

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7493534号  
(P7493534)

(45)発行日 令和6年5月31日(2024.5.31)

(24)登録日 令和6年5月23日(2024.5.23)

(51)国際特許分類		F I	
A 6 1 K	6/887(2020.01)	A 6 1 K	6/887
A 6 1 K	6/16 (2020.01)	A 6 1 K	6/16
A 6 1 K	6/17 (2020.01)	A 6 1 K	6/17

請求項の数 18 (全32頁)

(21)出願番号	特願2021-564046(P2021-564046)	(73)特許権者	301069384 クラレノリタケデンタル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(86)(22)出願日	令和2年12月10日(2020.12.10)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/046174	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(87)国際公開番号	WO2021/117839	(74)代理人	100174779 弁理士 田村 康晃
(87)国際公開日	令和3年6月17日(2021.6.17)	(72)発明者	松浦 亮 新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレ ノリタケデンタル株式会社内
審査請求日	令和5年6月19日(2023.6.19)	審査官	渡邊 潤也
(31)優先権主張番号	特願2019-223261(P2019-223261)		
(32)優先日	令和1年12月10日(2019.12.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 歯科用組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

単量体(A)、重合開始剤(B)、ポリマー粒子(C)、及びフィラー(D)(ポリマー粒子(C)を除く)を含有し、硬化前の歯科用組成物について下記式〔I〕で示される光拡散度Dが0.10以上である、歯科用組成物。

$$D = (I_{20} / \cos 20^\circ + I_{70} / \cos 70^\circ) / (2I_0) \quad [I]$$

(式中、Iは試料を透過した光の光度を表し、I<sub>0</sub>、I<sub>20</sub>及びI<sub>70</sub>は試料板に垂直な方向(光の入射方向)に対する、零度、20度、70度方向の光度(光の強さ)をそれぞれ表す。)

【請求項2】

前記ポリマー粒子(C)の平均粒子径が0.5µm~50µmである、請求項1に記載の歯科用組成物。

【請求項3】

前記フィラー(D)が無機フィラーである、請求項1又は2に記載の歯科用組成物。

【請求項4】

前記ポリマー粒子(C)が架橋ポリマー粒子である、請求項1~3のいずれか1項に記載の歯科用組成物。

【請求項5】

前記ポリマー粒子(C)の屈折率が1.550以上である、請求項1~4のいずれか1項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 6】

前記ポリマー粒子（C）の含有量が歯科用組成物 100 質量部中 0.1 質量部～20 質量部である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 7】

前記ポリマー粒子（C）の含有量が単量体成分の全量 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 50 質量部以下である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 8】

前記ポリマー粒子（C）が球状である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 9】

前記ポリマー粒子（C）と硬化前の全単量体混合物との屈折率差が 0.020 以上である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

10

## 【請求項 10】

前記ポリマー粒子（C）が（メタ）アクリルポリマー粒子又はスチレンポリマー粒子からなる、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 11】

前記単量体（A）が酸性基を有する単量体（A-1）を含む、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 12】

前記単量体（A）が、酸性基を有しない疎水性単量体（A-2）を含む、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

20

## 【請求項 13】

前記重合開始剤（B）が、非水溶性光重合開始剤（B-2）を含む、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 14】

前記フィラー（D）が、平均粒子径が 1 nm 以上 0.1 μm 未満の超微粒子無機フィラーを含む、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 15】

前記フィラー（D）が、平均粒子径が 1 μm 超 10 μm 以下の無機フィラーを含む、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物。

30

## 【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用コンポジットレジン。

## 【請求項 17】

請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物からなる、自己接着性歯科用コンポジットレジン。

## 【請求項 18】

請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用セメント。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、歯科医療分野において使用される歯科用組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

歯の齲蝕やそれに伴う欠損の治療に際して、従来から歯科用ボンディング材と歯科用コンポジットレジンによる修復が一般的に行われている。修復治療の際は、通常以下の手順で作業が行われる。まず、齲蝕部分を削って窩洞を形成した後、窩洞に歯科用ボンディング材を塗布し、続いて歯科用ボンディング材を塗布した部位に可視光を照射して硬化させる。次に、硬化した歯科用ボンディング材層の上に歯科用コンポジットレジンを充填し、最後に充填した歯科用コンポジットレジンに可視光を照射して硬化させる。

50

## 【 0 0 0 3 】

歯科用コンポジットレジンは、天然歯に近い審美性と優れた操作性を有することから、従来使用されてきた金属材料に代わって近年広く用いられるようになってきた。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、及びフィラーから主に構成されるが、重合性単量体としては、これまで、生体内における安全性、硬化物の機械的強度や耐摩耗性の観点から、ラジカル重合性の多官能（メタ）アクリレートが一般的に用いられている。中でも、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 (B i s - G M A) 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 (U D M A) が幅広く用いられている。また、B i s - G M A や U D M A などは単体では高粘度であるため、トリエチレングリコールジメタクリレート (3 G) などの比較的 low 粘度の重合性単量体で希釈して用いられるのが一般的である。

10

## 【 0 0 0 4 】

歯科用コンポジットレジンは、今日広く臨床に用いられるようになってきたものの、以下の点で改良が望まれている。即ち、歯科用コンポジットレジンとして用いられる重合性組成物のペーストの操作性、硬化物の曲げ強さ、弾性率及び耐摩耗性の向上、吸水及び変着色の低減、硬化時の重合収縮応力の低減、天然歯と同様の審美性などは未だに改良の余地が大きいと指摘されている。

## 【 0 0 0 5 】

特に近年では、これらの中でも重合収縮応力が大きい場合は、歯科用コンポジットレジンが接着面から剥がれて生じるコントラクションギャップの発生を招くため、可能な限り低減することが強く望まれている。コントラクションギャップの発生は、二次齲蝕、歯髄刺激、着色、修復物の脱落などの原因となる。

20

## 【 0 0 0 6 】

このような重合収縮応力を低減する技術として、歯科用組成物中にポリマーを配合する方法が提案されている。特許文献 1 には樹枝状ポリマーを使用することで重合収縮応力を抑制した歯科用組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、マクロ環状オリゴマーを使用することで重合収縮応力を抑制した歯科用組成物が開示されている。また、特許文献 3 には、有機結合剤と無機フィラーからなる、粒子複合材料が開示されており、特許文献 4 には、金属微粉末と、(メタ)アクリル系ポリマー粒子と、重合性モノマー成分と、重合用触媒とを含む組成物からなる歯科材料が開示されており、特許文献 5 には、最大径が 0.5 mm ~ 4.0 mm の粒子で構成される透明な外添充填材と、ラジカル重合性単量体及び光重合開始剤を含む歯科用重合性組成物からなることを特徴とする歯科用充填修復キットが開示されている。

30

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 1 では、重合収縮応力の抑制は今一歩十分ではないことに加え、樹枝状ポリマーの分子量が 20,000 以上であることから、組成物の粘性も高くなるため、無機フィラーの充填率を増加しきれず、強度の面でも不十分であった。また、特許文献 2 では、該手段をもっても重合収縮応力の抑制は十分ではないことに加え、特許文献 1 と類似した現象として、マクロ環状オリゴマーを含有することで高粘度となるため、無機フィラーの充填率を増加しきれず、強度の面でも不十分である。さらに、特許文献 3 では、粒径が大きい粒子複合材料を多量に含有することから、ペーストにざらつきがあり、さらに粒子複合材料には重合性官能基が処理されていることから、硬化時に重合した結果、重合収縮応力の低減効果は不十分であった。特許文献 4 では、歯科材料中の構成成分のほとんどを(メタ)アクリル系ポリマー粒子が占めることから、特許文献 3 と同様に、機械的強度が不十分であった。特許文献 5 でも、特許文献 3 と同様に、機械的強度が不十分であることに加え、粒径があまりに大きいことから、臨床にて少量のペーストを使用する際に、粒子がペースト中に含まれる場合と含まれない場合が存在し、確実に効果を発揮できなかった。

40

## 【 先行技術文献 】

50

## 【特許文献】

【0008】

【文献】特開2014-24775号公報

【文献】特開2012-188672号公報

【文献】特開2002-256010号公報

【文献】特開平11-29428号公報

【文献】特開2016-175851号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、従来技術では、重合収縮応力の抑制と機械的強度を両立する歯科用組成物は見出されていなかった。

【0010】

そこで、本発明では、重合収縮応力の抑制と機械的強度を両立する歯科用組成物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポリマー粒子を含有し、さらに硬化前の歯科用組成物の光拡散度Dを特定の値以上とした歯科用組成物が上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、

[1] 単量体(A)、重合開始剤(B)、ポリマー粒子(C)、及びフィラー(D) (ポリマー粒子(C)を除く)を含有し、硬化前の歯科用組成物について下記式[I]で示される光拡散度Dが0.10以上である、歯科用組成物；

$$D = (I_{20} / \cos 20^\circ + I_{70} / \cos 70^\circ) / (2I_0) \quad [I]$$

(式中、Iは試料を透過した光の光度を表し、I<sub>0</sub>、I<sub>20</sub>及びI<sub>70</sub>は試料板に垂直な方向(光の入射方向)に対する、零度、20度、70度方向の光度(光の強さ)をそれぞれ表す。)

[2] 前記ポリマー粒子(C)の平均粒子径が0.5μm~50μmである、[1]に記載の歯科用組成物；

[3] 前記フィラー(D)が無機フィラーである、[1]又は[2]に記載の歯科用組成物；

[4] 前記ポリマー粒子(C)が架橋ポリマー粒子である、[1]~[3]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[5] 前記ポリマー粒子(C)の屈折率が1.550以上である、[1]~[4]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[6] 前記ポリマー粒子(C)の含有量が歯科用組成物100質量部中0.1質量部~20質量部である、[1]~[5]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[7] 前記ポリマー粒子(C)の含有量が単量体成分の全量100質量部に対して、0.1質量部以上50質量部以下である、[1]~[6]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[8] 前記ポリマー粒子(C)が球状である、[1]~[7]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[9] 前記ポリマー粒子(C)と硬化前の全単量体混合物との屈折率差が0.020以上である、[1]~[8]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[10] 前記ポリマー粒子(C)が(メタ)アクリルポリマー粒子又はスチレンポリマー粒子からなる、[1]~[9]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[11] 前記単量体(A)が酸性基を有する単量体(A-1)を含む、[1]~[10]のいずれかに記載の歯科用組成物；

