

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：**97101613**

※ 申請日期：**97.1.16**

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

聚合性單體、聚合性組成物及牙科用材料

A61K 6/08

(2006.01)

C08F 20/10

(2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可樂麗醫療器材股份有限公司 / Kuraray Medical Inc.

代表人：(中文/英文)

蜷川 洋一 / NINAGAWA, YOICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本岡山縣倉敷市酒津 1621 番地

1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama 710-8622 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 雛元 愛 / HINAMOTO, AI

2. 石野 博重 / ISHINO, HIROSHIGE

3. 關口 卓宏 / SEKIGUCHI, TAKAHIRO

4. 岡田 浩一 / OKADA, KOICHI

5. 武井 滿 / TAKEI, MITSURU

6. 西垣 直樹 / NISHIGAKI, NAOKI

國 籍：(中文/英文)

1.~6. 日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2007.01.17、JP2007-008420
2. 日本、2007.01.17、JP2007-008421
3. 日本、2007.03.20、JP2007-073603

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種主要使用於牙科用材料之具有複數之聚合性基之親水性聚合性單體、以及含該聚合性單體之聚合性組成物。本發明，亦關於使用該組成物之牙科用底劑(primer)、結合材、黏合劑(cement)及複合樹脂等牙科用材料。

【先前技術】

於將修復物充填或被覆於牙的缺損部之際，通常係使用牙科用接著材。牙科用接著材，已知有配合具有聚合性基及羥基之聚合性單體者。

例如，於國際公開第 WO2004/047773 號手冊，揭示一種牙科用接著性組成物，其係碳數 3~6 之多元醇與複數之(甲基)丙烯酸之酯化合物，其特徵在於，係含有具有 1~2 個羥基之多官能聚合性單體、於分子內不具羥基之單官能(甲基)丙烯酸酯、於分子內含有酸性基之聚合性單體、作為硬化劑之有機硼化合物、及充填材所成者。藉此，藉由將該多官能聚合性單體少量添加於組成物，可於幾乎不影響組成物之接著性能、硬化體之物性、可操作時間之下，使硬化速度大幅提昇。然而，對象牙質之膠原層的滲透性不一定良好，接著強度有降低之虞，而希望能改善。

此處，當使此種牙科用接著材對象牙質作用時，具有下列作用係為重要：將象牙質表面以酸性成分溶化之去鈣作用、單體成分滲透至象牙質之膠原層之滲透作用、及所

滲透之單體成分凝固而與膠原形成混成層（以下，亦稱為「樹脂含浸層」）之硬化作用。

目前為止，正探討著將依序使該去鈣作用、該滲透作用、該硬化作用進行而使用之 3 液 3 步驟型，朝向將該去鈣作用與該滲透作用統一之 2 液 2 步驟型、及進一步將該去鈣作用、該滲透作用、及該硬化作用統合之 1 液 1 步驟型，使牙科用接著材之使用樣態簡略化。於任一使用樣態，皆期盼可使用於接著性優異之牙科用接著材之組成物，因此，期盼一種成為該組成物之成分之可發揮優異接著性之聚合性單體。

【發明內容】

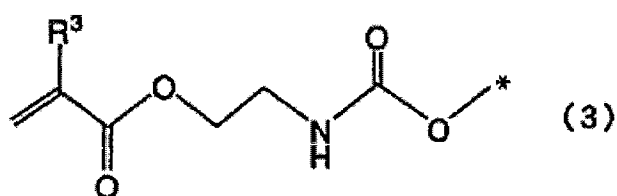
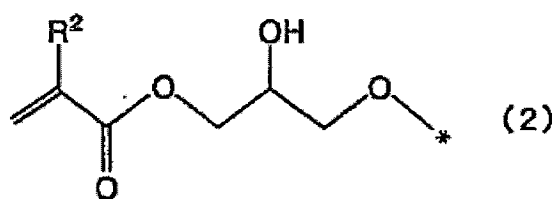
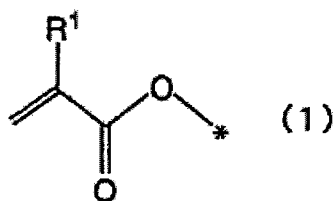
本發明之目的在於提供一種當使用於牙科用材料時，可發揮優異之與齒質（特別是象牙質）之接著性的聚合性組成物、及該成分所形成之聚合性單體。本發明之目的亦在於提供一種與齒質（特別是象牙質）之接著性優異之牙科用材料。

本發明係聚合性單體(A)，其係具有 2 個以上聚合性基之化合物，

當使用以平均粒徑粉碎為 $10\ \mu\text{m}$ 且具有 125\AA 孔徑之 C18 充填劑所充填之內徑 3.9mm ×長度 300mm 的管柱，以洗提液為甲醇/水 = 3/7 之混合溶劑、流量為 $1.0\text{mL}/\text{分鐘}$ 、測定溫度為 50°C 、樣品注入量為 $10\ \mu\text{L}$ 、及不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\ \mu\text{L}$ 的條件進行高效液態層析(HPLC)測定時，滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘。

本發明之聚合性單體(A)，較佳為具有 2 個以上之羥基，更佳為具有 3 個以上之羥基。

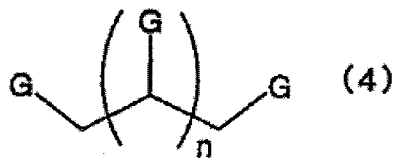
聚合性單體(A)之聚合性基，較佳為，以下述式(1)、下述式(2)或下述式(3)所表示之基。



式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 ，分別表示氫原子或碳數 1~10 之脂肪族烴基，*表示鍵結點)。

R^1 、 R^2 、及 R^3 ，較佳為氫原子或甲基。

聚合性單體(A)，較佳為，以式(4)所表示之化合物。



(式中，G 為羥基或聚合性基，n 為 3 以上之整數，G 中之至少 3 個為羥基、且 G 中之至少 2 個為聚合性基。)

本發明，由另一觀點，係含有上述之聚合性單體(A)之組成物。

本發明之組成物，較佳為進一步含有選自具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)、具有酸性基之聚合性單體(C)、及交聯性之聚合性單體(D)所構成群中之至少 1 種聚合性單體作為聚合性單體成分。又，以含有溶劑(E)為佳。又，以含有聚合起始劑(F)為佳。又，以含有聚合促進劑(G)為佳。又，以含有填料(H)為佳。

本發明之組成物，以作為牙科用組成物為佳。

本發明，由再一觀點，係使用上述之牙科用組成物之底劑、結合材、複合樹脂、及黏合劑。

本發明之聚合性單體(A)，由於係具有複數之聚合性基之親水性化合物，故適用於要求硬化性之用途、及其之聚合物要求親水性之用途。含本發明之聚合性單體(A)之組成物，使用於牙科用途等之各式各樣的用途。特別是，使用該組成物之牙科用底劑、結合材、黏合劑、及複合樹脂等之牙科用材料，與齒質（特別是象牙質）之接著性優異。

【實施方式】

首先，說明本發明之聚合性單體(A)。

任一者，可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、異戊基、新戊基、三級戊基、環戊基、正己基、異己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、2-乙基己基、環辛基、正壬基、環壬基、正癸基等。

碳數 2~10 之烯基，可為直鏈狀、具枝鏈狀及環狀之任一者，可舉例如乙烯基、烯丙基、甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基等。

碳數 2~10 之炔基，可為直鏈狀、具枝鏈狀及環狀之任一者，可舉例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-乙基-2-丁炔基、3-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、4-甲基-1 戊炔基、3-甲基-1 戊炔基、5-己炔基、1-乙基-3-丁炔基等。

於將聚合性單體(A)使用於牙科用途等之際，係進行自由基聚合。因此， R^1 、 R^2 、及 R^3 ，由自由基聚合反應性的觀點考量，分別以氫原子或甲基為佳。又，當作為牙科用組成物使用時，由於水解等聚合性基會有由聚合性單體(A)脫離之虞。當考量所脫離之聚合性基對生物體之刺激性時，聚合性基，以含有甲基丙烯醯氧基為佳。因此， R^1 、 R^2 、及 R^3 ，以甲基為更佳。

聚合性單體(A)，具有 2 個以上之聚合性基，而 2 個以上之聚合性基可為相同或相異。

聚合性單體(A)，具有下述特徵：當使用以平均粒徑粉碎為 $10\ \mu\text{m}$ 、具有 125\AA 孔徑之 C18 充填劑所充填之內徑 $3.9\text{mm}\times$ 長度 300mm 的管柱，以洗提液為甲醇/水 = 3/7 之混合溶劑、流量為 $1.0\text{mL}/$ 分鐘、測定溫度為 50°C 、樣品注入量為 $10\ \mu\text{L}$ 、及不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\ \mu\text{L}$ 之條件進行高效液態層析(HPLC)測定時，滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘。

當使用牙科組成物接著牙科用材料與齒質時，牙科用材料，係與藉去鈣而露出之象牙質之膠原層接著。因此，為了得到強接著強度，牙科用材料對膠原層之滲透性及膠原層與牙科用材料一體化之層（以下，稱為樹脂含浸層）的強度為重要。本發明人等發現，可賦予牙科用材料與齒質之優異接著性之聚合性單體的親水性程度係可藉由於特定條件下之 HPLC 測定之滯留時間來規定，從而完成本發明。

以平均粒徑粉碎為 $10\ \mu\text{m}$ 、具有 125\AA 孔徑之 C18 充填劑所充填之內徑 $3.9\text{mm}\times$ 長度 300mm 的管柱，可使用例如 Waters 公司製 $\mu\text{Bondapak}$ （註冊商標） C_{18} 分析用管柱（C18 充填劑（粉碎型）、平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 、孔徑 125\AA 、管柱尺寸 $3.9\times 300\text{mm}$ ）。

不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\ \mu\text{L}$ 之條件，係於 HPLC 之系統控制器使用島津製作所製

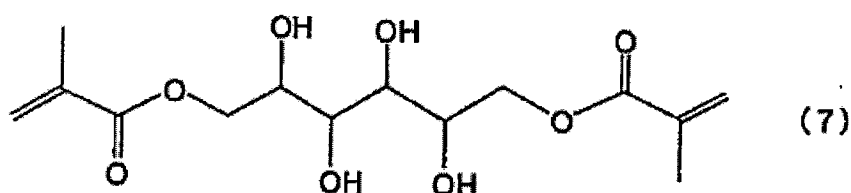
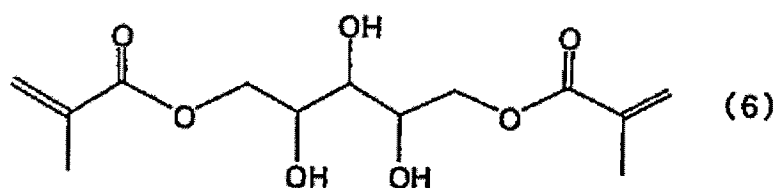
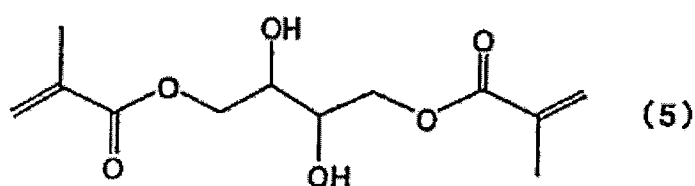
CBM-20A，於自動取樣器使用島津製作所製 SIL-20A，且於檢測器使用島津製作所製 SPD-M20A。

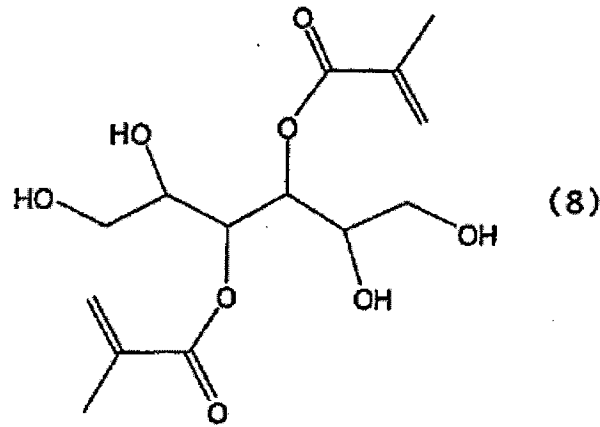
檢測，可使用波長 254nm、帶寬 4nm 之紫外線。

本發明之聚合性單體(A)，以上述之測定條件進行 HPLC 測定時之滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘。口腔內為濕潤的環境，由於食物的溫度亦受到溫度變化，故硬化物會產生吸水或水解。滯留時間較 7 分鐘短之聚合性單體親水性過高，硬化物會產生吸水、水解而使接著層之機械強度有降低之虞。又，殘存之少量之未硬化之聚合性單體，有由牙科用材料溶出之虞。另一方面，滯留時間較 30 分鐘長之聚合性單體，親水性過低，無法充分地滲透象牙質之膠原層，而難以對組成物賦予與齒質之高接著性。滯留時間，以 10 分鐘以上為佳。又，以 25 分鐘以下為佳。

選擇以上述之測定條件進行 HPLC 測定時之滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘之聚合性單體時，可考量聚合性單體分子量之大小、及親水性基的種類與個數來選擇。當親水性基的種類與個數相同時，分子大小愈大，該滯留時間有愈長的傾向。另一方面，當親水性基的種類與分子大小相同時，親水性基的個數愈多，該滯留時間有愈短的傾向。又，當親水性基的個數與分子大小相同時，親水性基的親水性愈強，該滯留時間有愈短的傾向。又，親水性基，位於較分子鏈之側鏈靠近末端之位置等立體障礙較少之部位者，該滯留時間有愈短的傾向。該滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘之聚合性單體，可舉例如以下述式(5)~(8)所表示之化合物

(二甲基丙烯酸丁四醇酯、二甲基丙烯酸木糖醇酯、二甲基丙烯酸山梨糖醇酯、二甲基丙烯酸甘露糖醇酯等)等，該等之滯留時間係示於實施例。又，於後述之比較例，顯示數種之聚合性單體與其滯留時間。根據上述之傾向，若以該等實施例及比較例所記載之滯留時間為基準，則可有效率地選擇該滯留時間為7分鐘~30分鐘之聚合性單體。

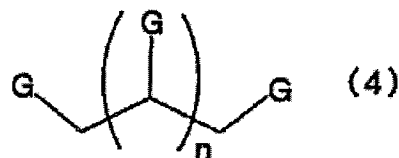




聚合性單體(A)，以具有 2 個以上之羥基為佳。藉由具有 2 個以上之羥基，可賦予聚合性單體(A)高的親水性，使對象牙質之膠原層的滲透性良好。藉此，可對牙科用組成物賦予良好之對齒質（特別是象牙質）之接著性。羥基之個數，由更高之接著性的觀點考量，以 3 個以上為更佳。又，若過多，會難以確保適當之親水性，故以 6 個以下為佳。

關於構成聚合性單體(A)之聚合性基以外的分子構造，並無特別限制，較佳為，於烴鏈，鏈結聚合性基、及羥基等親水性基。

聚合性單體(A)，較佳為，以下述式(4)表示之化合物。

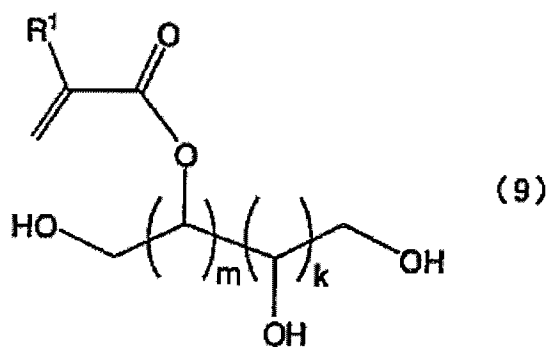


此處，G 為羥基或聚合性基，n 為 3 以上之整數，G 中之至少 3 個為羥基、且 G 中之至少 2 個為聚合性基。

該構造係於碳鏈之各個碳原子鍵結聚合性基或羥基，聚合性基及羥基以高密度聚集。因此，當將含有該聚合性單體(A)之組成物使用於牙科用材料時，顯示優異之硬化性及接著性。又，亦具有可使用糖醇容易地製造之優點。

