例1～46示した結果から理解されるように、本発明の歯科用硬化性組成物の構成を満足する実施例1～46は、(A)重合性単量体が低粘度であるため混合が容易であり

10

20

30

40

50

、かつ得られた歯科用硬化性組成物は硬化体の硬度が高く、さらに良好な操作性を示す性状であった。

【0250】

比較例1～4に示したように(C)有機無機複合フィラーを配合していない歯科用硬化性組成物は、硬化体の硬度は高いが操作性に劣る組成物であった。

【0251】

比較例5～8に示した結果から理解されるように、本発明の(A)重合性単量体以外の重合性単量体は、粘度が高いため混合が困難であった。また、得られた歯科用硬化性組成物は、硬化体の硬度とペーストの操作性の双方を両立するものではなかった。

【0252】

また、比較例9に示した結果から理解されるように(A)重合性単量体以外の重合性単量体を用い、(C)有機無機複合フィラーを用いていない場合、粘度が高いため混合が困難であり、硬化体の硬度が低く、操作性に劣る性状であった。

【0253】

比較例10は、硬化体の硬度とペーストの操作性の双方を両立しているが、用いている重合性単量体は、粘度が高いため混合が困難であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-009327(JP,A)
特公平02-058244(JP,B2)
米国特許出願公開第2011/0275035(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00-6/10
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)