[12] 前記単量体(A)が、酸性基を有しない疎水性単量体(A-2)を含む、[1]

10

20

30

40

50

～ [ 1 1 ] のいずれかに記載の歯科用組成物；

[ 1 3 ] 前記重合開始剤 ( B ) が、非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) を含む、 [ 1 ] ～ [ 1 2 ] のいずれかに記載の歯科用組成物；

[ 1 4 ] 前記フィラー ( D ) が、平均粒子径が 1 n m 以上 0 . 1 μ m 未満の超微粒子無機フィラーを含む、 [ 1 ] ～ [ 1 3 ] のいずれかに記載の歯科用組成物；

[ 1 5 ] 前記フィラー ( D ) が、平均粒子径が 1 μ m 超 1 0 μ m 以下の無機フィラーを含む、 [ 1 ] ～ [ 1 3 ] のいずれかに記載の歯科用組成物；

[ 1 6 ] [ 1 ] ～ [ 1 5 ] のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用コンポジットレジン；

[ 1 7 ] [ 1 ] ～ [ 1 5 ] のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、自己接着性歯科用コンポジットレジン；

[ 1 8 ] [ 1 ] ～ [ 1 5 ] のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用セメント；を包含する。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、重合収縮応力の抑制と機械的強度を両立する歯科用組成物、及び該組成物を用いた自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用コンポジットレジン、歯科用セメントが提供される。また、本発明によれば、光拡散性と、適度な硬化深度とを有する歯科用組成物、及び該組成物を用いた自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用コンポジットレジン、歯科用セメントが提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】本発明の光拡散度 D の測定方法に関する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の歯科用組成物は、単量体 ( A )、重合開始剤 ( B )、ポリマー粒子 ( C )、及びフィラー ( D ) を必須成分として含み、硬化前の歯科用組成物の下記式 [ I ] で示される光拡散度 D が 0 . 1 0 以上である歯科用組成物である。

$$D = ( I_{20} / \cos 20^\circ + I_{70} / \cos 70^\circ ) / ( 2 I_0 ) \quad [ I ]$$

( 式中、 I は試料を透過した光の光度を表し、 I<sub>0</sub>、 I<sub>20</sub> 及び I<sub>70</sub> は試料板に垂直な方向 ( 光の入射方向 ) に対する、零度、 2 0 度、 7 0 度方向の光度 ( 光の強さ ) をそれぞれ表す。 )

【 0 0 1 6 】

なお、本明細書において、「 ( メタ ) アクリル」とは、メタクリルとアクリルの総称であり、これと類似の表現 ( 「 ( メタ ) アクリル酸」 「 ( メタ ) アクリロニトリル」等 ) についても同様である。なお、本明細書において、数値範囲 ( 各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等 ) の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

【 0 0 1 7 】

本発明の歯科用組成物が、重合収縮応力の抑制と機械的強度を両立する理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、前記ポリマー粒子 ( C ) を含有し、かつ硬化前の光拡散度 D が 0 . 1 0 以上であれば、重合収縮の際に生じる応力を緩和するものと推測される。歯科用組成物の硬化に使用される歯科用 LED 光照射器は光の直進性が非常に強く、硬化深度は大きくなる一方、歯科用組成物と被着体との界面に応力が蓄積されることにより、接着界面にかかる重合収縮応力が大きくなり、接着性の低下やコントラクションギャップの発生に繋がる。本発明において、ポリマー粒子 ( C ) を含有させることにより、硬化物の弾性率が低下することから、歯科用組成物自体に生じる重合収縮応力が抑制されるのに加え、歯科用組成物が特定の光拡散度 D を有することにより、硬化の際に照射される光が拡散され、特定の箇所に集中して重合収縮応力がかかることなく分散されることで、さらに接着界面にかかる重合収縮応力が低減されるものと推定される。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

歯科用組成物は硬化前の状態で、所定の光拡散性を有することを必須とする。光拡散性とは、歯科用複合材料のような半透明の材料に光が入射した場合に、光が材料内部の充填材によって屈折反射されて様々な方向へ光が拡散される性質であり、観察される反射拡散光は歯科用複合材料の色調やその背景色を反映した色調を有することになるため、光拡散性が高ければ、修復物の背景色や修復物と天然歯との輪郭をぼかす効果も大きく、従って、天然歯との色調適合性が高くなると考えられる。この光拡散性の指標としては、下記式〔I〕で定義される光拡散度Dが提案されている。図1は式〔I〕を説明した説明図を示す。

$$D = (I_{20} / \cos 20^\circ + I_{70} / \cos 70^\circ) / (2I_0) \quad \text{〔I〕}$$

(式中、Iは試料を透過した光の光度を表し、 $I_0$ 、 $I_{20}$ 及び $I_{70}$ は試料板に垂直な方向(光の入射方向)に対する、零度、20度、70度方向の光度(光の強さ)をそれぞれ表す。)

#### 【0019】

これら光度(光の強さ)の測定は、変角光度計あるいはゴニオフォトメーターを用いて測定することができる。この光拡散度Dの値が高いほど硬化物の光拡散性が高いことを意味する。変角光度計としては、株式会社村上色彩技術研究所製の変角光度計「GP-200」等が使用できる。

#### 【0020】

本発明の歯科用組成物によれば、硬化前の歯科用組成物の光拡散度Dが、0.10以上であり、0.12以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.20以上がさらに好ましく、3.00以下が好ましく、2.80以下がより好ましく、2.50以下がさらに好ましく、2.00以下が最も好ましい。光拡散度Dの値は、0.10より小さいと、歯科用組成物の光拡散性が不十分となり、重合収縮応力の低減効果が不十分となる。一方で、3.00より大きいと、光拡散性が強すぎて十分な透明性が得られないおそれがある。本発明の歯科用組成物は、単量体成分とポリマー粒子(C)の屈折率差を調整することにより、光拡散度Dをこれらの好ましい範囲にすることも可能である。傾向として、屈折率差が小さいほど、光拡散度Dが小さくなりやすいが、光拡散度Dは屈折率差以外の、単量体(A)の種類又は含有量、ポリマー粒子(C)の種類又は含有量、単量体(A)とポリマー粒子(C)の配合比等の影響も受ける。

#### 【0021】

以下、本発明の歯科用組成物に用いられる各成分について、説明する。

#### 【0022】

〔単量体(A)〕

単量体(A)としては、酸性基を有する単量体(A-1)、酸性基を有しない疎水性単量体(A-2)、酸性基を有しない親水性単量体(A-3)が挙げられる。単量体(A)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。

・酸性基を有する単量体(A-1)

酸性基を有する単量体(A-1)は、酸エッチング効果及びプライマー処理効果を有しており、脱灰作用及び浸透作用を与える成分である。また、酸性基を有する単量体(A-1)は、重合可能であり、硬化作用も付与する。酸性基を有する単量体(A-1)を含有することにより、歯質に対する接着性と接着耐久性が向上する。

#### 【0023】

酸性基を有する単量体(A-1)としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基などの酸性基を少なくとも1個有し、かつ(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチレン基などの重合性基を少なくとも1個有する単量体が挙げられる。歯質接着性の点から、リン酸基含有単量体であることが好ましい。以下に酸性基を有する単量体(A-1)の具体例を挙げる。

#### 【0024】

リン酸基含有単量体としては、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、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、

10

20

30

40

50

4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、7 - (メタ) アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8 - (メタ) アクリロイルオキシオク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、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、16 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサ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イコシルジヒドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9 - (メタ) アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕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 - 2 - プロモエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシ - (1 - ヒドロキシメチル) エチル〕ヒドロジェンホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

10

20

**【0025】**

ピロリン酸基含有単量体としては、ピロリン酸ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

**【0026】**

チオリン酸基含有単量体としては、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、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンチオホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンチオホスフェート、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンチオホスフェート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンチオホスフェート、7 - (メタ) アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンチオホスフェート、8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンチオホスフェート、9 - (メタ) アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンチオホスフェート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンチオホスフェート、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンチオホスフェート、16 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンチオホスフェート、20 - (メタ) アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

30

40

**【0027】**

ホスホン酸基含有単量体としては、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチル - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノアセテート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル - 3 - ホスホノアセテート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

**【0028】**

スルホン酸基含有単量体としては、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパン

50

スルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - スルホエチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

【0029】

カルボン酸基含有単量体としては、分子内に1つのカルボキシ基を有する単量体と、分子内に複数のカルボキシ基を有する単量体とが挙げられる。

【0030】

分子内に1つのカルボキシ基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、N - (メタ)アクリロイルグリシン、N - (メタ)アクリロイルアスパラギン酸、O - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルフェニルアラニン、N - (メタ)アクリロイル - p - アミノ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - o - アミノ安息香酸、p - ビニル安息香酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - 5 - アミノサリチル酸、N - (メタ)アクリロイル - 4 - アミノサリチル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート及びこれらの酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0031】

分子内に複数のカルボキシ基を有する単量体としては、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキサン - 1, 1 - ジカルボン酸、9 - (メタ)アクリロイルオキシノナン - 1, 1 - ジカルボン酸、10 - (メタ)アクリロイルオキシデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、11 - (メタ)アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、12 - (メタ)アクリロイルオキシドデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、13 - (メタ)アクリロイルオキシトリデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4 - (メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリテート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 3' - (メタ)アクリロイルオキシ - 2' - (3, 4 - ジカルボキシベンゾイルオキシ)プロピルサクシネート及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0032】

これらの酸性基を有する単量体 (A - 1) の中でも、リン酸基又はピロリン酸基含有 (メタ)アクリル系単量体が歯質に対してより優れた接着性を発現するため好ましく、リン酸基含有 (メタ)アクリル系単量体がより好ましい。その中でも、有機溶媒の不存在下で高い脱灰性を示し、高い接着性を示すという点で、分子内に主鎖として炭素数が6 ~ 20のアルキル基又はアルキレン基を有する2価のリン酸基含有 (メタ)アクリル系単量体がさらに好ましく、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などの分子内に主鎖として炭素数が8 ~ 12のアルキレン基を有する2価のリン酸基含有 (メタ)アクリル系単量体が特に好ましい。