由硬化性、與齒質之接著性、以及原料之取得容易性的觀點考量， n 以 3~10 之整數為佳、更佳為 3~8 之整數、最佳為 3 或 4。

當重視與齒質之接著性時，聚合性單體(A)，較佳為以下述式(9)所表示之化合物。



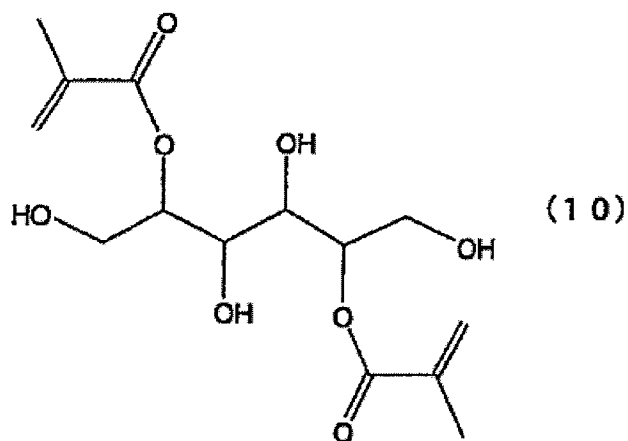
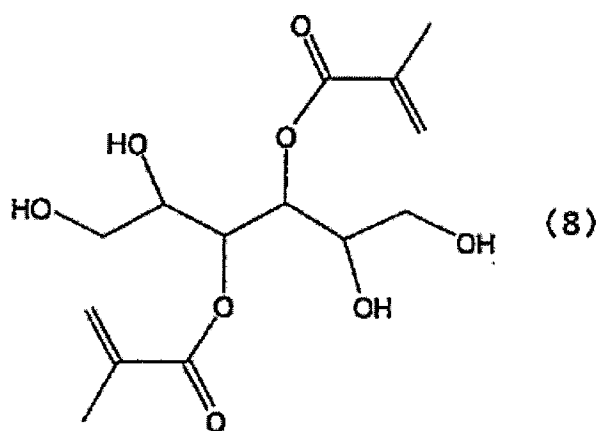
此處， R^1 與上述表示相同意義， m 表示 2 以上之整數， k 表示 1 以上之整數，具有 m 個酯基之單位與具有 k 個羥基之單位的排列順序，為任意。

由硬化性、與齒質之接著性、以及原料之取得容易性的觀點考量， m 較佳為 2~5、更佳為 2~4、最佳為 2。 k 較佳為 1~5、更佳為 2~4、最佳為 2。 m 與 k 之合計，較佳為 3~10、更佳為 3~8、再更佳為 4~6、最佳為 4。

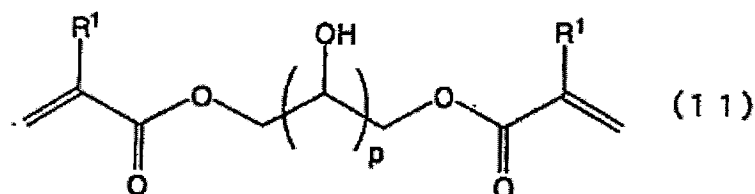
以式(9)所表示之化合物，具有 3 個以上之羥基，其中 2 個為 1 級羥基。該 1 級羥基，非常有利於與齒質（特別

是象牙質)之相互作用，故當將含式(9)所表示之化合物的組成物使用於牙科用途時，為與齒質(特別是象牙質)之接著性特別高的組成物。又，由於具有2個以上之作為聚合性基之式(1)所表示之基，故硬化性亦良好。

再者，於式(9)所表示之化合物之中，式(8)及式(10)所表示之化合物，由硬化性及與齒質之接著性的觀點較佳。



另一方面，當重視硬化性時，聚合性單體(A)，較佳為以下述式(11)所表示之化合物。



此處， R^1 與上述表示相同意義， p 為 3 以上之整數。

以式(11)所表示之化合物，於 4 個以上碳連續鍵結之非共軛碳鏈的兩末端，具有式(1)所表示之聚合性基，由於立體性之主要原因故聚合性能特高。因此，若將含式(11)所表示之化合物的組成物使用於牙科用途，則成為硬化性特別高之組成物。又，由於具有 3 個以上之羥基，故對象牙質之膠原層的滲透性良好，與齒質之接著性亦良好。

當於口腔內因水解等作用而生成分解物時，分解物為木糖醇酯、山梨糖醇或甘露糖醇等安全性高之化合物，故 p 以 3 或 4 為佳。 p 為 3 或 4 之整數之化合物，可舉例如二(甲基)丙烯酸木糖醇酯、二(甲基)丙烯酸山梨糖醇酯。

聚合性單體(A)，可藉周知之方法製造取得。具體而言，例如，可將具有聚合性基之羧酸（例如，於式(1)所表示之基的鍵結點鍵結氫原子之羧酸）或其衍生物、與木糖醇酯、山梨糖醇或甘露糖醇等鏈狀多元醇化合物（糖醇化合物）以一般方法進行酯化反應，再藉層析等分離手段精製。為

了提昇收率，亦可將該具有聚合性基之羧酸，改變成酸鹵化物等衍生物後再進行酯化反應。

當聚合性單體(A)，特別為式(9)所表示之化合物、其中之式(8)及式(10)所表示之化合物時，較佳為，實施下述步驟來製造：(a)使用甘露糖醇等鏈狀多元醇化合物之1級羥基事先被保護之化合物作為原料，將該化合物與具有聚合性基之羧酸（此處，係於式(1)所表示之基的鍵結點鍵結氫原子之羧酸）或其衍生物進行酯化步驟、及(b)將所得之酯化合物之1級羥基之保護基進行去保護之步驟。該具有聚合性基之羧酸之衍生物，並無特別限定，但較佳為使用酸鹵化物或酸酐。當考量與該醇化合物之反應性時，較佳為使用酸鹵化物。又，由當考量化合物之取得容易度或貯藏安定性時，該酸鹵化物之中，特佳為使用酸氯化物。含該步驟之製造方法，可以高收率製得聚合性單體，適於工業生產。

該醇化合物之1級羥基事先被保護之化合物，例如，可取得市售品之1,2:5,6-二-O-異亞丙基-D-甘露糖醇(1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-D-mannitol)、1,3:4,6-二-O-亞苳基-D-甘露糖醇(1,3:4,6-Di-O-benzylidene-D-mannitol)等。又，亦可將該醇化合物之1級羥基實施保護步驟以製得。該醇化合物之1級羥基事先被保護之化合物中，1級羥基以外之羥基，較佳為，殘存有複數之羥基，而一部分被保護。如此，容易得到具有3個以上之羥基之構造。

將該醇化合物之1級羥基實施保護之步驟，可藉由進

行周知之導入保護基之反應來實施。

該醇化合物之 1 級羥基之保護基，選擇優先導入 1 級羥基之基即可。又，保護基，選擇於酯化反應時難以產生去保護反應、且於其之去保護反應時酯鍵不易開裂者即可。由該等觀點考量，保護基，較佳為使用醚系保護基、矽烷醚系保護基及縮醛系保護基。醚系保護基，較佳為使用 1-乙氧基乙醚基及三苯基甲醚。矽烷醚系保護基，較佳為使用三異丙基矽烷醚基、三級丁基二甲基矽烷醚基及三級丁基二苯基矽烷醚基。該等保護基，皆可優先導入 1 級羥基，且可於溫和之酸性條件下去保護，故具有可於不使酯鍵開裂之下進行去保護的優點。另一方面，縮醛系保護基，較佳為使用異亞丙基、環亞庚基、亞苳基及對甲氧亞苳基。當使用縮醛系保護基時，不僅可對 1 級羥基優先地導入，且可暫時保護含 1 級羥基之 2 個以上之羥基，故極適於聚合性單體(A)的合成。因此，醚系保護基、矽烷醚系保護基及縮醛系保護基之中，更佳為使用縮醛系保護基。再者，特別是由可以溫和之酸性條件進行去保護、且於去保護之際所精製之副產物可容易地除去之觀點考量，特佳為使用異亞丙基。

將該醇化合物之 1 級羥基事先被保護之化合物、與具有聚合性基之羧酸或其衍生物進行酯化之步驟，可根據周知方法進行，而於酯化反應，考量保護基的種類，選擇不易產生去保護反應之適當反應條件（特別是，溫度條件、及觸媒的種類）為重要。又，於酯化反應後，以使於 1 分

子中，形成複數之酯鍵、且被保護之羥基及未反應之羥基合計為 3 個以上的方式，選擇反應條件（特別是，醇化合物之 1 級羥基事先被保護之化合物、與具有聚合性基之羧酸或其衍生物的使用量）為重要。

將所得之酯化合物之 1 級羥基的保護基進行去保護之步驟，可視保護基的種類根據周知方法進行。此時，選擇不易使酯鍵開裂之反應條件（特別是，溫度條件、及觸媒的種類）為重要。如上述，當使用作為 1 級羥基之較佳保護基之醚系保護基、矽烷醚系保護基及縮醛系保護基時，皆可於溫和的酸性條件下去保護，可於不使酯鍵開裂之下進行去保護。又，矽烷醚系保護基，藉由使用 TBAF（四丁基氟化銨）等含氟化合物，可以極高之選擇性去保護，有用性高。當以酸性條件去保護時，較佳為使用鹽酸、硫酸等無機酸及其之水溶液；甲酸、乙酸、三氟乙酸等有機酸及其之水溶液；陽離子交換樹脂等。該等之中，由於酸性度適當、可有效率地抑制酯鍵開裂而進行去保護，故以甲酸、乙酸、三氟乙酸等有機酸及其之水溶液較佳，甲酸、乙酸及其之水溶液為更佳。

聚合性單體(A)，由於具有複數之聚合性基、且具有親水性，故交聯反應性優異，可與具有親水性基之化合物進行強的交互作用。因此，若將該聚合性單體，與適當的成分混合作成組成物，則成為於牙科用途等各種用途，可發揮優異硬化性及接著性之組成物。又，聚合性單體(A)，可單獨使用或併用 2 種以上，由可平衡性佳地兼顧與齒質之

接著性與硬化性的觀點考量，亦可併用該式(9)與該式(11)所表示之化合物。

接著，說明本發明之組成物。本發明之組成物，係含有聚合性單體(A)之組成物。關於聚合性單體(A)以外之成分，可視組成物之用途適當地選擇，組成物，例如可為於含周知之交聯性之聚合性單體的組成物，將該周知之聚合性單體取代成聚合性單體(A)的構成。

本發明之組成物之聚合性單體(A)以外所含之成分，可舉例如，具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)、具有酸性基之聚合性單體(C)、交聯性之聚合性單體(D)等之聚合性單體成分、及溶劑(E)為佳、聚合起始劑(F)、聚合促進劑(G)、填料(H)等。

於本發明，所謂「聚合性單體成分之總量」，係指聚合性單體(A)~(D)之總量之意。

聚合性單體(A)之配合量，可視組成物之用途適當地加以決定，大致上係於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有聚合性單體(A)1~99 質量份。若將聚合性單體(A)之配合量為如此範圍之組成物作為牙科用組成物使用時，對象牙質之膠原層的滲透良好，具有接著強度高之優點。當聚合性單體(A)之配合量未滿 1 質量份時，有接著強度降低且接著耐久性降低之虞，更佳為 2 質量份以上，再更佳為 5 質量份以上。另一方面，當聚合性單體(A)之配合量超過 99 質量份時，去鈣作用不足，而有無法得到充分之接著強度之虞，更佳為 98 質量份以下、再更佳為 95 質量份

以下。

於以下之說明中，使用「一官能性」、「二官能性」及「三官能性」之用語，而所謂「一官能性」、「二官能性」及「三官能性」，係分別表示於 1 分子中具有 1 個、2 個及 3 個聚合性基。該聚合性基，較佳為，可與聚合性單體(A)之聚合性基自由基共聚合之基。

具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)

含本發明之聚合性單體(A)之組成物，較佳為，含有具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)。該組成物，當含有聚合性單體(B)時，特別是若使用於牙科用組成物，接著強度良好。由於聚合性單體(B)具有聚合性基故可自由基聚合，且可與其他單體共聚合。具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)，並無特別限定，聚合性單體(B)之聚合性基，較佳為，可與聚合性單體(A)之聚合性基自由基共聚合之基。由自由基共聚合容易進行的觀點考量，聚合性基以(甲基)丙烯酸基、或(甲基)丙烯醯胺基較佳。聚合性單體(B)，較佳為作為牙科用組成物之成分使用，但由於口腔內為濕潤的環境，故因水解等使聚合性基有脫離之虞。當考量所脫離之聚合性基對生物體之刺激性時，該聚合性基，以甲基丙烯酸基、或甲基丙烯醯胺基為佳。

又，聚合性單體(B)，由於具有 1 個以上之羥基故親水性良好，且由於係具有 1 個聚合性基之一官能性聚合物單體，故當將含有聚合性單體(A)及聚合性單體(B)之組成物

作為牙科用組成物使用時，亦具有使對象牙質之膠原層的滲透性更優異之效果。

聚合性單體(B)，可單獨使用、亦可適當組合 2 種以上使用。聚合性單體(B)，可舉例如，(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸 10-羥基癸酯、單(甲基)丙烯酸丙二醇酯、單(甲基)丙烯酸甘油酯、單(甲基)丙烯酸丁四醇酯、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N, N-(二羥基乙基)(甲基)丙烯酸醯胺等，該等之中，由改善對象牙質之膠原層之滲透性的觀點考量，較佳為(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、單(甲基)丙烯酸甘油酯、單(甲基)丙烯酸丁四醇酯，特佳為(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯。

該聚合性單體(B)之配合量並無特別限定，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有聚合性單體(B)1~90 質量份。若將聚合性單體(B)之配合量為如此範圍之組成物作為牙科用組成物使用時，對象牙質之膠原層的滲透良好，且接著強度良好，故較佳。當聚合性單體(B)之配合量未滿 1 質量份時，有無法得到藉聚合性單體(B)對象牙質之膠原層之滲透的幫助之虞，且接著強度有降低之虞。聚合性單體(B)之配合量，以 3 質量份以上為更佳、5 質量份以上又更佳、7 質量份以上為特佳。另一方面，當聚合性單體(B)之配合量超過 90 質量份時，無法得充分之硬化性而使硬化物之機械強度有降低之虞。聚合性單體(B)

之配合量，以 80 質量份以下為更佳、75 質量份以下又更佳、70 質量份以下為特佳。

具有酸性基之聚合性單體(C)

本發明之組成物，較佳為含有具有酸性基之聚合性單體(C)。當使用含具有酸性基之聚合性單體(C)的組成物時，具有酸性基之聚合性單體(C)本身具有酸蝕效果或底劑處理效果，故具有不需酸蝕處理或底劑處理等前處理等之優點。因此，藉由組合具有酸性基之聚合性單體(C)，可得適於自蝕底劑、1 液型結合材等之組成物。

具有酸性基之聚合性單體(C)，可單獨使用、亦可適當組合 2 種以上使用。具有酸性基之聚合性單體(C)，並無特別限定，可舉例如，於分子內具有 1 個羧基或其之酸酐基之一官能性聚合性單體、於分子內具有複數個羧基或其之酸酐基之一官能性聚合性單體、於分子內具有膦醯基氧基(phosphonyloxy)或膦醯氧基(phosphonoxy)之一官能性聚合性單體(亦稱為一官能性自由基聚合性磷酸酯)等。

於分子內具有 1 個羧基或其之酸酐基之一官能性聚合性單體之例，可舉例如，(甲基)丙烯酸、N-(甲基)丙烯醯基甘胺酸、N-(甲基)丙烯醯基天冬胺酸、N-(甲基)丙烯醯基-5-胺基水楊酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基氫琥珀酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基氫苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基氫馬來酸酯、6-(甲基)丙烯醯氧基乙基萘-1,2,6-三羧酸、O-(甲基)丙烯醯基酪胺酸、N-(甲基)丙烯醯基酪胺酸、N-(甲基)丙烯醯基苯基丙胺酸、N-(甲基)丙烯醯基-對胺基

苯甲酸、N-(甲基)丙烯醯基-鄰氨基苯甲酸、對乙烯基苯甲酸、2-(甲基)丙烯醯氧基苯甲酸、3-(甲基)丙烯醯氧基苯甲酸、4-(甲基)丙烯醯氧基苯甲酸、N-(甲基)丙烯醯基-5-氨基水楊酸、N-(甲基)丙烯醯基-4-氨基水楊酸等及將該等之化合物之羧基酸酐基化之化合物。

於分子內具有複數個羧基或其之酸酐基之一官能性聚合性單體之例，可舉例如，11-(甲基)丙烯醯氧基十一烷-1,1-二羧酸、10-(甲基)丙烯醯氧基癸烷-1,1-二羧酸、12-(甲基)丙烯醯氧基十二烷-1,1-二羧酸、6-(甲基)丙烯醯氧基己烷-1,1-二羧酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-3'-甲基丙烯醯氧基-2'-(3,4-二羧基苯甲醯氧基)丙基琥珀酸酯、4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)偏苯三酸酯硬石膏、4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基乙基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基丁基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基己基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基癸基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基丁基偏苯三酸酯、6-(甲基)丙烯醯氧基乙基萘-1,2,6-三羧酸酐、6-(甲基)丙烯醯氧基乙基萘-2,3,6-三羧酸酐、4-(甲基)丙烯醯氧基乙基羧基丙醯基-1,8-萘二甲酸酐、4-(甲基)丙烯醯氧基乙基萘-1,8-三羧酸酐、9-(甲基)丙烯醯氧基壬烷-1,1-二羧酸、13-(甲基)丙烯醯氧基十三烷-1,1-二羧酸、11-(甲基)丙烯醯胺十一烷-1,1-二羧酸等。

