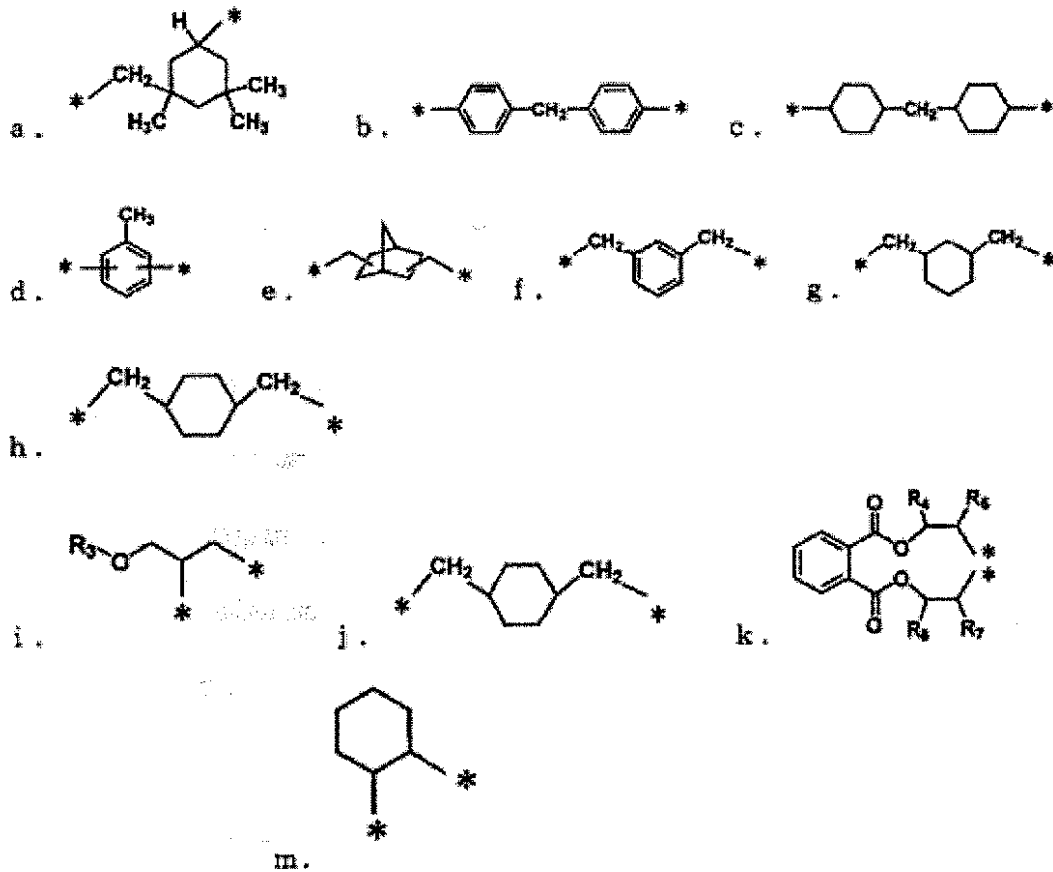


【化2】

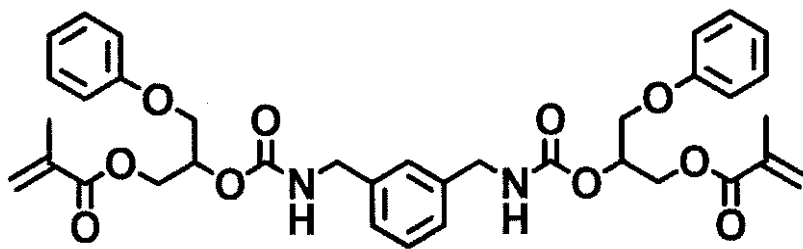


10

20

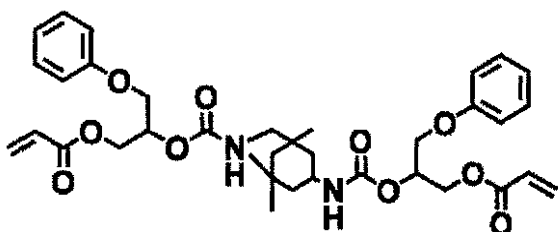
(上記有機基のうち、 R_3 は置換基を有してよいアリール基、またはシクロアルキル基を表し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す)、

【化3】



30

【化4】



40

}

【請求項2】

上記式(1)で表され、Aが上記a、b、c、d、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

50

上記式(1)で表され、Aが上記a、c、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

上記式(1)で表され、Aが上記a、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項5】

上記式(1)で表され、Aが上記aの2価の有機基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項6】

上記式(1)で表され、 X_1 および X_2 のいずれか一方が上記i、jおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の化合物。

10

【請求項7】

上記式(1)で表され、Aが上記a、b、cまたはeのいずれかであり、 X_1 および X_2 が同時に上記iであり、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項8】

上記式(1)で表され、Aが上記dであり、 X_1 および X_2 が同時に上記iであり、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項9】

20

上記式(1)で表される化合物のうち、

Aがa、b、cまたはdであり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基であるiである化合物、

Aがaであり、かつ、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基であるiである化合物、

上記一般式(2-7)で表される化合物、ならびに、

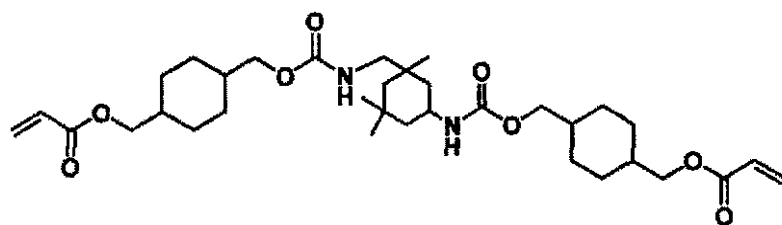
上記一般式(4)で表される化合物を除くことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項10】

下記式(2)、(3)および(5)からなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

30

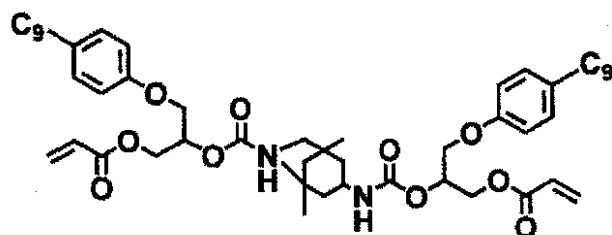
【化5】



(2)

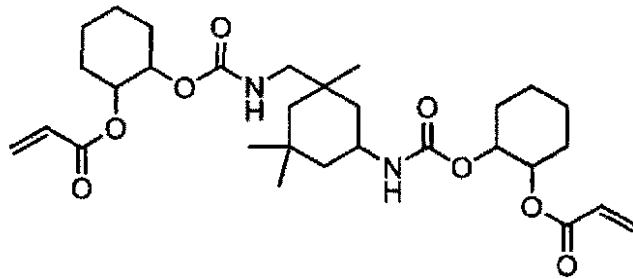
【化6】

40



(3)

【化 7】



(5)

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする組成物。

10

【請求項 1 2】

(B) 重合開始剤または光重合開始剤および (C) フィラーを含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

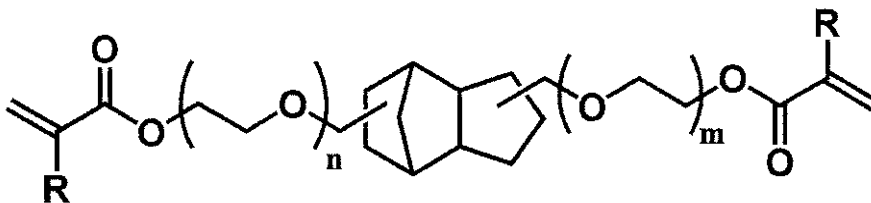
(D) 重合性単量体を含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

上記重合性単量体 (D) が、下記一般式 (6) で表わされる、請求項 1 3 に記載の組成物。

【化 8】

20



(6)

(式 (6) 中、 R はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 m および n はそれぞれ 0 ~ 10 の整数で、かつ、 $m + n = 0 ~ 10$ である)。

【請求項 1 5】

上記一般式 (6) 中、 R が水素原子を表し、 m および n はそれぞれ 0 ~ 6 の整数で、かつ、 $m + n = 2 ~ 6$ である、請求項 1 4 に記載の組成物。

30

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の化合物を硬化させてなる硬化物。

【請求項 1 7】

請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の組成物を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な化合物、該化合物を含む組成物、および該化合物または該組成物を硬化してなる硬化物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、(メタ)アクリレートに代表されるラジカル重合性単量体は、良好な硬化性および透明性等の特性を利用して、塗料、印刷製版、光学材料および歯科材料等のさまざまな分野で広く使用されている。

【0003】

中でも、歯科材料の分野においては、天然歯牙の齲蝕や破折等の修復に用いられる歯科用コンポジットレジンなどの歯科修復材料、歯科用コンポジットレジンと歯牙とを接着させるために用いられる種々の歯科用接着剤、さらには人工歯や義歯床材料等に幅広く用い

50

られている。

【0004】

歯科用コンポジットレジンは、一般に重合性単量体、重合開始剤およびフィラーから構成されるが、重合性単量体としては、生体内における安全性、硬化物の機械的強度や耐摩耗性および審美性などの観点から、ラジカル重合性の多官能性(メタ)アクリレートが用いられている。多官能性(メタ)アクリレートとしては、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(通称、Bis-GMAと称する)や2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称、UDMAと称する)が用いられている。

【0005】

しかしながら、一般的に、ラジカル重合性単量体は、その硬化機構に由来して重合収縮率が大きく、粘性が高いため、特に硬化時の操作性に問題がある。

【0006】

また、歯科用コンポジットレジンについて、臨床現場からは、硬化物の曲げ強度、弾性率および耐摩耗性の向上、吸水および変着色の低減、硬化時の重合収縮の低減、天然歯と同様の透明性と審美性などに改良の余地が大きいと指摘されている。

【0007】

重合収縮の低減については、一般にアクリル化合物よりも重合収縮の少ない開環重合性のエポキシ化合物やオキサタン化合物を用いることが提案されている(特許文献1および特許文献2)。これらの化合物を用いることで重合収縮は低減できる傾向にあるが、硬化系が異なるため、専用のプライマーが必要になるなどの課題も多い。また、透明性、操作性、さらには、たとえば、歯科分野に適用した場合には審美性などの観点からも課題を有する。

【0008】

また、フィラーの充填量を向上させ、重合収縮を低減することも提案されている(特許文献3および特許文献4)。しかしながら、使用するモノマーの収縮率が大きいと、その効果には限界がある。

【0009】

さらに、ケイ素含有(メタ)アクリレートを用いた、低収縮性材料の提案がなされている(特許文献5)。しかしながら、この材料は合成が煩雑であり、工業的な製造に課題を残している。また、硬化物の機械的強度の観点からも課題を有する。

【0010】

また、光学材料においても光ディスクの透明カバー層に使用するラジカル重合性単量体の重合収縮率が大きいと反りが発生しやすくなるなどの課題があり、立体障害の大きな脂環構造を有する(メタ)アクリレートが提案されている(特許文献6)。しかしながら、この材料においても合成が煩雑であり、操作性や工業的な製造に課題を残している。

【0011】

したがって、硬化時の重合収縮が小さく、工業的にも安価に製造できる重合性単量体および硬化物が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2007-15946号公報

【特許文献2】特開2005-187385号公報

【特許文献3】特表2007-526270号公報

【特許文献4】特開2005-89312号公報

【特許文献5】特開2009-179596号公報

【特許文献6】特開2008-24724号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

本発明は、特に硬化時の重合収縮が小さく、適度な粘度を有し、工業的にも安価に製造できる新規な化合物、該化合物を含む組成物、および該化合物または該組成物を硬化してなる硬化物の提供を目的とする。

【 0 0 1 4 】

なお、本発明において、新規な化合物をウレタン（メタ）アクリル化合物と、新規な組成物をウレタン（メタ）アクリル化合物組成物と称すこともある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、分子内に少なくとも1つの脂環構造または芳香環構造を有する新規なウレタン（メタ）アクリル化合物が上記課題を達成することを見出し、本発明を完成した。

10

【 0 0 1 6 】

本発明の化合物は、後述する一般式（1）で表されることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明の組成物は、本発明の化合物を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明の硬化物は、本発明の化合物または本発明の組成物を硬化させてなることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【 0 0 1 9 】

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、硬化物の機械的強度や耐磨耗性、透明性、操作性、安全性に加えて、特に重合硬化時の重合収縮率が小さく、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有する。したがって、たとえば、透明性が必要な光学材料や歯科材料用途に好適であり、特に、齲蝕窩洞を治療するための充填修復用コンポジットレジンなどの歯科修復材料に好適である。歯科修復材料として用いた場合、硬化時の重合収縮が小さいため、歯牙の接着面との間にコントラクションギャップが発生しにくく、二次齲蝕、歯髄刺激、修復物の脱落といった懸念が低減されたものとなる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、比較的、屈折率が高く、透明性に優れているため、本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物を含んでなる硬化物においても、比較的、屈折率が高く、透明性に優れる。また、たとえば、歯科用に応用した時、該硬化物は、審美性に優れる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図1】図1は、製造例1で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図2】図2は、製造例2で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図3】図3は、製造例3で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

40

【図4】図4は、製造例4で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図5】図5は、製造例5で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図6】図6は、製造例6で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図7】図7は、製造例7で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

【図8】図8は、製造例8で得られたウレタン（メタ）アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトルを示す。

50

T - IRスペクトルを示す。

【図9】図9は、製造例9で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図10】図10は、製造例10で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図11】図11は、製造例11で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図12】図12は、製造例12で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図13】図13は、製造例13で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

10

【図14】図14は、製造例14で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図15】図15は、製造例15で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図16】図16は、製造例16で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図17】図17は、製造例17で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図18】図18は、製造例18で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

20

【図19】図19は、製造例19で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図20】図20は、製造例20で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図21】図21は、製造例21で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図22】図22は、製造例22で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図23】図23は、製造例23で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

30

【図24】図24は、製造例24で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図25】図25は、製造例25で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図26】図26は、製造例26で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図27】図27は、製造例27で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図28】図28は、製造例28で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

40

【図29】図29は、製造例29で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図30】図30は、製造例30で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【図31】図31は、製造例31で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT - IRスペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

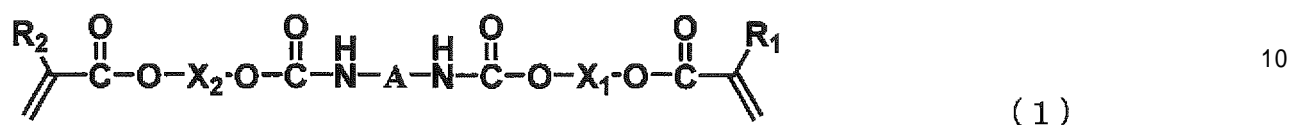
[新規な化合物(ウレタン(メタ)アクリル化合物)]

50

本発明にかかる新規なウレタン(メタ)アクリル化合物は、分子内に少なくとも1つの脂環構造もしくは芳香環構造を有し、一般式(1)で表される。このような特定のウレタン(メタ)アクリル化合物は、重合収縮率が小さく、透明性に優れ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有する。また、操作性に優れ、たとえば、コンポジットレジジンなどの歯科修復材料に好適である。また、本発明では、本発明の目的を損なわない限り、該ウレタン(メタ)アクリル化合物を1種、または2種以上含んで用いることができる。