【0033】

酸性基を有する単量体 (A - 1) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。酸性基を有する単量体 (A - 1) の含有量が過多及び過少いずれの場合も接着性が低下することがある。そこで、酸性基を有する単量体 (A - 1) の含有量は、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部において、1 ~ 50質量部の範囲が好ましく、3 ~ 40質量部の範囲がより好ましく、5 ~ 30質量部の範囲がさらに好ましい。

【0034】

・酸性基を有しない疎水性単量体 (A - 2)

酸性基を有しない疎水性単量体 (A - 2) (以下、疎水性単量体 (A - 2) とする。) は、歯科用組成物の機械的強度、取り扱い性などを向上させる。酸性基を有さず、重合性基を有するラジカル単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は (メタ)アクリル基及び/又は (メタ)アクリルアミド基がより好ましい。疎水性単量体 (A - 2) とは、酸性基を有さず、かつ25 における水に対する溶解度が10質量%未

10

20

30

40

50

満の単量体を意味し、例えば、芳香族化合物系の二官能性単量体、脂肪族化合物系の二官能性単量体、三官能性以上の単量体などの架橋性の単量体が挙げられる。

【0035】

芳香族化合物系の二官能性単量体としては、例えば、2, 2 - ビス( (メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス[ 4 - ( 3 - (メタ) 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、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 - (メタ) ア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) ア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) ア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) ア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) ア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) アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - ( 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 - ( 4 - (メタ) アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - ( 4 - (メタ) アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、2 - ( 4 - (メタ) アクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - ( 4 - (メタ) ア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) ア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) アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。これらの中でも、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」)、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 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン(エトキシ基の平均付加モル数が2.6のもの、通称「D - 2.6E」)、2, 2 - ビス( 4 - (メタ) ア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) ア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) ア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) アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパンが好ましい。

【0036】

脂肪族化合物系の二官能性単量体としては、例えば、グリセロールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ(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, 3 - ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(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、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) エタン、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) アクリレート、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、N - メタクリロイルオキシプロピルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート(通称「3G」)、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、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) エタン、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」)、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート(通称「DD」)、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、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド(通称「MAEA」)が好ましい。

【0037】

三官能性以上の単量体としては、例えば、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、トリメチロールメタントリ(

10

20

30

40

50

メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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)アクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラ(メタ)アクリロイルオキシメチル-4-オキサヘプタンなどが挙げられる。これらの中でも、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が好ましい。

#### 【0038】

上記の疎水性単量体(A-2)の中でも、光拡散度Dを調整しやすい点、機械的強度、取り扱い性の観点で、芳香族化合物系の二官能性単量体、及び脂肪族化合物系の二官能性単量体が好ましく用いられる。芳香族化合物系の二官能性単量体としては、Bis-GMA、D-2.6Eが好ましい。脂肪族化合物系の二官能性単量体としては、グリセロールジ(メタ)アクリレート、3G、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、DD、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)エタン、UDMA、MAEAが好ましい。

#### 【0039】

上記の疎水性単量体(A-2)の中でも、光拡散度Dをより調整しやすい点、歯質に対する初期接着力、接着耐久性、機械的強度の観点から、Bis-GMA、D-2.6E、3G、UDMA、DD、MAEAがより好ましく、D-2.6E、DD、MAEAがさらに好ましい。

#### 【0040】

疎水性単量体(A-2)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。疎水性単量体(A-2)の含有量が過剰な場合は、組成物の歯質への浸透性が低下して接着力が低下することがあり、同含有量が過少な場合は、機械的強度を向上する効果が十分に得られないおそれがある。そこで、疎水性単量体(A-2)は、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部に対して、20~99質量部の範囲が好ましく、40~99質量部の範囲がより好ましく、60~99質量部の範囲がさらに好ましい。

#### 【0041】

・酸性基を有しない親水性単量体(A-3)

本発明の歯科用組成物は、酸性基を有しない親水性単量体(A-3)(以下、親水性単量体(A-3)とする。)をさらに含むことが好ましい。親水性単量体(A-3)は、歯科用組成物の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分(コラーゲン)に接着する。親水性単量体(A-3)としては、酸性基を有さず、重合性基を有するラジカル単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は(メタ)アクリル基及び/又は(メタ)アクリルアミド基がより好ましい。親水性単量体(A-3)とは、酸性基を有さず、かつ25における水に対する溶解度が10質量%以上のものを意味し、該溶解度が30質量%以上のものが好ましく、25において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。親水性単量体(A-3)としては、水酸基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、アミド基などの親水性基を有するものが好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9以上のもの)などの親水性の単官能性(メタ)アクリレート系単量体; 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-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、4-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-トリヒドロキシメチル-N-

10

20

30

40

50

メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジエチルアクリルアミドなどの単官能性(メタ)アクリルアミド系単量体などが挙げられる。

【0042】

これら親水性単量体(A-3)の中でも、歯質に対する接着性の観点から、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド及び親水性の単官能性(メタ)アクリルアミド系単量体が好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジエチルアクリルアミドがより好ましい。親水性単量体(A-3)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】

本発明における親水性単量体(A-3)の含有量が過少な場合には接着力の向上効果が十分に得られないおそれがあり、過大な場合には機械的強度が低下することがある。そこで、親水性単量体(A-3)の含有量は、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部に対して、0~50質量部の範囲が好ましく、0~40質量部の範囲がより好ましく、0~30質量部の範囲がさらに好ましい。親水性単量体(A-3)の含有量は0質量部であってもよい。

【0044】

〔重合開始剤(B)〕

重合開始剤(B)は大きく光重合開始剤と化学重合開始剤に分類され、さらに光重合開始剤は水溶性光重合開始剤(B-1)と非水溶性光重合開始剤(B-2)に分類される。重合開始剤(B)としては、水溶性光重合開始剤(B-1)のみを用いてもよく、非水溶性光重合開始剤(B-2)のみを用いてもよく、水溶性光重合開始剤(B-1)と非水溶性光重合開始剤(B-2)を併用してもよい。

【0045】

・水溶性光重合開始剤(B-1)

水溶性光重合開始剤(B-1)は、親水的な歯面界面での重合硬化性が向上し、高い接着強さを実現できる。水溶性光重合開始剤(B-1)は、前記溶解度が10g/L以上であり、15g/L以上であることが好ましく、20g/L以上であることがより好ましく、25g/L以上であることがさらに好ましい。同溶解度が10g/L未満の場合は、接着界面において水溶性光重合開始剤(B-1)が歯質中の水に十分に溶解せず、重合促進効果が発現しにくくなる。

【0046】

水溶性光重合開始剤(B-1)としては、例えば、水溶性アシルホスフィンオキシド類、水溶性チオキサントン類、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンの水酸基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの水酸基及び/又はフェニル基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンのフェニル基へ $\text{OCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ を導入したもの、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの水酸基及び/又はフェニル基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンのフェニル基へ $\text{OCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ を導入したものなどのヒドロキシアルキルアセトフェノン類；2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルヒノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルヒノフェニル)ブタノン-1などのアミノアルキルフェノン類のアミノ基を四級アンモニウム塩化したものなどが挙げられる。

【0047】

前記水溶性チオキサントン類としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-9-オキソ-9H-チオキサテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド

10

20

30

40

50

、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1,3,4-トリメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドなどが使用できる。

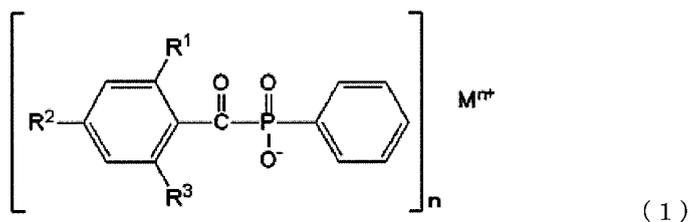
【0048】

前記水溶性アシルホスフィンオキシド類としては、下記一般式(1)又は(2)で表されるアシルホスフィンオキシド類が挙げられる。

10

【0049】

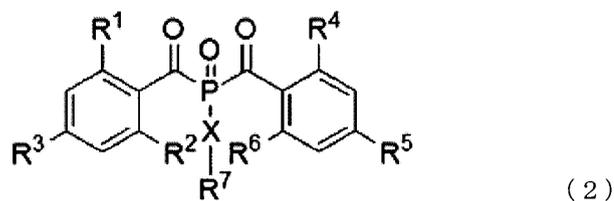
【化1】



20

【0050】

【化2】



【0051】

式(1)及び(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>は互いに独立して、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子であり、式(1)中、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン(ピリジン環が置換基を有していてもよい)、又はHN<sup>+</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びR<sup>10</sup>は互いに独立して、有機基又は水素原子)で示されるアンモニウムイオンであり、nは1又は2である。式(2)中、Xは炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であり、R<sup>7</sup>は-CH(CH<sub>3</sub>)COO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CH<sub>3</sub>で表され、pは1~1000の整数を表す。

30

【0052】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>のアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のものであれば特に限定されず、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基などが挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>のアルキル基としては、炭素数1~3の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。Xのアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基などが挙げられる。Xのアルキレン基としては、炭素数1~3の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基又はエチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

40

【0053】

Mがピリジニウムイオンである場合のピリジン環の置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシ基、炭素数2~6の直鎖状又

50

は分岐鎖状のアシル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基などが挙げられる。M としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン（ピリジン環が置換基を有していてもよい）、又は  $\text{HN}^+ \text{R}^8 \text{R}^9 \text{R}^{10}$ （式中、記号は上記と同一意味を有する）で示されるアンモニウムイオンが好ましい。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンが挙げられる。アルカリ土類金属イオンとしては、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ラジウムイオンが挙げられる。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及び R<sup>10</sup> の有機基としては、前記ピリジン環の置換基と同様のもの（ハロゲン原子を除く）が挙げられる。

