

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月24日 (24.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/087977 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/10 (2006.01) A61K 6/083 (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050435
- (22) 国際出願日: 2008年1月16日 (16.01.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-008420 2007年1月17日 (17.01.2007) JP
特願2007-008421 2007年1月17日 (17.01.2007) JP
特願2007-073603 2007年3月20日 (20.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラレメディカル株式会社 (KURARAY MEDICAL INC.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 雛元愛 (HINAMOTO, Ai) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP). 石野博重 (ISHINO, Hiroshige) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP). 関口卓宏 (SEKIGUCHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP). 岡田浩一 (OKADA, Koichi) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号 トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYMERIZABLE MONOMER, POLYMERIZABLE COMPOSITION AND DENTAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 重合性単量体、重合性組成物及び歯科用材料

(57) Abstract: It is intended to provide a polymerizable composition which exerts an excellent adhesiveness to a tooth tissue (in particular, the dentinal matrix) when employed as a dental material, and a polymerizable monomer which is a component of the same. Namely, a polymerizable monomer (A) which is a compound having two or more polymerizable groups and shows a retention time of from 7 minutes to 30 minutes in high-performance liquid chromatography (HPLC) measurement conducted under the following conditions (column: being 3.9 mm in inner diameter and 300 mm in height and packed with a C18 packing agent having been ground to give an average grain size of 10 μm and having a pore size of 125 Å, eluent: a solvent mixture of methanol/water (3/7), flow rate: 1.0 mL/min, measurement temperature: 50°C, sample injection: 10 μL, dead volume from the sample inlet to the detection point: 87 μL); and a composition containing the same.

(57) 要約: 本発明は、歯科用材料に適用した場合に、優れた歯質 (特に象牙質) との接着性を発揮する重合性組成物、及びその成分となる重合性単量体を提供する。本発明は、2個以上の重合性基を有する化合物であって、平均粒径10 μmに破碎され、125 Åのポアサイズを有するC18充填剤が充填された内径3.9 mm×長さ300 mmのカラムを用い、溶離液がメタノール/水=3/7の混合溶媒、流量が1.0 mL/分、測定温度が50°C、サンプル注入量が10 μL、及びカラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームが87 μLである条件で高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 測定した場合に、保持時間が7分~30分である重合性単量体 (A) とし、それを含む組成物である。

WO 2008/087977 A1

明 細 書

重合性単量体、重合性組成物及び歯科用材料

技術分野

[0001] 本発明は、主に歯科用材料に用いられる、複数の重合性基を有する親水性の重合性単量体に関し、また、当該重合性単量体を含む重合性の組成物に関する。本発明はまた、当該組成物を用いた、歯科用プライマー、ボンディング材、セメント及びコンポジットレジン等の歯科用材料に関する。

背景技術

[0002] 歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着材が用いられる。歯科用接着材としては、重合性基及び水酸基を有する重合性単量体を配合したものが知られている。

[0003] 例えば、国際公開第WO2004/047773号パンフレットには、炭素数3～6の多価アルコールと複数の(メタ)アクリル酸とのエステル化合物であり、水酸基を1～2個有する多官能重合性単量体、分子内に水酸基を有しない単官能(メタ)アクリレート、分子内に酸性基を含有する重合性単量体、硬化剤として有機ホウ素化合物、及び充填材を含有してなることを特徴とする歯科用接着性組成物が記載されている。これによれば、上記多官能重合性単量体を組成物に少量添加することにより、組成物の接着性能、硬化体の物性、可操作時間にはほとんど影響を及ぼすことなく、硬化速度を大幅に向上できるとされている。しかしながら、象牙質のコラーゲン層への浸透性が必ずしも良好ではなく接着強さが低下するおそれがあり、改善が望まれていた。

[0004] ここで、象牙質に対してこのような歯科用接着材を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透したモノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層(以下、「樹脂含浸層」と呼ぶことがある)を形成する硬化作用を有することが重要である。

[0005] 現在までに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を順に適用する3液3ステップ型から、上記脱灰作用と上記浸透作用を統一した2液2ステップ型、さらに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を全て集約した1液1ステップ型

へと歯科用接着材の使用態様を簡略化する検討が行われている。いずれの使用態様においても接着性に優れた歯科用接着材に適用できる組成物が求められており、そのため、当該組成物の成分となる優れた接着性を発現する重合性単量体が求められている。

発明の開示

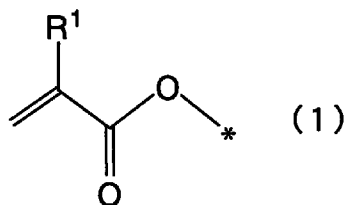
[0006] 本発明は、歯科用材料に適用した場合に、優れた歯質(特に象牙質)との接着性を発揮する重合性組成物、及びその成分となる重合性単量体を提供することを目的とする。本発明はまた、歯質(特に象牙質)との接着性に優れた歯科用材料を提供することを目的とする。

[0007] 本発明は、2個以上の重合性基を有する化合物であって、
平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ に破碎され、 $125\ \text{\AA}$ のポアサイズを有するC18充填剤が充填された内径 $3.9\ \text{mm}$ ×長さ $300\ \text{mm}$ のカラムを用い、溶離液がメタノール/水=3/7の混合溶媒、流量が $1.0\ \text{mL}/\text{分}$ 、測定温度が 50°C 、サンプル注入量が $10\ \mu\text{L}$ 、及びカラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームが $87\ \mu\text{L}$ である条件で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定した場合に、保持時間が7分~30分である重合性単量体(A)である。

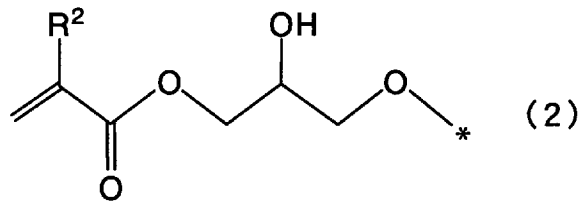
[0008] 本発明の重合性単量体(A)は、2個以上の水酸基を有することが好ましく、3個以上の水酸基を有することがより好ましい。

[0009] 重合性単量体(A)の重合性基は、下記式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される基であることが好ましい。

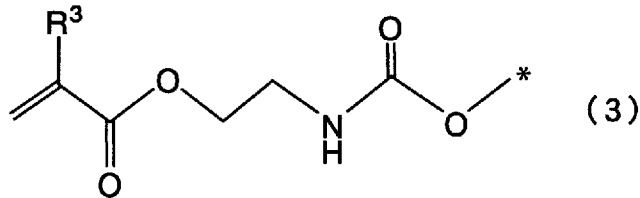
[0010] [化1]



[0011] [化2]



[0012] [化3]

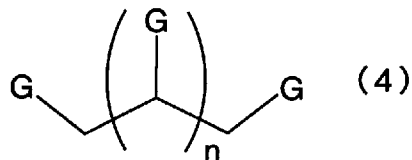


[0013] (式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を示し、*は、結合手を示す。)

[0014] R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0015] 重合性単量体(A)は、式(4)

[0016] [化4]