於分子內具有膦醯基氧基(phosphonyloxy)或膦醯氧基(phosphonooxy)之一官能性聚合性單體(亦稱為一官能性自由基聚合性磷酸酯)之例，可舉例如，2-(甲基)丙烯醯

氧基乙基二氫磷酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯基氫磷酸酯、10-(甲基)丙烯醯氧基癸基二氫磷酸酯、6-(甲基)丙烯醯氧基己基二氫磷酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-溴乙基氫磷酸酯、2-(甲基)丙烯醯胺乙基二氫磷酸酯等。

具有其他之酸性基之一官能性聚合性單體，可舉例如2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、10-磺基癸基(甲基)丙烯酸酯等之分子內具有磺基之一官能性聚合性單體。

具有酸性基之聚合性單體(C)之配合量，並無特別限定，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，大致上以含有具有酸性基之聚合性單體(C)1~90 質量份為佳。當具有酸性基之聚合性單體(C)之配合量未滿 1 質量份時，會有無法得到酸蝕效果之虞，更佳為 2 質量份以上、又更佳為 5 質量份以上。另一方面，當具有酸性基之聚合性單體(C)之配合量超過 90 質量份時，無法得到充分之硬化性，而有導致接著性能降低之虞，更佳為 80 質量份以下、又更佳為 70 質量份以下。

交聯性之聚合性單體(D)

本發明之組成物，較佳為含有交聯性之聚合性單體(D)。當將含有交聯性之聚合性單體(D)之組成物作為牙科用組成物使用時，具有可再提昇接著強度等之優點。

交聯性之聚合性單體(D)，可單獨使用、亦可適當組合 2 種以上使用。交聯性之聚合性單體(D)，並無特別限定，可舉例如芳香族化合物系之二官能性聚合性單體、脂肪族化合物系之二官能性聚合性單體、三官能性以上之聚合性

單體等。

芳香族化合物系之二官能性聚合性單體之例，可舉例如，2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基)-2-羥基丙氧基苯基]丙烷(通稱為「Bis-GMA」)、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯醯氧基三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯醯氧基二丙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯醯氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基異丙氧基苯基)丙烷、1,4-雙(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)焦蜜石酸酯等。

脂肪族化合物系之二官能性聚合性單體之例，可舉例如，二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,5-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,10-癸二醇酯、1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-

2-羥基丙氧基)乙烷及 2,2,4-三甲基六亞甲基雙(2-胺甲醯氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(通稱為「UDMA」)等。

三官能性以上之聚合性單體之例，可舉例如，三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亞甲基)雙[2-(胺基羧基)丙烷-1,3-二醇]四甲基丙烯酸酯、及 1,7-二丙烯醯氧基-2,2,6,6-四丙烯醯氧基甲基-4-氧代庚烷。

交聯性之聚合性單體(D)之配合量並無特別限定，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，大致上以含有交聯性之聚合性單體(D)1~90 質量份為佳。當交聯性之聚合性單體(D)之配合量未滿 1 質量份時，會有無法得到充分之接著強度之虞，更佳為 2 質量份以上、又更佳為 5 質量份以上。另一方面，當交聯性之聚合性單體(D)之配合量超過 90 質量份時，對組成物之象牙質之膠原層的滲透不足，而有無法得高接著強度之虞，更佳為 80 質量份以下、又更佳為 70 質量份以下。

本發明之組成物，亦可視需要含有上述(A)、(B)、(C)及(D)以外之聚合性單體。

溶劑(E)

本發明之組成物，根據其具體的實施樣態，以含有溶劑(E)為佳。溶劑，可舉例如水(I)、有機溶劑(J)、及該等

之混合溶劑等。

有機溶劑(J)，可舉例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-2-丙醇、丙酮、甲乙酮、四氫呋喃、二乙醚、二異丙醚、己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。該等之中，當考量對生物體的安全性、與根據揮發性之除去容易度兩者時，有機溶劑(J)以水溶性有機溶劑為佳，具體而言，較佳為使用乙醇、2-丙醇、2-甲基-2-丙醇、丙酮、及四氫呋喃。

當本發明之組成物含有水(I)時，顯示優異之接著強度並顯示優異之接著耐久性。水(I)，較佳為，不含有會產生不良影響之雜質，而以蒸餾水或離子交換水為佳。

根據實施樣態，有不需配合上述溶劑(E)者。於使用該溶劑(E)之實施樣態，組成物，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，以含有溶劑(E)1~4000 質量份為佳。當溶劑為水(I)、或水(I)與有機溶劑(J)之混合溶劑時，水(I)之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，以 6~2000 質量份為佳。當水(I)之含量未滿 6 質量份時，對膠原層之單體滲透性不足，接著強度有降低之虞。另一方面，當水(I)之含量超過 2000 質量份時，單體之聚合性降低、接著強度降低且接著耐久性有降低之虞。水(I)之含量，更佳為 7 質量份以上、又更佳為 10 質量份以上。又，水(I)之含量，以 1500 質量份以下為更佳。該溶劑(E)之較佳配合量，隨所使用之實施樣態而有很大的不同，故與後述之本發明之組成物之具體實施樣態之說明一同，根據各實施樣態顯示

該有機溶劑(E)之較佳配合量。

聚合起始劑(F)

本發明所使用之聚合起始劑(F)，可由一般工業界所使用之聚合起始劑中選擇使用，其中較佳為使用牙科用途所使用之聚合起始劑。特別是，光聚合及化學聚合之聚合起始劑，可單獨使用、亦可適當組合2種以上使用。

光聚合起始劑，可舉例如(雙)醯基氧化磷類、水溶性醯基氧化磷類、噻噸酮類或噻噸酮類之4級銨鹽、縮酮類、 α -二酮類、香豆素類、蔥醌類、安息香烷基醚(benzoinalkyl ethers)化合物類、 α -胺基酮系化合物等。

作為該光聚合起始劑使用之(雙)醯基氧化磷類之中，醯基氧化磷類類，可舉例如2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基氧化磷、2,6-二氯苯甲醯基二苯基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基甲氧基苯基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基乙氧基苯基氧化磷、2,3,5,6-四甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、苯甲醯基二-(2,6-二甲基苯基)磷酸酯等。雙醯基氧化磷類，可舉例如雙-(2,6-二氯苯甲醯基)苯基氧化磷、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化磷、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-丙基苯基氧化磷、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-1-萘基苯基氧化磷、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)苯基氧化磷、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化磷、雙-(2,4,6-三甲氧基苯甲醯基)苯基氧化磷、(2,5,6-三甲基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷等。

作為該光聚合起始劑使用之水溶性醯基氧化磷類，較佳為，於醯基氧化磷分子內具有鹼金屬離子、鹼土類金屬離子、吡啶鎊離子或銨離子。水溶性醯基氧化磷類，例如，可以歐洲專利第 0009348 號說明書或日本特開昭 57-19729 號公報所揭示之方法合成。

該水溶性醯基氧化磷類之具體例，可舉例如單甲基乙醯基磷酸酯及其鈉鹽 (monomethylacetylphosphonate·sodium)、單甲基(1-氧丙基)磷酸酯及其鈉鹽、單甲基苯甲醯基磷酸酯及其鈉鹽、單甲基(1-氧丁基)磷酸酯及其鈉鹽、單甲基(2-甲基-1-氧丙基)磷酸酯及其鈉鹽、乙醯基磷酸酯及其鈉鹽、單甲基乙醯基磷酸酯及其鈉鹽、乙醯基甲基磷酸酯及其鈉鹽、甲基-4-(羥基甲氧基氧磷基)-4-側氧丁酸酯及其鈉鹽、甲基-4-氧磷醯基丁酸酯及其單鈉鹽、乙醯基苯基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1-氧丙基)戊基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基-4-(羥基戊基氧磷基)-4-側氧丁酸酯及其鈉鹽、乙醯基戊基亞磷酸酯及其鈉鹽、乙醯基乙基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(1,1-二甲基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二乙氧基乙基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二乙氧基乙基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基-4-(羥基甲基氧磷基)-4-氧丁酸酯及其鋰鹽、4-(羥基甲基氧磷基)-4-側氧丁酸及其二鋰鹽、甲基(2-甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-基)亞磷酸酯 (methyl(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)phosphinate) 及其鈉鹽、甲基(2-甲基-1,3-噻唑-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、(2-甲基全氫-1,3-二噻-2-基)亞磷酸酯及其

鈉鹽、乙醯基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二乙氧基乙基)亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二乙氧基乙基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(2-甲基氧硫環-2-基)亞磷酸酯(methyl(2-methyloxathiolan-2-yl)phosphinate)及其鈉鹽、甲基(2,4,5-三甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(1,1-丙氧基乙基)亞磷酸酯及其鈉鹽、(1-甲氧基乙烯基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1-乙硫基乙烯基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(2-甲基全氫-1,3-二嗪-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(2-甲基全氫-1,3-噻嗪-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(2-甲基-1,3-二唑啉-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(2-甲基-1,3-噻唑-2-基)亞磷酸酯及其鈉鹽、(2,2-二氟基-1-甲基乙炔基)亞磷酸酯及其鈉鹽、乙醯基甲基亞磷酸酯肟及其鈉鹽、乙醯基甲基亞磷酸酯-O-苄基肟及其鈉鹽、1-[(N-乙氧基亞胺基)乙基]甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(1-苯基亞胺基乙基)亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(1-苯基脞乙基)亞磷酸酯及其鈉鹽、[1-(2,4-二硝基苯基亞肼基)乙基]甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、乙醯基甲基亞磷酸酯縮胺脲及其鈉鹽、(1-氟基-1-羥基乙基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、(二甲氧基甲基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲醯基甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二甲氧基丙基)甲基亞磷酸酯及其鈉鹽、甲基(1-氧丙基)亞磷酸酯及其鈉鹽、(1,1-二甲氧基丙基)甲基亞磷酸酯及其十二烷基胍鹽、(1,1-二甲氧基丙基)甲基亞磷酸酯及其異丙胺鹽、乙醯基甲基亞磷酸酯縮胺基硫脲及其鈉鹽、1,3,5-三丁基-4-甲基胺基-1,2,4-三唑鎗(1,1-二甲氧基乙基)-甲基亞磷

酸酯、1-丁基-4-丁基胺基甲基胺基-3,5-二丙基-1,2,4-三唑鎗(1,1-二甲氧基乙基)-甲基亞膦酸酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化膦之鈉鹽、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化膦之鉀鹽、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化膦之銨鹽等。另外，亦可列舉日本專利特開 2000-159621 號公報中所記載的化合物。

於該等(雙)醯基氧化膦類及水溶性醯基氧化膦類之中，特佳為，2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基甲氧基苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦及 2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基氧化膦鈉鹽。

作為該光聚合起始劑使用之噻噸酮類或噻噸酮類之 4 級銨鹽，可使用例如噻噸酮、2-氯硫雜蔥-9-酮(2-chlothioxanthene-9-one)、2-羥基-3-(9-氧基-9H-噻噸(thioxanthen)-4-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙烷氯化胺鎗、2-羥基-3-(1-甲基-9-氧基-9H-噻噸-4-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙烷氯化胺鎗、2-羥基-3-(9-氧代-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-丙烷氯化胺鎗、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氯化胺鎗、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氯化胺鎗、2-羥基-3-(1,3,4-三甲基-9-氧代-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氯化胺鎗等。

該等噻噸酮類或噻噸酮類之 4 級銨鹽之中，特佳之噻噸酮類，係 2-氯硫雜蔥-9-酮，特佳之噻噸酮類之 4 級銨鹽，

係 2-羥基-3-(3,4-二甲基-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氯化胺鎊。

作為該光聚合起始劑使用之縮酮類之例，可舉例如苄基二甲基縮酮、苄基二乙基縮酮等。

作為該光聚合起始劑使用之 α -二酮類，可舉例如二乙醯、聯苄、樟腦醯、2,3-戊二酮、2,3-辛二酮、9,10-菲醯、4,4'-氧基二苯基乙二酮(4,4'-oxybenzyl)、芫醯(acenaphthene quinon)等。該等之中，由於可見光區具有最大吸收波長的觀點考量，以樟腦醯為特佳。

用作上述光聚合起始劑之香豆素化合物之例，可列舉：
 3,3-羰基雙(7-二乙基胺基)香豆素、3-(4-甲氧基苯甲醯基)香豆素、3-噻吩甲醯基香豆素(3-thenoylcoumarin)、3-苯甲醯基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-6-甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲醯基香豆素、7-甲氧基-3-(對硝基苯甲醯基)香豆素、3-(對硝基苯甲醯基)香豆素、3-苯甲醯基-8-甲氧基香豆素、3,5-羰基雙(7-甲氧基香豆素)、3-苯甲醯基-6-溴香豆素、3,3'-羰基雙香豆素、3-苯甲醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-苯甲醯基苯并[f]香豆素、3-羰基香豆素、3-羰基-7-甲氧基香豆素、3-乙氧基羰基-6-甲氧基香豆素、3-乙氧基羰基-8-甲氧基香豆素、3-乙醯基苯并[f]香豆素、7-甲氧基-3-(對硝基苯甲醯基)香豆素、3-(對硝基苯甲醯基)香豆素、3-苯甲醯基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-6-硝基香豆素、3-苯甲醯基-7-二乙基胺基香豆素、7-二甲基胺基-3-(4-

甲氧基苯甲醯基)香豆素、7-二乙基胺基-3-(4-甲氧基苯甲醯基)香豆素、7-二乙基胺基-3-(4-二乙基胺基)香豆素、7-甲氧基-3-(4-甲氧基苯甲醯基)香豆素、3-(4-硝基苯甲醯基)苯并[f]香豆素、3-(4-乙氧基桂皮醯基)-7-甲氧基香豆素、3-(4-二甲基胺基桂皮醯基)香豆素、3-(4-二苯基胺基桂皮醯基)香豆素、3-[(3-二甲基苯并噻唑-2-亞基)乙醯基]香豆素、3-[(1-甲基萘并[1,2-d]噻唑-2-亞基)乙醯基]香豆素、3,3'-羰基雙(6-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基雙(7-乙醯氧基香豆素)、3,3'-羰基雙(7-二甲基胺基香豆素)、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基胺基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二丁基胺基)香豆素、3-(2-苯并咪唑基)-7-(二乙基胺基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二辛基胺基)香豆素、3-乙醯基-7-(二甲基胺基)香豆素、3,3'-羰基雙(7-二丁基胺基香豆素)、3,3'-羰基-7-二乙基胺基香豆素-7'-雙(丁氧基乙基)胺基香豆素、10-[3-[4-(二甲基胺基)苯基]-1-氧代-2-丙烯基]-2,3,6,7-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉-11-酮、10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氫-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉-11-酮等日本專利特開平 9-3109 號公報、日本專利特開平 10-245525 號公報中所記載之化合物。

上述之香豆素化合物之中，特別以 3,3'-羰基雙(7-二乙基胺基香豆素)及 3,3'-羰基雙(7-二丁基胺基香豆素)為佳。

作為該光聚合起始劑使用之蔥醌類之例，可舉例如蔥

醜、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1-溴蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-羥基蒽醌等。

作為該光聚合起始劑使用之安息香烷基醚類之例，可舉例如安息香甲醚、安息香乙醚、安息香丙醚、安息香異丁醚等。

作為該光聚合起始劑使用之 α -胺基酮類之例，可舉例如2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮等。

該等光聚合起始劑之中，較佳為，使用選自(雙)醯基氧化膦類及其鹽類、 α -二酮類、及香豆素化合物所構成群中之至少1種。藉此，於可見光區及近紫外線區之光硬化性優異，可得到即使使用鹵素燈、發光二極體(LED)、氬氣燈中之任一光源亦顯示充分之硬化性的組成物。

本發明所使用之聚合起始劑(F)中之化學聚合起始劑，較佳為使用有機過氧化物。該化學聚合起始劑所使用之有機過氧化物並無特別限定，可使用周知者。代表之有機過氧化物，可舉例如酮過氧化物、過氧化氫、過氧化二醯、二烷基過氧化物、過氧化縮酮、過氧化酯、過氧化二碳酸酯等。