#### 【0054】

これらの中でも、式（1）及び（2）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及び R<sup>6</sup> がすべてメチル基である化合物が組成物中での保存安定性や色調安定性の点から特に好ましい。一方、M<sup>n+</sup> の例としては、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、各種のアミンから誘導されるアンモニウムイオンが挙げられ、アミンの例としては、アンモニア、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアニリン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノメタクリレート、N,N-ジメチルアミノ安息香酸及びそのアルキルエステル、N,N-ジエチルアミノ安息香酸及びそのアルキルエステル、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジンなどが挙げられる。R<sup>7</sup> としては、接着性の観点から、p は 1 以上が好ましく、2 以上がより好ましく、3 以上がさらに好ましく、4 以上が特に好ましく、1000 以下が好ましく、100 以下がより好ましく、75 以下がさらに好ましく、50 以下が特に好ましい。

#### 【0055】

これら水溶性アシルホスフィンオキシド類の中でも、一般式（1）で表され、M が Li である一般式（1）の化合物、及び、R<sup>7</sup> で表される基に相当する部分が分子量 950 であるポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートから合成された一般式（2）で表される化合物が特に好ましい。これらの化合物において、一般式（1）における R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及び R<sup>3</sup>、並びに一般式（2）における R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及び R<sup>6</sup> は前記したとおりである。

#### 【0056】

このような構造を有する水溶性アシルホスフィンオキシド類は、公知方法に準じて合成することができ、一部は市販品としても入手可能である。例えば、非特許文献の Chem. Commun., 2018, 54(8), 920-923 などに開示された方法、特開昭57-197289号公報や国際公開第2014/095724号などに開示された方法により合成することができる。水溶性光重合開始剤（B-1）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0057】

水溶性光重合開始剤（B-1）は、歯質（湿潤体）表面の水に溶解し、接着界面及び樹脂含浸層内部の重合硬化性を選択的に高めることができれば、歯科用組成物に溶解されていても組成物中に粉末で分散されていてもよい。

#### 【0058】

水溶性光重合開始剤（B-1）を粉末で分散する場合、その平均粒子径が過大であると沈降しやすくなるので、500 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下がさらに好ましい。一方、平均粒子径が過小であると粉末の比表面積が過大になって組成物への分散可能な量が減少するので、0.01 μm 以上が好ましい。すなわち、水溶性光重合開始剤（B-1）の平均粒子径は0.01 ~ 500 μm の範囲が好ましく、0.01 ~ 100 μm の範囲がより好ましく、0.01 ~ 50 μm の範囲がさらに好ましい。

#### 【0059】

各々の水溶性光重合開始剤（B-1）の粉末の平均粒子径は、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mac-View；株式会社

10

20

30

40

50

マウンテック製)を用いて画像解析を行った後に体積平均粒子径として算出することができる。

【0060】

水溶性光重合開始剤(B-1)を粉末で分散する場合の開始剤の形状については、球状、針状、板状、破砕状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。水溶性光重合開始剤(B-1)は、粉碎法、凍結乾燥法、再沈殿法などの従来公知の方法で作製することができ、得られる粉末の平均粒子径の観点で、凍結乾燥法及び再沈殿法が好ましく、凍結乾燥法(方法1)がより好ましい。

【0061】

水溶性光重合開始剤(B-1)の含有量は、得られる歯科用組成物の硬化性などの観点からは、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部に対して、0.01~20質量部が好ましく、高い初期接着力及び接着耐久性、並びに重合収縮応力の低減の点から、0.05~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部がさらに好ましい。水溶性光重合開始剤(B-1)の含有量が0.01質量部未満の場合、接着界面での重合が十分に進行せず、接着強さの低下を招くおそれがある。一方、水溶性光重合開始剤(B-1)の含有量が20質量部を超える場合、水溶性光重合開始剤(B-1)の重合性能が低い場合には、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、さらには歯科用組成物における溶解、分散、拡散が不十分になるおそれがある。

【0062】

・非水溶性光重合開始剤(B-2)

本発明の歯科用組成物は、硬化性の観点から、水溶性光重合開始剤(B-1)以外に25の水への溶解度が10g/L未満である非水溶性光重合開始剤(B-2)(以下、非水溶性光重合開始剤(B-2)とする。)を含んでいてもよい。本発明に用いられる非水溶性光重合開始剤(B-2)は、公知の光重合開始剤を使用することができる。非水溶性光重合開始剤(B-2)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせ合わせて配合してもよい。

【0063】

非水溶性光重合開始剤(B-2)としては、水溶性光重合開始剤(B-1)以外の(ビス)アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類、ケタール類、ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物、アミノケトン系化合物などが挙げられる。

【0064】

前記(ビス)アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、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、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。ビスアシルホスフィンオキシド類としては、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(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、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ホスフィンオキシド、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、ビス(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ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0065】

前記チオキサントン類としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン

- 9 - オンなどが挙げられる。

【0066】

前記ケタール類としては、例えば、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が挙げられる。

【0067】

前記 - ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、d1 - カンファーキノ、2, 3 - ペンタジオン、2, 3 - オクタジオン、9, 10 - フェナントレンキノ、4, 4' - オキシベンジル、アセナフテンキノなどが挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、d1 - カンファーキノが特に好ましい。

【0068】

前記クマリン化合物としては、例えば、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジエチルアミノクマリン)、3 - (4 - メトキシベンゾイル)クマリン、3 - チエノイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイルクマリン、7 - メトキシ - 3 - (p - ニトロベンゾイル)クマリン、3 - (p - ニトロベンゾイル)クマリン、3, 5 - カルボニルビス(7 - メトキシクマリン)、3 - ベンゾイル - 6 - プロモクマリン、3, 3' - カルボニルビスクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、3 - カルボキシクマリン、3 - カルボキシ - 7 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 6 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 8 - メトキシクマリン、3 - アセチルベンゾ[f]クマリン、3 - ベンゾイル - 6 - ニトロクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、7 - ジメチルアミノ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル)クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル)クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - ジエチルアミノ)クマリン、7 - メトキシ - 3 - (4 - メトキシベンゾイル)クマリン、3 - (4 - ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、3 - (4 - エトキシシンナモイル) - 7 - メトキシクマリン、3 - (4 - ジメチルアミノシンナモイル)クマリン、3 - (4 - ジフェニルアミノシンナモイル)クマリン、3 - [(3 - ジメチルベンゾチアゾール - 2 - イリデン)アセチル]クマリン、3 - [(1 - メチルナフト[1, 2 - d]チアゾール - 2 - イリデン)アセチル]クマリン、3, 3' - カルボニルビス(6 - メトキシクマリン)、3, 3' - カルボニルビス(7 - アセトキシクマリン)、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジメチルアミノクマリン)、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - (ジエチルアミノ)クマリン、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - (ジブチルアミノ)クマリン、3 - (2 - ベンゾイミダゾリル) - 7 - (ジエチルアミノ)クマリン、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - (ジオクチルアミノ)クマリン、3 - アセチル - 7 - (ジメチルアミノ)クマリン、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジブチルアミノクマリン)、3, 3' - カルボニル - 7 - ジエチルアミノクマリン - 7' - ビス(プトキシエチル)アミノクマリン、10 - [3 - [4 - (ジメチルアミノ)フェニル] - 1 - オキソ - 2 - プロペニル] - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 1H, 5H, 11H - [1]ベンゾピラノ[6, 7, 8 - i j]キノリジン - 11 - オン、10 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 1H, 5H, 11H - [1]ベンゾピラノ[6, 7, 8 - i j]キノリジン - 11 - オンなどの特開平9 - 3109号公報、特開平10 - 245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【0069】

上述のクマリン化合物の中でも、特に、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジエチルアミノクマリン)及び3, 3' - カルボニルビス(7 - ジブチルアミノクマリン)が好適である。

【0070】

前記アントラキノ類としては、例えば、アントラキノ、1 - クロロアントラキノ、2 - クロロアントラキノ、1 - プロモアントラキノ、1, 2 - ベンズアントラキノ、1 - メチルアントラキノ、2 - エチルアントラキノ、1 - ヒドロキシアントラキ

10

20

30

40

50

ノンなどが挙げられる。

【0071】

前記ベンゾインアルキルエーテル化合物としては、例えば、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、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

【0072】

前記 - アミノケトン系化合物としては、例えば、2 - メチル - 1 - [ 4 - (メチルチオ)フェニル ] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンなどが挙げられる。

【0073】

これらの非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) の中でも、(ビス)アシルホスフィンオキシド類、 $\alpha$ -ジケトン類、及びクマリン化合物からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード ( LED )、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す歯科用組成物が得られる。

10

【0074】

非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) の含有量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性などの観点からは、非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) の含有量は、歯科用組成物における単量体成分の全量 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部の範囲が好ましく、0.05 ~ 7 質量部の範囲がより好ましく、0.1 ~ 5 質量部の範囲がさらに好ましい。なお、非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) の含有量が 10 質量部を超えると、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、さらには歯科用組成物からの析出を招くおそれがある。

20

【0075】

本発明における水溶性光重合開始剤 ( B - 1 ) と非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) の質量比 [ ( B - 1 ) : ( B - 2 ) ] は、好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 10 であり、より好ましくは 7 : 1 ~ 1 : 7 であり、さらに好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5 であり、最も好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 である。水溶性光重合開始剤 ( B - 1 ) が質量比 10 : 1 より多く配合されると、歯科用組成物自体の硬化性が低下し、高い接着強さを発現させるのが困難になる場合がある。一方、非水溶性光重合開始剤 ( B - 2 ) が質量比 1 : 10 より多く配合されると、歯科用組成物自体の硬化性は高められるものの接着界面部の重合促進は不十分になり、高い接着強さを発現させるのが困難になる場合がある。

30

【0076】

〔化学重合開始剤〕

本発明の歯科用組成物は、さらに化学重合開始剤を含有することができ、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、例えば、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これら有機過酸化物の具体例としては、国際公開第 2008 / 087977 号に記載のものが挙げられる。

40

【0077】

〔ポリマー粒子 ( C ) 〕

ポリマー粒子 ( C ) は、本発明の歯科用組成物において、重合収縮応力の抑制と機械的強度を両立するために用いられる。

【0078】

本発明においてポリマー粒子 ( C ) とは、単量体を重合することにより得られ、かつ歯科用組成物中に溶解しない粒子であり、一般に公知の粒子を何ら制限なく使用することができる。本発明におけるポリマー粒子 ( C ) は、歯科用組成物中に溶解せず、粒子として存在することにより、重合収縮応力の低減等の効果を発揮する。また、一般的に歯科用組成物に光拡散性を付与した場合、硬化深度は大きく低下するにもかかわらず、ポリマー粒