[0017] (式中、Gは、水酸基又は重合性基であり、nは、3以上の整数であり、Gのうち少なくとも3個が水酸基であり、かつGのうち少なくとも2個が重合性基である。)で表される化合物であることが好ましい。

[0018] 本発明は、別の側面から、上記の重合性単量体(A)を含有してなる組成物である。

[0019] 本発明の組成物は、重合性単量体成分として、1個の重合性官能基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)、酸性基を有する重合性単量体(C)、及び架橋性の重合性単量体(D)からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性単量体をさらに含有してなることが好ましい。また、溶媒(E)を含有してなることが好ましい。また、重合開始剤(F)を含有してなることが好ましい。また、重合促進剤(G)を含有してなることが好ましい。また、フィラー(H)を含有してなることが好ましい。

[0020] 本発明の組成物は、歯科用組成物とすることが好ましい。

[0021] 本発明は、また別の側面から、上記の歯科用組成物を用いた、プライマー、ボンディング材、コンポジットレジン、及びセメントである。

[0022] 本発明の重合性単量体(A)は、複数の重合性基を有する親水性の化合物であるため、硬化性を要求される用途、及びその重合体が親水性を要求される用途に有用である。本発明の重合性単量体(A)を含む組成物は、歯科用途を始め、様々な用途に有用である。特に、当該組成物を用いた歯科用プライマー、ボンディング材、セメント及びコンポジットレジン等の歯科用材料は、歯質(特に象牙質)との接着性に優れるものとなる。

発明を実施するための最良の形態

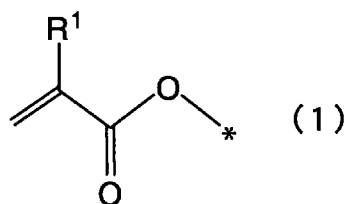
[0023] まず、本発明の重合性単量体(A)について説明する。

[0024] 重合性単量体(A)

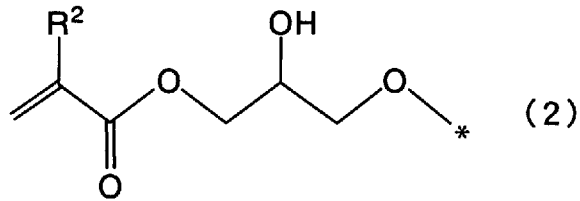
重合性単量体(A)は、2個以上の重合性基を有する。重合性単量体(A)を含む組成物を歯科用途に用いた際には、この重合性基が重合することによって組成物が硬化し、プライマー、ボンディング材、コンポジットレジン、セメント等の歯科用材料として機能することが可能となる。また、重合性基の数が2個以上であるため、重合性単量体(A)は架橋性を有する。従って、重合性単量体(A)を含む組成物の硬化性及び硬化物の機械的強度は、高くなる。重合性基の数は、多すぎると適切な親水性を確保することが困難になる場合があるため、好ましくは、6個以下である。

[0025] 重合性単量体(A)に関し、重合性基とは、ラジカル重合可能な官能基を含む基のことをいい、例えば、ビニル基を含む基が挙げられる。特に、重合性基としては、重合反応性の観点から下記式(1)、式(2)又は式(3)で表される基が好ましく、これらのうち、重合性単量体(A)への導入の容易さの観点から、式(1)で表される基が最も好ましい。

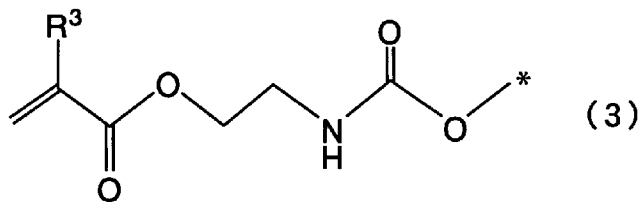
[0026] [化5]



[0027] [化6]



[0028] [化7]



[0029] ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、水素原子、又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、*は結合手を示す。炭素数1～10の脂肪族炭化水素基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基等が挙げられる。

[0030] 炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよく、例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプタニル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロオクタニル基、*n*-ノニル基、シクロノナニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0031] 炭素数2～10のアルケニル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよく、例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0032] 炭素数2～10のアルキニル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよく、例としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-ペンチニル、1-エチル-2-

プロピニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、1-メチル-2-ブチニル、4-ペンチニル、1-メチル-3-ブチニル、2-メチル-3-ブチニル、1-ヘキシニル、2-ヘキシニル、1-エチル-2-ブチニル、3-ヘキシニル、1-メチル-2-ペンチニル、1-メチル-3-ペンチニル、4-メチル-1-ペンチニル、3-メチル-1-ペンチニル、5-ヘキシニル、1-エチル-3-ブチニル等が挙げられる。

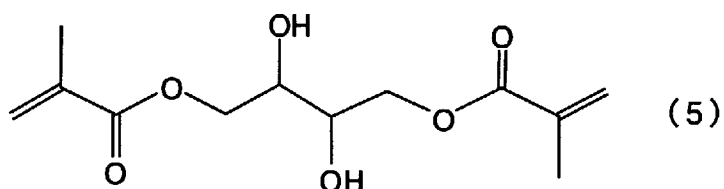
- [0033] 重合性単量体(A)を歯科用途などにおいて使用する際には、ラジカル重合が行われる。従って、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ、ラジカル重合反応性の観点から、水素原子又はメチル基であることが好ましい。また、歯科用組成物に使用する場合、加水分解などにより重合性基が重合性単量体(A)より脱離するおそれがある。脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合、重合性基は、メタクリロイルオキシ基を含むことが好ましい。よって、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、メチル基であることがより好ましい。
- [0034] 重合性単量体(A)は、2個以上の重合性基を有するが、2個以上の重合性基は同一であっても異なってもよい。
- [0035] 重合性単量体(A)は、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ に破碎され、125オングストロームのポアサイズを有するC18充填剤が充填された内径 3.9mm ×長さ 300mm のカラムを用い、溶離液がメタノール/水=3/7の混合溶媒、流量が 1.0mL/分 、測定温度が 50°C 、サンプル注入量が $10\ \mu\text{L}$ 、及びカラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームが $87\ \mu\text{L}$ である条件で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定した場合に、保持時間が7分~30分であるという特徴を有する。
- [0036] 歯科用組成物を用いた歯科用材料を歯質と接着する場合、歯科用材料は、脱灰により露出した象牙質のコラーゲン層と接着することになる。従って、強い接着強さを得るためには、歯科用材料のコラーゲン層への浸透性及びコラーゲン層と歯科用材料が一体化した層(以下、樹脂含浸層と呼ぶ)の強度が重要となる。従って、歯科用材料に含まれる重合性単量体の親水性の程度が重要となる。本発明者等は、歯科用材料に歯質との優れた接着性を与えることができる重合性単量体の親水性の程度を、特定条件下でのHPLC測定の保持時間により規定できることを見出し、本発明の完成に至った。
- [0037] 平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ に破碎され、125オングストロームのポアサイズを有するC18充填