【0023】

【化1】

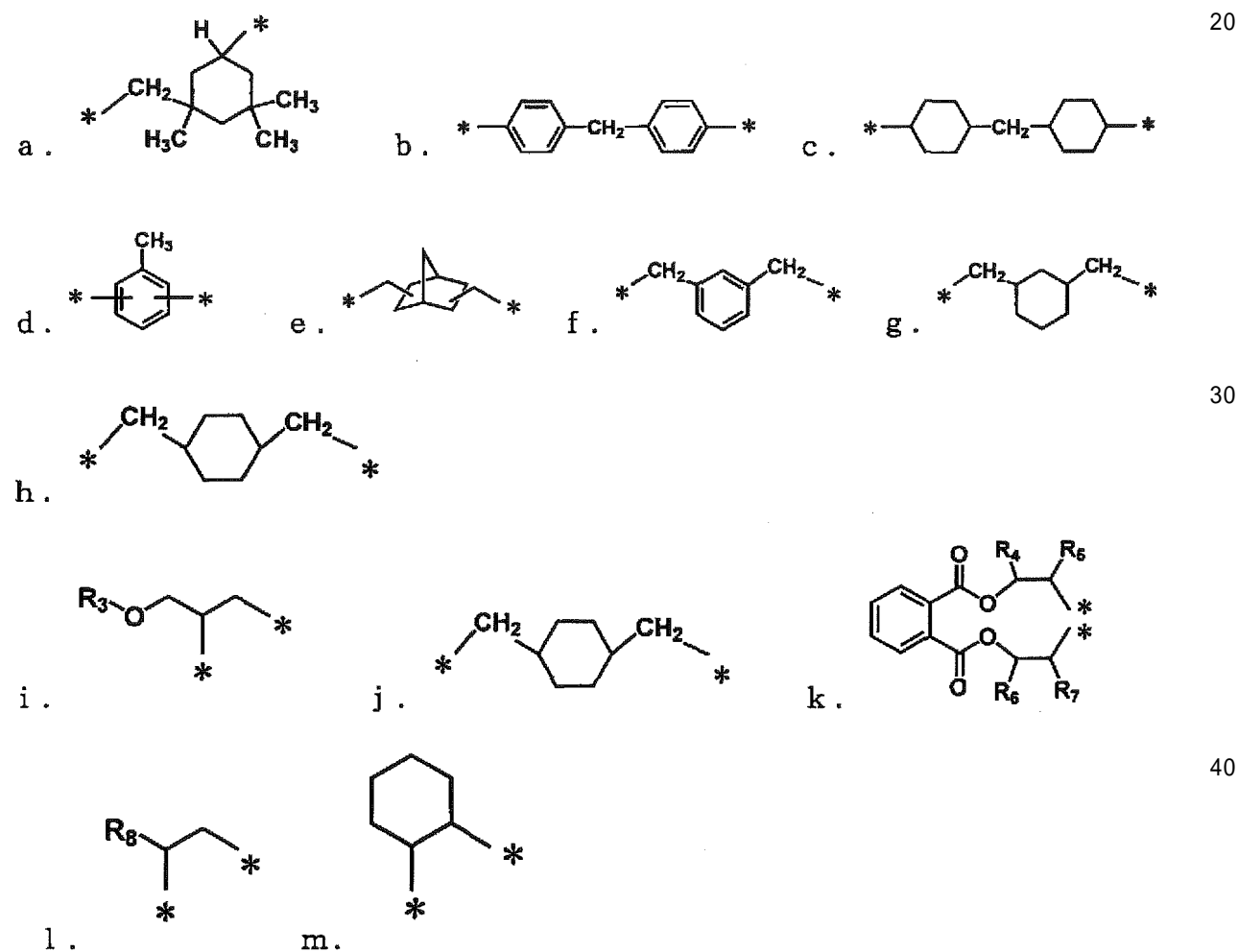


【0024】

式(1)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、Aは下記a~hからなる群より選択される2価の有機基を表し、 X_1 および X_2 は2価の有機基を表し、少なくとも X_1 および X_2 のいずれか一方が下記i~mからなる群より選択される2価の有機基を表す。なお、下記a~mのうち、結合部位を「*」で表わす。

【0025】

【化2】



【0026】

ここで、上記a~mの有機基のうち、 R_3 は置換基を有してよいアリール基、またはシクロアルキル基を表し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 R_8 は炭素数4~20のアルキル基を表す。

【0027】

ただし、式(1)中、Aがcまたはdであり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基であるiである化合物、ならびに、Aがaであり、かつ、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であり、かつ、 X_1 および X_2 が同時に R_3 がフェニル基であるiである化合物を除く。

【0028】

式(1)において、A、 X_1 および X_2 の内、重合収縮率の低減の観点から、環構造を2つ以上有することが好ましく、環構造を3つ以上有することがより好ましい。

【0029】

式(1)において、Aが、上記a、b、c、d、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られる点で好ましい。

10

【0030】

式(1)において、Aが、上記a、c、e、f、gおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあるため、好ましい。

【0031】

式(1)において、Aが、上記a、d、e、f、gおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、組成物の調製時に好適なより適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

【0032】

式(1)において、Aが、上記a、d、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られ、かつ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、より好ましい。

20

【0033】

式(1)において、Aが、上記a、c、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、より小さい重合収縮率を得られ、かつ、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあるためより好ましく、Aが、上記a、eおよびhからなる群より選択される2価の有機基であることが、さらに、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

【0034】

また、式(1)において、Aが、上記aであることが、上記効果を有するほか、透明性に優れるため、たとえば、光学材料に適し、また、歯科用としての審美性にも優れる点で、最も好ましい。

30

【0035】

また、式(1)において、 X_1 および X_2 の少なくともいずれか一方が、上記i、j、lおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることが、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、好ましい。

【0036】

式(1)において、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、上記i、j、kおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることが、比較的、屈折率が高く、たとえば、該ウレタン(メタ)アクリル化合物とフィラー成分を含有するウレタン(メタ)アクリル化合物組成物を硬化物にしたときに、透明性や審美性を確保しやすくなるため、光学材料用や歯科用として、好ましく、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、上記i、jおよびmからなる群より選択される2価の有機基であることが、さらに、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れるため、より好ましい。

40

【0037】

また、式(1)において、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることが、さらに小さい重合収縮率を得られる傾向にあるため、好ましい。

【0038】

式(1)において、Aが、上記a、b、cまたはeのいずれかであり、 X_1 および X_2 が同時に上記iであり、 R_1 および R_2 が同時に水素原子であることが、さらに小さい重合収

50

縮率を得られるため、好ましい。

【0039】

式(1)において、Aが上記dであり、 X_1 および X_2 が同時に上記iであり、 R_1 および R_2 が同時にメチル基であることが、さらに小さい重合収縮率を得られるため、好ましい。

【0040】

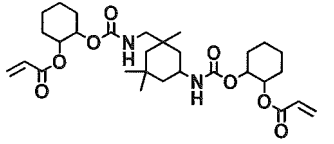
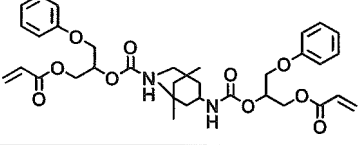
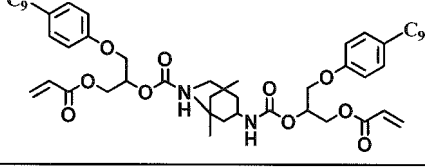
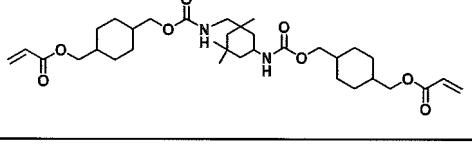
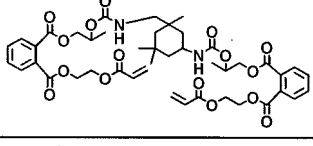
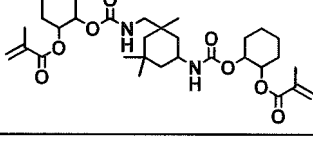
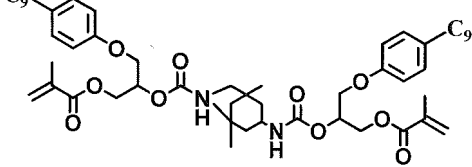
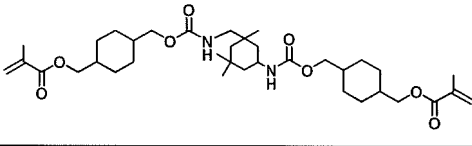
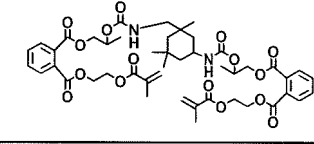
なお、式(1)において、 X_1 および X_2 のいずれか一方が、メチレン基、エチレン基などの炭素数1~4のアルキレン基であると、硬化時の重合収縮が比較的高くなる傾向にあり、好ましくない。

【0041】

本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物としては、一般式(1)を満たす限り特に限定されないが、たとえば、表1~9に示す化合物番号1-1~9-6が例示される。また、式中の記載の化合物では、全ての異性体を含む。なお、式中の C_9 は、異性体を含むノニル基を表す。

【0042】

【表 1】
表1

化合物番号	構造式
1-1	
1-2	
1-3	
1-4	
1-5	
1-6	
1-7	
1-8	
1-9	

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

【表 2】
表2

化合物番号	構造式
2-1	
2-2	
2-3	
2-4	
2-5	
2-6	
2-7	
2-8	
2-9	
2-10	

10

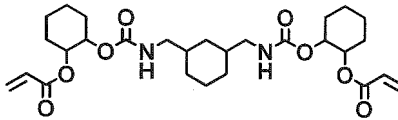
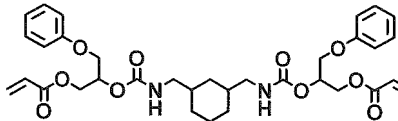
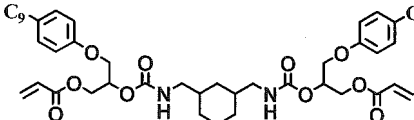
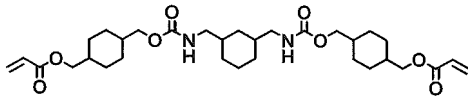
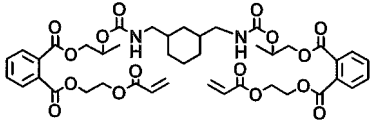
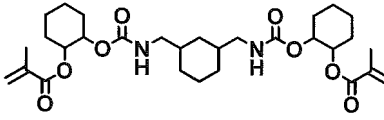
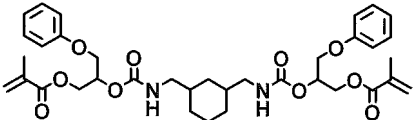
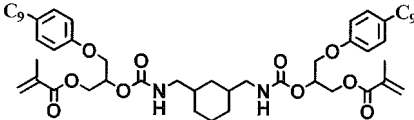
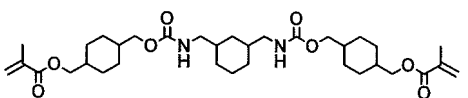
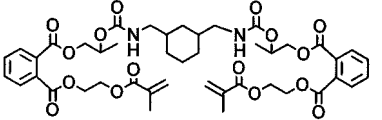
20

30

40

【 0 0 4 4 】

【表 3】
表3

化合物番号	構造式
3-1	
3-2	
3-3	
3-4	
3-5	
3-6	
3-7	
3-8	
3-9	
3-10	

10

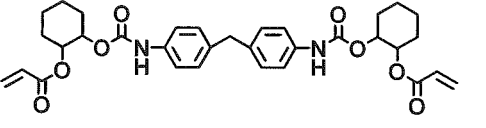
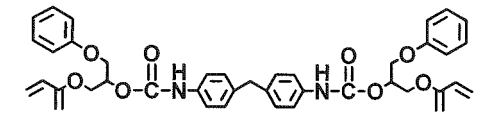
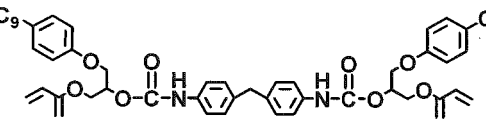
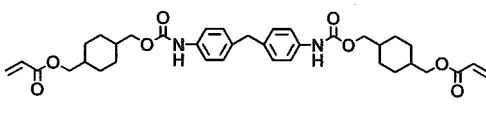
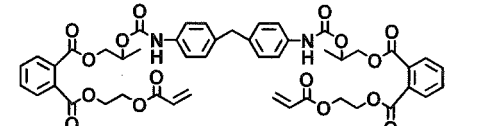
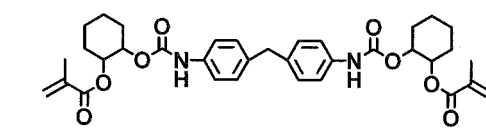
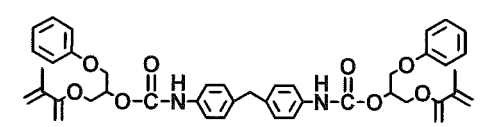
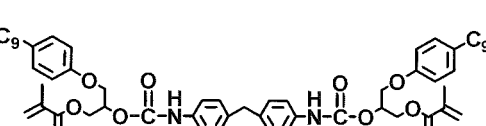
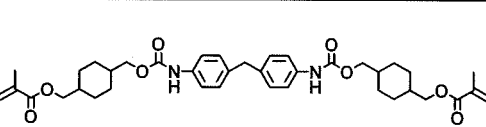
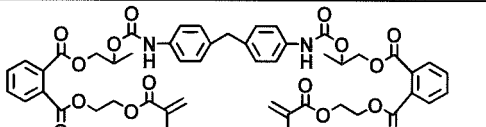
20

30

40

【 0 0 4 5 】

【表 4】
表4

化合物番号	構造式
4-1	
4-2	
4-3	
4-4	
4-5	
4-6	
4-7	
4-8	
4-9	
4-10	

10

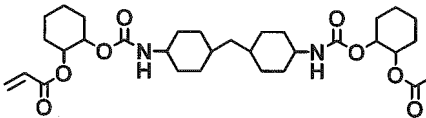
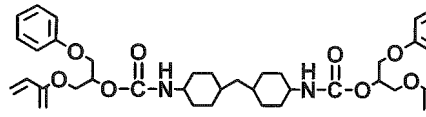
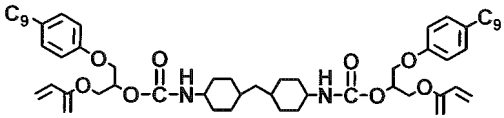
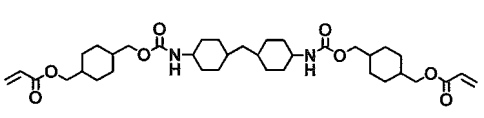
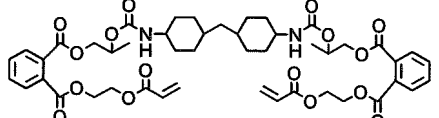
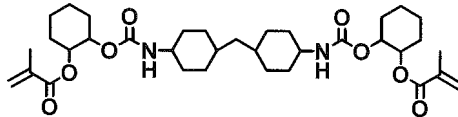
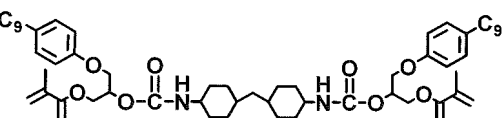
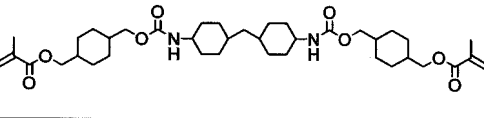
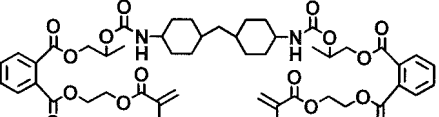
20