50

子(C)を用いることで、重合収縮応力の低減効果と、高い機械的強度の両立に加えて、硬化深度の大幅な低下を抑制して、好適な硬化深度を有する歯科用組成物が得られる。

【0079】

本発明で使用するポリマー粒子(C)は、歯科用組成物への溶解性、及び強度の観点から、重合性基を2つ以上有する単量体を含む単量体の重合体である、架橋ポリマー粒子が好ましい。

【0080】

本発明で使用するポリマー粒子(C)を合成するための単量体としては、通常ポリマーの合成に常用されているビニル系単量体(エチレン性二重結合を有する化合物)が挙げられる。本発明において、ビニル系単量体を用いてポリマー粒子(C)を用いて所望の光拡散度Dを調製することができる。ビニル系単量体としては、具体的には共役ジエン系単量体；芳香族ビニル系単量体(例えば、スチレン系単量体等)；複素環式ビニル系単量体；ビニルエステル系単量体；オレフィン系単量体；ビニルエーテル系単量体；エチレン系不飽和カルボン酸単量体；シアン化ビニル系単量体；(メタ)アクリル系単量体(例えば、(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体等)；カルボン酸ビニルエステル系単量体；アミノ基含有エチレン性単量体類；ハロゲン化ビニル；及びスルホン酸基又はリン酸基含有単量体(スルホン酸基又はリン酸基含有ビニル系単量体)などが挙げられる。ポリマー粒子(C)は1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの単量体から合成されるポリマー粒子(C)としては、特に所望の光拡散度Dを調製しやすい点から、(メタ)アクリルポリマー粒子、スチレンポリマー粒子が好ましく、架橋(メタ)アクリルポリマー粒子、架橋ポリスチレン粒子がより好ましい。

【0081】

(メタ)アクリルポリマー粒子としては、(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、(メタ)アクリルニトリル等の(メタ)アクリル骨格を有する単量体)の重合によって得られるポリマー粒子、又は、(メタ)アクリル系単量体と、それと共重合可能なビニル系単量体との共重合により得られ、かつ、(メタ)アクリル系単量体成分を最も多い成分として含み、その含量がポリマー粒子を構成する全成分の少なくとも25モル%以上、好ましくは40モル%以上であるポリマー粒子が挙げられる。(メタ)アクリルポリマー粒子としては、例えば、1種又は2~4種の(メタ)アクリル酸C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルエステル重合により得られる(メタ)アクリル酸エステルポリマー粒子、(メタ)アクリル系単量体とブタジエンとの共重合によって得られる(メタ)アクリルブタジエンコポリマー粒子、(メタ)アクリルニトリルの単独重合によって得られる(メタ)アクリルニトリルポリマー粒子、(メタ)アクリル系単量体とスチレン系単量体との重合により得られる(メタ)アクリルスチレンコポリマー粒子などが挙げられる。(メタ)アクリルポリマー粒子としては、(メタ)アクリル酸エステルポリマー粒子が好ましい。

【0082】

スチレンポリマー粒子としては、スチレン系単量体(スチレン骨格を有する単量体)のポリマー粒子、又は、スチレン系単量体と、それと共重合可能なビニル系単量体との共重合により得られるポリマー粒子で、かつ、スチレン系単量体成分を最も多い成分として含み、その含量がポリマー粒子を構成する全成分の少なくとも25モル%以上、好ましくは40モル%以上であるポリマー粒子が挙げられる。スチレンポリマー粒子としては、例えばスチレンの単独重合によって得られるポリスチレン粒子、スチレンビニルコポリマー粒子、スチレンブタジエンコポリマー粒子、及びスチレンアクリルコポリマー粒子等が挙げられ、ポリスチレン粒子、及びスチレンビニルコポリマー粒子が好ましい。

【0083】

本発明におけるポリマー粒子(C)は通常、懸濁重合、もしくは乳化重合によって得ることができ、また、有機フィラー(単量体を重合した後、粉碎して得られるポリマー粒子)を用いることもできる。また、これらのポリマーは、ポリマー中にカルボキシル基等が

10

20

30

40

50

導入されて変性されたものであってもよい。光拡散性の観点から、懸濁重合、もしくは乳化重合によって得られるポリマー粒子(C)が好ましい。

【0084】

(メタ)アクリルポリマー粒子の合成に使用される(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル骨格を有する単量体)としては、(メタ)アクリル酸又はその塩、脂肪族(メタ)アクリル酸エステル、芳香族(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド系単量体及び(メタ)アクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル系単量体が挙げられ、(メタ)アクリル酸、脂肪族(メタ)アクリル酸エステル、及び芳香族(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0085】

(メタ)アクリルポリマー粒子の合成に使用される(メタ)アクリル成分以外の単量体としては、(メタ)アクリル系単量体と共重合可能な、(メタ)アクリル系単量体以外のビニル系単量体が挙げられる。(メタ)アクリル系単量体と共重合可能な、(メタ)アクリル系単量体以外のビニル系単量体としては、スチレン系単量体(例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等)、塩化ビニル、酢酸ビニル、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、エチレン、炭素数4~8の共役ジエン(例えば1,3-ブタジエン、イソプレン及びクロロプレン)などが挙げられ、スチレン系単量体が好ましい。これらと1種又は2種~4種の(メタ)アクリル系単量体の重合により得られた(メタ)アクリルコポリマー粒子が好ましい。

【0086】

スチレンポリマー粒子の合成に使用されるスチレン系単量体としては、スチレンを基本骨格とする化合物であれば特に限定されず、例えば、スチレン;ジビニルベンゼン等のスチレン骨格のベンゼン環上にビニル基を2個以上有する化合物;ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、プロモスチレン、クロロスチレン等のスチレン骨格のベンゼン環上にハロゲン原子又は炭素数1~3のアルキル基を置換基として1個以上有するスチレン化合物;又は $\alpha$ -メチルスチレン及び $\beta$ -エチルスチレン等のスチレン骨格のビニル基上に炭素数1~3のアルキル基を置換基として有するスチレン化合物が挙げられ、所望の光拡散度Dに調整しやすい点から、スチレン、及びジビニルベンゼンが好ましい。

【0087】

スチレン系単量体と共重合可能な、スチレン系単量体以外の好ましい単量体としては、(メタ)アクリル酸又はその塩、脂肪族(メタ)アクリル酸エステル、芳香族(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド単量体及び(メタ)アクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル単量体、塩化ビニル、酢酸ビニル、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、エチレン、炭素数4~8の共役ジエン(例えば1,3-ブタジエン、イソプレン及びクロロプレン)などが挙げられ、(メタ)アクリル酸又はその塩、脂肪族(メタ)アクリル酸エステル、芳香族(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリルアミド系単量体が好ましい。

【0088】

有機フィラーの素材としては、例えば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、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0089】

ポリマー粒子(C)としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、積水化成工業株式会社製のテクポリマー(登録商標)「SBXシリーズ」(SBX-4、SBX-6、SBX-8、SBX-12(架橋ポリスチレン粒子、屈折率:1.59、平均粒子径:12 $\mu$ m))、テクポリマー(登録商標)「MSXシリーズ」(架橋メタクリ

10

20

30

40

50

ル酸メチル - スチレン共重合体粒子、屈折率：1.495 ~ 1.595、平均粒子径：5  $\mu\text{m}$ 以上)、テクポリマー(登録商標)「MBXシリーズ」(架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、屈折率：1.49、平均粒子径：12  $\mu\text{m}$ )、テクポリマー(登録商標)「SMXシリーズ」(メタクリル酸メチルとスチレンの共重合架橋微粒子、屈折率：1.495 ~ 1.595、平均粒子径：5  $\mu\text{m}$ 以上)、根本特殊化学株式会社製「ルミパール」シリーズ、株式会社日本触媒製「エポスター(商標登録)MA」シリーズ、「エポスター(商標登録)MA」シリーズ等が挙げられ、これらのうち、重合収縮応力の低減効果等の点から、屈折率が1.550以上であるものが好ましい。

#### 【0090】

ポリマー粒子(C)の屈折率としては、光拡散性を発現する観点から、単量体成分及びフィラー(D)のいずれの屈折率とも異なることが好ましく、硬化前の単量体成分及びフィラー(D)のいずれの屈折率よりも大きいことがより好ましい。具体的には、ポリマー粒子(C)の屈折率は1.550以上であることが好ましく、1.555以上であることがより好ましく、1.560以上であることがさらに好ましい。また、1.800以下であることが好ましく、1.700以下であることがより好ましく、1.650以下であることがさらに好ましい。ポリマー粒子(C)の屈折率が1.550未満の場合、光拡散性が不十分であることから重合収縮応力の低減効果が小さくなるおそれがある。一方、1.800を超える場合、歯科用組成物の透明性が著しく低下するおそれがある。さらに、歯科用組成物の硬化前の光拡散性の観点から、ポリマー粒子(C)と硬化前の全単量体混合物(単量体成分)との屈折率差が0.020以上であることが好ましく、0.025以上がより好ましく、0.030以上がさらに好ましく、さらにポリマー粒子(C)とフィラー(D)の屈折率差が0.005以上であることが好ましく、0.010以上がより好ましく、0.015以上がさらに好ましい。前記屈折率差の範囲にある場合、ポリマー粒子(C)の含有量等の他の構成要素と組み合わせることで所望の光拡散度Dをより調整しやすい。

#### 【0091】

なお、本明細書において、ポリマー粒子(C)、フィラー(D)、及び単量体成分の屈折率はアッペ屈折計にて測定できる。ポリマー粒子(C)及びフィラー(D)の屈折率の場合、JIS K 0062:1992を一部変更して測定可能であり、具体的にはアッペ屈折計を用い、ナトリウムのD線を光源として、23 下にて液浸法で測定できる。液体としては、試料のフィラー(ポリマー粒子(C)及びフィラー(D))の想定される屈折率と近い屈折率の液体を2種以上組み合わせることにより、異なる屈折率を有する液体を複数種類調製する。23 雰囲気下で試料を各液体に懸濁させ、肉眼観察により最も透明に見えるような液体を選ぶ。その液体の屈折率を試料の屈折率とし、液体の屈折率をアッペ屈折計にて測定する。使用できる液体は、例えば、イオウの溶解したジヨードメタン、1-プロモナフタレン、サリチル酸メチル、ジメチルホルムアミド、1-ペンタノール等である。単量体成分の場合は、JIS K 0062:1992に準拠し、具体的には、アッペ屈折計を用い、ナトリウムのD線を光源として、23 雰囲気下で測定できる。硬化前の単量体成分の場合は液体のまま測定を実施することができる。硬化後の単量体成分の場合は、単量体成分を一定の大きさの硬化板にし、測定する。使用可能な液体はイオウの溶解したジヨードメタン、1-プロモナフタレン、サリチル酸メチル、ジメチルホルムアミド、1-ペンタノール等である。