剤が充填された内径3.9mm×長さ300mmのカラムとしては、例えば、Waters(ウォーターズ)社製 μ Bondapak(マイクロボンダパック;登録商標) C₁₈分析用カラム(C18充填剤(破碎型)、平均粒径10 μ m、ポアサイズ125オングストローム、カラムサイズ3.9×300mm)を用いることができる。

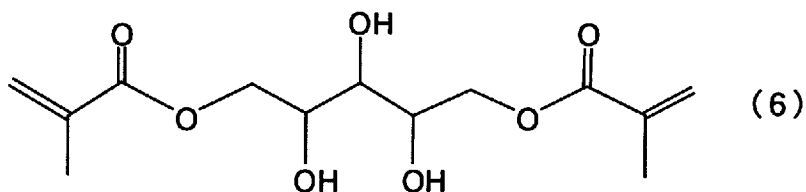
- [0038] カラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームが87 μ Lである条件とするには、HPLCのシステムコントローラに、島津製作所製CBM-20Aを、オートサンプラに、島津製作所製SIL-20Aを、かつ検出器に、島津製作所製SPD-M20Aを用いるとよい。
- [0039] 検出には、波長254nm、バンド幅4nmの紫外線を用いるとよい。
- [0040] 本発明の重合性単量体(A)は、上記の測定条件でHPLC測定を行った際の保持時間が7分～30分である。口腔内は、湿潤な環境であり、飲食物の温度により温度変化も受けるため、硬化物が、吸水や加水分解を起こすことがある。保持時間が7分より短い重合性単量体は親水性が高すぎて、硬化物が吸水、加水分解を起こして接着材層の機械的強度が低下するおそれがある。また、わずかに残存した未硬化の重合性単量体が、歯科用材料から溶出してくるおそれがある。一方、保持時間が30分より長い重合性単量体は、親水性の程度が低すぎて、象牙質のコラーゲン層に十分に浸透することができず、組成物に歯質との高い接着性を与えることが困難となる。保持時間としては、10分以上が好ましい。また、25分以下が好ましい。
- [0041] 上記の測定条件でHPLC測定を行った際の保持時間が7分～30分である重合性単量体を選択するには、重合性単量体分子の大きさ、及び親水性基の種類と数を考慮して選択すればよい。親水性基の種類と数が同じであった場合には、分子のサイズが大きくなると、上記保持時間が長くなる傾向にある。一方、親水性基の種類と分子のサイズが同じであった場合には、親水性基の数が多くなると、上記保持時間が短くなる傾向にある。また、親水性基の数と分子のサイズが同じであった場合には、親水性基の親水性が強いほど、上記保持時間が短くなる傾向にある。また、親水性基は、分子鎖の側鎖よりも末端に位置するなど、立体障害の少ない部位にある方が、上記保持時間が短くなる傾向にある。前記保持時間が7分～30分となる重合性単量体としては、例えば、下記式(5)～(8)で表される化合物(エリスリトールジメタクリレー

ト、キシリトールジメタクリレート、ソルビトールジメタクリレート、マンニトールジメタクリレート等)などが挙げられ、これらの保持時間は実施例に示した。また、後述の比較例に、数種の重合性単量体とその保持時間について示した。前述の傾向を踏まえ、これらの実施例及び比較例に記載の保持時間を基準にすれば、効率よく前記保持時間が7分～30分である重合性単量体を選択することができる。

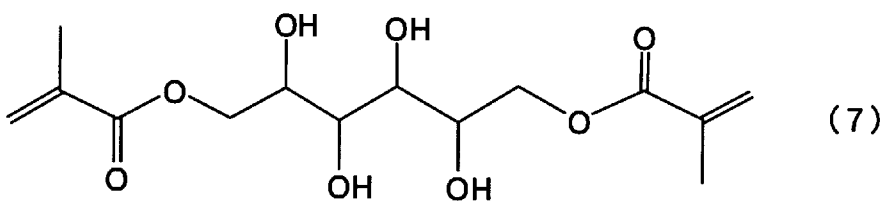
[0042] [化8]



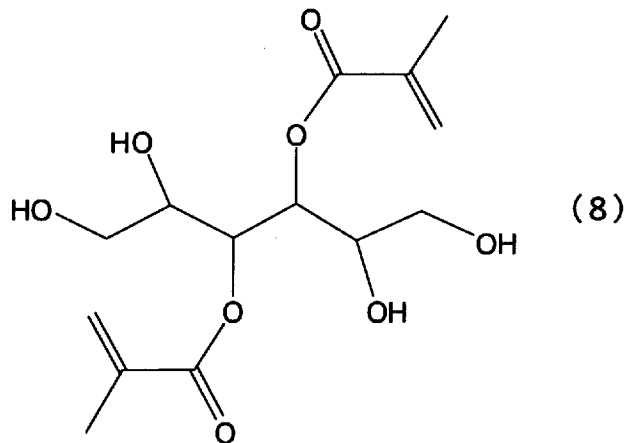
[0043] [化9]



[0044] [化10]



[0045] [化11]

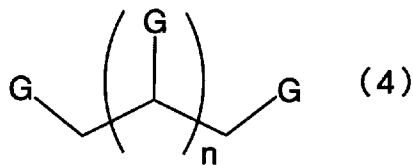


[0046] 重合性単量体(A)は、2個以上の水酸基を有することが好ましい。水酸基を2個以上有することによって、重合性単量体(A)に高い親水性が付与され、象牙質のコラーゲン層への浸透性が良好となる。それにより歯科用組成物に良好な歯質(特に象牙質)への接着性を付与することができる。水酸基の数は、より高い接着性の観点から、3個以上であることがより好ましい。また、多すぎると、適切な親水性を確保することが困難になる場合があるため、6個以下であることが好ましい。

[0047] 重合性単量体(A)を構成する重合性基以外の分子構造については、特に制限はなく、炭化水素鎖に、重合性基、及び水酸基等の親水性基が結合していることが好ましい。

[0048] 重合性単量体(A)は、下記式(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0049] [化12]



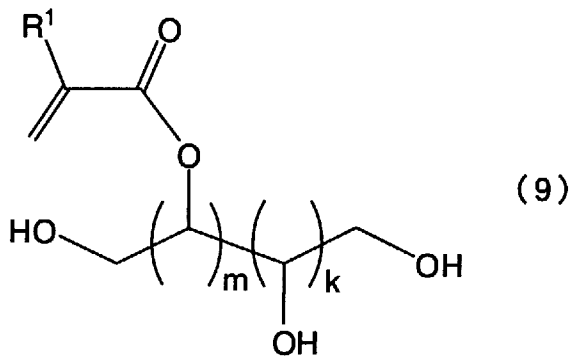
[0050] ここで、Gは、水酸基又は重合性基であり、nは、3以上の整数であり、Gのうち少なくとも3個が水酸基であり、かつGのうち少なくとも2個が重合性基である。

[0051] 当該構造は、炭素鎖の各炭素原子に重合性基又は水酸基が結合しており、重合性基及び水酸基が高い密度で密集している。そのため、当該重合性単量体(A)を含む組成物を歯科用材料に適用した場合には、優れた硬化性及び接着性を示す。また、糖アルコールを用いて容易に製造が可能であるという利点も有する。