作為該化學聚合起始劑使用之酮過氧化物，可舉例如過氧化甲乙酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化甲基環己酮及過氧化環己酮等。

作為該化學聚合起始劑使用之過氧化氫，可舉例如2,5-二氫過氧化-2,5-二甲基己烷、二異丙苯過氧化氫、異丙苯過氧化氫、三級丁基過氧化氫及1,1,3,3-四甲基丁基過氧

化氫等。

作為該化學聚合起始劑使用之過氧化二醯，可舉例如過氧化乙醯、過氧化異丁醯、過氧化苯甲醯、過氧化癸醯、過氧化 3,5,5-三甲基己醯、過氧化 2,4-二氯苯甲醯及過氧化月桂醯等。

作為該化學聚合起始劑使用之二烷基過氧化物，可舉例如二-三級丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧化)己烷、1,3-雙(三級丁基過氧化異丙基)苯及 2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧化)-3-己炔等。

作為該化學聚合起始劑使用之過氧化縮酮，可舉例如 1,1-雙(三級丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧化)環己烷、2,2-雙(三級丁基過氧化)丁烷、2,2-雙(三級丁基過氧化)辛烷及 4,4-雙(三級丁基過氧化)戊酸正丁酯等。

作為該化學聚合起始劑使用之過氧化酯，可舉例如 α -異丙苯基過氧化新癸酸酯、三級丁基過氧化新癸酸酯、三級丁基過氧化三甲基乙酸酯、2,2,4-三甲基戊基過氧化-2-乙基己酸酯、三級戊基過氧化-2-乙基己酸酯、三級丁基過氧化-2-乙基己酸酯、二-三級丁基過氧化間苯二甲酸酯、二-三級丁基過氧化六氯對苯二甲酸酯、三級丁基過氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧化乙酸酯、三級丁基過氧化苯甲酸酯及三級丁基過氧化馬來酸酯等。

作為該化學聚合起始劑使用之過氧化二碳酸酯，可舉

例如二-3-甲氧基過氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧化二碳酸酯、雙(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯、二異丙基過氧化二碳酸酯、二正丙基過氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基過氧化二碳酸酯及二烯丙基過氧化二碳酸酯等。

該等有機過氧化物之中，由安全性、保存安定性及自由基生成能力的綜合平衡性考量，較佳為使用過氧化二醯，其中，特佳為使用過氧化苯甲醯。

本發明所使用之聚合起始劑(F)之配合量，並無特別限定，但由所得之組成物之硬化性的觀點，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有聚合起始劑(F)0.001~30 質量份。當聚合起始劑(F)之配合量未滿 0.001 質量份時，聚合不會充分進行，有導致接著力降低之虞，更佳為 0.05 質量份以上、再更佳為 0.1 質量份以上。另一方面，當聚合起始劑(F)之配合量超過 30 質量份時，當聚合起始劑本身的聚合性能低時，會有無法得到充分之接著強度之虞，且由於有導致組成物之析出之虞，更佳為 20 質量份以下、再更佳為 15 質量份以下、最佳為 10 質量份以下。

聚合促進劑(G)

本發明之組成物，較佳為含有聚合促進劑(G)。本發明所使用之聚合促進劑(G)，可舉例如胺類、亞磺酸及其鹽、硼酸鹽化合物、巴比妥酸衍生物、三嗪化合物、銅化合物、錫化合物、鈮化合物、鹵素化合物、醛類、硫醇化合物、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、硫脲化合物等。

作為聚合促進劑(G)使用之胺類，可分為脂肪族胺及芳香族胺。脂肪族胺，可舉例如正丁胺、正己胺、正辛胺等 1 級脂肪族胺；二異丙胺、二丁胺、N-甲基乙醇胺等 2 級脂肪族胺；N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、甲基丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯、N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺單甲基丙烯酸酯、三乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺三甲基丙烯酸酯、三乙醇胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺等 3 級脂肪族胺等。該等之中，由組成物之硬化性及保存安定性之觀點考量，以 3 級脂肪族胺較佳，其中，更佳為使用 N-甲基二乙醇胺及三乙醇胺。

又，芳香族胺，可舉例如 N,N-雙(2-羥基乙基)-3,5-二甲苯胺、N,N-二(2-羥基乙基)對甲苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-4-乙基苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-4-異丙基苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-4-三級丁基苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-3,5-二異丙基苯胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-3,5-二-三級丁基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-對甲苯胺、N,N-二甲基-間甲苯胺、N,N-二乙基-對甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-二乙基苯胺、N,N-二甲基-4-異丙基苯胺、N,N-二甲基-4-三級丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二-三級丁基苯胺、4-N,N-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-N,N-二甲基胺基苯甲酸甲酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸正丁氧基乙酯、4-N,N-二甲基胺基苯甲酸 2-(甲基丙烯醯氧基)

乙酯、4-N,N-二甲基胺基二苯甲酮、4-二甲基胺基苯甲酸丁酯等。該等之中，由可對組成物賦予優異之硬化性的觀點考量，較佳為使用選自由 N,N-二(2-羥基乙基)對甲苯胺、4-N,N-二甲基胺基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸正丁氧基乙酯及 4-N,N-二甲基胺基二苯甲酮所構成群中之至少 1 種。

作為聚合促進劑(G)使用之亞磺酸及其鹽，可舉例如對甲苯亞磺酸、對甲苯亞磺酸鈉、對甲苯亞磺酸鉀、對甲苯亞磺酸鋰、對甲苯亞磺酸鈣、苯亞磺酸、苯亞磺酸鈉、苯亞磺酸鉀、苯亞磺酸鋰、苯亞磺酸鈣、2,4,6-三甲基苯亞磺酸、2,4,6-三甲基苯亞磺酸鈉、2,4,6-三甲基苯亞磺酸鉀、2,4,6-三甲基苯亞磺酸鋰、2,4,6-三甲基苯亞磺酸鈣、2,4,6-三乙基苯亞磺酸、2,4,6-三乙基苯亞磺酸鈉、2,4,6-三乙基苯亞磺酸鉀、2,4,6-三乙基苯亞磺酸鋰、2,4,6-三乙基苯亞磺酸鈣、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鈉、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鉀、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鋰、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鈣等，而以苯亞磺酸鈉、對甲苯亞磺酸鈉、2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鈉為特佳。

作為聚合促進劑(G)使用之硼酸鹽化合物，較佳為芳基硼酸鹽化合物。若具體例示較佳所使用之芳基硼酸鹽化合物，作為 1 分子中具有 1 個芳基之硼酸鹽化合物，可舉例如三烷基苯基硼、三烷基(對氯苯基)硼、三烷基(對氟苯基)硼、三烷基(3,5-雙三氟甲基)苯基硼、三烷基[3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、三烷基(對硝

基苯基)硼、三烷基(間硝基苯基)硼、三烷基(對丁基苯基)硼、三烷基(間丁基苯基)硼、三烷基(對丁基氧基苯基)硼、三烷基(間丁基氧基苯基)硼、三烷基(對辛基氧基苯基)硼及三烷基(間辛基氧基苯基)硼的鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽、鎂鹽、四丁基銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、甲基吡啶鎘鹽、乙基吡啶鎘鹽、丁基吡啶鎘鹽、甲基喹啉鎘鹽、乙基喹啉鎘鹽、丁基喹啉鎘鹽等(烷基係選自由正丁基、正辛基及正十二烷基等所組成之群組中的至少一種)。

又，1 分子中具有 2 個芳基之硼酸鹽化合物，可舉例如二烷基二苯基硼、二烷基二(對氯苯基)硼、二烷基二(對氯苯基)硼、二烷基二(3,5-雙三氟甲基)苯基硼、二烷基二[3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、二烷基二(對硝基苯基)硼、二烷基二(間硝基苯基)硼、二烷基二(對丁基苯基)硼、二烷基二(間丁基苯基)硼、二烷基二(對丁基氧基苯基)硼、二烷基二(間丁基氧基苯基)硼、二烷基二(對辛基氧基苯基)硼及二烷基二(間辛基氧基苯基)硼(烷基為選自正丁基、正辛基及正十二基等所構成群中之至少 1 種)之鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽、鎂鹽、四丁基銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、甲基吡啶鎘鹽、乙基吡啶鎘鹽、丁基吡啶鎘鹽、甲基喹啉鎘鹽、乙基喹啉鎘鹽、丁基喹啉鎘鹽等。

再者，1 分子中具有 3 個芳基之硼酸鹽化合物，可舉例如單烷基苯基硼、單烷基三(對氯苯基)硼、單烷基三(對氯苯基)硼、單烷基三(3,5-雙三氟甲基)苯基硼、單烷基三

[3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、單烷基三(對硝基苯基)硼、單烷基三(間硝基苯基)硼、單烷基三(對丁基苯基)硼、單烷基三(間丁基苯基)硼、單烷基三(對丁基氧基苯基)硼、單烷基三(間丁基氧基苯基)硼、單烷基三(對辛基氧基苯基)硼及單烷基三(間辛基氧基苯基)硼(烷基為選自正丁基、正辛基及正十二基等所構成群中之至少1種)之鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽、鎂鹽、四丁基銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、甲基吡啶鎘鹽、乙基吡啶鎘鹽、丁基吡啶鎘鹽、甲基喹啉鎘鹽、乙基喹啉鎘鹽、丁基喹啉鎘鹽等。

再者，1分子中具有4個芳基之硼酸鹽化合物，可舉例如四苯基硼、四(對氟苯基)硼、四(對氯苯基)硼、四(3,5-雙三氟甲基)苯基硼、四[3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基]硼、四(對硝基苯基)硼、四(間硝基苯基)硼、四(對丁基苯基)硼、四(間丁基苯基)硼、四(對丁基氧基苯基)硼、四(間丁基氧基苯基)硼、四(對辛基氧基苯基)硼、四(間辛基氧基苯基)硼、(對氟苯基)三苯基硼、(3,5-雙三氟甲基)苯基三苯基硼、(對硝基苯基)三苯基硼、(間丁基氧基苯基)三苯基硼、(對丁基氧基苯基)三苯基硼、(間辛基氧基苯基)三苯基硼及(對辛基氧基苯基)三苯基硼之鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽、鎂鹽、四丁基銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、甲基吡啶鎘鹽、乙基吡啶鎘鹽、丁基吡啶鎘鹽、甲基喹啉鎘鹽、乙基喹啉鎘鹽、丁基喹啉鎘鹽等。

該等芳基硼酸鹽化合物之中，由保存安定性的觀點考

量，較佳為使用 1 分子中具有 3 個或 4 個芳基之硼酸鹽化合物。又，該等芳基硼酸鹽化合物可使用 1 種、亦可混合 2 種以上使用。

作為聚合促進劑(G)使用之巴比妥酸衍生物，可舉例如巴比妥酸、1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二丁基巴比妥酸、1,5-二甲基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸、5-乙基巴比妥酸、5-異丙基巴比妥酸、5-環己基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-乙基巴比妥酸、1,3-二甲基-正丁基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-異丁基巴比妥酸、1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-環戊基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-環己基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-苯基巴比妥酸、1-環己基-1-乙基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、5-甲基巴比妥酸、5-丙基巴比妥酸、1,5-二乙基巴比妥酸、1-乙基-5-甲基巴比妥酸、1-乙基-5-異丁基巴比妥酸、1,3-二乙基-5-丁基巴比妥酸、1-環己基-5-甲基巴比妥酸、1-環己基-5-乙基巴比妥酸、1-環己基-5-辛基巴比妥酸、1-環己基-5-己基巴比妥酸、5-丁基-1-環己基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸及硫巴比妥酸類、及該等之鹽（特別以鹼金屬或鹼土類金屬為佳），該等巴比妥酸類之鹽，可例示如 5-丁基巴比妥酸鈉、1,3,5-三甲基巴比妥酸鈉及 1-環己基-5-乙基巴比妥酸鈉等。

較佳之巴比妥酸衍生物，可舉例如 5-丁基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1-環己基-5-乙基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、及該等巴比妥酸類之鈉鹽。

作為聚合促進劑(G)使用之三嗪化合物，可例示如2,4,6-三(三氯甲基)-均三嗪、2,4,6-三(三氟甲基)-均三嗪、2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2-甲基-4,6-二(三氟甲基)-均三嗪、2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對甲氧基硫苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對氯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(2,4-二氯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對溴苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對甲苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-正丙基-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2-(α , α , β 三氯乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-苯乙烯基-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(對甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(鄰甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(對丁氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(1-萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-聯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-{N,N-雙(2-羥基乙基)胺基}乙氧基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-{N-羥基乙基-N-乙基胺基}乙氧基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-{N-羥基乙基-N-甲基胺基}乙氧基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-[2-{N,N-二烯丙基胺基}乙氧基]-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪等。

上述所例示之三嗪化合物中之特佳者，由聚合活性觀點，為2,4,6-三(三氯甲基)-均三嗪，而由保存安定性觀點，

為 2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(對氯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、及 2-(4-聯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪。上述三嗪化合物可單獨使用、亦可混合 2 種以上使用。

作為聚合促進劑(G)使用之銅化合物，較佳可使用例如乙醯基丙酮銅、乙酸銅、油酸銅、氯化銅、溴化銅等。

作為聚合促進劑(G)使用之錫化合物，可舉例如二正丁基二馬來酸錫、二正辛基二馬來酸錫、二正辛基二月桂酸錫、二正丁基二月桂酸錫。特佳之錫化合物，為二正辛基二月桂酸錫及二正丁基二月桂酸錫。

作為聚合促進劑(G)使用之釩化合物，較佳為 IV 價及 / 或 V 價之釩化合物類。IV 價及 / 或 V 價之釩化合物類，可舉例如四氧化二釩(IV)、乙醯乙酸氧化釩(IV)、草酸釩(IV)、硫酸釩(IV)、氧代雙(1-苯基-1,3-丁二酮)釩(IV) (oxobis(1-phenyl-1,3-butandionate) vanadium (IV))、聯麥氧釩 (bis(maltolato)oxovanadium (IV))、五氧化釩(V)、偏釩酸鈉(V)、偏釩酸銨(V)等之於日本特開 2003-96122 號公報所記載之化合物。

作為聚合促進劑(G)使用之鹵素化合物，較佳可使用例如二月桂基二甲基氯化銨、月桂基二甲基苄基氯化銨、苄基三甲基氯化銨、四甲基氯化銨、苄基二甲基十六基氯化銨、二月桂基二甲基氯化銨等。

作為聚合促進劑(G)使用之醛類，可舉例如對苯二甲醛或苯甲醛衍生物等。苯甲醛衍生物，可舉例如二甲基胺基

苯甲醛、對甲基氧基苯甲醛、對乙基氧基苯甲醛、對正辛基氧基苯甲醛等。該等之中，由硬化性的觀點考量，較佳為使用對正辛基氧基苯甲醛。

作為聚合促進劑(G)使用之硫醇化合物，可舉例如 3-巰基丙基三甲氧矽烷、2-巰基苯并噁唑、癸硫醇、硫苯甲酸等。

作為聚合促進劑(G)使用之亞硫酸鹽，可舉例如亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、亞硫酸鈣、亞硫酸銨等。

作為聚合促進劑(G)使用之亞硫酸氫鹽，可舉例如亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鉀等。

作為聚合促進劑(G)使用之硫脲化合物，可舉例如 1-(2-吡啶基)-2-硫脲、硫脲、甲基硫脲、乙基硫脲、N,N'-二甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二-正丙基硫脲、N,N'-二環己基硫脲、三甲基硫脲、三乙基硫脲、三-正丙基硫脲、三環己基硫脲、四甲基硫脲、四乙基硫脲、四-正丙基硫脲、四環己基硫脲等。

本發明所使用之聚合促進劑(G)之配合量，並無特別限定，由所得組成物之硬化性的觀點考量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有聚合促進劑(G)0.001~30 質量份。當聚合促進劑(G)之配合量未滿 0.001 質量份時，聚合不會充分進行，有導致接著力降低之虞，更佳為 0.05 質量份以上、再更佳為 0.1 質量份以上。另一方面，當聚合促進劑(G)之配合量超過 30 質量份時，當聚合起始劑本身的聚合性能低時，會有無法得到充分之接著

強度之虞，且由於有導致組成物之析出之虞，更佳為 20 質量份以下、再更佳為 10 質量份以下。

填料(H)

本發明之組成物，根據實施樣態，以進一步配合填料(H)為佳。如此之填料(H)，通常可大致分為有機填料、無機填料及有機-無機複合填料。有機填料之原料，可舉例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、交聯型聚甲基丙烯酸甲酯、交聯型聚甲基丙烯酸乙酯、聚醯胺、聚氯乙炔、聚苯乙烯、氯丁二烯橡膠、丁腈橡膠、乙烯-乙酸乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物等，該等可單獨使用、亦可作成 2 種以上之混合物使用。有機填料之形狀並無特別限定，可適當選擇填料之粒徑來使用。由所得組成物之操作性及機械強度等觀點考量，該有機填料之平均粒徑，較佳為 $0.001\sim 50\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $0.001\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