30

40

【 0 0 4 6 】

【表 5】
表5

化合物番号	構造式
5-1	
5-2	
5-3	
5-4	
5-5	
5-6	
5-7	
5-8	
5-9	

10

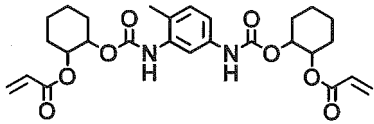
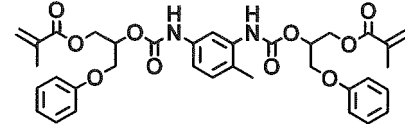
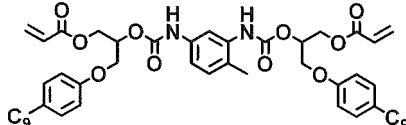
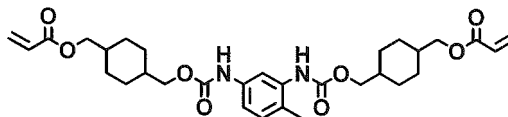
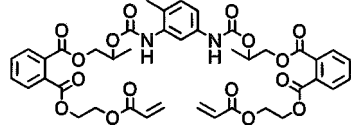
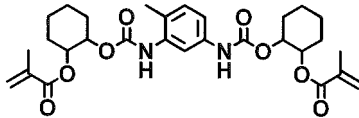
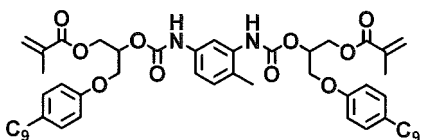
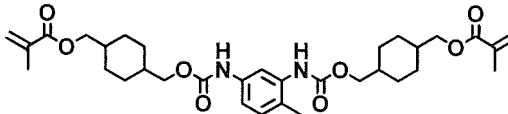
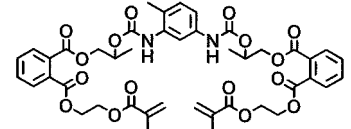
20

30

40

【 0 0 4 7 】

【表 6】
表6

化合物番号	構造式
6-1	
6-2	
6-3	
6-4	
6-5	
6-6	
6-7	
6-8	
6-9	

10

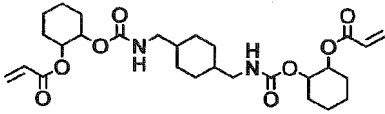
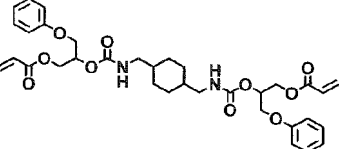
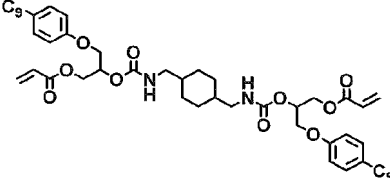
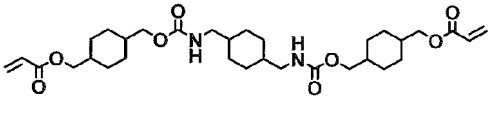
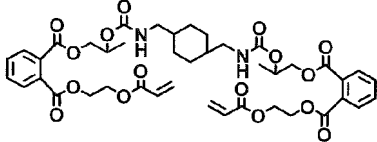
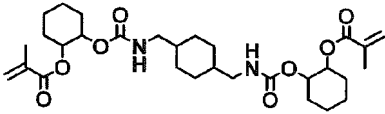
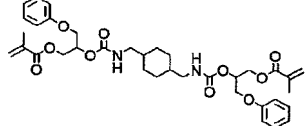
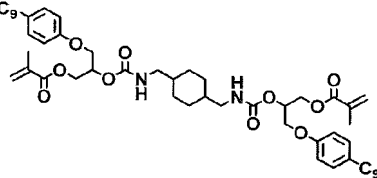
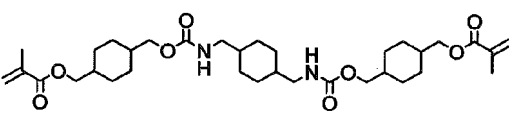
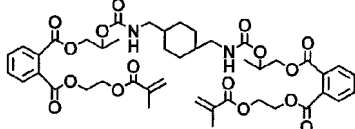
20

30

40

【 0 0 4 8 】

【表 7】
表7

化合物番号	構造式
7-1	
7-2	
7-3	
7-4	
7-5	
7-6	
7-7	
7-8	
7-9	
7-10	

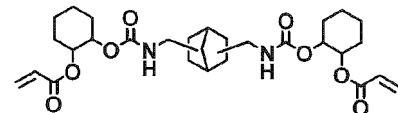
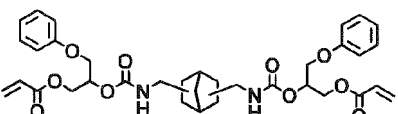
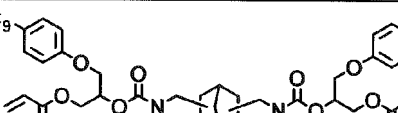
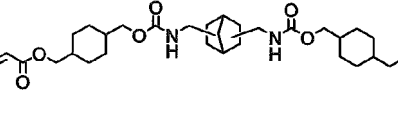
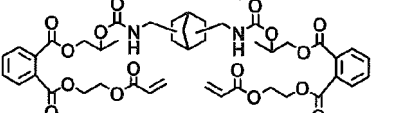
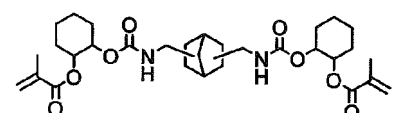
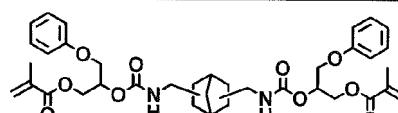
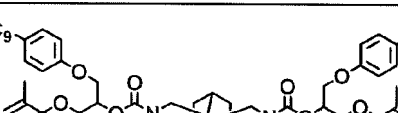
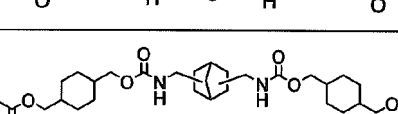
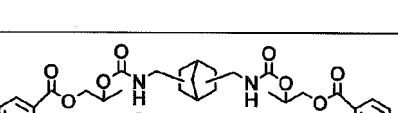
10

20

30

40

【表 8】
表8

化合物番号	構造式
8-1	
8-2	
8-3	
8-4	
8-5	
8-6	
8-7	
8-8	
8-9	
8-10	

10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

【表 9】
表9

化合物番号	構造式
9-1	
9-2	
9-3	
9-4	
9-5	
9-6	

10

20

30

40

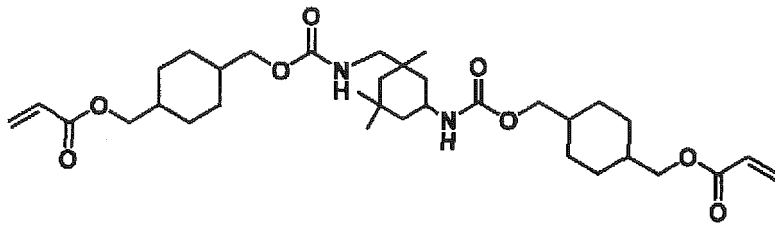
【0051】

本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物としては、下記式（2）～（5）からなる群より選択されることが、より小さい重合収縮率を得られ、透明性に優れ、組成物の調製時に好適な適度な粘度を有し、操作性に優れ、硬化物にしたときに着色しにくい傾向にあり、かつ、比較的、屈折率が高いため、硬化物にしたときに、透明性を確保することができることから最も好ましい。また、硬化物は、歯科用として審美性に優れるため、好ましい。硬化物は、透明性が必要な光学材料や歯科材料用途などに好適である。

50

【 0 0 5 2 】

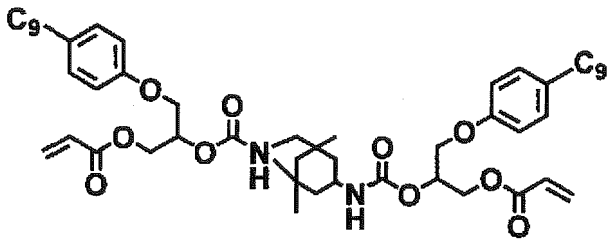
【 化 3 】



(2)

【 0 0 5 3 】

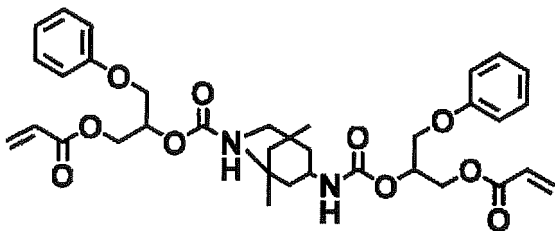
【 化 4 】



(3)

【 0 0 5 4 】

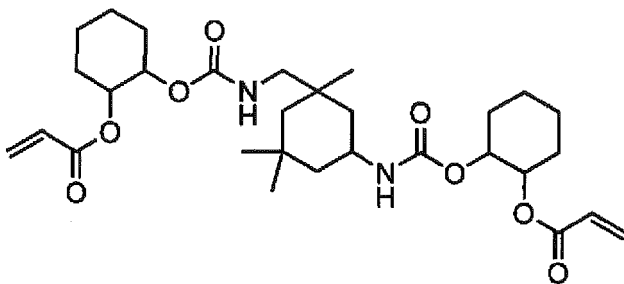
【 化 5 】



(4)

【 0 0 5 5 】

【 化 6 】



(5)

【 0 0 5 6 】

〔 ウレタン (メタ) アクリル化合物の製造方法 〕

本発明のウレタン (メタ) アクリル化合物の製造方法は特に限定されないが、通常下記スキーム 1 に示されるジイソシアネート化合物と水酸基含有 (メタ) アクリル化合物との付加反応により製造される。

【 0 0 5 7 】

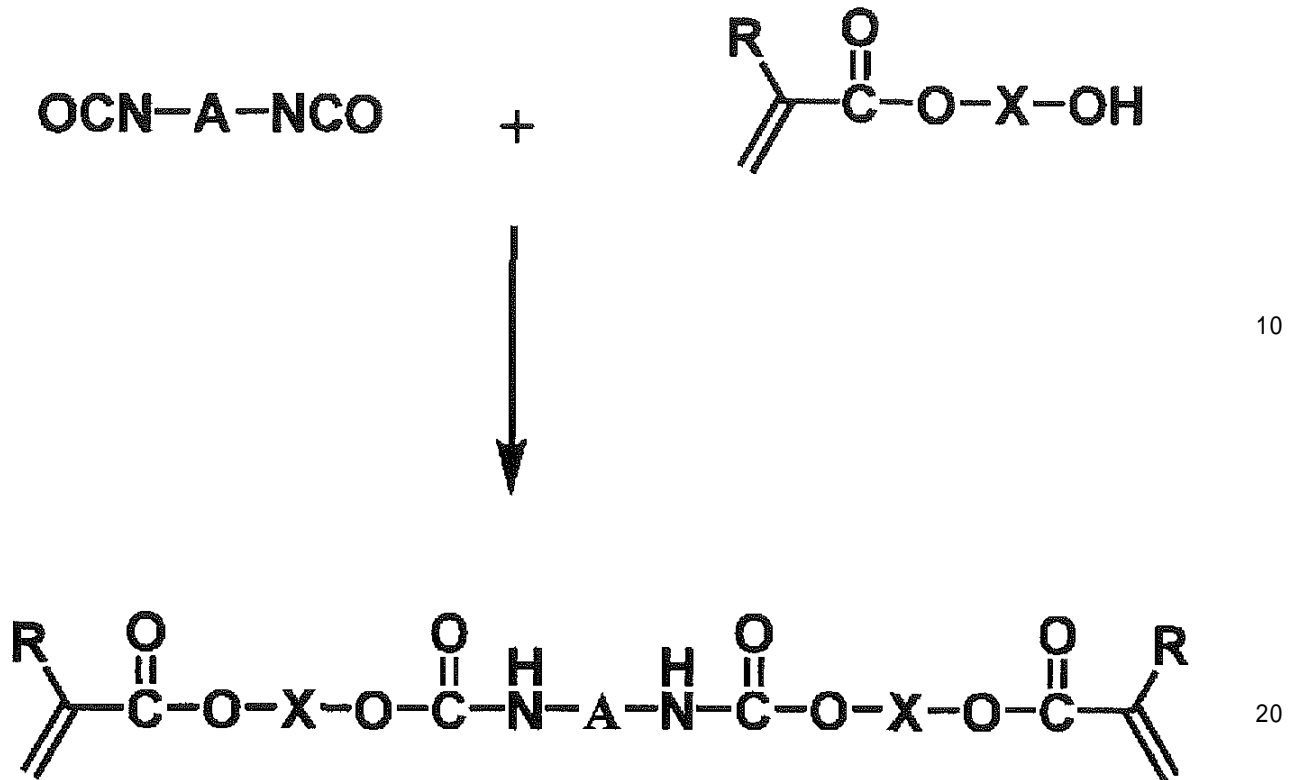
10

20

30

40

【化7】



[スキーム1]

【0058】

ここで、スキーム1中のA、RおよびXは、それぞれ一般式(1)中のA、R₁またはR₂、およびX₁またはX₂に相当する。

【0059】

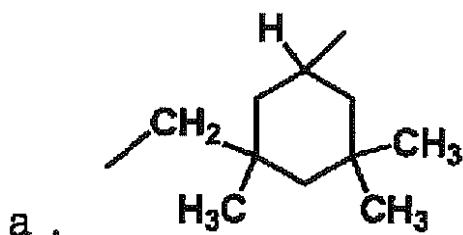
スキーム1において、構造の異なる水酸基含有(メタ)アクリル化合物を用いて、一般式(1)中のX₁とX₂が異なる化合物を製造することもできる。通常、X₁とX₂とが異なる化合物のみを製造することは困難であるため、一般式(1)中の、X₁の構造のみを有する化合物、X₂の構造のみを有する化合物、およびX₁とX₂の構造を有する化合物の混合物として得られる。混合物には、異性体も含む。必要に応じて、本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物は、このような混合物を精製することにより得ることもできる。

【0060】

たとえば、一般式(1)中、R₁およびR₂が水素原子、Aが

【0061】

【化8】



【0062】

X₁が

【0063】

10

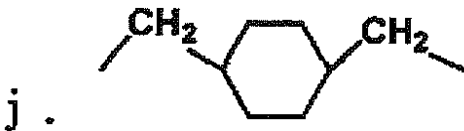
20

30

40

50

【化9】

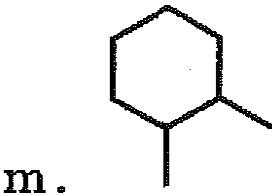


【0064】

X₂が

【0065】

【化10】



10

【0066】

の場合の原料のジイソシアネート化合物、水酸基含有アクリル化合物および混合物（一部）を表10に例示する。

【0067】

【表10】

表10

20

ジイソシアネート化合物	水酸基含有アクリル化合物
生成物	

30

40

【0068】

（水酸基含有（メタ）アクリル化合物）

本発明に係る水酸基含有（メタ）アクリル化合物は、工業的に入手可能な化合物も多いが、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との開環エステル化により得ることもできる。

【0069】

開環エステル化の反応は、無溶媒中に行なってもよく、あるいは溶媒中に行なってもよ

50

い。かかる溶媒としては反応に不活性な溶媒であれば、公知の溶媒を用いることができ、たとえば、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンおよびパークレン等のハロゲン系溶媒、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシドおよびスルホランなどの極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、または2種類以上を併用して用いることができる。

10

【0070】

また、該反応では必要に応じて触媒を使用することもできる。触媒は、公知の触媒を用いることができ、例えば、トリフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン化合物、トリエチルアミンおよびトリエタノールアミン等の3級アミン類、トリメチルアンモニウムクロライドおよびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等の有機リン塩類および2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、オクテン酸コバルト等の有機金属化合物類が挙げられる。

【0071】

20

触媒の添加量は、反応物の全重量100重量%に対して、通常0.01~10.0重量%、好ましくは0.01~5.0重量%である。触媒の添加量が上記範囲内であれば、反応に際して十分な反応速度を得られるため好ましい。