[0052] 硬化性及び歯質との接着性、並びに原料の入手の容易性の観点から n は、3～10の整数であることが好ましく、より好ましくは3～8の整数であり、最も好ましくは3又は4である。

[0053] 歯質との接着性を重視する場合には、重合性単量体(A)は、下記式(9)で表される化合物であることが好ましい。

[0054] [化13]



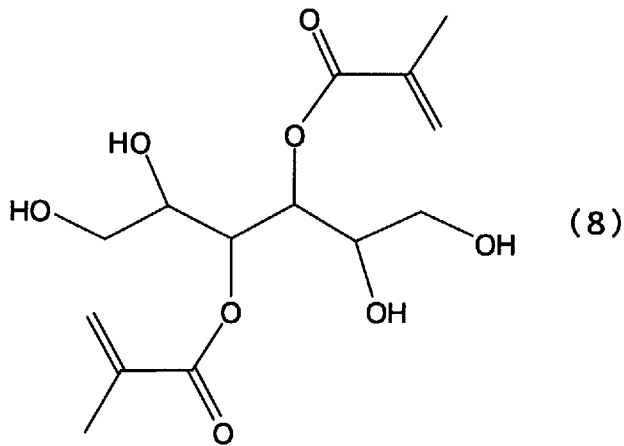
[0055] ここで、 R^1 は前記と同義であり、 m は、2以上の整数を示し、 k は1以上の整数を示し、 m 個のエステル基を有する単位と k 個の水酸基を有する単位の配列順序は、任意である。

[0056] 硬化性及び歯質との接着性、並びに原料の入手の容易性の観点から、 m は、好ましくは2～5であり、より好ましくは2～4であり、最も好ましくは2である。 k は、好ましくは1～5であり、より好ましくは2～4であり、最も好ましくは2である。 m と k の合計は、3～10が好ましく、3～8がより好ましく、4～6がさらに好ましく、4が最も好ましい。

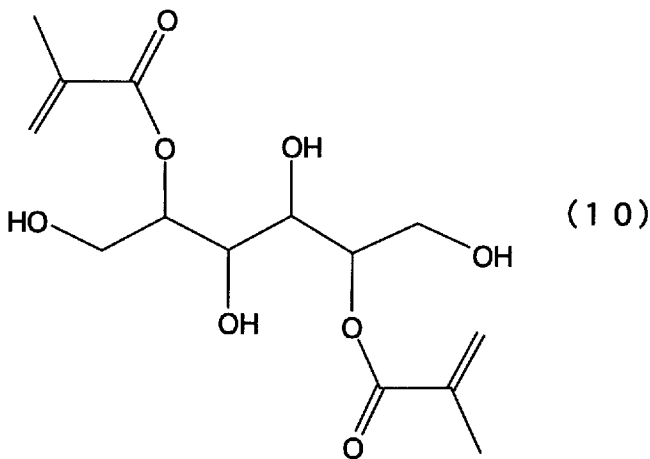
[0057] 式(9)で表される化合物は、3個以上の水酸基を有し、うち2個が第1級水酸基である。当該第1級水酸基は、歯質(特に象牙質)と相互作用するのに非常に有利であるため、式(9)で表される化合物を含む組成物を歯科用途に適用すると、歯質(特に象牙質)との接着性が特に高い組成物となる。また重合性基として式(1)で表される基を2個以上有するため、硬化性も良好である。

[0058] さらに、式(9)で表される化合物の中でも、式(8)及び式(10)で表される化合物が、硬化性及び歯質との接着性の観点から好ましい。

[0059] [化14]

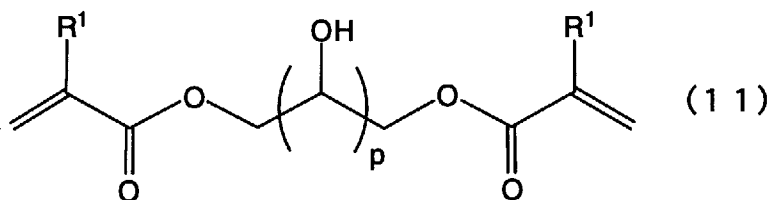


[0060] [化15]



[0061] 他方で、硬化性を重視する場合には、重合性単量体(A)は、下記式(11)で表される化合物であることが好ましい。

[0062] [化16]



[0063] ここでR¹は前記と同義であり、pは3以上の整数を示す。

[0064] 式(11)で表される化合物は、4個以上の炭素が連続して結合した非共役の炭素鎖の両末端に式(1)で表される重合性基を有しており、立体的な要因から重合性能が特に高くなっている。従って、式(11)で表される化合物を含む組成物を歯科用途に

適用すると、特に硬化性が高い組成物となる。また、3個以上の水酸基を有するため、象牙質のコラーゲン層への浸透性が良好であり、歯質との接着性も良好である。

[0065] 口腔内において加水分解などの作用で分解物が生成された場合に、分解物がキシリトール、ソルビトール又はマンニトールなどの安全性の高い化合物であることから、 p は3又は4であることが好ましい。 p が3又は4の整数である化合物としては、例えば、キシリトールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0066] 重合性単量体(A)は、公知方法により製造して入手することができる。具体的には例えば、重合性基を有するカルボン酸(例えば、式(1)で表される基の結合手に水素原子が結合したカルボン酸)又はその誘導体と、キシリトール、ソルビトール又はマンニトール等の鎖状多価アルコール化合物(糖アルコール化合物)とを常法に従いエステル化反応させ、クロマトグラフィー等の分離手段により精製すればよい。収率を向上させるために、前記重合性基を有するカルボン酸を、酸ハライド等の誘導体に変換してからエステル化反応を行ってもよい。

[0067] 重合性単量体(A)が、特に式(9)で表される化合物、中でも式(8)又は式(10)で表される化合物であった場合には、マンニトール等の鎖状多価アルコール化合物の第1級水酸基が予め保護された化合物を原料に用い、当該化合物と重合性基を有するカルボン酸(ここでは、式(1)で表される基の結合手に水素原子が結合したカルボン酸)又はその誘導体とをエステル化する工程(a)、及び得られたエステル化合物の第1級水酸基の保護基を脱保護する工程(b)を実施して製造することが好ましい。前記重合性基を有するカルボン酸の誘導体としては特に限定されないが、酸ハライド又は酸無水物が好ましく用いられる。前記アルコール化合物との反応性を考慮した場合、酸ハライドがより好ましく用いられる。また、化合物の入手のしやすさや貯蔵安定性を考慮した場合、前記酸ハライドの中でも、酸クロリドが特に好ましく用いられる。当該工程を含む製造方法は、高収率で重合性単量体を得ることができ、工業生産に好適である。

[0068] 前記アルコール化合物の第1級水酸基が予め保護された化合物は、例えば、1, 2:5, 6-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール(1,2:5,6-Di- O -isopropylidene-D-mannitol)、1, 3:4, 6-ジ- O -ベンジリデン-D-マンニトール(1,3:4,6-Di- O -

benzylidene-D-mannitol)など、市販品として入手することができる。また、前記アルコール化合物の第1級水酸基を保護する工程を実施して製造することもできる。前記アルコール化合物の第1級水酸基が予め保護された化合物において、第1級水酸基以外の水酸基は、複数の水酸基を残しつつ、一部が保護されていることが好ましい。このようにしておけば、水酸基を3個以上有する構造を得ることが容易となる。