無機填料之原料，可舉例如石英、氧化鋁、氧化矽-氧化鈦、氧化矽-氧化鈦-氧化鋇、氧化矽-氧化鋇、氧化矽-氧化鋁、矽玻璃、硼矽酸玻璃、鈉玻璃、鉍玻璃、鋇玻璃、玻璃陶瓷、鋁矽酸鹽玻璃、鉍硼鋁矽酸鹽玻璃、鋇硼鋁矽酸鹽玻璃、氟鋁矽酸鹽玻璃、鈣氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃、鉍氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇鈣氟鋁矽酸鹽玻璃等。該等亦可單獨使用、或混合 2 種以上使用。無機填料的形狀並無特別限定，可適當選擇填料之粒徑來使用。由所得

組成物之操作性及機械強度等觀點考量，該無機填料之平均粒徑，較佳為 $0.001\sim 50\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $0.001\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

無機填料之形狀，可舉例如不定形填料及球狀填料。由提昇組成物之機械強度的觀點考量，該無機填料較佳為使用球狀填料。再者，當使用該球狀填料時，當將本發明之組成物作為牙科用複合樹脂使用時，亦具有可得表面平滑性優異之複合樹脂之優點。此處，球狀填料，係指以掃描型電子顯微鏡（以下，簡稱為 SEM）攝影填料之照片，於該單位視野內所觀察到之粒子稱為圓形，而將與其之最大粒徑正交方向之粒徑除以其之最大粒徑之平均均齊度為 0.6 以上之填料。該球狀填料之平均粒徑較佳為 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。當平均粒徑未滿 $0.1\ \mu\text{m}$ 時，組成物中之球狀填料之充填率降低，機械強度有降低之虞。另一方面，當平均粒徑超過 $5\ \mu\text{m}$ 時，該球狀填料之表面積降低，有無法製得具有高機械強度之硬化體之虞。

該無機填料，為了調整組成物之流動性，亦可視需要以矽烷耦合劑等周知之表面處理劑事先進行表面處理後使用。該表面處理劑，可舉例如乙烯三甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、乙烯三氯矽烷、乙烯三(β -甲氧基乙氧)矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、11-甲基丙烯醯氧基十一基三甲氧矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧矽烷。

本發明所使用之有機-無機複合填料，係於上述無機填料中事先添加單體化合物，作成糊狀後聚合，並藉由粉碎

而製得者。該有機-無機複合填料，例如，可使用 TMPT 填料（混合三羥甲基丙烷甲基丙烯酸酯與氧化矽填料，使之聚合後粉碎者）等。該有機-無機複合填料之形狀並無特別限定，可適當選擇填料之粒徑來使用。由所得組成物之操作性及機械強度等觀點考量，該有機-無機複合填料之平均粒徑，較佳為 $0.001\sim 50\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $0.001\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

本發明所使用之填料(H)之配合量，並無特別限定，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，填料(H)較佳為 1~2000 質量份。填料(H)之較佳配合量，隨所使用之實施樣態有很大的不同，故與後述之本發明之組成物之具體實施樣態之說明一同，根據各實施樣態顯示該填料(H)之較佳配合量。

另外，於本發明之組成物，亦可於不損害本發明效果的範圍內配合 pH 調整劑、聚合抑制劑、紫外線吸收劑、增黏劑、著色劑、抗菌劑、香料等。

本發明之組成物，適用於牙科用組成物。該牙科用組成物，可使用於底劑（primer）、結合材、黏合劑（樹脂黏合劑、玻璃離子體黏合劑（glass ionomer cement）、樹脂強化型玻璃離子體黏合劑）、複合樹脂、白齒溝隙封填材、假牙床用樹脂等牙科用材料，其中，適用於底劑、結合材、黏合劑或複合樹脂。此時，亦可將組成物之成分分為 2 部分作為 2 劑型使用。

關於牙科用材料，當將修復物充填或被覆於牙之缺陷部時，通常，係使用牙科用接著材。典型上，該牙科用接

著材係對象牙質發生作用。此處，當對象牙質使如此之牙科用接著材作用時，具有下列作用係重要：將象牙質表面以酸性成分溶化之去鈣作用、單體成分滲透至象牙質之膠原層之滲透作用、及所滲透之單體成分凝固而與膠原形成混成層（以下，亦稱為「樹脂含浸層」）之硬化作用。個別進行該等之「去鈣」、「滲透」及「硬化」三步驟之接著系統，通常係稱作「3 階段接著系統」。基本而言，於滲透步驟所使用製品係底劑、於硬化步驟所使用之製品係結合材。

近年來，由於作業步驟的簡化，合併該去鈣步驟及該滲透步驟於一階段進行之製品已開發而實用化，該製品係稱為「自蝕底劑」。使用自蝕底劑與結合材之接著劑系統，通常係稱為「2 階段接著系統」。本發明所使用之聚合性單體(A)，由於親水性高（特別是具有羥基 3 個以上時），容易進行對象牙質之膠原層的滲透。因此，含聚合性單體(A)之本發明之組成物，可使用為牙科用底劑，亦可作為牙科用自蝕底劑使用。

使用本發明之組成物之底劑，較佳為，含有聚合性單體(A)、具有酸性基之聚合性單體(C)、及溶劑(E)之組成物。又，亦可使用含聚合促進劑(G)之實施樣態。該(A)及(C)之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)10~99 質量份及(C)1~90 質量份，更佳為含有(A)1~95 質量份及(C)5~90 質量份，又更佳為含有(A)20~90 質量份及(C)10~80 質量份。

又，當重視底劑組成物之對齒質（特別是象牙質）之滲透性時，以進一步含有具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)為佳。當底劑組成物含有(A)、(B)及(C)時，各組成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~95 質量份、(B) 1~90 質量份及(C)1~90 質量份，更佳為含有(A)10~85 質量份、(B) 5~80 質量份及(C)10~85 質量份，又更佳為含有(A)15~75 質量份、(B) 10~70 質量份及(C)5~70 質量份。

當欲特別提高使用本發明之組成物之底劑的硬化強度時，亦可進一步配合交聯性之聚合性單體(D)。該(D)，當考量對齒質（特別是象牙質）之滲透性時，以脂肪族化合物系之二官能性聚合性單體為佳，更佳為二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯及 1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)乙烷，又更佳為二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯及 1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)乙烷。該(D)之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為 0~30 質量份、更佳為 1~25 質量份、又更佳為 3~20 質量份。

又，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，以含有該聚合起始劑(F)0.001~30 質量份為佳、更佳為含有 0.05~20 質量份、又更佳為含有 0.1~10 質量份。於使用本發明之組成物之底劑，併用該聚合起始劑(F)及該聚合促進劑(G)亦為較佳之實施樣態，該聚合促進劑(G)以胺類為佳。於該場合，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較

佳為含有(F)0.001~20 質量份及(G) 0.001~30 質量份，更佳為含有(F)0.05~15 質量份及(G) 0.05~20 質量份，又更佳為含有(F)0.1~10 質量份及(G) 0.1~10 質量份。

於使用本發明之組成物之底劑，聚合性單體(A)，於對象牙質之膠原層的滲透具有適當之親水性。又，溶劑(E)，較佳為以水(I)與有機溶劑(J)之混合溶劑的形態使用。該混合溶劑中之水(I)之含量並無特別限定，而較佳為 10 質量%以上、更佳為 20 質量%以上、又更佳為 30 質量%以上。又，視實施樣態，亦有不需配合該有機溶劑(J)之情形。該溶劑(E)之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為 1~2000 質量份、更佳為 5~1000 質量份、又更佳為 10~500 質量份。又，當溶劑(E)係以水(I)與有機溶劑(J)之混合溶劑的形態使用時，該(I)及(J)之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為(I)6~2000 質量份及(J)0~2000 質量份、更佳為(I)8~1000 質量份及(J)2~1000 質量份、又更佳為(I)10~500 質量份及(J)5~500 質量份。

本發明之組成物可適用於結合材。上述「2 階段接著系統」中之結合材，較佳為，含有上述之聚合性單體(A)、聚合起始劑(F)及填料(H)之組成物，如此之組成物，更佳為，進一步含有具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)及/或交聯性之聚合性單體(D)。又，亦可使用含聚合促進劑(G)之實施樣態。各成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~80 質量份、(B)0~80 質量份及(D) 0~80 質量份，更佳為含有

(A)3~80 質量份、(B)3~80 質量份及(D) 3~80 質量份。如本發明所使用之上述(A)般，藉由使用具有 2 個以上之聚合性基之化合物，可提高硬化物之機械強度。由該觀點考量，該(D)，更佳為含有 2 個以上聚合性基之聚合性單體，特別是由可得高強度之硬化物的觀點，更佳為含有芳香族化合物系之二官能性聚合性單體。該(D)，併用脂肪族系之二官能性聚合性單體及含有芳香族化合物系之二官能性聚合性單體亦為較佳之實施樣態。

又，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(F)0.001~20 質量份、更佳為含有 0.05~15 質量份、又更佳為含有 0.1~10 質量份。併用該聚合起始劑(F)與該聚合促進劑(G)亦為較佳之實施樣態，聚合促進劑(G)以胺類為佳。於該場合，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(F)0.001~20 質量份及(G) 0.001~30 質量份，更佳為含有(F)0.05~15 質量份及(G) 0.05~20 質量份，又更佳為含有(F)0.1~10 質量份及(G) 0.1~10 質量份。又，填料(H)之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(H)1~30 質量份、更佳為含有 2~20 質量份、又更佳為含有 3~15 質量份。

又，由於近年來進一步地要求作業的簡單化，合併「去鈣」、「滲透」及「硬化」三步驟於一階段實施之製品亦已開發，稱為「1 階段接著系統」。該 1 階段接著系統所使用之結合材，有將分為 A 液與 B 液之 2 液於要使用前混合使用之結合材、與最初即以 1 液的形式提供之所謂 1 液

型 1 階段接著系統之結合材之兩種代表性製品。其中，1 液型之步驟更簡單化，故使用上之優點大。當將本發明之組成物作為該 1 液型 1 階段接著系統之結合材使用時，較佳為，含有聚合性單體(A)、具有酸性基之聚合性單體(C)、聚合起始劑(F)、填料(H)及溶劑(E)之組成物，如此之組成物，更佳為進一步含有交聯性之聚合性單體(D)。各成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~80 質量份、(C) 1~80 質量份及(D)0~80 質量份，更佳為含有(A)3~70 質量份、(C) 2~60 質量份及(D) 3~70 質量份，又更佳為含有(A)5~70 質量份、(C) 3~40 質量份及(D) 5~70 質量份。又，於 1 液型 1 階段接著系統，係一次進行「滲透」及「硬化」，故如上述(A)般，於對象牙質之膠原層的滲透時具有適當之親水性、且使用含 2 個以上聚合性基之聚合性單體的意義重大。

於該 1 液型 1 階段接著系統，當重視對齒質（特別是象牙質）之滲透性時，以進一步含有具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)為佳。當 1 液型 1 階段接著系統含有(A)、(B)、(C)及(D)時，各組成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~80 質量份、(B) 1~90 質量份、(C)1~90 質量份及(D)5~90 質量份，更佳為含有(A)5~70 質量份、(B)5~75 質量份、(C)3~75 質量份及(D)10~80 質量份，又更佳為含有(A)10~60 質量份、(B) 10~60 質量份、(C)5~60 質量份及(D)15~75 質量份。

又，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有 (F)0.001~20 質量份、更佳為含有 0.05~15 質量份、又更佳為含有 0.1~10 質量份。併用該聚合起始劑 (F) 及該聚合促進劑 (G) 亦為較佳之實施樣態，該聚合促進劑 (G) 以胺類為佳。於該場合，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有 (F)0.001~20 質量份及 (G) 0.001~30 質量份，更佳為含有 (F)0.05~15 質量份及 (G) 0.05~20 質量份，又更佳為含有 (F)0.1~10 質量份及 (G) 0.1~10 質量份。又，填料 (H) 之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有 (H)1~30 質量份、更佳為含有 2~20 質量份、又更佳為含有 3~20 質量份。

又，溶劑 (E) 之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為 1~1000 質量份，更佳為 5~1000 質量份、又更佳為 7~500 質量份。1 液型 1 階段接著系統，必須將去鈣、滲透、硬化之全部步驟於 1 液 1 階段進行。因此，由重視滲透性的觀點考量，以含有該溶劑 (E) 與水 (I) 為佳。另一方面，由重視硬化性之觀點考量，該接著系統，以含有適當量之交聯性之聚合性單體 (D) 為佳，而由提高該 (D) 之溶解性、以得均勻之溶液的觀點考量，該溶劑 (E) 以含有有機溶劑 (J) 為佳。而較佳之實施樣態係該溶劑 (E) 以水 (I) 與有機溶劑 (J) 之混合溶劑之形態使用。於該實施樣態，該 (I) 及 (J) 之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為 (I)1~1000 質量份及 (J)2~1000 質量份、更佳為 (I)2~1000 質量份及 (J)4~1000 質量份、又更佳為 (I)5~500

質量份及(J)6~500 質量份。

本發明之組成物較佳為使用為複合樹脂。當將本發明之組成物作為複合樹脂使用時，該組成物較佳為含有聚合性單體(A)、交聯性之聚合性單體(D)、聚合起始劑(F)及填料(H)之組成物。複合樹脂，通常係以將蛀牙部分切削形成洞以後，充填於該洞中之形態使用。之後，所充填之複合樹脂，通常係藉光聚合使其硬化。因此，該(F)，以使用光聚合起始劑較佳。又，如上述充填、硬化之複合樹脂，於口腔內會受到咬合壓力，故要求優異之機械強度。因此，該組成物，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有填料(H)50~2000 質量份，更佳為含有 100~1500 質量份。當填料(H)之含量未滿 50 質量份時，硬化物之機械強度會有不足之虞。另一方面，當填料(H)之含量超過 1500 質量份時，填料(H)難以均勻地分散於聚合性單體成分之總量中，會有成為於機械強度及操作性方面不充分之組成物之虞。

各成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)10~80 質量份及(D)20~90 質量份，更佳為含有(A)10~70 質量份及(D)30~90 質量份，又更佳為含有(A)10~60 質量份及(D)40~90 質量份。又，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為(F)0.001~20 質量份，更佳為含有 0.05~10 質量份，又更佳為含有 0.05~5 質量份。併用該聚合起始劑(F)與該聚合促進劑(G)亦為較佳之實施樣態，聚合促進劑(G)以胺類為佳。於該場合，相對於聚合

性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有 (F)0.001~20 質量份及 (G) 0.001~30 質量份，更佳為含有 (F)0.05~10 質量份及 (G) 0.05~20 質量份，又更佳為含有 (F)0.05~5 質量份及 (G) 0.1~10 質量份。

又，本發明之聚合性單體 (A)，由於一同具有優異硬化性、與對齒質之滲透性，故於複合樹脂之中，特別以作為自接著性複合樹脂使用為佳。當將本發明之組成物作為自接著性複合樹脂使用時，該組成物，較佳為含有聚合性單體 (A)、具有酸性基之聚合性單體 (C)、交聯性之聚合性單體 (D)、聚合起始劑 (F) 及填料 (H)。各成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有 (A)1~80 質量份、(C)1~80 質量份及 (D)1~97 質量份，更佳為含有 (A)3~70 質量份、(C)2~60 質量份及 (D)5~93 質量份，又更佳為含有 (A)5~70 質量份、(C)2~40 質量份及 (D)10~90 質量份。又，當重視對齒質（特別是象牙質）之滲透性時，以進一步含有具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體 (B) 為佳。當該自接著性複合樹脂含有 (A)、(B)、(C) 及 (D) 時，各組成分之配合量，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有 (A)1~80 質量份、(B) 1~80 質量份、(C)1~80 質量份及 (D)1~97 質量份，更佳為含有 (A)3~70 質量份、(B)2~70 質量份、(C)2~60 質量份及 (D)5~93 質量份，又更佳為含有 (A)5~70 質量份、(B)3~50 質量份、(C)2~40 質量份及 (D)10~90 質量份。關於聚合起始劑 (F) 及填料 (H) 之配合量，可採用與上述一般之複合樹脂相同之配

合量。又，與該一般之複合樹脂同樣的，併用該聚合起始劑(F)與該聚合促進劑(G)亦為較佳之實施樣態，該(F)及(G)之配合量亦如上述。又，當特別重視對齒質之滲透性時，亦可配合溶劑(E)，該溶劑(E)以含有水(I)為更佳。該溶劑(E)之配合量，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為 0~15 質量份、更佳為 1~10 質量份。