#### 【0092】

ポリマー粒子(C)の形状としては、不定形、及び球状が挙げられる。重合収縮応力を低減させる観点からは、前記ポリマー粒子(C)として、球状ポリマー粒子を用いることが好ましい。さらに、前記球状ポリマー粒子を用いた場合、本発明の歯科用組成物が流動性に優れた歯科用組成物が得られるという利点もある。ここで球状ポリマー粒子とは、電子顕微鏡でポリマー粒子の写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるポリマー粒子である。

#### 【0093】

10

20

30

40

50

ポリマー粒子(C)の平均粒子径は、0.5 μm以上が好ましく、0.7 μm以上がより好ましく、1.0 μm以上がさらに好ましく、1.5 μm以上が特に好ましく、また、50 μm以下が好ましく、30 μm以下がより好ましく、20 μm以下がさらに好ましく、10 μm以下が特に好ましい。平均粒子径が0.5 μm未満の場合、歯科用組成物の粘性が著しく増加し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が50 μmを超える場合、ポリマー粒子(C)による光拡散効果が低下し、重合収縮応力の低減効果が低下するおそれがある。

【0094】

なお、本明細書において、ポリマー粒子(C)の平均粒子径は、レーザー回折散乱法や粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、0.1 μm以上の粒子の粒径測定にはレーザー回折散乱法が、簡便である。0.1 μmはレーザー回折散乱法により測定した値である。

10

【0095】

レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2300：株式会社島津製作所製)により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

【0096】

本発明に用いられるポリマー粒子(C)の含有量は特に限定されず、歯科用組成物100質量部中、0.1質量部以上20質量部以下が好ましく、0.5質量部以上15質量部以下がより好ましく、0.8質量部以上10質量部以下がさらに好ましい。含有量が0.1質量部未満の場合、所定の光拡散度Dに調整することが難しく、光拡散効果が十分でないことから、重合収縮応力の低減が十分ではなくなるおそれがある。一方、含有量が20質量部を超える場合、高い機械的強度を有する歯科用組成物の硬化物が得られないおそれがある。ポリマー粒子(C)の含有量は、単量体成分の全量100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、また、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、30質量部以下がさらに好ましい。単量体成分の含有量より少ないポリマー粒子(C)を配合することで、所定の光拡散度Dを得ることができる。また、所定の光拡散度Dを得るためには、単量体成分とポリマー粒子(C)の屈折率差の調整も影響する。また、ポリマー粒子(C)の含有量は、フィラー(D)100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、また、40質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましい。

20

30

【0097】

本発明では、異なった材質、粒度分布、形態を持つ2種以上のポリマー粒子(C)を、混合又は組み合わせて用いてもよい。

【0098】

〔フィラー(D)〕

本発明の歯科用組成物は、さらにフィラー(D)を含む。フィラー(D)は、ポリマー粒子(C)とも重複し得るが、本発明において、フィラー(D)としては、ポリマー粒子(C)と重複するものを除く。フィラー(D)としては、無機フィラー及び有機-無機複合フィラーに大別される。

40

【0099】

無機フィラーの素材としては、石英、シリカ、アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムポロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムポロ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、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、酸化イッテルビウム、シリカコートフッ化イッテルビウムなどが挙

50

げられる。これらもまた、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることができる。無機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記無機フィラーの平均粒子径は0.001~50 $\mu$ mであることが好ましく、0.001~10 $\mu$ mであることがより好ましい。また、ある好適な実施形態としては、フィラー(D)は、平均粒子径が1nm以上0.1 $\mu$ m未満の超微粒子無機フィラーと、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下の無機フィラーとの組み合わせを含む歯科用組成物が挙げられる。他の好適な実施形態としては、フィラー(D)は、平均粒子径が1nm以上0.1 $\mu$ m未満の超微粒子無機フィラーと、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下の無機フィラーとの組み合わせを含む歯科用組成物が挙げられる。他の好適な実施形態では、フィラー(D)は、平均粒子径が1nm以上0.1 $\mu$ m未満の超微粒子無機フィラーと、平均粒子径が1 $\mu$ m超10 $\mu$ m以下の無機フィラーとの組み合わせを含む歯科用組成物が挙げられる。さらに、他の好適な実施形態では、フィラー(D)は、平均粒子径が1nm以上0.1 $\mu$ m未満の超微粒子無機フィラーと、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下の無機フィラーと、平均粒子径が1 $\mu$ m超10 $\mu$ m以下の無機フィラーとの組み合わせを含む歯科用組成物が挙げられる。

10

#### 【0100】

無機フィラーの形状としては、不定形フィラー及び球状フィラーが挙げられる。組成物の機械的強度を向上させる観点からは、前記無機フィラーとして球状フィラーを用いることが好ましい。さらに、前記球状フィラーを用いた場合、本発明の歯科用組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いた場合に、表面滑沢性に優れたコンポジットレジンが得られるという利点もある。ここで球状フィラーとは、電子顕微鏡でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるフィラーである。前記球状フィラーの平均粒子径は好ましくは0.05~5 $\mu$ mである。平均粒子径が0.05 $\mu$ m未満の場合、組成物中の球状フィラーの充填率が低下し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が5 $\mu$ mを超える場合、前記球状フィラーの表面積が低下し、高い機械的強度を有する歯科用組成物の硬化物が得られないおそれがある。

20

#### 【0101】

前記無機フィラーは、歯科用組成物の流動性を調整するため、必要に応じて、シランカップリング剤などの公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ( -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、8 -メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、11 -メタクリロイルオキシウンデシ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、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

30

#### 【0102】

本発明で用いられる有機 - 無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーに単量体の化合物を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎することにより得られるものである。前記有機 - 無機複合フィラーとしては、例えば、TMPFフィラー(トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉碎したもの)などを用いることができる。前記有機 - 無機複合フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記有機 - 無機複合フィラーの平均粒子径は、0.001~50 $\mu$ mであることが好ましく、0.001~10 $\mu$ mであることがより好ましい。

40

#### 【0103】

なお、本明細書において、フィラーの平均粒子径は、レーザー回折散乱法や粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、0.1 $\mu$ m以上の粒子の粒径測定にはレーザー回折散乱法が、0.1 $\mu$ m未満の超微粒子の粒径測定には電子顕微鏡観察が簡

50

便である。0.1 μmはレーザー回折散乱法により測定した値である。

【0104】

レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2300：株式会社島津製作所製）により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

【0105】

電子顕微鏡観察は、具体的に例えば、粒子の電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、S-4000型）写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mac-View；株式会社マウンテック製）を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒径は、粒子の最長の長さ

10

【0106】

本発明に用いられるフィラー（D）としては、異なった材質、粒度分布、又は形態を持つ2種以上のフィラーを、混合又は組み合わせ用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲内で、意図せずに、フィラー以外の粒子が不純物として含まれていてもよい。

【0107】

本発明に用いられるフィラー（D）の含有量は特に限定されず、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部に対して、フィラー（D）を0~2000質量部が好ましい。フィラー（D）の好適な含有量は、用いられる実施形態によって大幅に異なるため、

20

後述する本発明の歯科用組成物の具体的な実施形態の説明と併せて、各実施形態に応じたフィラー（D）の好適な含有量を示す。

【0108】

〔重合促進剤（E）〕

他の実施形態では、非水溶性光重合開始剤（B-2）及び/又は化学重合開始剤とともに重合促進剤（E）が用いられる。本発明に用いられる重合促進剤（E）としては、例えば、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ尿素化合物などが挙げられる。

【0109】

重合促進剤（E）として用いられるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミンなどの第1級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルエタノールアミンなどの第2級脂肪族アミン；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、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、

30

歯科用組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

40

【0110】

また、芳香族アミンとしては、例えば、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)-p-トルイジン、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-イソプロピルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジイソプロピルアニリン、N,N-

50

-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、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-イソプロピルアニリン、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、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸メチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸プロピル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル、4-(N,N-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、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸ブチルなどが挙げられる。これらの中でも、歯科用組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル及び4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

10

#### 【0111】

スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、及びチオ尿素化合物の具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものが挙げられる。

20

#### 【0112】

上記の重合促進剤(E)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。本発明に用いられる重合促進剤(E)の含有量は特に限定されないが、得られる歯科用組成物の硬化性などの観点からは、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、0.01質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、また、30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。重合促進剤(E)の含有量が0.001質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、接着性の低下を招くおそれがある。重合促進剤(E)の含有量は、より好適には0.05質量部以上である。一方、重合促進剤(E)の含有量が30質量部を超える場合、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、十分な接着性が得られなくなるおそれがあり、さらには歯科用組成物からの析出を招くおそれがある。そのため、重合促進剤(E)の含有量は、より好適には20質量部以下である。

30

#### 【0113】

〔フッ素イオン放出性物質〕

本発明の歯科用組成物は、さらにフッ素イオン放出性物質を含んでいてもよい。フッ素イオン放出性物質を配合することによって、歯質に耐酸性を付与することができる歯科用組成物が得られる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムなどの金属フッ化物類などが挙げられる。上記フッ素イオン放出性物質は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

40

#### 【0114】

この他、歯科用組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲でpH調整剤、重合禁止剤、増粘剤、着色剤、蛍光剤、香料、架橋剤(例えば、多価金属イオン放出成分等)などの添加剤を配合してもよい。添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、本発明の歯科用組成物は、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、(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ヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサンなどの抗菌性物質を含んでいてもよい。本発明の歯科用組成物は、着色剤として、公知の染料、顔料を含んでいてもよい。多価金属イオン