[0069] 前記アルコール化合物の第1級水酸基を保護する工程は、公知の保護基を導入する反応を行うことにより実施できる。

[0070] 前記アルコール化合物の第1級水酸基の保護基としては、第1級水酸基に優先的に導入される基を選択するとよい。また、保護基は、エステル化反応時に脱保護反応を起こしにくく、またその脱保護反応時に、エステル結合を開裂させにくいものを選択するとよい。このような観点から、保護基としては、エーテル系保護基、シリルエーテル系保護基及びアセタール系保護基が好ましく用いられる。エーテル系保護基としては、1-エトキシエチルエーテル基及びトリフェニルメチルエーテル基がより好ましく用いられる。シリルエーテル系保護基としては、トリイソプロピルシリルエーテル基、*t*-ブチルジメチルシリルエーテル基及び*t*-ブチルジフェニルシリルエーテル基がより好ましく用いられる。これらの保護基はいずれも第1級水酸基に優先的に導入することができ、かつ、マイルドな酸性条件下で脱保護できるため、エステル結合を開裂させることなく脱保護できるという利点を有する。一方、アセタール系保護基としては、イソプロピリデン基、シクロヘプチリデン基、ベンジリデン基及び

-メトキシベンジリデン基がより好ましく用いられる。アセタール系保護基を用いた場合、1級水酸基に対して優先的に導入できるだけでなく、1級水酸基を含む2個以上の水酸基を一度に保護できるため、重合性単量体(A)の合成には極めて適している。このため、エーテル系保護基、シリルエーテル系保護基及びアセタール系保護基の中でもアセタール系保護基がさらに好ましく用いられる。さらに、特にマイルドな酸性条件で脱保護が可能であり、脱保護の際に精製する副生物が容易に除去できる観点から、イソプロピリデン基が特に好ましく用いられる。

[0071] 前記アルコール化合物の第1級水酸基が予め保護された化合物と、重合性基を有するカルボン酸又はその誘導体とをエステル化する工程は、公知方法に従い行うこと

ができ、エステル化反応においては、保護基の種類を考慮して、脱保護反応が起こりにくい適切な反応条件(特に、温度条件、及び触媒の種類)を選択することが重要である。また、エステル化反応後に、1分子中に、複数のエステル結合が形成され、また保護された水酸基及び未反応の水酸基が合計で3個以上あるように、反応条件(特に、前記アルコール化合物の第1級水酸基が予め保護された化合物と、重合性基を有するカルボン酸又はその誘導体の使用量)を選択することが重要である。

[0072] 得られたエステル化合物の第1級水酸基の保護基を脱保護する工程は、保護基の種類に応じて公知方法に従って行えばよい。この際、エステル結合を開裂させにくい反応条件(特に、温度条件、及び触媒の種類)を選択することが重要である。上述したように、第1級水酸基の保護基として好ましいエーテル系保護基、シリルエーテル系保護基及びアセタール系保護基を用いた場合は、いずれもマイルドな酸性条件下で脱保護が可能であり、エステル結合を開裂させずに脱保護を行うことができる。また、シリルエーテル系保護基はTBAF(テトラブチルアンモニウムフルオリド)などのフッ素含有化合物を用いることにより極めて高い選択性を伴った脱保護が可能であり、有用性が高い。酸性条件で脱保護する場合は、塩酸、硫酸などの鉱酸及びその水溶液;ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸及びその水溶液;陽イオン交換樹脂、などが好ましく用いられる。これらの中でも、酸性度が適切であり、エステル結合の開裂を効率的に抑制した脱保護が行えることから、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸及びその水溶液がより好ましく、ギ酸、酢酸及びその水溶液がさらに好ましい。

[0073] 重合性単量体(A)は、複数の重合性基を有し、かつ親水性を有するため、架橋反応性に優れ、親水性基を有する化合物と強く相互作用することができる。従って、当該重合性単量体を、適切な成分と混合して組成物とすれば、歯科用途を始め、様々な用途において、優れた硬化性及び接着性を発揮する組成物となる。なお、重合成単量体(A)は、単独で又は2種以上を併用して用いることができ、組成物の歯質との接着性と硬化性をバランスよく両立させる観点から、前記式(9)と前記式(11)で表される化合物を併用することもできる。

[0074] 次に本発明の組成物について説明する。本発明の組成物は、重合性単量体(A)

を含む組成物である。重合性単量体(A)以外の成分については、組成物の用途に応じて適宜選択すればよく、組成物は、例えば、公知の架橋性の重合性単量体を含む組成物において、当該公知の重合性単量体を、重合性単量体(A)に置き換えた構成とすればよい。

[0075] 本発明の組成物が重合性単量体(A)以外に含む成分としては、例えば、1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)、酸性基を有する重合性単量体(C)、架橋性の重合性単量体(D)等の重合性単量体成分、及び溶媒(E)、重合開始剤(F)、重合促進剤(G)、フィラー(H)などが挙げられる。

[0076] 本発明において、「重合性単量体成分の全量」とは、重合性単量体(A)～(D)の総量を意味する。

[0077] 重合性単量体(A)の配合量としては、組成物の用途に応じて適宜決定すればよく、概して、重合性単量体成分の全量100質量部中において、重合性単量体(A)は1～99質量部含有されることが好ましい。重合性単量体(A)の配合量がこのような範囲にある組成物を歯科用組成物として用いた場合には、象牙質のコラーゲン層への浸透が良好であり、接着強さが高い利点を有する。重合性単量体(A)の配合量が1質量部未満の場合、接着強さが低下するとともに接着耐久性が低下するおそれがあり、より好適には2質量部以上であり、さらに好適には5質量部以上である。一方、重合性単量体(A)の配合量が99質量部を超える場合、脱灰が不十分となり、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、より好適には98質量部以下であり、さらに好適には95質量部以下である。

[0078] 以下の説明において、「一官能性」、「二官能性」及び「三官能性」という用語を使用するが、「一官能性」、「二官能性」及び「三官能性」とは、1分子中に重合性基を1個、2個及び3個有することをそれぞれ表わす。この重合性基は、重合性単量体(A)の重合性基と、ラジカル共重合可能な基であることが好ましい。

[0079] 1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)

本発明の重合性単量体(A)を含む組成物は、重合性基1個と水酸基1個以上とを有する重合性単量体(B)を含有してなることが好ましい。前記組成物が、重合性単量体(B)を含む場合、特に歯科用組成物として用いると、接着強さが良好となる。重

合性単量体(B)が重合性基を有することによりラジカル重合が可能となるとともに、他の単量体との共重合が可能となる。1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)としては特に限定されず、重合性単量体(B)の重合性基は、重合性単量体(A)の重合性基と、ラジカル共重合可能な基であることが好ましい。ラジカル重合が容易である観点からは、重合性基は(メタ)アクリル基、又は(メタ)アクリルアミド基が好ましい。重合性単量体(B)は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合、その重合性基は、メタクリル基、又はメタクリルアミド基であることが好ましい。