又，將本發明之組成物作為牙科用黏合劑使用亦為較佳之實施樣態之一。該黏合劑，較佳可例示如樹脂黏合劑、玻璃離子體黏合劑 (glass ionomer cement)、樹脂強化型玻璃離子體黏合劑等。當將本發明之樹脂組成物作為樹脂黏合劑使用時，較佳為，含有聚合性單體(A)、交聯性之聚合性單體(D)、聚合起始劑(F)、聚合促進劑(G)、填料(H)及作為溶劑(E)之水(I)之組成物，如此之組成物，亦可進一步含有具有酸性基之聚合性單體(C)。牙科用黏合劑，例如，較佳作為將稱為嵌體(inlay)或冠(crown)之金屬或陶瓷製之齒冠用修復材料固定於牙齒時之接合材使用。如本發明所使用之該(A)，由於具有 2 個以上之聚合性基，故可提高所得之硬化物之機械強度、而可承受咬合壓力等。由該觀點考量，該(D)，更佳為含有 2 個以上聚合性基之聚合性單體。又，當如上述之使用形態時，該齒冠用修復材料大部分為不具透光性，故欲將該黏合劑僅以光聚合硬化並不容易，因此，該(F)以使用化學聚合起始劑為佳。而當使用化學聚合起始劑使其聚合時，為了提高其之反應性，該(G)，較佳為使用胺類及/或亞磺酸及其鹽，更佳為同時使用胺類與亞

磺酸及其鹽。又，所使用之填料(H)並無特別限定。

當欲賦予該黏合劑氟緩釋性時，該填料(H)，較佳為使用選自氟鋁矽酸鹽玻璃、鈣氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃及鋇鈣氟鋁矽酸鹽玻璃所構成群中之至少 1 種，更佳為使用氟鋁矽酸鹽玻璃及/或鋇氟鋁矽酸鹽玻璃。另一方面，當欲賦予該黏合劑 X 射線造影性時，該填料(H)，較佳為使用選自鋇玻璃、鋇玻璃、鋇硼鋁矽酸鹽玻璃、鋇硼鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃及鋇氟鋁矽酸鹽玻璃所構成群中之至少 1 種，更佳為使用鋇玻璃及/或鋇氟鋁矽酸鹽玻璃。

又，當使用化學聚合起始劑時，由保存安定性的觀點考量，較佳為，將該(F)與該(G)分別以各別的容器保存。亦即，於較佳之實施樣態，該樹脂黏合劑係以 2 劑型的形態使用。於更佳之實施樣態，該樹脂黏合劑係以 2 糊劑型之形態使用。較佳為，將各糊劑以糊劑彼此隔離之狀態保存，於要使用前將該 2 糊劑混練，以進行化學聚合使其硬化。該糊劑，可藉由將聚合性單體等之液狀成分與填料(H)（粉末）混練來調製。又，當使用亞磺酸及其鹽作為該(G)使用時，由保存安定性的觀點考量，較佳為將該(C)與該(G)保存於個別之容器。當將上述 2 糊劑分別稱為 A 糊劑與 B 糊劑時，所使用之特佳之實施樣態，該 A 糊劑含有(A)、(C)、(F)及(H)，該 B 糊劑含有(A)、(G)及(H)。

將本發明之組成物作為牙科用黏合劑使用時之各成分的配合量，並無特別限定，於聚合性單體成分之總量 100

質量份中，較佳為含有(A)1~90 質量份、(B) 1~90 質量份、(C)1~90 質量份及(D)1~90 質量份，更佳為含有(A)2~90 質量份、(B)2~80 質量份、(C)2~80 質量份及(D)2~80 質量份。又，該(F)及該(G)之配合量，當考量可得適當之硬化時間時，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(F)0.001~20 質量份、(G)0.001~30 質量份，更佳為含有(F)0.05~15 質量份、(G)0.05~20 質量份。

再者，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(H)30~2000 質量份、更佳為含有(H)50~1500 質量份。當(H)之含量未滿 30 質量份時，硬化物之機械強度會有不充分之虞。另一方面，當(H)之含量超過 2000 質量份時，當將該樹脂黏合劑使用為其之較佳實施樣態之 2 糊劑型之黏合劑時，該糊劑之流動性不足，而難以進行充分的混合，故硬化物之強度有降低之虞。

又，本發明之組成物，較佳為作為玻璃離子體黏合劑使用，更佳為作為樹脂強化型玻璃離子體黏合劑使用。玻璃離子體黏合劑，典型上係將如氟鋁矽酸鹽玻璃等之無機填料、與如聚丙烯酸等之聚鏈烯酸以酸-鹼反應、硬化者。而推測藉由該聚丙烯酸與構成齒質之氫氧磷灰石中之鈣的相互作用，而發揮接著功能。當將本發明之組成物作為玻璃離子體黏合劑、特別是作為樹脂強化型玻璃離子體黏合劑使用時，該組成物，較佳為含有(A)、(E)、(F)、(G)、(H)及聚鏈烯酸之組成物，更佳為含有(A)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)及聚鏈烯酸之組成物、含有(A)、(B)、(E)、(F)、(G)、

(H)及聚鏈烯酸之組成物或含有(A)、(B)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)及聚鏈烯酸之組成物，如此之組成物，亦可進一步含有(C)。

所使用之具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)，並無特別限定。如後述，由可使酸-鹼反應順利進行的觀點考量，溶劑(E)以含有水(I)為佳。因此，由確保組成物之均一性、可得安定之性能的觀點考量，更佳為使用與水(I)之親和性高之單體作為該(B)。如此之與水(I)之親和性高的單體，較佳為(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、單(甲基)丙烯酸甘油酯、單(甲基)丙烯酸丁四醇酯，特佳為甲基丙烯酸 2-羥基乙酯。

所使用之交聯性之聚合性單體(D)，並無特別限定，如上述，由確保組成物之均一性、可得安定之性能的觀點考量，更佳為使用與水(I)之親和性高之單體作為該(D)。由於兼具如此之與水(I)之親和性、與硬化物之機械強度，故該(D)，較佳為脂肪族化合物系之二官能性聚合性單體，更佳為二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)乙烷及 2,2,4-三甲基六亞甲基雙(2-胺甲醯氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(通稱為「UDMA」)。

該聚鏈烯酸，係不飽和單羧酸或不飽和二羧酸之聚合物。該聚鏈烯酸之具體例示，可舉例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-氯丙烯酸、2-氰基丙烯酸、烏頭酸、中康酸、馬來酸、衣康酸、富馬酸、戊烯二酸、檸康酸、猶他康酸(utraconic

acid)等之均聚物、或與可與該等不飽和羧酸共聚合之單體之共聚物。當為共聚物時，不飽和羧酸單位之比例，較佳為，相相對於總構造單位之 50 莫耳%以上。可共聚合之單體，以乙烯性不飽和聚合性單體為佳，可舉例如苯乙烯、丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸鹽類、氯乙烯、氯丙烯、乙酸乙烯、二甲基丙烯酸 1,1,6-三甲基六亞甲酯等。該等聚鏈烯酸之中，較佳為，丙烯酸或馬來酸之均聚物或共聚物。該等聚鏈烯酸，當重量平均分子量未滿 5000 時，牙科用黏合劑組成物之硬化物的強度降低、耐久性有變差的情形。另一方面，當重量平均分子量超過 40000 時，牙科用黏合劑組成物之和合時之稠度變硬，而有操作性降低的情形。因此，較佳之聚鏈烯酸之重量平均分子量為 5000~40000。

所使用之填料(H)，由於酸-鹼反應之硬化性及組成物之氟緩釋性的觀點考量，較佳為使用選自氟鋁矽酸鹽玻璃、鈣氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃及鋇鈣氟鋁矽酸鹽玻璃所構成群中之至少 1 種，更佳為使用氟鋁矽酸鹽玻璃及/或鋇氟鋁矽酸鹽玻璃。

又，所使用之溶劑(E)並無特別限定，由可使酸-鹼反應順利進行的觀點考量，溶劑(E)以含有水(I)為佳。當使用水(I)與有機溶劑(J)之混合溶劑作為溶劑(E)時，該混合溶劑中之水(I)之含量，以 50 質量%以上為佳、70 質量%以上為更佳、90 質量%以上又更佳。於特別重視酸-鹼反應之進行的實施樣態，溶劑(E)以實質上僅以水(I)構成為特佳。

當將本發明之組成物作為玻璃離子體黏合劑、特別是作為樹脂強化型玻璃離子體黏合劑使用時之各成分的配合量，並無特別限定。當組成物含有(A)及(B)時，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~90 質量份、(B)1~90 質量份及(C) 0~50 質量份，更佳為含有(A)2~90 質量份、(B)5~90 質量份及(C)0~30 質量份。當組成物含有(A)及(D)時，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~90 質量份、(D)1~90 質量份及(C)0~50 質量份，更佳為含有(A)2~90 質量份、(D)5~90 質量份及(C)0~30 質量份。而當組成物含有(A)、(B)及(D)時，於聚合性單體成分之總量 100 質量份中，較佳為含有(A)1~90 質量份、(B)1~90 質量份、(D)1~90 質量份及(C)0~50 質量份，更佳為含有(A)2~90 質量份、(B)5~90 質量份、(D)5~90 質量份及(C)0~30 質量份。

又，該(F)及該(G)之配合量，當考量可得適當之硬化時間時，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(F)0.001~30 質量份、(G)0.001~30 質量份，更佳為含有(F)0.05~20 質量份、(G)0.05~20 質量份。再者，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有(H)30~2000 質量份、更佳為含有(H)50~1500 質量份。當(H)之含量未滿 30 質量份時，硬化物之機械強度會有不充分之虞。另一方面，當(H)之含量超過 2000 質量份時，組成物糊劑之流動性降低而難以進行充分的混合，故會使酸-鹼反應無法順利地進行。其結果，硬化物之強度會有降低之

虞。

又，相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有溶劑(E)7~500 質量份、更佳為含有 10~300 質量份、又更佳為含有 10~100 質量份。藉由以該範圍含有溶劑(E)，可使酸-鹼反應順利地進行、且所得硬化物之機械強度及對齒質之接著性為良好。

相對於聚合性單體成分之總量 100 質量份，較佳為含有該聚鏈烯酸 1~200 質量份、更佳為含有 5~100 質量份、又更佳為含有 10~50 質量份。藉由以該範圍含有聚鏈烯酸，可使酸-鹼反應順利地進行、且減小所得硬化物因口腔內之水解等所致之崩壞。

如上述，於玻璃離子體黏合劑，係以酸-鹼反應之進行引起硬化，故由保存安定性的觀點考量，較佳為，將鹼性之填料(H)與聚鏈烯酸包裝於個別之容器，於要使用前混合後使用。製品之形態，亦可使用所謂粉-液型之製品形態，但由提昇操作性的觀點考量，更佳為，作成含 2 種糊劑之所謂 2 糊劑型玻璃離子體黏合劑之形態。當為 2 糊劑型之製品形態時，當將上述 2 糊劑分別稱為 A 糊劑與 B 糊劑時，較佳之實施樣態係該 A 糊劑含有(A)、(E)、(F)、(H)及聚鏈烯酸，該 B 糊劑含有(B)及(H)。又，同樣可使用之較佳實施樣態係該 A 糊劑含有(A)、(E)、(F)、(H)及聚鏈烯酸，該 B 糊劑含有(D)及(H)。另外，同樣可使用之較佳實施樣態係該 A 糊劑含有(D)、(F)、(H)及聚鏈烯酸，該 B 糊劑含有(A)、(E)、(G)及(H)。此時，當特別重視接著性時，該

A 糊劑以進一步含有(C)為佳，由同樣之觀點考量，該 B 糊劑以進一步含有(B)為佳。於任一實施樣態，由於係於該 A 糊劑側含有聚鏈烯酸，故該 B 糊劑所含之填料(H)，較佳為使用選自氟鋁矽酸鹽玻璃、鈣氟鋁矽酸鹽玻璃、鋇氟鋁矽酸鹽玻璃、銀氟鋁矽酸鹽玻璃及鋇鈣氟鋁矽酸鹽玻璃所構成群中之至少 1 種，更佳為使用氟鋁矽酸鹽玻璃及/或銀氟鋁矽酸鹽玻璃。另一方面，該 A 糊劑所含之填料(H)，較佳為使用對聚鏈烯酸不顯示反應性者，而以使用石英為特佳。

該等牙科用材料，可依一般方法調製、使用，而可與齒質以高接著強度接著。

以下，舉實施例以詳細說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。

[聚合性單體之 HPLC 測定]

(1) 樣品調製方法

秤量單體約 20mg 至樣品瓶，以甲醇（和光純藥工業公司製，高效能液相層析用）1g 稀釋。振盪樣品瓶使單體成分溶解後，使用拋棄型注射器（TERUMO 公司製，帖魯磨注射器(商品名)結核菌素用 1mL）與 HPLC 拋棄式過濾器單元（日本波魯公司製，艾其庫羅碟盤(商品名)13CR、0.45 μ mPTFE）將稀釋溶液過濾作成 HPLC 用測定樣品。

(2) HPLC 測定

使用實施例及比較例之聚合性單體之 HPLC 測定，HPLC 之系統控制器係使用島津製作所製 CBM-20A，自動

取樣器係使用島津製作所製 SIL-20A，檢測器係使用島津製作所製 SPD-M20A，管柱烘箱係使用島津製作所製 CTO-20A，輸送液體單元係使用 LC-20AT，管柱係使用 Waters 公司製 μ Bondapak (註冊商標) C_{18} 分析用管柱 (C18 充填劑 (粉碎型)、平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 、孔徑 125\AA 、管柱尺寸 $3.9\times 300\text{mm}$) Waters 公司製 μ Bondapak (註冊商標) C_{18} 分析用管柱 (C18 充填劑 (粉碎型)、平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 、孔徑 125\AA 、管柱尺寸 $3.9\times 300\text{mm}$) 進行。該等使用時之不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\ \mu\text{L}$ 。洗提液，係使用 甲醇/水 = 3/7 之混合溶劑，流量為 1.0mL/分鐘 、測定溫度為 50°C 、樣品注入量為 $10\ \mu\text{L}$ 。測定時之壓力為 $5\text{MPa}\sim 10\text{MPa}$ ($50\text{kgf/cm}^2\sim 100\text{kgf/cm}^2$)。測定結果示於表 1。

[表 1]

HPLC 測定結果

	滯留時間(min.)
HEMA	6.02
SDMA	*13.64
MDMA	*12.68
EDMA	*18.23
XDMA	*21.27
ErMA	34.12
GDMA	41.52
#801	>45

*申請專利範圍

實施例 1 含聚合性單體(A)之聚合性組成物之 1 階段接著系統之使用 (一液型結合材)

(1)一液型結合材之製作

製作使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物之一液型結合材。其組成係示於表 2。

[表 2]
一液型結合材之組成與接著評估結果

成分	比較例												
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	
聚合性單體(A)	EDMA	15			15	30							
	XDMA		15										
	SDMA			15									
	MDMA				15								
(A)比較用聚合性單體	#801						15						
	GDMA							15					
具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)	ErMA											15	
	HEMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	30
具有酸性基之聚合性單體(C)	MDP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Bis-GMA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
交聯性之聚合性單體(D)	蒸餾水	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	乙醇	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
溶劑(E)	TMDPO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	CQ									2			
聚合起始劑(F)	DBB									1			
	無機填料 1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
聚合促進劑(G)	24 小時後	18.7	16.5	17.5	19.9	18.5	10.2	12.8	12.9	18.5	12.9	12.8	12.9
	熱循環負荷後	19.0	18.2	18.4	19.5	18.6	9.5	9.8	15.1	19.5	18.6	11.2	8.6
填料(H)	所使用之(A)之滯留時間(分)	18.2	21.3	13.6	12.7	10.1	>45	41.5	13.6	34.1	34.1	34.1	6.0

(各成分之配合量的單位為質量份。)

EDMA：二甲基丙烯酸丁四醇酯[1,4-雙(甲基丙烯醯氧基)-2,3-丁二醇]

XDMA：二甲基丙烯酸木糖醇酯[1,5-雙(甲基丙烯醯氧基)-2,3,4-戊三醇]

SDMA：二甲基丙烯酸山梨糖醇酯[1,6-雙(甲基丙烯醯氧基)-2,3,4,5-己四醇]

MDMA：二甲基丙烯酸甘露糖醇酯(3,4-二-O-甲基丙烯醯基-D-甘露糖醇)

#801：1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)乙烷

GDMA：二甲基丙烯酸甘油酯[不符合聚合性單體(A)之比較例用之聚合性單體]