50

放出成分としては、例えば、周期表の第3族及び第13族に属する金属イオン放出成分が挙げられる。周期表の第3族に属する金属としては、イットリウム、スカンジウム、及びランタノイド類が挙げられる。周期表の第13族に属する金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が挙げられる。本発明の好適な実施形態としては、ポリマーマトリックス中の架橋密度を適度に低くし、(メタ)アクリル化合物(A)の重合収縮応力低減効果を妨げない点から、酸性基を有する単量体(B)とイオン架橋を形成する多価金属イオン放出成分等の架橋剤を含まない、歯科用組成物が挙げられる。

#### 【0115】

本発明の歯科用組成物は、単量体(A)、重合開始剤(B)、ポリマー粒子(C)、フィラー(D)(ポリマー粒子(C)を除く)、重合促進剤(E)、重合禁止剤、及び着色剤以外の他の成分は、歯科用組成物100質量部中、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましく、0.001質量部未満であることがさらに好ましい。

10

#### 【0116】

本発明の歯科用組成物は、例えば、歯科用コンポジットレジン(特に好適には、自己接着性歯科用コンポジットレジン)、歯科用セメント、小窩裂溝充填塞材、動揺歯固定材、矯正用ボンディング材などの歯科治療に用いることができ、中でも、自己接着性歯科用コンポジットレジン等の歯科用コンポジットレジン、又は歯科用セメントとして好適に用いられる。このとき、本発明の歯科用組成物の成分を2つに分けた2ボトル型又は2ペースト型として用いてもよい。以下、歯科用組成物を適用する場合の具体的な実施形態を示す。

20

#### 【0117】

##### <自己接着性歯科用コンポジットレジン>

本発明の歯科用組成物の好適な実施形態の一つとして、自己接着性歯科用コンポジットレジンが挙げられる。本発明の歯科用組成物からなる自己接着性歯科用コンポジットレジンには、酸性基を有する単量体(A-1)を含む。本発明の歯科用組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、単量体(A)、重合開始剤(B)、ポリマー粒子(C)、フィラー(D)及び重合促進剤(E)を含み、単量体(A)が酸性基を有する単量体(A-1)、酸性基を有さない疎水性単量体(A-2)、及び酸性基を有さない親水性単量体(A-3)を含むことが好ましい。また、重合開始剤(B)は光重合開始剤が好ましく、重合開始剤(B)が水溶性光重合開始剤(B-1)と非水溶性光重合開始剤(B-2)を含むことがより好ましい。本発明の歯科用組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、前処理材を使用してもよいが、自己接着性を有するため前処理材は必須ではなく、前処理材を使用しなくてもよい。前処理材を含まず、本発明の歯科用組成物のみからなる自己接着性歯科用コンポジットレジンとすることができる。

30

#### 【0118】

自己接着性歯科用コンポジットレジンにおける各成分の含有量に関して、歯科用組成物における単量体成分の全量100質量部において、酸性基を有する単量体(A-1)1~50質量部、酸性基を有しない疎水性単量体(A-2)20~99質量部、酸性基を有しない親水性単量体(A-3)0~50質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する単量体(A-1)1~40質量部、酸性基を有しない疎水性単量体(A-2)40~99質量部、酸性基を有しない親水性単量体(A-3)0~40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する単量体(A-1)1~30質量部、酸性基を有しない疎水性単量体(A-2)60~99質量部、酸性基を有しない親水性単量体(A-3)0~30質量部を含むことがさらに好ましい。また、該単量体成分の全量100質量部に対して、重合開始剤(B)0.001~30質量部、ポリマー粒子(C)10~500質量部、フィラー(D)50~2000質量部及び重合促進剤(E)0.001~20質量部を含むことが好ましく、重合開始剤(B)0.05~10質量部、ポリマー粒子(C)15~450質量部、重合促進剤(E)0.05~10質量部、及びフィラー(D)100~1500質量部を含むことがより好ましい。自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる歯科用組成物は親水性単量体(A-3)を含まなくてもよい。

40

50

## 【 0 1 1 9 】

## &lt; 歯科用コンポジットレジン &gt;

本発明の歯科用組成物の好適な実施形態の一つとして、歯科用コンポジットレジン（自己接着性歯科用コンポジットレジンを除く）が挙げられる。本発明の歯科用組成物からなる歯科用コンポジットレジンには、酸性基を有する単量体（A - 1）を含まない。本発明の歯科用組成物を歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、酸性基を有さない疎水性単量体（A - 2）、酸性基を有さない親水性単量体（A - 3）、重合開始剤（B）、ポリマー粒子（C）、フィラー（D）及び重合促進剤（E）を含むことが好ましい。また、重合開始剤（B）は光重合開始剤が好ましく、重合開始剤（B）が水溶性光重合開始剤（B - 1）と非水溶性光重合開始剤（B - 2）を含むことがより好ましい。本発明の歯科用組成物を歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、歯科用ボンディング材、もしくは前処理材の使用が必須となる。

10

## 【 0 1 2 0 】

歯科用コンポジットレジンにおける各成分の含有量に関して、歯科用組成物における単量体成分の全量 100 質量部において、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）50 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 40 質量部を含むことが好ましく、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）60 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 30 質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）70 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 20 質量部を含むことがさらに好ましい。また、該単量体成分の全量 100 質量部に対して、重合開始剤（B）0.001 ~ 30 質量部、ポリマー粒子（C）10 ~ 500 質量部、重合促進剤（E）0.001 ~ 20 質量部及びフィラー（D）50 ~ 2000 質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05 ~ 10 質量部、ポリマー粒子（C）15 ~ 450 質量部、重合促進剤（E）0.05 ~ 10 質量部、及びフィラー（D）100 ~ 1500 質量部を含むことがより好ましい。歯科用コンポジットレジンとして用いる歯科用組成物は親水性単量体（A - 3）を含まなくてもよい。

20

## 【 0 1 2 1 】

## &lt; 歯科用セメント &gt;

本発明の歯科用組成物の他の好適な実施形態の一つとして、歯科用セメントが挙げられる。歯科用セメントとしては、レジンセメント、グラスアイオノマーセメント、レジン強化型グラスアイオノマーセメントなどが好適なものとして挙げられる。歯科用セメントは、セルフエッチングプライマーなどを前処理材として用いてもよい。本発明の歯科用組成物を歯科用セメントとして用いる場合、単量体（A）、重合開始剤（B）、ポリマー粒子（C）、フィラー（D）及び重合促進剤（E）を含み、単量体（A）が酸性基を有する単量体（A - 1）、酸性基を有さない疎水性単量体（A - 2）、酸性基を有さない親水性単量体（A - 3）を含むことが好ましい。また、重合開始剤（B）は化学重合開始剤を含むことが好ましく、化学重合開始剤と光重合開始剤とを含むことがより好ましい。光重合開始剤は水溶性光重合開始剤（B - 1）と非水溶性光重合開始剤（B - 2）とを含むことが好ましい。

30

## 【 0 1 2 2 】

歯科用セメントにおける各成分の含有量に関して、歯科用組成物における単量体成分の全量 100 質量部において、酸性基を有する単量体（A - 1）0 ~ 50 質量部、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）50 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 50 質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する単量体（A - 1）0 ~ 40 質量部、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）60 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 40 質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する単量体（A - 1）0 ~ 30 質量部、酸性基を有しない疎水性単量体（A - 2）70 ~ 99 質量部、酸性基を有しない親水性単量体（A - 3）0 ~ 30 質量部を含むことがさらに好ましい。また、該単量体成分の全量 100 質量部に対して、重合開始剤（B）0.001 ~ 30 質量部、ポリマー粒子（C）10 ~ 500 質量部、重合促進剤（E）0.001 ~ 20

40

50

質量部及びフィラー（D）50～2000質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05～10質量部、ポリマー粒子（C）15～450質量部、重合促進剤（E）0.05～10質量部、及びフィラー（D）100～1500質量部を含むことがより好ましい。親水性単量体（A-3）は含まなくてもよく、前処理材を用いるタイプの場合、酸性基を有する単量体（A-1）は含まなくてもよい。

【0123】

上記した自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用コンポジットレジン、及び歯科用セメントのいずれの好適な実施形態においても、上述の明細書中の説明に基づいて、各成分の含有量を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。

【0124】

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

【実施例】

【0125】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、実施例の中で説明されている特徴の組み合わせすべてが本発明の解決手段に必須のものとは限らない。以下の実施例及び比較例で用いた各成分とその略称、構造、並びに試験方法は、以下の通りである。

【0126】

〔単量体（A）〕

MDP：10 - メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート

D-2.6E：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（エトキシ基の平均付加モル数が2.6のもの）

DD：1,10 - デカンジオールジメタクリレート

MAEA：N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド

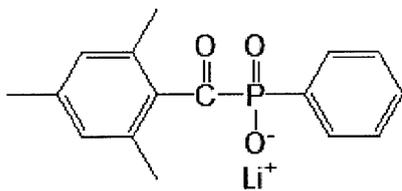
【0127】

〔重合開始剤（B）〕

・水溶性光重合開始剤（B-1）

Li-TPO：フェニル（2,4,6 - トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸リチウム塩（下記式（3）で表される化合物）

【化3】



(3)

・非水溶性光重合開始剤（B-2）

CQ：d1 - カンファークノン

【0128】

〔ポリマー粒子（C）〕

SBX-4：球状架橋ポリスチレン粒子（積水化成工業株式会社製、テクポリマー（登録商標）SBX-4、平均粒子径：4 μm、屈折率：1.59）

SBX-6：球状架橋ポリスチレン粒子（積水化成工業株式会社製、テクポリマー（登録商標）SBX-6、平均粒子径：6 μm、屈折率：1.59）

SBX-8：球状架橋ポリスチレン粒子（積水化成工業株式会社製、テクポリマー（登録商標）SBX-8、平均粒子径：8 μm、屈折率：1.59）

MSX-6：球状架橋メタクリル酸メチル - スチレン共重合体粒子（積水化成工業株式会社製、テクポリマー（登録商標）MSX-6、平均粒子径：6 μm、屈折率：1.5

10

20

30

40

50

7)