[0080] また、重合性単量体(B)は、水酸基を1個以上有するため親水性が良好であり、かつ重合性基を1個有する一官能性重合体単量体であるため、重合性単量体(A)及び重合性単量体(B)を含む組成物を歯科用組成物として用いた場合には、象牙質のコラーゲン層への浸透性がより優れているという効果もある。

[0081] 重合性単量体(B)は、単独で又は2種以上適宜組み合わせ使用することができる。重合性単量体(B)としては、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、これらの中でも、象牙質のコラーゲン層への浸透性の改善の観点からは、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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレートが好ましく、特に好ましくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

[0082] 前記重合性単量体(B)の配合量は特に限定されないが、重合性単量体成分の全量100質量部中において、重合性単量体(B)を1~90質量部含有してなることが好ましい。重合性単量体(B)の配合量がこのような範囲にある組成物を歯科用組成物として用いた場合、象牙質のコラーゲン層への浸透が良好であるとともに、接着強さ

が良好であるため好ましい。重合性単量体(B)の配合量が1質量部未満の場合、重合性単量体(B)による象牙質のコラーゲン層への浸透の寄与が得られないおそれがあるとともに、接着強さが低下するおそれがある。重合性単量体(B)の配合量は、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、7質量部以上であることが特に好ましい。一方、重合性単量体(B)の配合量が90質量部を超える場合、十分な硬化性が得られずに硬化物の機械的強度が低下するおそれがある。このため、接着強さが低下するおそれがある。重合性単量体(B)の配合量は、80質量部以下であることがより好ましく、75質量部以下であることがさらに好ましく、70質量部以下であることが特に好ましい。

[0083] 酸性基を有する重合性単量体(C)

本発明の組成物は、酸性基を有する重合性単量体(C)を含有してなることが好ましい。酸性基を有する重合性単量体(C)を含む組成物を用いた場合には、酸性基を有する重合性単量体(C)自身が酸エッチング効果やプライマー処理効果を有するので、酸エッチング処理やプライマー処理などの前処理を必要としない等の利点を有する。したがって、酸性基を有する重合性単量体(C)を組み合わせることにより、セルフエッチングプライマー、1液型ボンディング材等に好適な組成物を得ることができる。

[0084] 酸性基を有する重合性単量体(C)は、単独で又は2種以上適宜組み合わせて使用することができる。酸性基を有する重合性単量体(C)としては、特に限定されないが、分子内に1個のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体、分子内に複数のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体、分子内にホスフィニルオキシ基又はホスホノオキシ基を有する一官能性重合性単量体(一官能性ラジカル重合性リン酸エステルと呼ぶことがある)などが挙げられる。

[0085] 分子内に1個のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、(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、N-(メタ)アクリロイル-5-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

ハイ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ハイドロジェンマレート、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸、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-アミノサリチル酸等及びこれらの化合物のカルボキシル基を酸無水物基化した化合物が挙げられる。

[0086] 分子内に複数のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、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、10-(メタ)アクリロイルオキシデカン-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、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、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、4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)トリメテートアンハイドライド、4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)トリメテート、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメテート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメテート、4-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメテート、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメテート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメテート、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸無水物、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオノイル-1, 8-ナフタル酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 8-トリカルボン酸無水物、9-(メタ)アクリロイルオキシノナン-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、11-(メタ)アクリルアミドウンデカン-1, 1-ジカルボン酸などが挙げられる。

[0087] 分子内にホスフィニルオキシ基又はホスホノオキシ基を有する一官能性重合性単量体(一官能性ラジカル重合性リン酸エステルと呼ぶことがある)の例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンフォスフェート、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フosphate、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンフosphate、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンフosphate、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ブロモエチルヒドロジェンフosphate、2-(メタ)アクリルアミドエチルジヒドロジェンフosphate等が挙げられる。

[0088] その他の酸性基を有する一官能性重合性単量体として、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、10-スルホデシル(メタ)アクリレート等の分子内にスルホ基を有する一官能性重合性単量体などが挙げられる。

[0089] 酸性基を有する重合性単量体(C)の配合量は特に限定されないが、概して、重合性単量体成分の全量100質量部中において、酸性基を有する重合性単量体(C)を1~90質量部含有してなることが好ましい。酸性基を有する重合性単量体(C)の配合量が1質量部未満の場合、酸エッチング効果が得られないおそれがあり、より好適には2質量部以上であり、さらに好適には5質量部以上である。一方、酸性基を有する重合性単量体(C)の配合量が90質量部を超える場合、十分な硬化性が得られず、接着性能の低下を招くおそれがあり、より好適には80質量部以下であり、さらに好適には70質量部以下である。

[0090] 架橋性の重合性単量体(D)

本発明の組成物は、架橋性の重合性単量体(D)を含有してなることが好ましい。架橋性の重合性単量体(D)を含む組成物を歯科用組成物として用いた場合には、接着強さがさらに向上する等の利点を有する。

[0091] 架橋性の重合性単量体(D)は、単独で又は2種以上適宜組み合わせで使用することができる。架橋性の重合性単量体(D)としては、特に限定されないが、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体などが挙げられる。

[0092] 芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、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(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)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、1, 4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ピロメリテートなどが挙げられる。

[0093] 脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、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、ポリエチレングリコールジ(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)エタン及び2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称「UDMA」)等が挙げられる。

[0094] 三官能性以上の重合性単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N, N-(2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール]テトラメタクリレート、及び1, 7-ジアクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラアクリロイ

ルオキシメチル-4-オキシヘプタン等が挙げられる。

[0095] 架橋性の重合性単量体(D)の配合量は特に限定されないが、概して、重合性単量体成分の全量100質量部中において、架橋性の重合性単量体(D)が1~90質量部含有されることが好ましい。架橋性の重合性単量体(D)の配合量が1質量部未満の場合、十分な接着強さが得られないおそれがあり、より好適には2質量部以上であり、さらに好適には5質量部以上である。一方、架橋性の重合性単量体(D)の配合量が90質量部を超える場合、組成物の象牙質のコラーゲン層への浸透が不十分となり、高い接着強さが得られなくなるおそれがあり、より好適には80質量部以下であり、さらに好適には70質量部以下である。

[0096] 本発明の組成物は、必要に応じ、上記(A)、(B)、(C)及び(D)以外の重合性単量体を含んでもよい。

[0097] 溶媒(E)

本発明の組成物は、その具体的な実施態様によっては、溶媒(E)を含むことが好ましい。溶媒としては、水(I)、有機溶媒(J)、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。

[0098] 有機溶媒(J)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、生体に対する安全性と、揮発性に基づく除去の容易さの双方を勘案した場合、有機溶媒(J)が水溶性有機溶媒であることが好ましく、具体的には、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、アセトン、及びテトラヒドロフランが好ましく用いられる。

[0099] 本発明の組成物が水(I)を含む場合には、優れた接着強さを示すとともに優れた接着耐久性を示す。水(I)は、悪影響を及ぼすような不純物を含有していないことが好ましく、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。