【0072】

反応温度は、特に制限されないが、通常0~200、好ましくは0~150の範囲である。

【0073】

反応時間は、反応温度等の条件に依存するため特に限定されないが、通常、数分から数10時間である。また、公知の分析手段(例えば、液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、赤外分光法など)により反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を停止することも可能である。

30

【0074】

(ジイソシアネート化合物)

本発明に係るジイソシアネート化合物は、工業的に入手可能な化合物も多いく、それらをそのまま使用できるが、たとえば、対応するジアミン化合物とホスゲンとの反応により合成して得ることもできる。

【0075】

(工程)

本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物は、たとえば、下記の(B)工程を含み、好ましくは、下記の(A)、(B)および(C)を含む工程で製造される。また、得られたウレタン(メタ)アクリル化合物に微量の異物が混入することもあるため、このような異物を濾過により除去する工程を含むことも好ましい。

40

【0076】

(A)水酸基含有(メタ)アクリル化合物を20~90で脱水を行う工程、

(B)脱水工程後の水酸基含有(メタ)アクリル化合物、または未脱水の水酸基含有(メタ)アクリル化合物に、ジイソシアネート化合物を滴下により投入して、ウレタン反応を行う工程および

(C)20~90で脱臭を行う工程。

【0077】

<工程A>

50

工程(A)は、酸素存在下、水酸基含有(メタ)アクリル化合物に、必要に応じて重合禁止剤やウレタン化触媒などを混合し、20~90の温度にて脱水を行う工程である。工程Aは、水酸基含有(メタ)アクリル化合物中に水分が含まれていると次の工程(B)のウレタン反応時、水分によりジイソシアネート化合物が分解する可能性があるため、行うことが好ましい。

【0078】

工程(A)では、重合禁止剤を添加することが好ましい。本発明では、公知の重合禁止剤を用いることができ、特に限定されないが、たとえば、ヒドロキノン(HQ)、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MQ)、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン(BHT)およびフェノチアジン(PTZ)が挙げられる。BHTは、他のフェノール性重合禁止剤と比較するとイソシアネート基と反応することによって消費されることが少なく、アミン系の重合禁止剤で見られるような着色が少ないことから好ましい。重合禁止剤の使用量は、水酸基含有(メタ)アクリル化合物とジイソシアネート化合物の合計重量100重量%に対して、0.001~0.5重量%であることが好ましい。重合禁止剤の添加時期は、水酸基含有(メタ)アクリル化合物に予め混合することなど、ジイソシアネート化合物を滴下する前ならいつ添加しても良いが、脱水前の方が熱履歴による重合性基の損失を軽減できるため好ましい。

10

【0079】

工程(A)では、ウレタン化触媒を添加することが好ましい。本発明では、公知のウレタン化触媒を用いることができ、特に限定されないが、たとえば、

20

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテートおよびオクタン酸錫などの有機錫化合物、

ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトナトジルコニウム、アセチルアセトナト鉄およびアセチルアセトナトゲルマニウムなどの錫以外のその他の有機金属化合物、

トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジンおよび1,2-ジメチルイミダゾールなどのアミン化合物およびそれらの塩、

30

トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-ヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンおよびトリ-n-オクチルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン化合物が挙げられる。

【0080】

これらの中で、少量にて反応が進行し、ジイソシアネート化合物に対して選択性が高い、ジブチル錫ジラウレートおよびオクタン酸錫が好適に用いられる。ウレタン化触媒を使用する場合には、水酸基含有(メタ)アクリル化合物とジイソシアネート化合物の合計重量100重量%に対して、0.001~0.1重量%を添加することが好ましい。0.001重量%より少ないと触媒の効果が小さく反応時間が長くなり、0.1重量%より多いと触媒効果が大きくなり多量の反応熱が発生し温度制御が困難になることがある。ウレタン化触媒の添加時期は、水酸基含有(メタ)アクリル化合物に予め混合するなど、ジイソシアネート化合物を滴下する前ならいつでもよい。

40

【0081】

酸素は、水酸基含有(メタ)アクリル化合物や、本発明に係るウレタン(メタ)アクリル化合物の重合禁止剤として有効である。酸素としては、乾燥空気または酸素ガス、好ましくは乾燥空気をいい、反応容器の底部から気泡状で供給される。乾燥空気としては、凝縮型エアードライヤー等によって乾燥させたものが好ましい。乾燥が不十分であると反応

50

系中に水分が混入し、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、得られたウレタン(メタ)アクリル化合物の粘度の増加を引き起こすおそれがある。また、乾燥空気の供給量は、反応容器の大きさに依存し特に限定されないが、たとえば、反応容器が1 Lの場合、1 ~ 500 ml / 分、好ましくは1 ~ 300 ml / 分である。1 ml / 分より少ないと十分な量が供給できず、重合禁止剤として作用しない可能性があり、500 ml / 分より多いと反応時にジイソシアネート化合物の揮発を増加させ、ウレタン(メタ)アクリル化合物の硬化後の物性を低下させるおそれがある。

【0082】

脱水時の温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度で通常20 ~ 90 °C、好ましくは30 ~ 80 °Cの範囲である。20 °Cより低いと脱水が不十分となり、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、ウレタン(メタ)アクリル化合物の粘度が増加するおそれがある。一方、90 °Cより高いと重合反応が起こるおそれがあり、ウレタン(メタ)アクリル化合物が着色するおそれがある。

【0083】

脱水時の圧力は、特に限定されないが、通常0.133 ~ 13.3 kPa (1 ~ 100 mmHg)、好ましくは0.133 ~ 6.67 kPa (1 ~ 50 mmHg)の範囲である。0.133 kPaより低いとエネルギー消費が多くなり、環境に付加を与えるため好ましくない。一方、13.3 kPaより高いと脱水が不十分となり、ジイソシアネート化合物と水の反応を誘発し、ウレタン(メタ)アクリル化合物の粘度が増加するおそれがある。

【0084】

脱水時間は、特に規定されないが、適宜系内の水分を測定し、水酸基含有(メタ)アクリル化合物、重合禁止剤およびウレタン化触媒の合計重量100重量%に対して、0.15重量%以下、好ましくは0.10重量%以下に到達した時点を終了とする。水分測定は、水分測定装置を利用し、JIS K 0068に準じて行うことが可能であり、例えばカールフィッシャー試薬を用いた自動滴定装置による容量滴定法が挙げられる。具体的には、真空下にて脱水を行った後、常圧に戻し、水酸基含有(メタ)アクリル化合物、重合禁止剤とウレタン化触媒の混合物を採取して測定できる。

【0085】

<工程B>

工程(B)は、脱水工程後の水酸基含有(メタ)アクリル化合物、または未脱水の水酸基含有(メタ)アクリル化合物に、ジイソシアネート化合物を滴下により投入して、ウレタン反応を行う工程である。

【0086】

本発明において、水酸基含有(メタ)アクリル化合物とジイソシアネート化合物の使用割合は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基1.0当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリル化合物の水酸基が1.0 ~ 1.3当量、より好ましくは1.0 ~ 1.1当量である。水酸基含有(メタ)アクリル化合物の水酸基の量が1.0当量より少ないと、イソシアネート基が未反応のまま残り、製造後に固形物の析出、粘度の増加を引き起こす可能性がある。一方、1.3当量より多いと、未反応の水酸基含有(メタ)アクリル化合物が多くなるため、硬化後の物性低下を招く恐れがある。

【0087】

また、滴下とは、所定のジイソシアネート化合物を、反応容器に接続された滴下容器に入れ、流量を調節することにより、一定時間にて一定量のジイソシアネート化合物を反応容器に加えていく方法である。これに対し、所定のジイソシアネート化合物を、短時間に全量仕込む一括仕込み方法では、水酸基含有(メタ)アクリル化合物やジイソシアネート化合物の構造、分子量、反応容器の構造、攪拌羽根の形状、攪拌速度などによっては、温度が著しく上昇し、温度制御が困難になる可能性があり、ジイソシアネート化合物の架橋反応が促進され、得られるウレタン(メタ)アクリル化合物の粘度の増加、場合によっては重合性基の重合を引き起こしゲル化するおそれがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

水酸基含有（メタ）アクリル化合物を、ジイソシアネート化合物に滴下することも可能である。この場合、ジイソシアネート化合物より、多量の水酸基含有（メタ）アクリル化合物を使用する機会が多いため、ジイソシアネート化合物を滴下するより滴下時間が長くなり、また、ウレタン（メタ）アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こし、生産効率が悪くなる場合がある。

【 0 0 8 9 】

反応系中の温度は、反応容器の大きさ、構造等に依存し、特に限定されないが、通常 20 ~ 120 、好ましくは 30 ~ 100 である。120 を超えると重合反応が起こるおそれがあり、所望の効果を有するウレタン（メタ）アクリル化合物が得られないおそれがある。20 より低いと反応時間が長くなり、生産効率が悪くなるおそれがある。

10

【 0 0 9 0 】

滴下開始時点の温度は、特に限定されないが、通常 20 ~ 90 、好ましくは 30 ~ 80 である。20 より低いと、反応に多くの時間が必要になり生産効率の低下を招くおそれがある。一方、90 より高いと、重合反応が起こる可能性や反応（滴下）温度が上昇し反応が制御できなくなるおそれがある。

【 0 0 9 1 】

滴下速度は、上記の反応系中の温度を維持する速度であればよい。

【 0 0 9 2 】

滴下時間は、上記の温度を満たす時間であれば良いが、通常 0.1 ~ 30 時間、好ましくは 0.1 ~ 5 時間である。0.1 時間より短いと、温度が著しく上昇し温度制御が困難になるおそれがある。また、5 時間より長いと、ウレタン（メタ）アクリル化合物の生産効率が悪くなる傾向にある。

20

【 0 0 9 3 】

工程（B）において、上記滴下時間によって反応が終了しない場合、必要に応じて滴下終了後に反応を継続することができる。この反応時間は、反応温度、反応容器の大きさ、構造、滴下時間等によるため、特に限定されないが、滴下時間との合計が、通常 1 ~ 30 時間、好ましくは 1 ~ 20 時間である。1 時間より短いと反応が完結しない可能性があり、30 時間より長いとウレタン（メタ）アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こすおそれがあり、生産効率が悪くなり製品価格の上昇に繋がるおそれがある。

30

【 0 0 9 4 】

滴下終了後の反応温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度であれば限定されず、通常は 20 ~ 120 、好ましくは 30 ~ 100 の範囲である。20 より低いと、反応時間が長くなるおそれがあり、生産効率の低下を招くおそれがある。また、120 より高いと、重合反応が起こるおそれやウレタン（メタ）アクリル化合物が着色するおそれがある。

【 0 0 9 5 】

反応の終点の確認方法としては、JIS K 1556 5.5 に準拠した測定方法にて、反応生成物中のジイソシアネート化合物の含有量を測定する方法や HPLC（高速液体クロマトグラフィー）による分析などが挙げられる。具体的には、反応容器より反応生成物を抜き取り、ジ-n-ブチルアミンと反応させ、未反応のアミンを塩酸で滴定することにより、反応生成物中のジイソシアネート化合物の含有量を測定する方法が挙げられる。この方法によりジイソシアネート化合物の含有量を算出し、ジイソシアネート化合物の含有量が、反応生成物の重量 100 重量% に対して、0.5 重量% 以下、好ましくは 0.1 重量% 以下になった時を終点とする。

40

【 0 0 9 6 】

< 工程 C >

前記工程（B）の終了後、必要に応じて、脱臭を行う工程（C）を有することが好ましい。脱臭することで、良好なウレタン（メタ）アクリル化合物を得ることができる。

50

【0097】

工程(C)の温度は、重合性基が熱重合を起こさない温度が好ましく、通常20～120、好ましくは30～100の範囲である。20より低いと脱臭が不十分となり、臭気が強く、かつ保存安定性の悪いウレタン(メタ)アクリル化合物が得られるおそれがある。また、120より高いと、重合反応が起こるおそれやウレタン(メタ)アクリル化合物が着色するおそれがある。

【0098】

工程(C)の圧力は、特に限定されないが、通常0.133～13.3kPa(1～100mmHg)、好ましくは0.133～6.67kPa(1～50mmHg)の範囲である。0.133kPaより低いと、工業的に行うには難しくコストアップに繋がるため好ましくない。また、13.3kPaより高いと、脱臭が不十分となり、臭気が強く保存安定性の悪いウレタン(メタ)アクリル化合物が得られるおそれがある。

10

【0099】

脱臭時間は、反応容器の大きさ、構造に依存し、特に限定されないが、通常1～10時間、好ましくは1～5時間である。1時間より短いと、脱臭が不十分で、臭気が強く保存安定性の悪いウレタン(メタ)アクリル化合物が得られるおそれがある。また、10時間より長いと、ウレタン(メタ)アクリル化合物に余計な熱履歴を与え重合性基の重合を引き起こすおそれや、生産効率が悪く、製品価格の上昇に繋がるおそれがある。

【0100】

[新規な組成物(ウレタン(メタ)アクリル化合物組成物)]

20

本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物組成物は、本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物を1種または2種以上含む。

【0101】

ウレタン(メタ)アクリル化合物組成物は、特に限定されないが、たとえば、光学材料、接着材料、コーティング材料の用途に好適であり、中でも歯科材料の用途、例えば、歯科修復材料、歯科用コンポジットレジン(支台築造用コンポジットレジン、歯冠用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン)、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料(レジンセメントやレジン添加型グラスアイオノマーセメント)、歯科用接着材、歯列矯正用接着材、小窩裂溝封鎖材、CAD/CAM用レジンブロック、テンポラリークラウンや、人工歯材料等に好適である。

30

【0102】

特に、本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物、後述する、重合開始剤(B)およびフィラー(C)を含むウレタン(メタ)アクリル化合物組成物は、得られる硬化物強度や弾性率を向上させる観点から、好ましい使用形態の一つである。

【0103】

また、本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物、光重合開始剤(B)およびフィラー(C)を含むウレタン(メタ)アクリル化合物組成物は、光硬化性を有し、効果時間短縮の観点から、好適である。

【0104】

また、ウレタン(メタ)アクリル化合物組成物には、必要に応じて、本発明に係るウレタン(メタ)アクリル化合物以外の公知の重合性単量体(D)を組み合わせて用いることができる。重合性単量体(D)を組み合わせると、該組成物の粘度や屈折率を目的に応じて調整できるため、好ましい。

40

【0105】

なお、歯科修復材料などに用いる場合、通常、本発明の組成物は、フィラー(C)を含むペースト状物となる。該ペーストは、通常、少なくとも、本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物、該重合性単量体(D)および光重合開始剤(B)と、フィラー(C)を混合して得られる。該ウレタン(メタ)アクリル化合物および該重合性単量体(D)を含む組成物(I)の粘度が高すぎると、フィラー(C)との混合が困難となり充填量を上げ難くなる。また、粘度が低すぎると、フィラー(C)との混合においてペースト状になり難

50

くなる。該組成物（I）の粘度は、通常50～50000（mPa・s、30）であり、好ましくは100～20000（mPa・s、30）、より好ましくは100～10000（mPa・s、30）である。本発明のウレタン（メタ）アクリル化合物は、たとえば、組成物の調製時に好適な粘度を付与でき、一方で、組成物の重合硬化時に、非常に低い重合収縮率を付与できるという、相反する効果を両方有する。

【0106】

（重合開始剤または光重合開始剤（B））

（光）重合開始剤は、公知の（光）重合開始剤を使用することができ、通常、重合性単量体の重合性と重合条件を考慮して選択される。

【0107】

常温で重合を行う場合には、たとえば、酸化剤及び還元剤を組み合わせたレドックス系の重合開始剤が好適である。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、酸化剤と還元剤が別々に包装された形態をとり、使用する直前に両者を混合する必要がある。