ErMA：二甲基丙烯酸新戊四醇酯

HEMA：二甲基丙烯酸 2-羥基乙酯

MDP：10-甲基丙烯醯氧基癸基二氫磷酸酯

Bis-GMA：雙酚 A 甲基丙烯酸二環氧丙酯

TMDPO：2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷

CQ：樟腦醜

DDB：N,N-二甲基胺基苯甲酸正丁氧基乙酯

無機填料 1：日本阿亞羅集魯公司製「R972」

又，MDMA 係新穎化合物，係藉以下之方法合成。

參考例 MDMA 之合成

(i) 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-3,4-di-O-metharyloyl-D-mannitol 之合成

於裝設有冷凝管之 2L 分離式燒瓶添加無水吡啶 700mL

後，將 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-D-mannitol (和光純藥製) 65g 每次少許的添加至燒瓶內使其完全溶解。於反應系設置冰浴將反應系冷卻至 0°C。接著，將反應系之溫度保持於 0°C 附近，並於攪拌反應系之下，使用滴液漏斗將甲基丙烯醯氯 (和光純藥製) 60g 於氮氣環境氣氛下以約 1 小時滴入至反應系。將滴液漏斗更換為玻璃栓，使用油浴將反應系加熱至 70°C。持續該加熱 8 小時。加熱結束後，由油浴移出將反應系冷卻至室溫。接著，將反應系倒入裝有 1L 冰水之燒杯中以使反應停止。反應停止後，使用 1500mL 之二乙醚進行 5 次萃取。之後，將所得之有機層，使用蒸發器減壓濃縮，得油狀物質。將該油狀物質，使用矽膠層析進行精製 (展開劑：己烷：二乙醚=7：3)，濃縮後，加入己烷進行再結晶而得目的之化合物。產量為 36.3g、收率為 37%。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ) 13.1(s, 6H), 1.36(s, 6H), 1.96(s, 6H), 3.85-3.96(m, 4H), 4.21-4.27(m, 2H), 5.43(dd, 2H), 5.64(s, 2H), 6.15(s, 2H) (ppm)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , δ) 18.2, 25.1, 26.3, 65.5, 71.6, 74.7, 109.3, 126.6, 135.6, 166.0 (ppm)

(ii) DMA (3,4-di-O-methacryloyl-D-mannitol) 之合成

於 2L 之圓底燒瓶添加乙酸 540mL 及水 180mL。將所得之乙酸水溶液於攪拌之下，每次少許地添加上述所合成之 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-3,4-di-O-metharyloyl-D-mannitol 18g 使其完全溶解。將如此調製之溶液以保持溫度為 25°C

的狀態，進行攪拌 18 小時。攪拌結束後，藉由將該溶液使用蒸發器進行減壓濃縮而得油狀物質。將該油狀物質，使用矽膠層析進行精製（展開劑：乙酸乙酯 100%），進行濃縮後，析出白色結晶。藉由 NMR，確認該結晶為目的之化合物。產量為 8.7g、收率為 60%。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_3OD , δ) 1.84(s, 6H), 3.39(dd, 2H), 3.51(dd, 2H), 3.59-3.66(m, 2H), 5.28(d, 2H), 5.56(d, 2H), 6.03(s, 2H) (ppm)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CD_3OD , δ) 18.4, 64.2, 71.6, 73.1, 126.8, 137.4, 167.9 (ppm)

(2) 與牛牙齒象牙質之接著評估方法

將牛下顎門牙的唇側面於流水下以#80 碳化矽紙（日本研紙公司製）研磨，而製得露出象牙質之平坦面之樣品。將所得之樣品於流水下再以#1000 之碳化矽紙（日本研紙公司製）研磨。研磨結束後，將表面的水以空氣流乾燥。於乾燥後之平滑面，貼合具有直徑 3mm 之圓洞之厚度約 150 μm 之黏著膠帶，制定接著面積。

使用筆將上述所製作之一液型結合材塗布於上述的圓洞內，放置 20 秒鐘後，藉由將表面吹空氣流，進行乾燥至所塗布之一液型結合材的流動性消失為止。接著，以牙科用可見光照射器「JET 燈 3000」（J. Morita USA 製）光照射 10 秒鐘，藉此使所塗布之一液型結合材硬化。

於所得之一液型結合材之硬化物的表面，充填牙科充填用複合樹脂（可樂麗公司製，商品名「可樂麗菲露 AP-

X」(註冊商標))，並以脫模膜(聚酯)被覆。接著，於該脫模膜之上藉由載置載玻片擠壓，使該樹脂薄膜之塗布面平滑化。接著，透過該脫模膜，對該複合樹脂使用上述照射器「JET 燈 3000」進行光照射 20 秒鐘，使該複合樹脂硬化。

對所得之牙科充填用複合樹脂之硬化物的表面，使用市售之牙科用樹脂黏合劑(可樂麗公司製，商品名「帕那比亞 21」)接著不銹鋼製圓柱棒(直徑 7mm、長度 2.5cm)之一端面(圓形截面)，接著後，將該樣品靜置於室溫下 30 分鐘後，浸漬於蒸餾水。接著試驗樣品共計製作 10 個，將浸漬於蒸餾水後之所有樣品，於保持為 37°C 之恆溫器內靜置 24 小時。對 10 個樣品中之 5 個樣品，為了評估接著初期之接著力，於靜置 24 小時後立即測定接著強度。對剩餘的 5 個樣品，為了評估接著耐久性，再進行 4000 次熱循環(以於 4°C 之冷水與 60°C 之溫水中交互地浸漬 1 分鐘的步驟視為 1 循環)後測定接著強度。

(3) 接著評估試驗(接著強度及接著耐久性之評估)

以萬能試驗機(島津製作所公司製)將衝頭速度(crosshead speed)設定為 2mm/分鐘，測定上述之接著試驗供試樣品之拉伸接著強度，將平均值視為接著強度。

<實施例 1-1>

使用相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 EDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 1-2 >

使用相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 XDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 1-3 >

使用相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 SDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 1-4 >

使用相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 MDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 1-5 >

於實施例 1-1，將所使用之聚合起始劑改變如表 2 所記載，並使用聚合促進劑，除此之外，與實施例 1-1 同樣地進行評估試驗。

< 實施例 1-6 >

配合相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 MDMA 30 質量份，並不配合相當於聚合性單體(B)之 HEMA，除此之外，與實施例 1-1 同樣地進行評估試驗。

< 比較例 1-1 >

使用不相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 #801 (滯留時間長)，進行上述之與牛

牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 1-2 >

使用不相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 GDMA (滯留時間長)，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 1-3 >

使用不相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 ErMA (滯留時間長)，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 1-4 >

不配合相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 EDMA，而配合相當於聚合性單體(B)之 HEMA (滯留時間短) 30 質量份，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

結果示於表 2。由表 2 可知，使用本發明之含聚合性單體(A)之聚合性組成物之一液型結合材，具有對象牙質之優異初期接著性及接著耐久性。

實施例 2 含聚合性單體(A)之聚合性組成物之 2 階段接著系統之使用 (二液型結合材)

(1) 使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物之底劑的製作

製作使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物的底劑。其之組成係示於表 3。

[表 3]
底劑之組成與接著評估結果

成分	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	比較例	比較例	比較例
	2-2	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
聚合性單體(A)	EDMA	35				70						
	XDMA		35									
	SDMA			35								
	MDMA				35							
(A)比較用聚合性單體	GDMA						35					
具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羧基之聚合性單體(B)	HEMA	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	70
	MDP	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
具有酸性基之聚合性單體(C)	#801	10	10	10	10	10	45	10	10	10	10	10
	蒸餾水	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
溶劑(E)	乙醇	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	TMDPO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚合起始劑(F)	CQ									0.8		
	DBB									1		
對象牙質之接著強度(MPa)	24 小時後	23.6	21.2	20.3	22.7	23.9	13.2	13.8	14.9	14.4	14.4	14.4
	熱循環負荷後	23.9	21.8	20.4	21.5	22.4	10.8	9.3	12.4	8.7	8.7	8.7

(各成分之配合量的單位為質量份，各簡稱與上述相同。)

(2) 與牛牙齒象牙質之接著評估方法

將牛下顎門牙的唇側面於流水下以#80 碳化矽紙（日本研紙公司製）研磨，而製得露出象牙質之平坦面之樣品。將所得之樣品於流水下再以#1000 之碳化矽紙（日本研紙公司製）研磨。研磨結束後，將表面的水以空氣流乾燥。於乾燥後之平滑面，貼合具有直徑 3mm 之圓洞之厚度約 150 μm 之黏著膠帶，制定接著面積。

使用筆將上述所製作之底劑塗布於上述的圓洞內，放置 20 秒鐘後，藉由將表面吹空氣流，進行乾燥至所塗布之底劑的流動性消失為止。接著，將表 4 之組成之結合材，重覆塗布於將該底劑所塗布、乾燥之牙面。接著，以牙科用可見光照射器「JET 燈 3000」（J. Morita USA 製）光照射 10 秒鐘，藉此使所塗布之底劑及結合材硬化。

於所得之結合材之硬化物的表面，塗布牙科充填用複合樹脂（可樂麗公司製，商品名「可樂麗菲露 AP-X」（註冊商標）），並以脫模膜（聚酯）被覆。接著，於該脫模膜之上藉由載置載玻片並擠壓，使該樹脂薄膜之塗布面平滑化。接著，透過該脫模膜，對該複合樹脂使用上述照射器「JET 燈 3000」進行光照射 20 秒鐘，使該複合樹脂硬化。

對所得之牙科充填用複合樹脂之硬化物的表面，使用市售之牙科用樹脂黏合劑（可樂麗公司製，商品名「帕那比亞 21」）接著不銹鋼製圓柱棒（直徑 7mm、長度 2.5cm）之一端面（圓形截面），接著後，將該樣品靜置於室溫下

30 分鐘後，浸漬於蒸餾水。接著試驗樣品共計製作 10 個，將浸漬於蒸餾水後之所有樣品，於保持為 37°C 之恆溫器內靜置 24 小時。對 10 個樣品中之 5 個樣品，為了評估接著初期之接著力，於靜置 24 小時後立即測定接著強度。對剩餘的 5 個樣品，為了評估接著耐久性，再進行 4000 次熱循環（以於 4°C 之冷水與 60°C 之溫水中交互地浸漬 1 分鐘的步驟視為 1 循環）後測定接著強度。

[表 4]

結合材之組成

成分	配合量(質量份)
HEMA	40
Bis-GMA	40
NPG	20
光起始劑(TMDPO)	3
無機填料 1	5.5
無機填料 2	1.5

NPG：二甲基丙烯酸新戊二醇酯

無機填料 2：日本阿亞羅集魯公司製「Ar380」

（其他簡稱與上述為相同意義。）

(3) 接著評估試驗（接著強度及接著耐久性之評估）

以萬能試驗機（島津製作所公司製）將衝頭速度 (crosshead speed) 設定為 2mm/分鐘，測定上述之接著試驗

供試樣品之拉伸接著強度，將平均值視為接著強度。

< 實施例 2-1 >

使用相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 EDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 2-2 >

使用相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 XDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 2-3 >

使用相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 SDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 2-4 >

使用相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 MDMA，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 實施例 2-5 >

於實施例 2-1，將所使用之聚合起始劑改變如表 2 所記載，並使用聚合促進劑，除此之外，與實施例 2-1 同樣地進行評估試驗。

< 實施例 2-6 >

配合相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 EDMA 70 質量份，並不配合相當於聚合性單體(B)

之 HEMA，除此之外，與實施例 2-1 同樣地進行評估試驗。

< 比較例 2-1 >

使用不相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 #801 (滯留時間長)，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 2-2 >

使用不相當於上述底劑所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 GDMA (滯留時間長)，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 2-3 >

使用不相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 ErMA (滯留時間長)，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

< 比較例 2-4 >

不配合相當於上述一液型結合材所配合之親水性單體之聚合性單體(A)之 EDMA，而配合相當於聚合性單體(B)之 HEMA (滯留時間短) 70 質量份，進行上述之與牛牙齒象牙質之接著評估試驗。

結果係示於表 3。由表 3 可知，使用本發明之含聚合性單體(A)之聚合性組成物之底劑，具有對象牙質之優異初期接著性及接著耐久性。

實施例 3 含聚合性單體(A)之聚合性組成物於牙科用複合樹脂之使用

使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用複合樹

脂之製作

製作使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物之糊狀牙科用複合樹脂。牙科用複合樹脂係製作充填用複合樹脂及自接著性複合樹脂之 2 系統。其組成係示於表 5 (充填用複合樹脂) 及表 6 (自接著性複合樹脂) 。

[表 5]
充填用複合樹脂之組成與接著評估結果

	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	實施例 3-4	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	比較例 3-5	比較例 3-6
聚合性單體(A)	EDMA	20								
	MDMA		20							
	XDMA			20						
	SDMA				20					
	GDMA						20			
(A)比較用聚合性單體	ErMA							20		
具有 1 個聚合性官能基與 1 個 以上羰基之聚合性單體(B)	#801									20
	HEMA				20					
交聯性之聚合性單體(D)	3G	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	D-2.6E	50	50	50	50	50	50	50	50	50
聚合起始劑(F)	CQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1
聚合促進劑(G)	PDE	1	1	1	1	1	1	1	1	1
填料(H)	無機填料 3	280	280	280	280	280	280	280	280	280
	無機填料 4	20	20	20	20	20	20	20	20	20
對象牙質之接著強度(MPa) (併用接著劑)		18.5	16.4	16.0	15.9	9.5	15.0	12.5	12.2	12.5
彎曲強度(MPa)		122	113	110	111	135	91	125	117	119

PDE：對-(N,N-二甲基胺基)苯甲酸乙酯

無機填料 3：矽烷處理銀玻璃粉

將銀玻璃（艾思鐵克公司製，商品名型號「Raysorb E-3000」）以球磨機粉碎，製得銀玻璃粉。使用雷射繞射式粒度分布測定裝置（島津製作所製，型式「SALD-2100」）測定所得之銀玻璃粉之平均粒徑的結果，為 $2.4 \mu\text{m}$ 。對該銀玻璃粉 100 重量份依一般方法以 3 重量份之 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷進行表面處理，而得矽烷處理銀玻璃粉。

無機填料 4：矽烷處理膠質氧化矽粉末

於蒸餾水 100 重量份中，加入 0.3 重量份之乙酸與 3 重量份之 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷進行攪拌，再添加膠質氧化矽粉末（日本阿亞羅集魯公司製，商品型號「阿亞羅集魯 OX50」）50 重量份並攪拌 1 小時。藉由冷凍乾燥將水分除去後，以 80°C 進行加熱處理 5 小時，而製得矽烷處理膠質氧化矽粉末。

（各成分之配合量的單位為質量份，其他簡稱與上述為相同意義。）

[表 6]
自接著性複合樹脂之組成與接著評估結果

	實施例 3-5	實施例 3-6	實施例 3-7	實施例 3-8	比較例 3-7	比較例 3-8	比較例 3-9	比較例 3-10
聚合性單體(A)	EDMA	25						
	MDMA		25					
	XDMA			25				
	SDMA				25			
	GDMA					25		
(A)比較用聚合性單體	ErMA						25	
#801								25
	HEMA	25	25	25	25	25	25	25
具有 1 個聚合性官能基與 1 個 以上羥基之聚合性單體(B)	MDP	10	10	10	10	10	10	10
	Bis-GMA	40	40	40	40	40	40	40
具有酸性基之聚合性單體(C) 交聯性之聚合性單體(D)	CQ	1	1	1	1	1	1	1
	PDE	1	1	1	1	1	1	1
聚合促進劑(G)	無機填料 3	230	230	230	230	230	230	230
	無機填料 4	20	20	20	20	20	20	20
填料(H)								
對象牙質之接著強度(MPa) (併用接著劑)		12.3	11.5	10.8	10.9	9.3	9.2	9.0
彎曲強度(MPa)		100	98	96	95	92	97	102

(各成分之配合量的單位為質量份，其他簡稱與上述為相同意義。)

(2) 與牛牙齒象牙質之接著評估方法

[充填用複合樹脂 (實施例 3-1~3-4、比較例 3-1~3-6)]