【0129】

〔フィラー(D)〕

無機フィラー1：日本アエロジル株式会社製微粒子シリカ「アエロジル(登録商標)R972」、平均粒子径：16nm、屈折率：1.46

無機フィラー2：シラン処理珪石粉、屈折率：1.55

珪石粉(株式会社ニッチツ製、商品名：ハイシリカ)をボールミルで粉碎し、粉碎珪石粉を得た。得られた粉碎珪石粉の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製、型式「SALD-2300」)を用いて0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定したところ、2.2μmであった。この粉碎珪石粉100質量部に対して、常法により4質量部の -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を行い、シラン処理珪石粉を得た。

10

無機フィラー3：シラン処理バリウムガラス粉、屈折率：1.55

バリウムガラス(エステック社製、商品コード「E-3000」)をボールミルで粉碎し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製、型式「SALD-2300」)を用いて0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定したところ、2.4μmであった。このバリウムガラス粉100質量部に対して常法により3質量部の -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を行い、シラン処理バリウムガラス粉を得た。

20

無機フィラー4：シラン処理バリウムガラス粉、屈折率：1.53

8235 UF0.7グレード(SCHOTT社製バリウムガラス、平均粒子径：0.7μm)100g、 -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン6g、及び0.3質量%酢酸水溶液200mLを三口フラスコに入れ、2時間、室温下で撹拌した。凍結乾燥により水を除去した後、80 で5時間加熱処理を行い、無機フィラー4を得た。

無機フィラー5：シラン処理バリウムガラス粉、屈折率：1.53

GM27884 NF180グレード(SCHOTT社製バリウムガラス、平均粒子径：0.18μm)100g、 -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン13g、及び0.3質量%酢酸水溶液200mLを三口フラスコに入れ、2時間、室温下で撹拌した。凍結乾燥により水を除去した後、80 で5時間加熱処理を行い、無機フィラー5を得た。

30

【0130】

〔重合促進剤(E)〕

DABE：4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル

【0131】

〔その他〕

BHT：2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(安定剤(重合禁止剤))

【0132】

[実施例1及び比較例1 歯科用組成物の歯科用コンポジットレジン及び自己接着性歯科用コンポジットレジンへの適用]

40

<実施例1~12及び比較例1~2>

前記した成分を用いて、表1に記載の各成分を常温下で混合及び混練することにより、実施例1~10の歯科用コンポジットレジン、実施例11~12の自己接着性歯科用コンポジットレジン、及び比較例1~2の歯科用コンポジットレジンのペースト(組成物)を調製した。次いで、これらのペーストを用い、後述の方法に従って、硬化深度、重合収縮応力、曲げ強さ、及び硬化前のペーストの光拡散度Dを測定した。表1に、各実施例及び比較例の歯科用コンポジットレジンの配合比(質量部)及び試験結果を示す。

【0133】

[硬化深度]

各実施例及び比較例の歯科用コンポジットレジンのペーストをステンレス製の金型(厚

50

さ 10 mm、直径 2 mm) に充填した。上下面をフィルム、スライドガラスの順で重ね圧接し、片面からガラス板を外したフィルムの圧接面から歯科用 LED 光照射器 (株式会社モリタ製、「ペンキュアー 2000」) で、10 秒光照射して硬化させた。硬化物を金型から取り出した後、未硬化部分を拭き取り、マイクロメータ (株式会社ミットヨ製) を用いて光照射面からの硬化深度を測定し、実測値の半分の値を硬化深度とし (N = 5)、平均値を算出した。

#### 【0134】

##### [重合収縮応力の測定]

50 μm アルミナパウダーでサンドブラスト処理を施した 5.0 mm 厚ガラス板に離型剤を塗布したステンレス製ワッシャー (内径 5.3 mm × 0.8 mm 厚) を設置し、ワッシャー内に各実施例及び比較例の歯科用コンポジットレジンペーストを充填した。次いで、余剰な歯科用コンポジットレジンペーストを除去し、別途サンドブラスト処理を施したステンレス製治具 (5 mm) とガラス板で歯科用コンポジットレジンペーストを挟み込んだ。

10

#### 【0135】

上記ペーストのガラス板側から歯科用 LED 光照射器 (株式会社モリタ製、商品名「ペンキュアー 2000」) を用いて 10 秒間光照射を行い、前記歯科用コンポジットレジンを硬化させ、この時の重合収縮応力を万能試験機 (オートグラフ AG - I 100 kN、株式会社島津製作所製) で測定し (N = 3)、平均値を算出した。

#### 【0136】

##### [曲げ物性の評価]

ISO 4049:2009 に準拠して曲げ試験により強度を評価した。具体的には以下のとおりである。歯科用コンポジットレジンペーストを SUS 製の金型 (縦 2 mm × 横 2.5 mm × 厚さ 2 mm) に充填し、ペースト (歯科用組成物) の上下 (2 mm × 2.5 mm の面) をスライドガラスで圧接した。次いで、歯科用 LED 光照射器 (株式会社モリタ製、「ペンキュアー 2000」) で、スライドガラス越しに 10 秒間ずつ片面 5 箇所ペーストの裏表に光照射して歯科用組成物を硬化させた。得られた硬化物について、万能試験機 (オートグラフ AG - I 100 kN、株式会社島津製作所製) を用いて、クロスヘッドスピード 1 mm / 分で曲げ試験を実施し、曲げ強さを測定し (N = 5)、平均値を算出した。

20

30

#### 【0137】

##### [硬化前の光拡散度 D の測定]

各実施例及び比較例の歯科用コンポジットレジンをテフロン (登録商標) 製の金型 (直径 30 mm × 厚さ 0.25 mm) に充填した。上下面をスライドガラスで圧接し、三次元変角光度計 (株式会社村上色彩技術研究所製「GP - 200」、ハロゲン光源、色温度約 6774 K) を用いて、透過光の光度分布を測定した (N = 3)。光拡散度 D は、下記式 [I] に従って計算し、得られた光拡散度 D の平均値を算出した。

$$D = (I_{20} / \cos 20^\circ + I_{70} / \cos 70^\circ) / (2 I_0) \quad [I]$$

(式中、I は試料を透過した光の光度を表し、I<sub>0</sub>、I<sub>20</sub> 及び I<sub>70</sub> は試料板に垂直な方向 (光の入射方向) に対する、零度、20 度、70 度方向の光度 (光の強さ) をそれぞれ表す。)

40

#### 【0138】

##### [硬化前の全単量体混合物の屈折率測定]

硬化前の全単量体混合物の屈折率測定は直接アッペ屈折率計 (株式会社アタゴ製、商品名: 1T) を用いて 23 ° 下で行った。硬化前の全単量体混合物をアッペ屈折率計にセットし、屈折率を測定した。

#### 【0139】

50

【表 1】

成分(質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
単量体(A)	D-2, 6E	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	DD	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合開始剤(B)	MAEA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	10	10
	MDP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-
ポリマー粒子(C)	LI-TPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ファイラー(D)	SBX-4	3	5	10	-	3	5	5	5	-	5	5	-	-
	SBX-6	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合促進剤(E)	SBX-8	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
	MSX-6	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	5
その他	無機ファイラー-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	無機ファイラー-2	270	270	270	270	270	-	-	-	270	270	270	270	270
硬化前の全単量体混合物とポリマー粒子(C)の屈折率差	無機ファイラー-3	-	-	-	-	-	270	-	-	-	-	-	-	-
	無機ファイラー-4	-	-	-	-	-	-	240	-	-	-	-	-	-
光硬化深さ	無機ファイラー-5	-	-	-	-	-	-	-	210	-	-	-	-	-
	DABE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
重合収縮応力	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	mm	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.06	0.08	0.08	0.08	0.06
曲げ強さ	MPa	10.9	10.5	9.9	10.4	10.6	10.1	10.8	11.2	10.8	10.2	11.0	12.6	12.2
	D	0.7	0.9	1.1	0.7	0.5	1.0	0.9	0.5	0.3	0.2	0.9	0	0.05

10

20

30

40

【0140】

表 1 に示すように、本発明に係る歯科用コンポジットレジン(実施例 1 ~ 10)及び自己接着性歯科用コンポジットレジン(実施例 11 ~ 12)は、その硬化物が 3 mm 以上の曲げ強さを有し、かつ 1.2 MPa 以下の低い重合収縮応力を示したことに加え、9.5 MPa 以上の曲げ強さを発現し、さらに、0.20 以上の光拡散度 D を発現した。このことから、ポリマー粒子(C)を含有し、特定の光拡散度 D を有することにより、重合収縮応力が緩和されていることが示唆された。それに対し、ポリマー粒子(C)を含まない、又は硬化前の光拡散度 D が 0.10 未満の歯科用コンポジットレジン(比較例 1 ~ 2)は、それぞれ重合収縮応力が 1.2 MPa 以上となり、重合収縮応力の低減が十分でないこと

50

が確認された。また、比較例 2 では、ポリマー粒子 (C) と硬化前の全単量体混合物との屈折率差が実施例 10 と同じであるにもかかわらず、ポリマー粒子 (C) の含有量が異なることによって、硬化前の光拡散度 D が 0.10 未満となり、重合収縮応力の低減は不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明に係る歯科用組成物は、歯科医療の分野において、歯科用コンポジットレジン、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメントとして好適に用いられる。

【符号の説明】

【0142】

- a 光の入射方向
- 1 試料板
- L<sub>1</sub> 入射光
- L<sub>0</sub> 透過光
- I<sub>0</sub> 光の入射方向に対して零度の角度への透過光
- I<sub>20</sub> 光の入射方向に対して 20 度の角度への透過光
- I<sub>70</sub> 光の入射方向に対して 70 度の角度への透過光

10

20

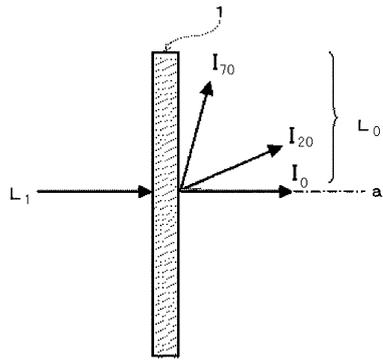
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-69924(JP,A)  
特開2006-89378(JP,A)  
特開平7-285823(JP,A)  
特開2014-24775(JP,A)  
特開2012-188672(JP,A)  
特開2002-256010(JP,A)  
特開平11-29428(JP,A)  
特開2016-175851(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
A61K  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)  
Caplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)