【0108】

酸化剤としては、特に限定されないが、たとえば、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類およびヒドロパーオキシド類などの有機過酸化物を挙げることができる。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドおよびm-トルオイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、

t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシエステル類、

ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシドおよびラウロイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、

1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類、

メチルエチルケトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、

t-ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類が挙げられる。

【0109】

また、還元剤としては、特に限定されないが、通常第三級アミンが用いられ、たとえば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-4-エチルアニリン、N,N-ジメチル-4-i-プロピルアニリン、N,N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-エチルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-i-プロピルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-t-ブチルアニリン、N,N-ジ（2-ヒドロキシエチル）-3,5-ジ-i-プロピルアニリン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（2-メタクリロイルオキシ）エチル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、（2-ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、N,N-ビス（メタクリロイルオキシエチル）-N-メチルアミン、N,N-ビス（メタクリロイルオキシエチル）-N-エチルアミン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-N-メタクリロイルオキシエチルアミン、N,N-ビス（メタクリロイルオキシエチル）-N-（2

10

20

30

40

50

- ヒドロキシエチル) アミン、トリス(メタアクリロイルオキシエチル) アミン等が挙げられる。

【0110】

これら有機過酸化物/アミン系の他には、クメンヒドロパーオキシド/チオ尿素系、アスコルビン酸/ Cu^{2+} 塩系、有機過酸化物/アミン/スルフィン酸(又はその塩)系等のレドックス系重合開始剤を用いることができる。

【0111】

また、重合開始剤として、トリブチルボラン、有機スルフィン酸なども好適に用いられる。

【0112】

可視光線照射による光重合を行う場合には、 α -ジケトン/第3級アミン、 α -ジケトン/アルデヒド、 α -ジケトン/メルカプタン等のレドックス系開始剤が好ましい。

【0113】

光重合開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、 α -ジケトン/還元剤、ケタール/還元剤、チオキサントン/還元剤等が挙げられる。 α -ジケトンとしては、カンファーキノン、ベンジルおよび2,3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタールとしては、ベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントンとしては、2-クロロチオキサントンおよび2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。還元剤としては、ミヒラ-ケトン等、

2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N,N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンおよびジメチルアミノフェナントール等の第三級アミン、

シトロネラル、ラウリルアルデヒド、フタルジアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒドおよびテレフタルアルデヒド等のアルデヒド類、

2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、4-メルカプトアセトフェノン、チオサリチル酸およびチオ安息香酸等のチオール基を有する化合物等を挙げることができる。

【0114】

これらのレドックス系に有機過酸化物を添加した α -ジケトン/有機過酸化物/還元剤の系も好適に用いられる。

【0115】

紫外線照射による光重合を行う場合には、ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルジメチルケタール等が好適である。また、(ビス)アシルフォスフィンオキシド類の光重合開始剤も好適に用いられる。

【0116】

(ビス)アシルフォスフィンオキシド類のうち、アシルフォスフィンオキシド類としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドおよびベンゾイルジ-(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネートなどが挙げられる。

【0117】

ビスアシルフォスフィンオキシド類としては、例えば、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾ

10

20

30

40

50

イル) - 1 - ナフチルフォスフィンオキサイド、ビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) フェニルフォスフィンオキサイド、ビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 5 - ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビス - (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィンオキサイドおよび (2 , 5 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

これら (ビス) アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、単独もしくは各種アミン類、アルデヒド類、メルカプタン類およびスルフィン酸塩等の還元剤と併用することもできる。

10

【 0 1 1 9 】

上記可視光線の光重合開始剤とも好適に併用することができる。

【 0 1 2 0 】

上記重合開始剤または光重合開始剤は単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができ、配合量は、ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物 1 0 0 重量 % に対して、通常 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 % の範囲で使用される。

【 0 1 2 1 】

(フィラー (C))

フィラーは、公知のフィラーを使用することができ、通常、有機フィラーと無機フィラーに大別される。

20

【 0 1 2 2 】

有機フィラーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル - メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体およびスチレン - ブタジエン共重合体等が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

無機フィラーとしては、各種ガラス類 (二酸化珪素を主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素およびアルミニウム等の酸化物を含有する)、各種セラミック類、珪藻土、カオリン、粘土鉱物 (モンモリロナイト等)、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。

30

【 0 1 2 4 】

また、これら無機フィラーに重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後、重合硬化させ、粉碎して得られる有機無機複合フィラーを用いても差し支えない。

【 0 1 2 5 】

これらのフィラーは 1 種単独で又は 2 種類以上を組み合わせ適宜用いられる。

【 0 1 2 6 】

フィラーの配合量は、ペーストの操作性 (粘稠度) や機械的強度を考慮して適宜決定すればよく、ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物中に含まれるフィラー以外の全成分 1 0 0 重量部に対して、通常 1 0 ~ 2 0 0 0 重量部、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 重量部、より好ましくは 1 0 0 ~ 6 0 0 重量部である。

40

【 0 1 2 7 】

これらのフィラーに対しては、目的に応じて、シランカップリング剤などにより表面処理が施される場合がある。かかる表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤、例えば、 - メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン (メタクリルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数 : 3 ~ 1 2)、 - メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン (メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数 : 3 ~ 1 2)、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が使用される。表面処理剤の濃度は、フィラー 1 0 0 重量 % に対して、通常 0 . 1 ~ 2 0 重量 %、

50

好ましくは 1 ~ 5 重量% の範囲で使用される。

【0128】

(重合性単量体(D))

重合性単量体は、本発明に係るウレタン(メタ)アクリル化合物以外であって、公知の単量体であれば特に限定されないが、たとえば、シシアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸およびイタコン酸等のエステル化物、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体およびスチレン誘導体等が挙げられる。中でも、(メタ)アクリレートが好適に用いられる。かかる重合性単量体の例を以下に示す。なお、本発明において、1つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とする。同様に、オレフィン性二重結合が2つのものは二官能性単量体と、3つのものは三官能性単量体とする。

10

【0129】

また、これらの重合性単量体は、1種単独で、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0130】

(イ)一官能性単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライドおよび(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

20

【0131】

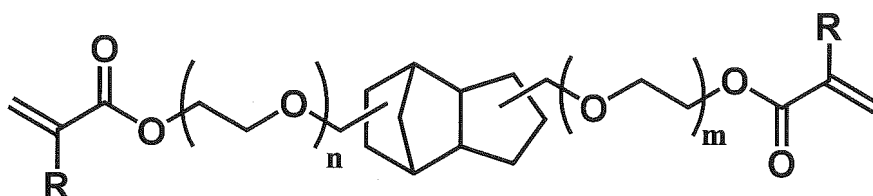
(ロ)二官能性単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート(2,2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン;通称*BisGMA*)、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称*UDMA*)等および下記一般式(6)で表される化合物等が挙げられる。

30

40

【0132】

【化11】



(6)

50

【0133】

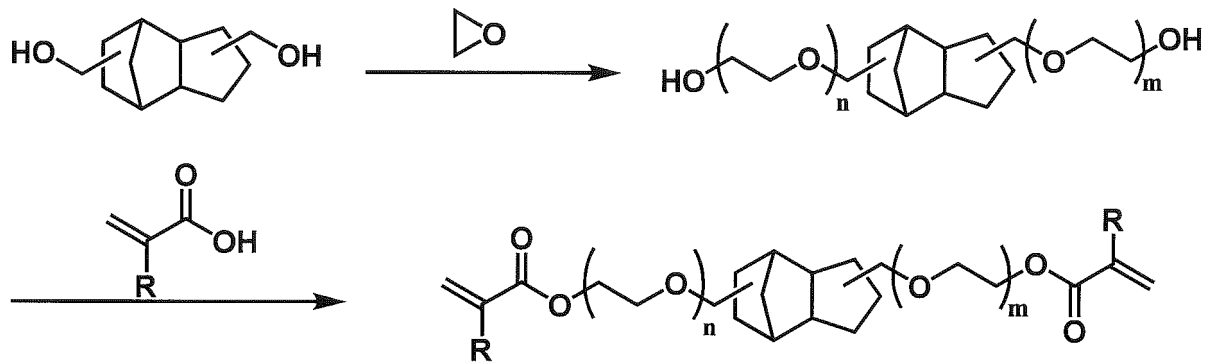
なお、式(6)中、Rはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、mおよびnはそれぞれ0~10の整数で、かつ、 $m+n=0\sim 10$ である。

【0134】

また、一般式(6)については、特開昭56-26809号公報を参照でき、その製造方法には特に限定されないが、たとえば、 $m+n=0$ でない場合、下記スキーム2に示すように、ジオール化合物とエチレンオキシドの付加反応後、該反応物と(メタ)アクリル酸との反応により製造される。

【0135】

【化12】



[スキーム2]

【0136】

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

【0137】

本発明においては、比較的低い収縮率と粘度の理由から、重合性単量体(D)として、前記式(6)で表される化合物が好ましく、その中でも前記式(6)中、Rが水素原子で、mおよびnはそれぞれ0~6の整数で、かつ、 $m+n=2\sim 6$ の化合物がより好ましい。

【0138】

また、共重合する単量体として各種の接着性単量体、特に分子内に酸性基を有する単量体を用いることもできる。このような酸性基を有する単量体としては、酸性基及び重合性基を同一分子内に持つ化合物であって、酸性基として、例えば、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基又はスルホン酸残基等を有し、重合性基として、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等を有する化合物が挙げられる。

【0139】

リン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエイコシルジヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル2'-プロモエチルリン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート

10

20

30

40

50

等、または、これらの酸塩化物が挙げられる。

【0140】

ピロリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)等、またはこれらの酸塩化物が挙げられる。

【0141】

チオリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンチオホスフェートおよび10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート等、またはこれらの酸塩化物が挙げられる。

【0142】

カルボン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、5-(メタ)アクリロイルアミノペンチルカルボン酸および11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸等、またはこれらの酸塩化物や酸無水物等が挙げられる。

【0143】

スルホン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸および2-スルホエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0144】

これらの酸性基を有する重合性単量体は、1種単独で、または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0145】

これらの重合性単量体の配合量は、特に限定されないが、本発明に係るウレタン(メタ)アクリル化合物の全量100重量部に対して、通常100重量部を超えない範囲で用いられる。

【0146】

(その他)

本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、重合禁止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、顔料、耐熱安定剤、スリップ防止剤、結晶化助剤、核剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、衝撃改良剤、架橋剤、共架橋剤、架橋助剤、粘着剤、軟化剤、加工助剤、発泡剤、硬化剤等の各種添加剤を含有していてもよい。

【0147】

重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジブチルヒドロキシトルエン、ヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチルフェノール等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。

【0148】

硬化剤としては、ポリチオール化合物、ポリアミノ化合物等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。

【0149】

[硬化物]

本発明のウレタン(メタ)アクリル化合物またはウレタン(メタ)アクリル化合物組成物を硬化させてなる硬化物は、機械的強度や耐磨耗性、透明性、操作性、安全性に加えて、特に重合硬化時の重合収縮率が小さい。そのため、硬化物は、光学材料、接着材料、コーティング材料、歯科用に好適である。さらに、硬化物は、歯科用として審美性にも優れるため、歯科分野に好適である。

【0150】

硬化方法は、特に限定されないが、たとえば、常温硬化、加熱硬化、可視光線や紫外線の照射により光硬化などが挙げられる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0151】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0152】

[製造例1]

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットル4ツ口フラスコ内に3-フェノキシ-2-ヒドロキシアクリレート111.1g(0.5モル)とジブチル錫ジラウレート0.11g(水酸基含有(メタ)アクリル化合物の重量に対し1000ppm)を添加し、60に昇温した。続いて、ビスイソシアナトシクロヘキシルメタン(水添MDI)65.6g(0.25モル)を0.5時間かけて滴下したところ、反応温度は80に上昇した。全量滴下後反応温度を80~90に保って10時間反応を行った。反応生成物中の水添MDIの重量%を測定したところ0.00重量%であった。

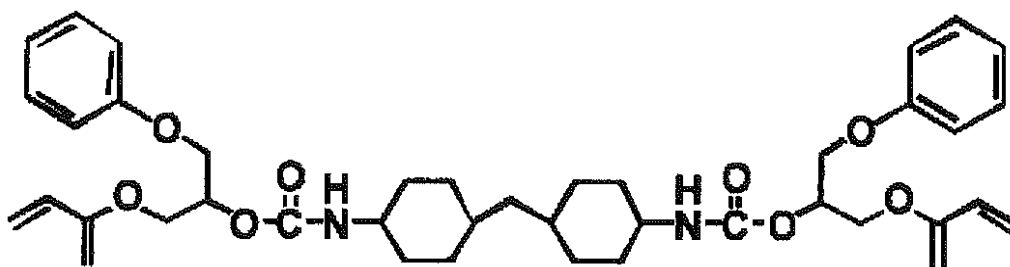
10

【0153】

反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物170gを得た。

【0154】

【化13】



20

【0155】

[製造例2~14]

製造例1に記載の3-フェノキシ-2-ヒドロキシアクリレートおよび水添MDIの代わりに表11に示す水酸基含有(メタ)アクリル化合物とジイソシアネートを用いて、製造例1と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物を得た。

30

【0156】

【表 1 1】

表 11

製造例	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			

10

20

30

40

【 0 1 5 7 】

[製造例 1 5]

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた 300 ミリリットル 4 ツ口フラスコ内にアクリル酸 14.4 g (0.2 モル) および触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド 0.5 g (1.7 ミリモル) を添加し、60 に昇温した。続いて、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル 55.3 g (0.2 モル) を 0.7 時間かけて滴下したところ、反応温度

50

は65 に上昇した。全量滴下後反応温度を90~100 に保って12時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、トルエン200ミリリットルを加えた。得られたトルエン溶液を500ミリリットルの分液ロートに移し、蒸留水を用いて水層のpHは中性になるまで水洗した。水洗後、トルエン層からエバポレーターを用いてトルエンを留去し、2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート60.6g(収率87%)を得た。

【0158】

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットル4ツ口フラスコ内に先に得られた2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート52.3g(0.15モル)とジブチル錫ジラウレート0.05g(水酸基含有(メタ)アクリル化合物の重量に対し1000ppm)を添加し、60 に昇温した。続いて、ビスイソシアナトシクロヘキシルメタン(水添MDI)32.8g(0.125モル)を0.5時間かけて滴下したところ、反応温度は80 に上昇した。全量滴下後反応温度を80~85 に保って12時間反応を行った。反応生成物中の水添MDIの重量%を測定したところ0.00重量%であった。

10

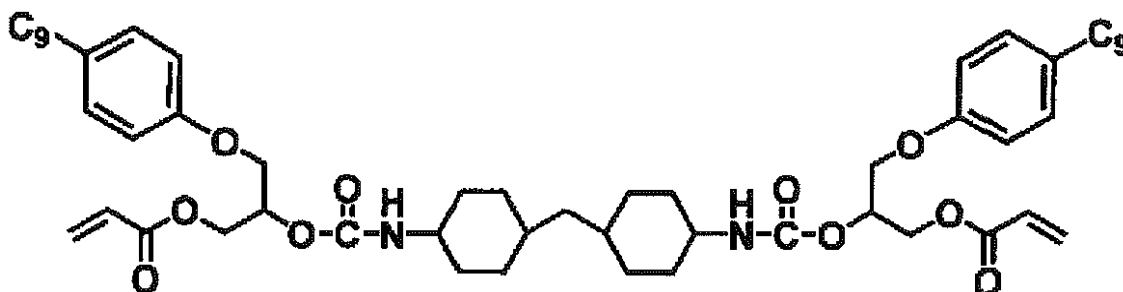
【0159】

反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物81gを得た。

【0160】

【化14】

20



【0161】

[製造例16~25]