將牛的門牙以 #1000 之碳化矽紙 (日本研紙公司製) 濕潤研磨至平滑使琺瑯質表面或象牙質表面露出後, 將表面的水使用牙科用空氣洗滌器吹除。於所露出之琺瑯質表面或象牙質表面, 貼合具有直徑 3mm 之圓洞之厚度約 150 μm 之黏著膠帶, 使用筆將牙科用接著材 (可樂麗公司製, 商品名「可樂麗菲露 SE BOND」) 塗布於圓洞內, 放置 20 秒鐘後, 使用牙科用空氣洗滌器進行乾燥至該牙科用接著材組成物的流動性消失為止。接著, 以牙科用光照射器 (Morita 公司製「JETLITE3000」) 進行光照射 10 秒鐘。接著, 於該牙科用接著材上載置上述所製作之充填用複合樹脂組成物, 以脫模膜 (聚酯) 被覆後, 於該脫模膜之上載置載玻片以擠壓, 使用牙科用光照射器「JETLITE3000」進行光照射 20 秒鐘, 使其硬化。接著, 對其之硬化面, 使用牙科用樹脂黏合劑 (可樂麗公司製, 商品名「帕那比亞 21」) 接著直徑 7mm、長度 2.5cm 之不銹鋼製圓柱棒之一端面 (圓形截面), 靜置 30 分鐘, 作成試驗片。接著試驗供試樣品全部係製作 5 個。

[自接著性複合樹脂 (實施例 3-5~3-8、比較例 3-7~3-10)]

將牛的門牙以 #1000 之碳化矽紙 (日本研紙公司製) 濕潤研磨至平滑使琺瑯質表面或象牙質表面露出後, 將表面的水使用牙科用空氣洗滌器吹除。於所露出之琺瑯質表面或象牙質表面, 貼合具有直徑 3mm 之圓洞之厚度約 150

μm 之黏著膠帶。於圓洞載置上述所製作之自接著性複合樹脂組成物，被覆脫模膜（古拉雷公司製，商品名「艾巴魯」）後，於該脫模膜之上載置載玻片以擠壓，使用牙科用光照射器（Morita 公司製，商品名「JETLITE3000」）進行光照射 20 秒鐘，使其硬化。接著，對其之硬化面，使用牙科用樹脂黏合劑（可樂麗公司製，商品名「帕那比亞 21」）接著直徑 5mm、長度 1.5cm 之不銹鋼製圓柱棒之一端面（圓形截面），靜置 30 分鐘，作成試驗片。接著試驗供試樣品全部係製作 5 個。

(3) 接著評估試驗（接著強度及接著耐久性之評估）

以萬能試驗機（島津製作所公司製）將衝頭速度（crosshead speed）設定為 2mm/分鐘，測定上述之接著試驗供試樣品之拉伸接著強度，將平均值視為接著強度。

(4) 彎曲強度之測定

將複合樹脂組成物充填於不銹鋼製之模具（尺寸 2mm \times 2mm \times 25mm）後，上下以載玻片壓接，以牙科用技工用光照射器（Morita 製， α 燈 II）由兩面分別照射光 2 分鐘使其硬化。關於各實施例及比較例，各製作 5 條硬化物，硬化物，由模具取出後，保存於 37 $^{\circ}\text{C}$ 之蒸餾水中 24 小時。使用英士特萬能試驗機，以跨距：20mm、衝頭速度：1mm/分鐘之條件下測定彎曲強度，計算出各試驗片之測定值的平均值，視為彎曲強度。

將上述之評估結果示於表 5 及 6。由該等表可知，使用本發明之含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用複合

樹脂，對象牙質具有優異之接著性，且具有良好之彎曲強度。

實施例 4 含聚合性單體(A)之聚合性組成物於牙科用自接著性黏合劑之使用

(1) 使用含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用自接著性黏合劑之製作

將表 7 之各成分於常溫下混合調製 A 糊劑及 B 糊劑。接著，混合該等調製成牙科用組成物之黏合劑，並測定與牛牙齒象牙質之接著強度。

[表 7]
牙科用自接著性黏合劑之組成與接著評估結果

成分	實施例 4-1	實施例 4-2	實施例 4-3	實施例 4-4	實施例 4-5	實施例 4-6	比較例 4-1	比較例 4-2
A	聚合性單體(A)	EDMA 20	-	-	20	20	-	-
		MDMA -	20	-	-	-	-	-
		XDMA -	-	20	-	-	-	-
		SDMA -	-	-	-	-	-	-
	(A)比較用聚合性單體	GDMA -	-	-	-	-	20	-
	具有 1 個聚合性官能基與 1 個 以上之羥基之聚合性單體(B)	HEMA 50	50	50	50	50	50	70
	具有酸性基之聚合性單體(C)	MDP 30	30	30	30	30	30	30
		THP 5	5	5	5	-	5	5
	聚合起始劑(F)	CHP -	-	-	-	5	-	-
		BPO -	-	-	-	-	2	-
B	填料(H)	無機填料 3 140	140	140	140	140	140	140
		無機填料 4 45	45	45	45	45	45	45
	安定劑	BHT 0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	具有 1 個聚合性官能基與 1 個 以上之羥基之聚合性單體(B)	HEMA 50	50	50	50	50	50	50
	交聯性之聚合性單體(D)	D-2.6E 50	50	50	50	50	50	50
C	聚合促進劑(G)	PTU 1	1	1	1	1	1	1
		DEPT -	-	-	-	0.4	-	-
		TPBSS -	-	-	-	1	-	-
	填料(H)	無機填料 3 140	140	140	140	140	140	140
	安定劑	無機填料 4 45	45	45	45	45	45	45
D	對象牙質之接著強度(MPa)	BHT 0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		24 小時後 5.4	7.5	4.9	4.6	5	1.4	4
		熱循環負荷後 5.3	7.1	4.5	4.4	4.5	1.2	1.5

THP：1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫

CHP：異丙苯過氧化氫

BPO：苯甲醯基過氧化物

BHT：二丁基羥基甲苯(4-甲基-2,6-二-三級丁基苯酚)

D-2.6E：2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷

PTU：1-(2-吡啶)-2-硫脲

DEPT：N,N-二乙醇-對甲苯胺

TPBSS：2,4,6-三異丙基苯磺酸鈉

(各成分之配合量的單位為質量份，其他簡稱與上述為相同意義。)

(2) 與牛牙齒象牙質之接著評估方法

將牛下顎門牙的唇側面於流水下以#80 碳化矽紙(日本研紙公司製)研磨，而製得露出象牙質之平坦面之樣品。將所得之樣品於流水下再以#1000 之碳化矽紙(日本研紙公司製)研磨。研磨結束後，將表面的水以空氣流乾燥。於乾燥後之平滑面，貼合具有直徑 3mm 之圓洞之厚度約 150 μm 之黏著膠帶，制定接著面積。

將上述製得之 A 糊劑與 B 糊劑以質量比 1:1 混練所得之黏合劑組成物敷設於不銹鋼製圓柱棒(直徑 7mm、長度 2.5cm)之一端面(圓形截面)上，以使上述之圓洞的中心與該不銹鋼製圓柱棒中心為一致的方式，將敷設有該黏合劑組成物之截面載置於該圓洞並擠壓，而對牙齒面垂直地豎立不銹鋼製圓柱棒。

豎立後，將超出不銹鋼製圓柱棒周圍之多餘的黏合劑組成物以儀器除去，將該樣品於室溫下靜置 30 分鐘後，浸漬於蒸餾水。接著試驗供試樣品共計製作 10 個，將浸漬於蒸餾水後之所有樣品，於保持為 37°C 之恆溫器內靜置 24 小時。對 10 個樣品中之 5 個樣品，為了評估接著初期之接著力，於靜置 24 小時後立即測定接著強度。對剩餘的 5 個樣品，為了評估接著耐久性，再進行 4000 次熱循環（以於 4°C 之冷水與 60°C 之溫水中交互地浸漬 1 分鐘的步驟視為 1 循環）後測定接著強度。

(3) 接著評估試驗（接著強度及接著耐久性之評估）

以萬能試驗機（島津製作所股份有限公司製）將衝頭速度設定為 2mm/分鐘，測定上述之 5 個接著試驗供試樣品之拉伸接著強度，將平均值視為接著強度。

結果示於表 7，由表 7 可知，使用本發明之含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用自接著性黏合劑，對象牙質具有優異之初期接著性及接著耐久性。

實施例 5 含聚合性單體(A)之聚合性組成物於牙科用樹脂強化型玻璃離子體黏合劑之使用

含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用樹脂強化型玻璃離子體黏合劑之製作

[實施例 5-1、比較例 5-1~5-2]

將表 8 之各成分於常溫下混合調製成液劑。又，於甲苯 80 質量份、甲醇 20 質量份之混合溶劑中，加入 DEPT2.5 質量份及 BSS1.5 質量份攪拌 10 分鐘後，加入氟鋁矽酸鹽

粉末 (SCHOTT 公司製, 商品型號「G018-117」, 以下, 亦稱為 FAS 玻璃) 攪拌 10 分鐘。將溶劑減壓蒸餾除去, 使其乾燥後, 使用篩網 (#150) 過篩, 調製成粉劑。接著, 將該等液材與粉劑以重量比 1:3 混合調製成牙科用樹脂強化型玻璃離子體黏合劑, 與實施例以同樣方式測定與牛牙齒象牙質之接著強度。結果示於表 8。

[表 8]

粉液型之樹脂強化型玻璃離子體黏合劑之組成與接著評估結果

成分		實施例 5-1	比較例 5-1	比較例 5-2
聚合性單體(A)	EDMA	30	-	-
(A)比較用聚合性單體	GDMA	-	-	30
具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)	HEMA	35	65	35
溶劑(E)	水	20	20	20
聚合起始劑(F)	BPO	3	3	3
聚鏈烯酸	聚丙烯酸	35	35	35
安定劑	BHT	0.05	0.05	0.05
對象牙質之接著強度(MPa)	24 小時後	4.6	3.9	1.4
	熱循環負荷後	4.0	0.5	0.9

(各成分之配合量的單位為質量份, 其他簡稱與上述為相同意義。)

[實施例 5-2~5-6、比較例 5-3]

將表 9 之各成分於常溫下混合調製成 A (糊劑) 與 B (糊劑)。接著, 將該等混合調製成牙科用樹脂強化型玻璃離子體黏合劑, 與實施例以同樣方式測定與牛牙齒象牙質之接著強度。結果示於表 9。

[表 9] 2 糊劑型之樹脂強化型玻璃離子體黏合劑之組成與接著評估結果

成分	實施例 5-2	實施例 5-3	實施例 5-4	實施例 5-5	實施例 5-6	實施例 5-7	實施例 5-8	比較例 5-3
A	具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上之羥基之聚合性單體(B)	HEMA	50	50	50	50	50	50
	具有酸性基之聚合性單體(C)	MDP	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑(F)	BPO	2	2	2	2	2	2
		THP	-	-	-	-	-	-
	填料(H)	無機填料 3	220	220	220	220	220	220
		無機填料 4	15	15	15	15	15	15
	安定劑	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	聚鏈烯酸	聚丙烯酸	50	50	50	50	50	50
		EDMA	40	-	-	-	40	40
		MDMA	-	40	-	-	-	-
B	聚合性單體(A)	XDMA	-	40	-	-	-	-
	(A)比較用聚合性單體	SDMA	-	-	-	40	-	-
		GDMA	-	-	-	-	-	40
	具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上之羥基之聚合性單體(B)	HEMA	40	40	40	40	40	40
	交聯性之聚合性單體(D)	Bis-GMA	20	20	20	20	20	20
	溶劑	水	20	-	-	-	20	-
		DEPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	聚合促進劑(G)	TPBSS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		PTU	-	-	-	-	-	1
	填料(H)	FAS 玻璃	220	220	220	220	220	220
	無機填料 1	15	15	15	15	15	15	
安定劑	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
對象牙質之接著強度(MPa)		5.5	4.4	4.1	3.9	4.2	4.5	1.7

(各成分之配合量的單位為質量份，其他簡稱與上述為相同意義。)

由表 8 及表 9 可知，使用本發明之含聚合性單體(A)之聚合性組成物之牙科用樹脂強化型玻璃離子體黏合劑，對象牙質具有優異之初期接著性及接著耐久性。

本發明之聚合性單體(A)，具有複數之聚合性基，且具有親水性，故適用於要求硬化性的用途、及其之聚合物適用於要求親水性的用途。含該聚合性單體之聚合性組成物，可使用於牙科用途等之各式各樣的用途。特別是，該組成物，適用於底劑、結合材、黏合劑及複合樹脂等之牙科用材料。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種當使用於牙科用材料時，可發揮優異之與牙質（特別是象牙質）之接著性的聚合性組成物、及該成分所形成之聚合性單體。本發明之組成物，係含有下述聚合性單體(A)之組成物，聚合性單體(A)，係具有2個以上聚合性基之化合物，當使用以平均粒徑粉碎為 $10\mu\text{m}$ 且具有 125\AA 孔徑之C18充填劑所充填之內徑 3.9mm ×長度 300mm 的管柱，以洗提液為甲醇/水=3/7之混合溶劑、流量為 1.0mL/分鐘 、測定溫度為 50°C 、樣品注入量為 $10\mu\text{L}$ 、及不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\mu\text{L}$ 之條件進行高效液態層析(HPLC)測定時，滯留時間為7分鐘~30分鐘。

六、英文發明摘要：

無

十、申請專利範圍：

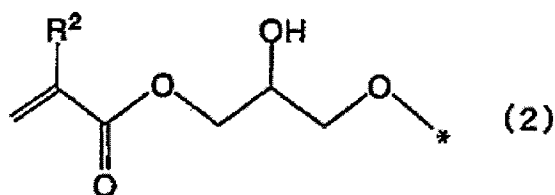
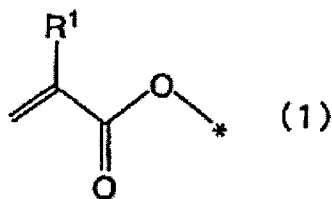
1. 一種聚合性單體(A)，其係具有 2 個以上之聚合性基之化合物，其特徵在於，

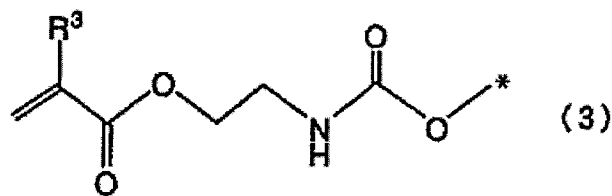
當使用以平均粒徑粉碎為 $10\ \mu\text{m}$ 且具有 $125\ \text{\AA}$ 孔徑之 C18 充填劑所充填之內徑 3.9mm ×長度 300mm 的管柱，以洗提液為甲醇/水 = 3/7 之混合溶劑、流量為 1.0mL/分鐘 、測定溫度為 50°C 、樣品注入量為 $10\ \mu\text{L}$ 、及不計管柱之由樣品注入口至檢測點為止之總體積為 $87\ \mu\text{L}$ 的條件進行高效液態層析(HPLC)測定時，滯留時間為 7 分鐘~30 分鐘。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性單體(A)，其具有 2 個以上之羥基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性單體(A)，其具有 3 個以上之羥基。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚合性單體(A)，其中，該聚合性基係下述式(1)、下述式(2)或下述式(3)所表示之基，

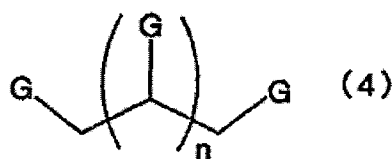




(式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 ，分別表示氫原子或碳數 1~10 之脂肪族烴基，*表示鍵結點)。

5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合性單體(A)，其中，該 R^1 、 R^2 、及 R^3 係氫原子或甲基。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之聚合性單體(A)，其中，該聚合性單體(A)係式(4)所表示之化合物，



(式中，G 為羥基或聚合性基，n 為 3 以上之整數，G 中之至少 3 個為羥基、且 G 中之至少 2 個為聚合性基)。

7. 一種組成物，其特徵在於，含有申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚合性單體(A)。

8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中，進一步含有選自具有 1 個聚合性官能基與 1 個以上羥基之聚合性單體(B)、具有酸性基之聚合性單體(C)、及交聯性之聚合性單體(D)所構成群中之至少 1 種聚合性單體作為聚合性單體成分。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之組成物，其含有溶劑

(E)。

10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之組成物，其含有聚合起始劑(F)。

11. 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之組成物，其含有聚合促進劑(G)。

12. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之組成物，其含有填料(H)。

13. 如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之組成物，其係牙科用。

14. 一種底劑，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

15. 一種結合材，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

16. 一種複合樹脂，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

17. 一種黏合劑，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

十一、圖式：

無

(E)。

10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之組成物，其含有聚合起始劑(F)。

11. 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之組成物，其含有聚合促進劑(G)。

12. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之組成物，其含有填料(H)。

13. 如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之組成物，其係牙科用。

14. 一種底劑，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

15. 一種結合材，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

16. 一種複合樹脂，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

17. 一種黏合劑，其特徵在於，使用有申請專利範圍第 13 項之組成物。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)