[0100] 実施態様によっては前記溶媒(E)の配合を必要としないものもある。前記溶媒を用いる実施態様においては、組成物は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、溶媒(E)を1~4000質量部含有してなることが好ましい。溶媒が、水(I)、又は水(I)と有機溶媒(J)の混合溶媒であった場合には、水(I)の配合量が、重合性単量体

成分の全量100質量部に対して、6～2000質量部であることが好ましい。水(I)の含有量が6質量部未満の場合、コラーゲン層へのモノマーの浸透性が不十分となり、接着強さが低下するおそれがある。一方、水(I)の含有量が2000質量部を超える場合、モノマーの重合性が低下し、接着強さが低下するとともに接着耐久性が低下するおそれがある。水(I)の含有量は、7質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましい。また、水(I)の含有量は、1500質量部以下であることがより好ましい。前記溶媒(E)の好適な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の組成物の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じた前記有機溶媒(E)の好適な配合量を示すこととする。

[0101] 重合開始剤(F)

本発明に用いられる重合開始剤(F)は、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられる。特に、光重合及び化学重合の重合開始剤が、単独で又は2種以上適宜組み合わせ合わせて使用される。

[0102] 光重合開始剤としては、(ビス)アシルホスフィンオキサイド類、水溶性アシルホスフィンオキサイド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩、ケタール類、 α -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類、 α -アミノケトン系化合物などが挙げられる。

[0103] 上記光重合開始剤として用いられる(ビス)アシルホスフィンオキサイド類のうち、アシルホスフィンオキサイド類としては、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サイド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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サイド、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サイド、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サイド、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サイド類としては、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、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サイド、ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニル

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

[0104] 上記光重合開始剤として用いられる水溶性アシルフォスフィンオキシライド類は、アシルフォスフィンオキシライド分子内にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ピリジニウムイオン又はアンモニウムイオンを有することが好ましい。例えば、水溶性アシルフォスフィンオキシライド類は、欧州特許第0009348号明細書又は特開昭57-197289号公報に開示されている方法により合成することができる。

[0105] 上記水溶性アシルフォスフィンオキシライド類の具体例としては、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチルベンゾイルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソブチル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(2-メチル-1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、アセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、アセチルメチルフォスフォネート・ナトリウム、メチル4-(ヒドロキシメトキシフェニル)-4-オキソブタノエート・ナトリウム塩、メチル-4-オキソフォスフォノブタノエート・モノナトリウム塩、アセチルフェニルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-オキソプロピル)ペンチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシペンチルフォスフィニル)-4-オキソブタノエート・ナトリウム塩、アセチルペンチルフォスフィネート・ナトリウム、アセチルエチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル(1, 1-ジメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノエート・リチウム塩、4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノイックアシッド・ジリチウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩

、メチル(2-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(2-メチルパーヒドロ-1, 3-ディアジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、アセチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジエトキシエチル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(1, 1-ジエトキシエチル)メチルフォスフォナイト・ナトリウム塩、メチル(2-メチルオキサチオラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2, 4, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1, 1-プロポキシエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1-メトキシビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-エチルチオビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1, 3-ジアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1, 3-チアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-ジアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1, 3-チアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(2, 2-ジシアノ-1-メチルエチニル)フォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートオキシム・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネート-O-ベンジルオキシム・ナトリウム塩、1-[(N-エトキシイミノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルイミノエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルヒドラゾンエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、[1-(2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートセミカルバゾン・ナトリウム塩、(1-シアノ-1-ヒドロキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(ジメトキシメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、フォーミルメチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-オキソプロピル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ドデシルグアニジン塩、(1, 1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・イソプロピルアミン塩、アセチルメチルフォスフィネートチオセミカルバゾン・ナトリウム塩、1, 3, 5-トリブチル-4-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルフォスフィネート、1-ブチル-4-ブチルアミノメチルアミノ-3, 5-ジプロピル-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルフォスフィネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイ

ルフェニルフォスフィンオキサイドナトリウム塩、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドカリウム塩、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドのアンモニウム塩などが挙げられる。さらに、特開2000-159621号公報に記載されている化合物も挙げられる。

[0106] これら(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類及び水溶性アシルフォスフィンオキサイド類の中でも、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメキシフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド及び2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイドナトリウム塩が特に好ましい。

[0107] 上記光重合開始剤として用いられるチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩としては、例えば、チオキサントン、2-クロルチオキサンセン-9-オン、2-ヒドロキシ-3-(9-オキシ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-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-オキシ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-プロパンアミニウムクロライド、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, N-トリメチル-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-(3, 4-ジメチル-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。

[0108] これらチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩の中でも、特に好適なチオキサントン類は、2-クロルチオキサンセン-9-オンであり、特に好適なチオキサントン類の第4級アンモニウム塩は、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-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である。

[0109] 上記光重合開始剤として用いられるケタール類の例としては、ベンジルジメチルケ

タール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

- [0110] 上記光重合開始剤として用いられる α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファーキノン、2,3-ペンタジオン、2,3-オクタジオン、9,10-フェナンスレンキノン、4,4'-オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。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、カンファーキノンが特に好ましい。
- [0111] 上記光重合開始剤として用いられるクマリン化合物の例としては、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-チェノイルクマリン、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-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、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-ブロモクマリン、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、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-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、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-エトキシシナモイル)-7-メトキシクマリン、3-(4-ジメチルアミノシナモイル)クマリン、3-(4-ジフェニルアミノシナモイル)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-ベンゾチアゾイル)-7-(ジエチルアミノ)ク

マリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾイル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-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(ブトキシエチル)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]-2,3,6,7-1,1,7,7-テトラメチル1H,5H,11H-[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-オン、10-(2-ベンゾチアゾイル)-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-ij]キノリジン-11-オン等の特開平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。

[0112] 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。

[0113] 上記光重合開始剤として用いられるアントラキノン類の例としては、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1-ブロモアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

[0114] 上記光重合開始剤として用いられるベンゾインアルキルエーテル類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

[0115] 上記光重合開始剤として用いられる α -アミノケトン類の例としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等が挙げられる。

[0116] これらの光重合開始剤の中でも、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類及びその塩、 α -ジケトン類、及びクマリン化合物からなる群から選択される少なくとも1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組成物が得られる。

[0117] 本発明に用いられる重合開始剤(F)のうち化学重合開始剤としては、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、ケトンパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

- [0118] 上記化学重合開始剤として用いられるケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。
- [0119] 上記化学重合開始剤として用いられるヒドロパーオキサイドとしては、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。
- [0120] 上記化学重合開始剤として用いられるジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。
- [0121] 上記化学重合開始剤として用いられるジアルキルパーオキサイドとしては、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン等が挙げられる。
- [0122] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシケタールとしては、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン及び4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレリクアシッド-*n*-ブチルエステル等が挙げられる。
- [0123] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシエステルとしては、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパー

オキシピバレート、2, 2, 4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート及びt-ブチルパーオキシマレリクアシッド等が挙げられる。

[0124] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシジカーボネートとしては、ジ-3-メトキシパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0125] これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドが特に好ましく用いられる。