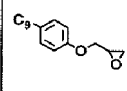
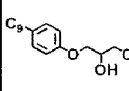
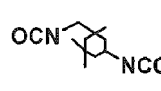
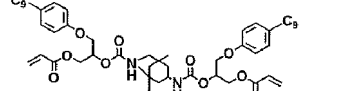
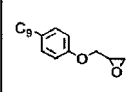
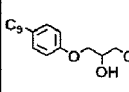
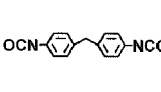
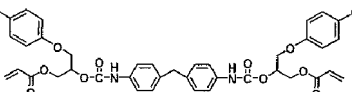
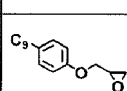
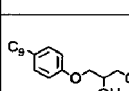
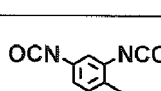
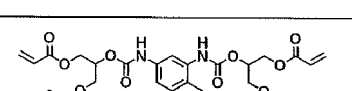
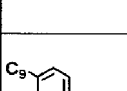
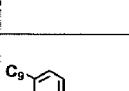
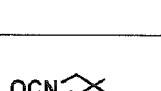

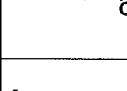
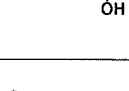
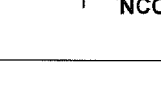
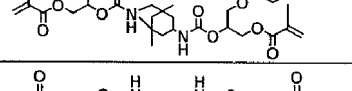
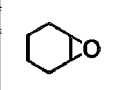
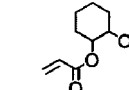
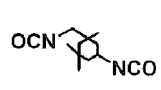
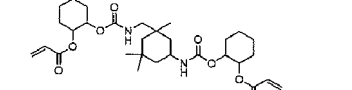
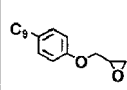
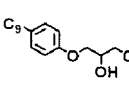
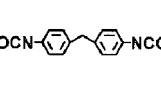
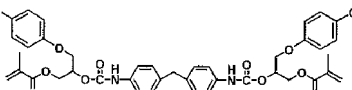
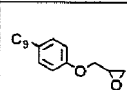
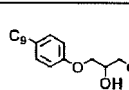
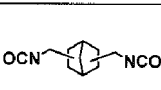
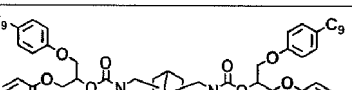
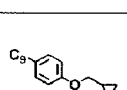
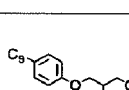
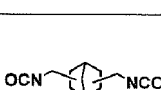
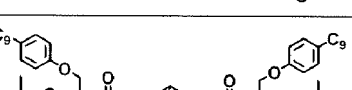
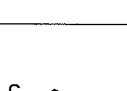
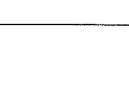

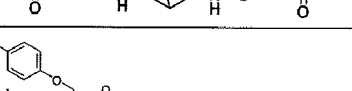
30

製造例15に記載の4-ノニルフェニルグリシジルエーテルとアクリル酸の代わりに表12に示すエポキシ化合物とアクリル酸もしくはメタクリル酸を用いて水酸基含有(メタ)アクリル化合物を製造し、さらにHMDIの代わりに表12に示すジイソシアネートを用いて、製造例15と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物を得た。

【0162】

【表 1 2】

表12

製造例	エポキシ化合物	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				

10

20

30

【 0 1 6 3】

[製造例 2 6]

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットルの4ツ口フラスコ内にアクリル酸14.4g(0.2モル)および触媒としてテトラブチルアンモニウムプロミド0.5g(1.7ミリモル)を添加し、60 に昇温した。続いて、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル55.3g(0.2モル)を0.7時間かけて滴下したところ、反応温度は65 に上昇した。全量滴下後、反応温度を90~100 に保って12時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、トルエン200ミリリットルを加えた。得られたトルエン溶液を500ミリリットルの分液ロートに移し、蒸留水を用いて水層のpHが中性になるまで水洗した。水洗後、トルエン層からエバポレーターを用いてトルエンを留去し、2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート60

40

50

. 6 g (収率 87%) を得た。

【0164】

攪拌羽根、温度計および還流管を備えた300ミリリットルの4ツ口フラスコ内に先に得られた2-ヒドロキシ-4-(4-ノニルフェノキシ)プロピルアクリレート34.8 g (0.1モル)、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート19.8 g (0.1モル)とジブチル錫ジラウレート0.05 g (水酸基含有(メタ)アクリル化合物の重量に対し1000 ppm)を添加し、60 に昇温した。続いて、イソホロンジイソシアネート(IPDI)22.2 g (0.1モル)を0.5時間かけて滴下したところ、反応温度は75 に上昇した。全量滴下後反応温度を80~90 に保って12時間反応を行った。反応生成物中のIPDIの重量%を測定したところ0.00重量%であった。

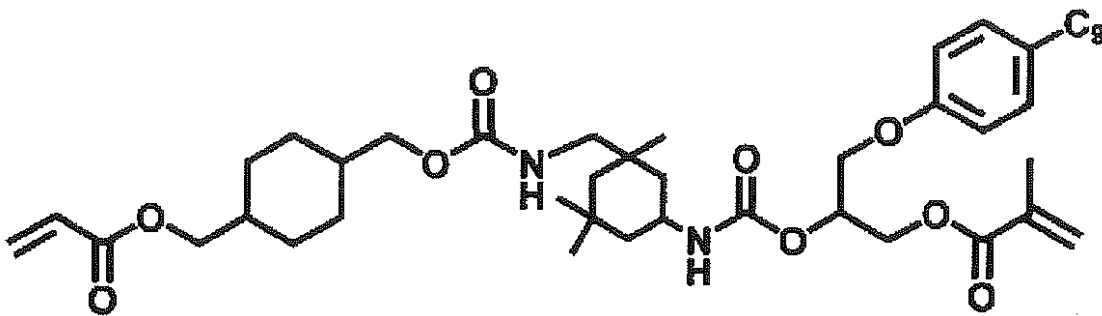
10

【0165】

反応器から生成を排出することにより、下記式で表わされるウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物72gを得た。

【0166】

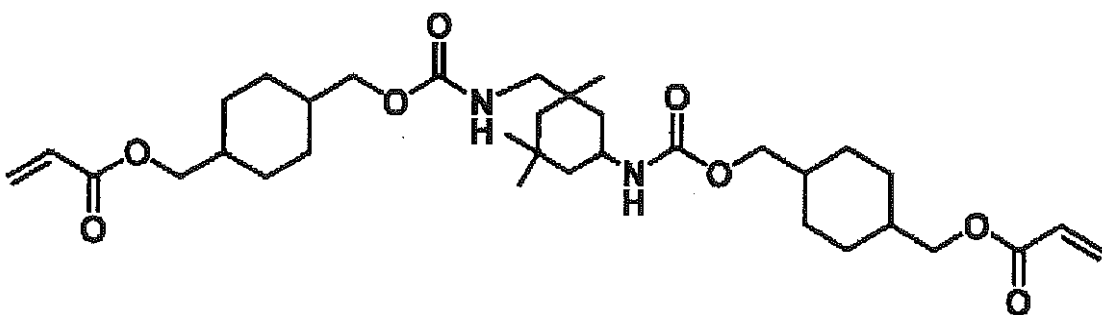
【化15】



20

【0167】

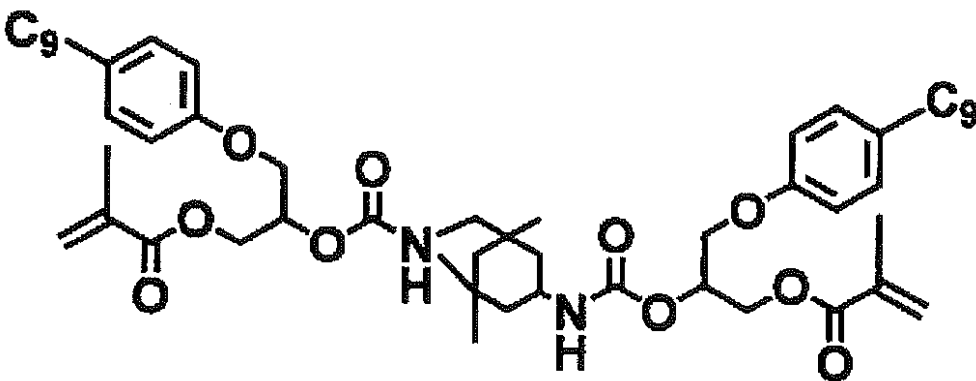
【化16】



30

【0168】

【化17】



40

【0169】

[製造例27~31]

50

製造例 26 に記載の 2 - ヒドロキシ - 4 - (4 - ノニルフェノキシ) プロピルアクリレートと 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、および IPDI の代わりに、表 13 に示す 2 種の水酸基含有 (メタ) アクリル化合物とジイソシアネートを用いて、製造例 26 と同様の合成操作を行うことで各種ウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物を得た。

【 0 1 7 0 】

【表 13】

表13

製造例	水酸基含有 (メタ)アクリル化合物	ジイソシアネート	構造式
27			
28			
29			
30			
31			

10

20

30

40

【0171】

[ウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR測定]

赤外分光光度計(Biorad社製FTS-6000)を用いて、製造例1~31で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IR測定を行った。

【0172】

50

測定結果を図 1 ~ 3 1 に示す。

【 0 1 7 3 】

[実施例 1 ~ 3 1 : 重合収縮率の測定]

製造例 1 ~ 3 1 で得られたウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物 7 0 重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてトリエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業 (株) 社製 N K エステル 3 G) 3 0 重量部を混合したモノマー組成物を調製し、更にこのモノマー組成物 1 0 0 重量部に対して、カンファーキノン (和光純薬 (株) 社製) を 0 . 3 重量部、N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチル (和光純薬 (株) 社製) を 0 . 3 重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物 (ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物) を調製した。

10

【 0 1 7 4 】

この光重合型モノマー組成物を直径 1 0 m m 、深さ 2 m m のアルミニウム製金型に充填し、カバーガラスで上下から挟んだ後、歯科用可視光線照射器 ((株) 松風社製 ツイン重合器) で片面に付き 3 分間、両面から合計 6 分間照射して光硬化型モノマー組成物を硬化させた。

【 0 1 7 5 】

硬化前後の光硬化型モノマー組成物の密度を乾式密度計 ((株) 島津製作所社製 アキュピック 1 3 3 0) を用いて測定し、下記の式 (1) より重合収縮率を求めた。

【 0 1 7 6 】

式 (1) : 重合収縮率 (%) = ((重合後の密度 - 重合前の密度) / 重合後の密度) × 1 0 0

20

次いで、上記と同様の操作により、トリエチレングリコールジメタクリレート単独の重合収縮率を測定した。その結果、その重合収縮率は 1 3 . 0 % であった。

【 0 1 7 7 】

次いで、ウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物とトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合モノマー組成物の重合収縮率 (S 1) と、トリエチレングリコールジメタクリレート単独の重合収縮率 (S 2 、 1 3 . 0 %) を用いて、以下の式 (2) からウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物の重合収縮率 (S 3) を求めた。

【 0 1 7 8 】

式 (2) : (S 3) = ((S 1) - ((S 2) × 0 . 3)) / 0 . 7

30

結果を表 1 4 ~ 1 6 に示す。

【 0 1 7 9 】

[実施例 1 ~ 2 4 、 2 6 ~ 3 1 : 粘度の測定]

製造例 1 ~ 2 3 、 2 8 および 2 9 で得られたウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物 6 0 重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてトリエチレングリコ - ルジメタクリレ - ト (N K エステル 3 G) 4 0 重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

【 0 1 8 0 】

また、製造例 2 4 、 2 6 、 2 7 、 3 0 および 3 1 で得られたウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物 4 0 重量部に、トリエチレングリコ - ルジメタクリレ - ト 6 0 重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

40

【 0 1 8 1 】

次いで、これらのモノマー組成物を用いて、3 0 の粘度を E 型粘度計 (東機産業社製 T V - 2 2 型) にて測定した。なお、コーンロータは、N o 4 を使用した。また、トリエチレングリコ - ルジメタクリレ - トの粘度は、1 0 (m P a ・ s 、 3 0) であった。

【 0 1 8 2 】

結果を表 1 4 ~ 1 6 に示す。

【 0 1 8 3 】

[比較例 1 および 2]

上記実施例のウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物に代えて、メタクリレートモノマーとして B i s - G M A (新中村化学工業 (株) 社製 D - G M A) または U D M A

50

(根上工業(株)社製SH500S)60重量部に、トリエチレングリコ-ルジメタクリレート(NKエステル3G)40重量部を混合したモノマー組成物を調製した。

【0184】

その後、比較例1においては、上記実施例と同様にして、該組成物における30の粘度をE型粘度計(TV-22型)にて測定した。

【0185】

その後、上記実施例と同様にして、該モノマー組成物100重量部に対して、カンファ-キノン(和光純薬(株)社製)を0.3重量部、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル(和光純薬(株)社製)を0.3重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物(ウレタン(メタ)アクリル化合物組成物)を調製した。次いで、上記と同様の方法により、該モノマー組成物の重合収縮率(S4)を求めた。

10

【0186】

さらに、該モノマー組成物の重合収縮率(S4)と、トリエチレングリコ-ルジメタクリレート単独の重合収縮率(S2、13.0%)を用いて、以下の式(3)からBis-GMAまたはUDMAの単独の重合収縮率(S5)を求めた。

【0187】

$$\text{式(3)} : (S5) = ((S4) - ((S2) \times 0.4)) / 0.6$$

結果を表16に示す。

【0188】

【表 1 4】

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa·s 30°C)
1	1		3.0	888
2	2		3.6	714
3	3		2.5	684
4	15		1.6	1864
5	16		1.9	1121
6	17		1.3	2147
7	18		1.8	1915
8	19		2.5	707
9	20		1.5	1067
10	4		3.6	837
11	5		4.0	696
12	23		2.4	1060
13	24		2.9	881
14	6		3.3	835
15	7		2.7	1272
16	25		2.9	1393

表 1 4 中、実施例 1 ~ 1 6 における重合収縮率(%)は、式(2)により求めた重合収

10

20

30

40

50

縮率 (S 3) を示す。
【 0 1 8 9 】

【表 15】

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)	粘度 (mPa·s, 30°C)
17	26		2.5	988
19	27		2.6	1228
19	28		3.4	624
20	29		1.5	3763
21	30		2.8	1472
22	31		3.2	921
23	21		2.8	1653

10

20

30

40

表 15 中、実施例 17 ~ 23 における重合収縮率 (%) は、式 (2) により求めた重合

収縮率 (S3) を示す。

【0190】

【表16】

表16

実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa·s 30°C)
24	8		0.8	445 (3G 60%)
25	9		1.9	no data
26	10		3.9	108 (3G 60%)
27	11		2.2	133 (3G 60%)
28	22		1.5	2918
29	12		2.9	806
30	13		2.2	209 (3G 60%)
31	14		3.1	315 (3G 60%)
比較例1	Bis-GMA		5.2	527
比較例2	UDMA		7.2	no data

表16中、実施例24~31における重合収縮率(%)は、式(2)により求めた重合収縮率(S3)を示す。比較例1および2における重合収縮率(%)は、式(3)により求めた重合収縮率(S5)を示す。

【0191】

[実施例32~37：重合収縮率および粘度の測定]

製造例3、12および16で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物40重量部に、粘度調整のための希釈モノマーとしてDCP-4EO-A(式(6)中、R=水素原子、m+n=4の化合物)、またはDCP-A(式(6)中、R=水素原子、m+n=0の化合物)60重量部を混合したモノマー組成物を調製し、上記実施例と同様にして、該組成物における30の粘度をE型粘度計(TV-22型)にて測定した。

【0192】

10

20

30

40

50

その後、上記実施例と同様にして、該モノマー組成物 100 重量部に対して、カンファークイノン（和光純薬（株）社製）を 0.3 重量部、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル（和光純薬（株）社製）を 0.3 重量部添加して溶解させ、光硬化型モノマー組成物（ウレタン（メタ）アクリル化合物組成物）を調製した。次いで、上記と同様の方法により、式（1）を用いて、硬化前後の該光硬化型モノマー組成物の密度から、該光硬化型モノマー組成物の重合収縮率を求めた。

【0193】

また、上記と同様の方法により、DCP-4EO-A および DCP-A 単独の重合収縮率および粘度を測定した結果、DCP-4EO-A の重合収縮率は 8.0%、粘度は 130 (mPa·s、30)、DCP-A の重合収縮率は 8.3%、粘度は 110 (mPa·s、30) であった。

10

【0194】

結果を表 17 に示す。

【0195】

[比較例 3]

Bis-GMA (D-GMA) 40 重量部に、DCP-4EO-A 60 重量部を混合したモノマー組成物を用いた以外は、実施例 32~37 と同様な操作で、粘度および重合収縮率を求めた。

【0196】

結果を表 17 に示す。

20

【0197】

【表 17】

実施例	対応製造例	希釈モノマー	構造式	重合収縮率(%)	粘度(mPa·s 30°C)
32	3	DCP-4EO-A		5.4	1850
33	16	DCP-4EO-A		5.2	2143
34	12	DCP-4EO-A		5.6	1673
35	3	DCP-A		5.7	2281
36	16	DCP-A		5.4	3039
37	12	DCP-A		5.8	2433
比較例3	Bis-GMA	DCP-4EO-A		6.6	1250

30

40

表 17 中、実施例 32~37 および比較例 3 における重合収縮率(%)は、式(1)に

50

より求めた重合収縮率を示す。

【 0 1 9 8 】

[実施例 1 0 0 ~ 1 1 2 : 光硬化型ペーストの重合収縮率の測定]

実施例 1 ~ 3 1 で得られた光硬化型モノマー組成物 4 0 重量部と、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 社製 K B M 5 0 3) 1 0 重量部で表面処理した平均粒径 1 μ m のバリウムガラス (N E C S C H O T T コンポーネンツ (株) 社製 G M 8 2 3 5) 6 0 重量部を混合し、均一な光硬化型ペースト (ウレタン (メタ) アクリル化合物組成物) を得た。

【 0 1 9 9 】

その光硬化型ペーストに関して、実施例 1 の光硬化型モノマー組成物と同じ方法で重合収縮率を測定した。

10

【 0 2 0 0 】

その結果を表 1 8 ~ 2 0 に示す。

【 0 2 0 1 】

[比較例 1 0 および 1 1]

上記実施例のウレタン (メタ) アクリル化合物を含む生成物に代えて、メタクリレートモノマーとして B i s - G M A (新中村化学工業 (株) 社製 D - G M A) または U D M A (根上工業 (株) 社製 S H 5 0 0 S) を使用し、実施例 1 0 0 と同様にして、光硬化型ペーストを調製した。

【 0 2 0 2 】

その光硬化型ペーストに関して、実施例 1 の光硬化型モノマー組成物と同じ方法で重合収縮率を測定した。

20

【 0 2 0 3 】

結果を表 2 0 に示す。

【 0 2 0 4 】

【表 18】

表18

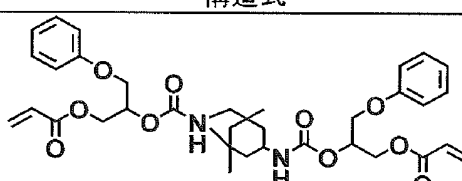
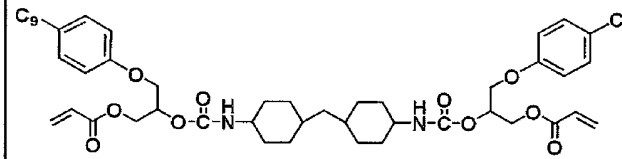
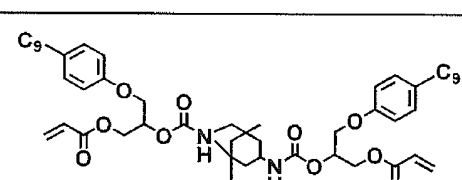
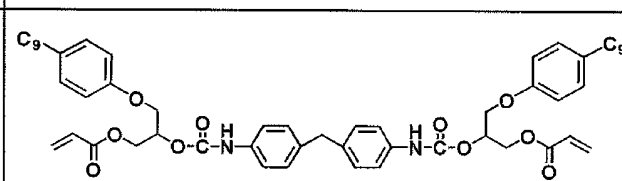
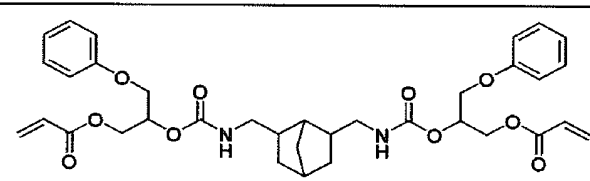
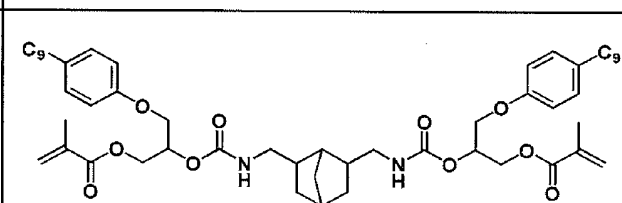
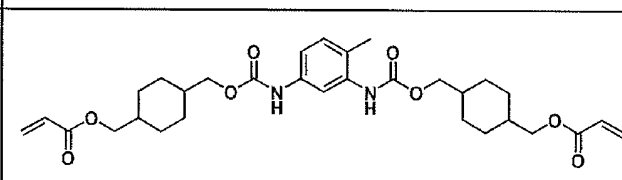
実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)
100	3		2.3
101	15		2.0
102	16		2.1
103	17		1.9
104	4		2.6
105	24		2.4
106	7		2.3

表 18 中、実施例 100 ~ 106 における重合収縮率 (%) は、式 (1) により求めた重合収縮率を示す。

【 0 2 0 5 】

【表 19】

表 19

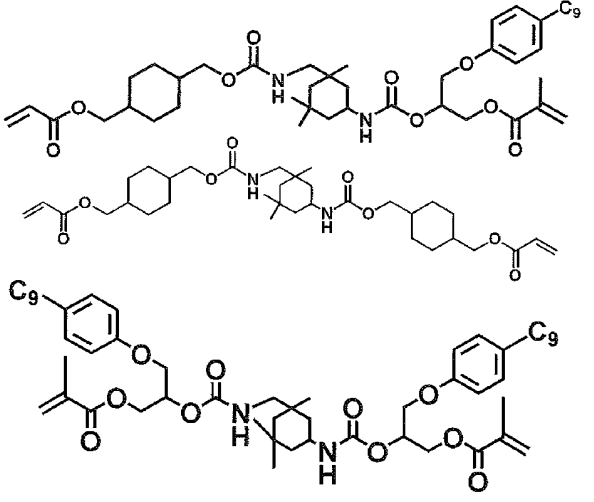
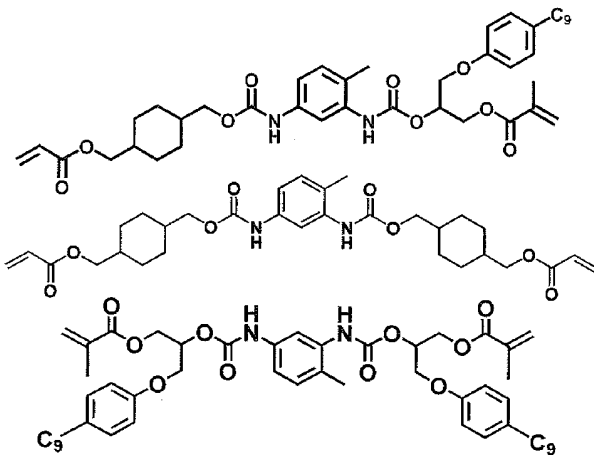
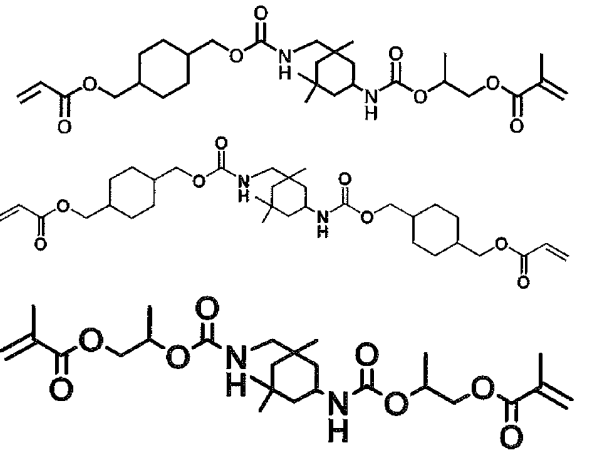
実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)
107	26		2.3
108	27		2.3
109	28		2.5

表 19 中、実施例 107 ~ 109 における重合収縮率 (%) は、式 (1) により求めた重合収縮率を示す。

【 0 2 0 6 】

【表 20】

表20

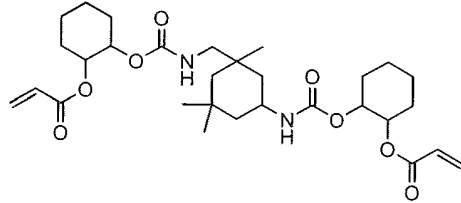
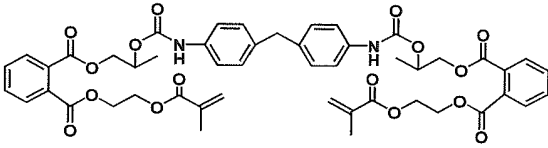
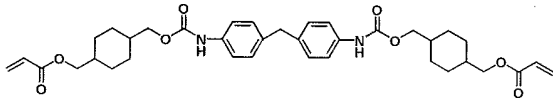
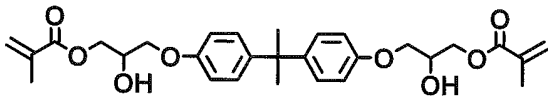
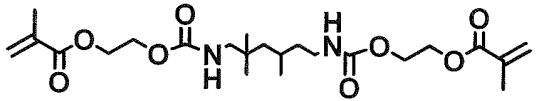
実施例	対応製造例	構造式	重合収縮率(%)
110	21		2.3
111	9		2.1
112	13		2.2
比較例10	Bis-GMA		3.0
比較例11	UDMA		3.6

表 20 中、実施例 110 ~ 112、比較例 10 および 11 における重合収縮率 (%) は、式 (1) により求めた重合収縮率を示す。

10

20

30

【 図 1 】

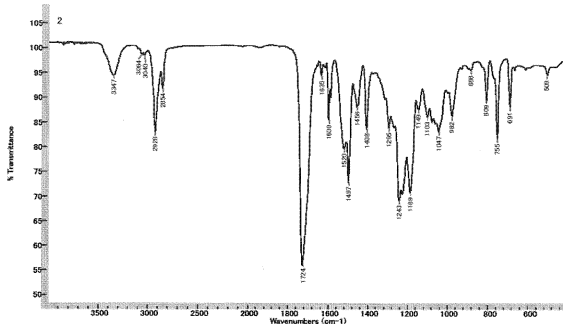


図1 製造例1で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 2 】

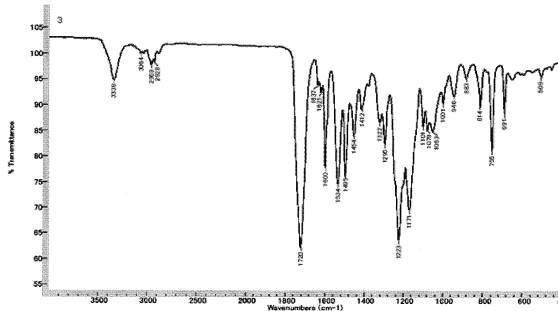


図2 製造例2で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 5 】

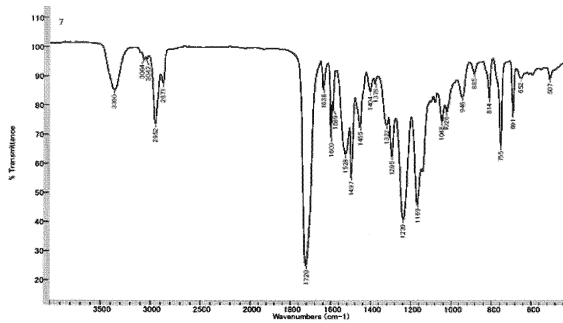


図5 製造例5で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 6 】

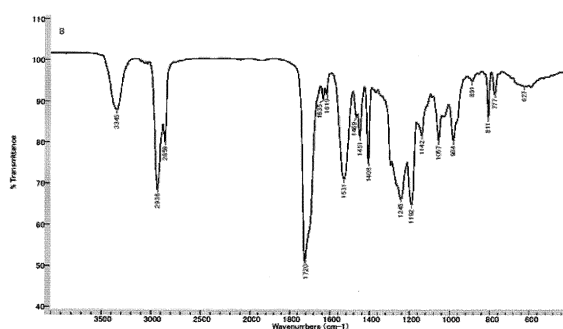


図6 製造例6で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 3 】

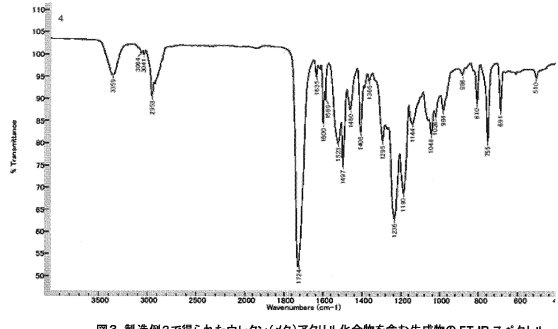


図3 製造例3で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 4 】

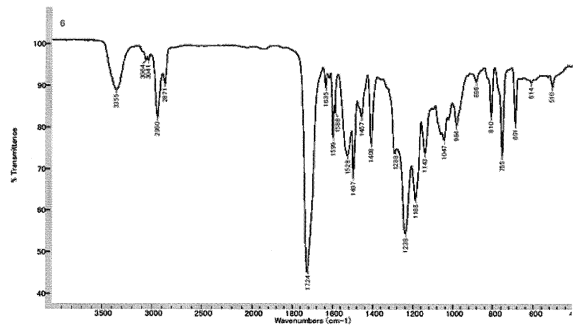


図4 製造例4で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 7 】

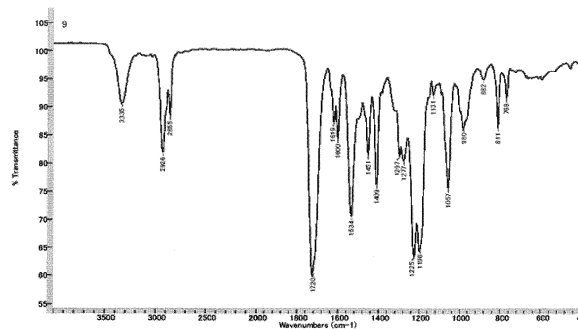


図7 製造例7で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 図 8 】

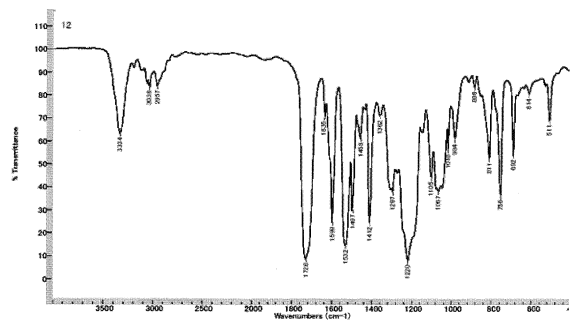


図8 製造例8で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物のFT-IRスペクトル

【 9 】

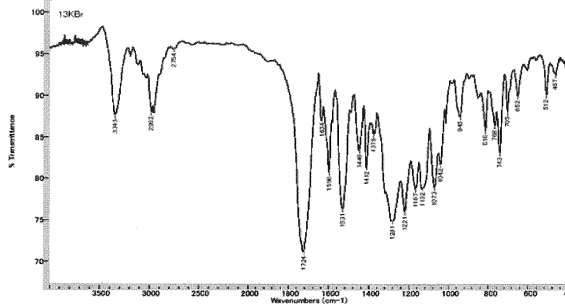


図9 製造例9で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 11 】

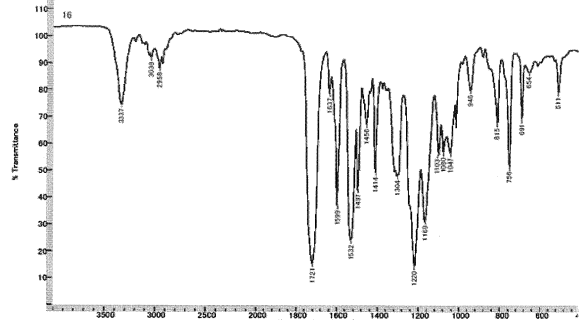


図11 製造例11で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 10 】

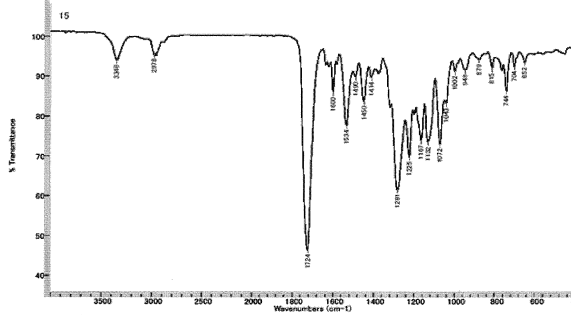


図10 製造例10で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 12 】

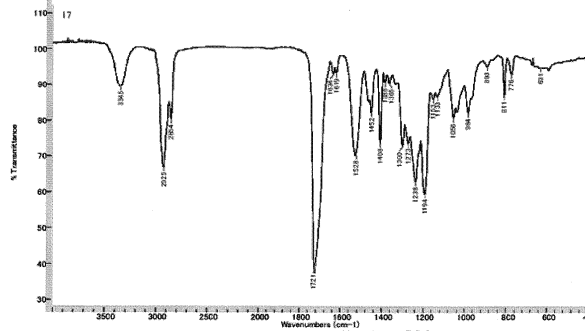


図12 製造例12で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 13 】

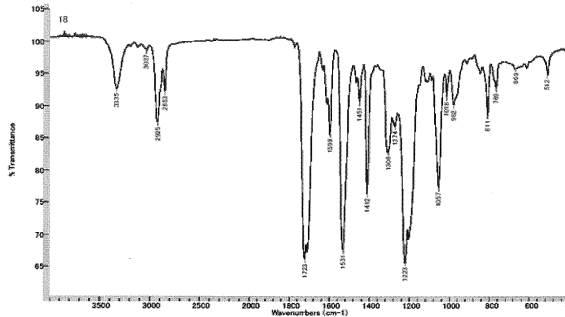


図13 製造例13で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 15 】

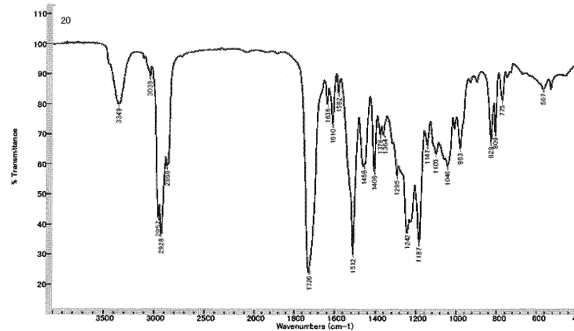


図15 製造例15で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 14 】

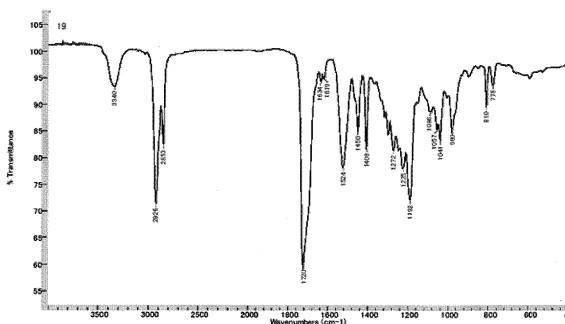


図14 製造例14で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 16 】

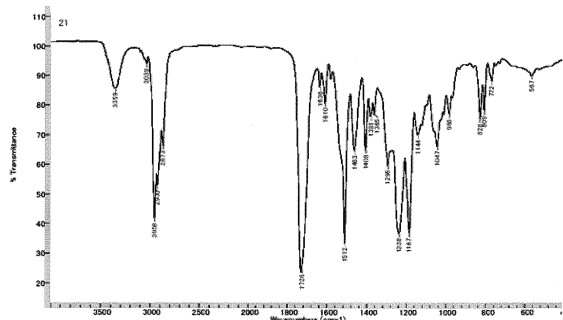


図16 製造例16で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 17 】

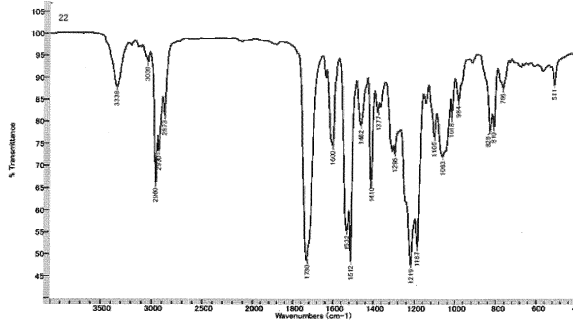


図17 製造例17で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 18 】

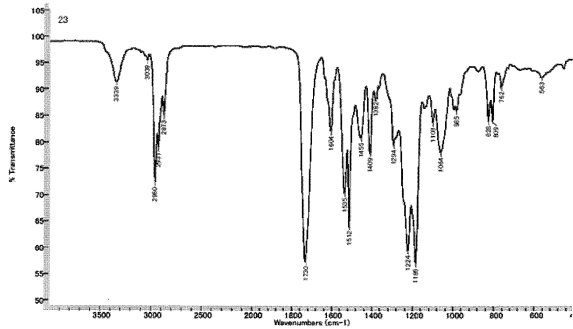


図18 製造例18で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 21 】

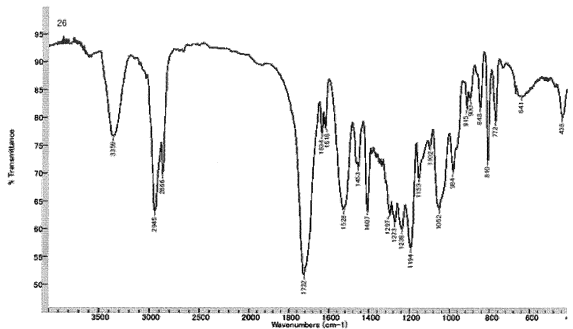


図21 製造例21で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 22 】

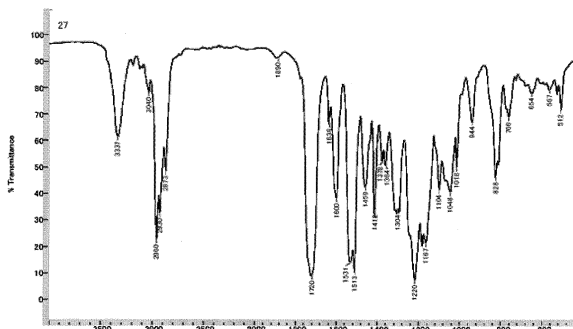


図22 製造例22で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 19 】

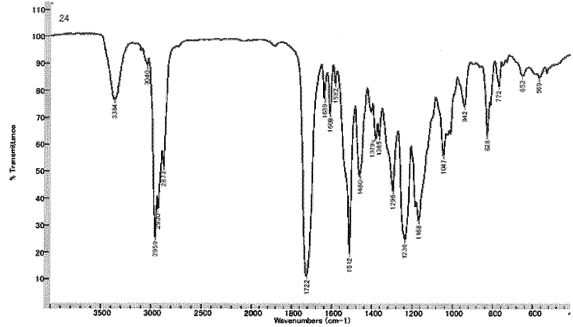


図19 製造例19で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 20 】

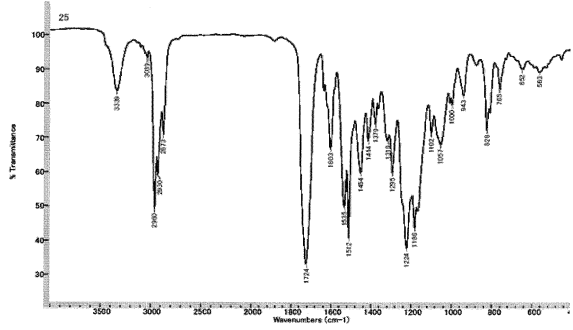


図20 製造例20で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 23 】

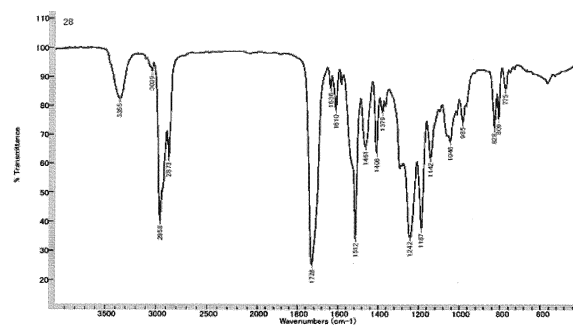


図23 製造例23で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 24 】

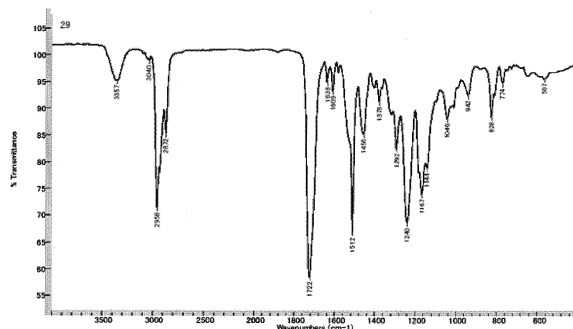


図24 製造例24で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 25 】

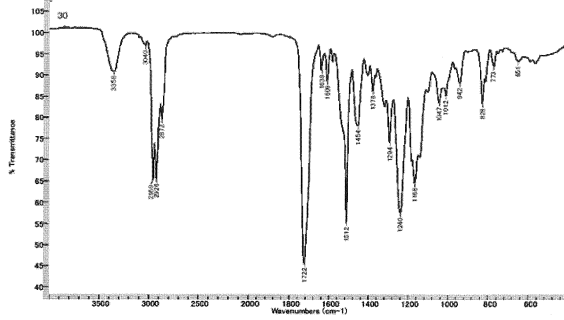


図25 製造例25で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 27 】

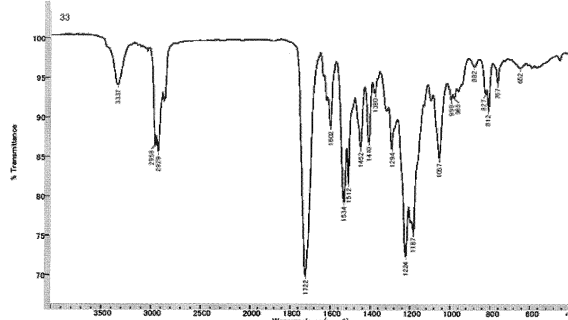


図27 製造例27で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 26 】

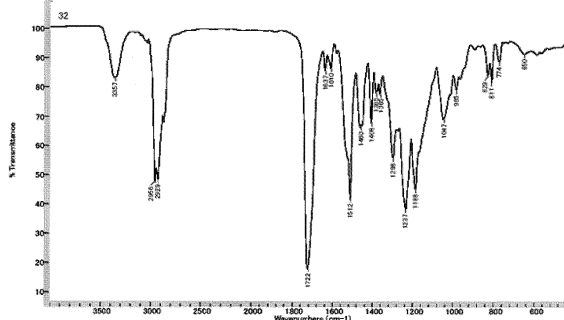


図26 製造例26で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 28 】

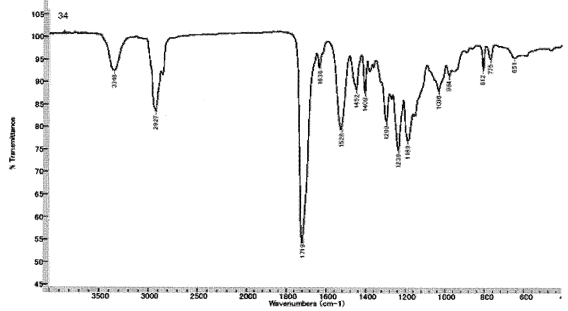


図28 製造例28で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 29 】

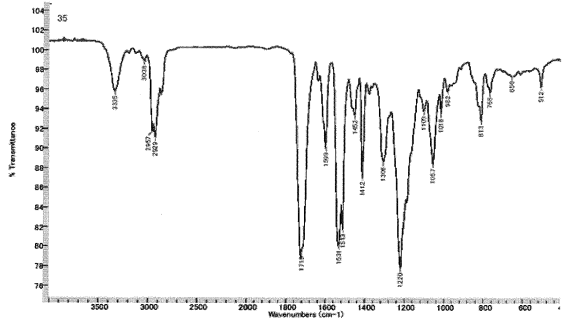


図29 製造例29で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 31 】

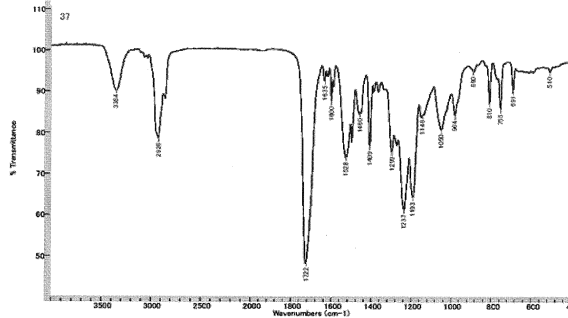


図31 製造例31で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

【 30 】

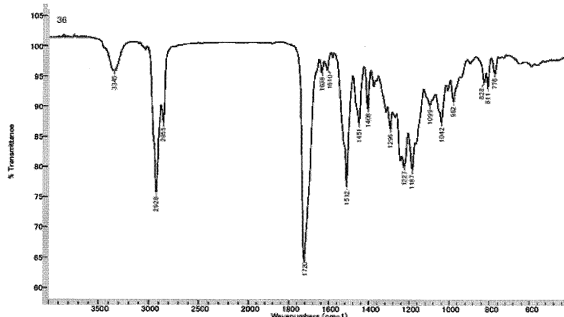


図30 製造例30で得られたウレタン(メタ)アクリル化合物を含む生成物の FT-IR スペクトル

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 271/28	(2006.01)	C 0 7 C 271/28
C 0 7 C 271/20	(2006.01)	C 0 7 C 271/20
C 0 7 C 271/36	(2006.01)	C 0 7 C 271/36

(72)発明者 田辺 良満
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 高後 修
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 宮里 将敬
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 上木 秀幸
滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内

(72)発明者 井波 智鶴
滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内

(72)発明者 宮田 俊介
京都府京都市東山区福稲上高松町11 株式会社松風内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭62-13307(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G	1 8 / 6 7
A 6 1 K	6 / 0 0
A 6 1 K	6 / 0 6
C 0 7 C	2 7 1 / 2 0
C 0 7 C	2 7 1 / 2 4
C 0 7 C	2 7 1 / 2 8
C 0 7 C	2 7 1 / 3 6
C 0 8 F	2 9 0 / 0 6