[0126] 本発明に用いられる重合開始剤(F)の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、重合開始剤(F)が0.001~30質量部含有されることが好ましい。重合開始剤(F)の配合量が0.001質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、接着力の低下を招くおそれがあり、より好適には0.05質量部以上、さらに好適には0.1質量部以上である。一方、重合開始剤(F)の配合量が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、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、さらには組成物からの析出を招くおそれがあるため、より好適には20質量部以下、さらに好適には15質量部以下、最も好適には10質量部以下である。

[0127] 重合促進剤(G)

本発明の組成物は、重合促進剤(G)を含むことが好ましい。本発明に用いられる重合促進剤(G)としては、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。

[0128] 重合促進剤(G)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-オクチルアミン等の第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等の第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、トリブチルアミン等の第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、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。

[0129] 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-ジ(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-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エステル、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチルエステル、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)エチルエ

ステル、4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N, N-ジ(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エステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチルエステル及び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択される少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0130] 重合促進剤(G)として用いられるスルフィン酸及びその塩としては、例えば、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、p-トルエンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが特に好ましい。

[0131] 重合促進剤(G)として用いられるボレート化合物は、好ましくはアリールボレート化合物である。好適に使用されるアリールボレート化合物を具体的に例示すると、1分子中に1個のアリール基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル(p-クロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-フロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(3, 5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、トリアルキル[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、トリアル

キル(p-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びトリアルキル(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

[0132] また、1分子中に2個のアリール基を有するボレート化合物としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ(p-クロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-フロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(3, 5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、ジアルキルジ[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、ジアルキルジ(p-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びジアルキルジ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0133] さらに、1分子中に3個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ(p-クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-フロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3, 5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリ[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2

ープロピル)フェニル]ホウ素、モノアルキルトリ(p-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びモノアルキルトリ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基又はn-ドデシル基等から選択される1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0134] さらに1分子中に4個のアリール基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス(p-クロロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-フロロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、テトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、テトラキス(p-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素、(p-フロロフェニル)トリフェニルホウ素、(3, 5-ビストリフロロメチル)フェニルトリフェニルホウ素、(p-ニトロフェニル)トリフェニルホウ素、(m-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(m-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素及び(p-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0135] これらアリールボレート化合物の中でも、保存安定性の観点から、1分子中に3個又は4個のアリール基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。また、これら

アリールボレート化合物は1種又は2種以上を混合して用いることも可能である。

[0136] 重合促進剤(G)として用いられるバルビツール酸誘導体としては、バルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジフェニルバルビツール酸、1,5-ジメチルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-イソプロピルバルビツール酸、5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-n-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロペンチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-フェニルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-1-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、5-メチルバルビツール酸、5-プロピルバルビツール酸、1,5-ジエチルバルビツール酸、1-エチル-5-メチルバルビツール酸、1-エチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジエチル-5-ブチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-メチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-オクチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-ヘキシルバルビツール酸、5-ブチル-1-シクロヘキシルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸及びチオバルビツール酸類、ならびにこれらの塩(特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい)が挙げられ、これらバルビツール酸類の塩としては、例えば、5-ブチルバルビツール酸ナトリウム、1,3,5-トリメチルバルビツール酸ナトリウム及び1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸ナトリウム等が例示される。

[0137] 特に好適なバルビツール酸誘導体としては、5-ブチルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、及びこれらバルビツール酸類のナトリウム塩が挙げられる。

[0138] 重合促進剤(G)として用いられるトリアジン化合物としては、例えば、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブromoメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(

トリブロモメチル) -s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メキシフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メチルチオフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(2, 4-ジクロロフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-ブロモフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-トリル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(p-メキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(o-メキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(p-トキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-(3, 4, 5-トリメキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(1-ナフチル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(4-ビフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-{N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-{N-ヒドロキシエチル-N-エチルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-{N-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[2-{N, N-ジアリルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン等が例示される。

- [0139] 上記で例示したトリアジン化合物の中で特に好ましいものは、重合活性の点で2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル) -s-トリアジンであり、また保存安定性の点で、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、及び2-(4-ビフェニル) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジンである。上記トリアジン化合物は1種又は2種以上を混合して用いても構わない。

- [0140] 重合促進剤(G)として用いられる銅化合物としては、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸第2銅、オレイン酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅等が好適に用いられる。
- [0141] 重合促進剤(G)として用いられるスズ化合物としては、例えば、ジ-n-ブチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。特に好適なスズ化合物は、ジ-n-オクチル錫ジラウレート及びジ-n-ブチル錫ジラウレートである。
- [0142] 重合促進剤(G)として用いられるバナジウム化合物は、好ましくはIV価及び／又はV価のバナジウム化合物類である。IV価及び／又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化二バナジウム(IV)、酸化バナジウムアセチルアセトナート(IV)、シュウ酸バナジル(IV)、硫酸バナジル(IV)、オキソビス(1-フェニル-1, 3-ブタンジオネート)バナジウム(IV)、ビス(マルトレート)オキソバナジウム(IV)、五酸化バナジウム(V)、メタバナジン酸ナトリウム(V)、メタバナジン酸アンモン(V)等の特開2003-96122号公報に記載されている化合物が挙げられる。
- [0143] 重合促進剤(G)として用いられるハロゲン化合物としては、例えば、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロマイド等が好適に用いられる。
- [0144] 重合促進剤(G)として用いられるアルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオキシベンズアルデヒド、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。
- [0145] 重合促進剤(G)として用いられるチオール化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメチルシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸等が挙げられる。
- [0146] 重合促進剤(G)として用いられる亜硫酸塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜

硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0147] 重合促進剤(G)として用いられる亜硫酸水素塩としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。

[0148] 重合促進剤(G)として用いられるチオ尿素化合物としては、1-(2-ピリジル)-2-チオ尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジ-n-プロピルチオ尿素、N, N'-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリ-n-プロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-n-プロピルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素等が挙げられる。

[0149] 本発明に用いられる重合促進剤(G)の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、重合促進剤(G)を0.001~30質量部含有してなることが好ましい。重合促進剤(G)の配合量が0.001質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、接着力の低下を招くおそれがあり、より好適には0.05質量部以上、さらに好適には0.1質量部以上である。一方、重合促進剤(G)の配合量が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、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、さらには組成物からの析出を招くおそれがあるため、より好適には20質量部以下、さらに好適には10質量部以下である。

[0150] フィラー(H)

本発明の組成物に、実施態様によっては、さらにフィラー(H)を配合することが好ましい。このようなフィラーは、通常、有機フィラー、無機フィラー及び有機-無機複合フィラーに大別される。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等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上の混合物とし

て用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子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強度などの観点から、前記有機フィラーの平均粒子径は、0.001～50 μm であることが好ましく、0.001～10 μm であることがより好ましい。

[0151] 無機フィラーの素材としては、石英、シリカ、アルミナ、シリカーチタニア、シリカーチタニア-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、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボ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等が挙げられる。これらもまた、単独で又は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、フィラーの粒子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 μm であることが好ましく、0.001～10 μm であることがより好ましい。

[0152] 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、本発明の組成物を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、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)でフィラーの写真を撮り、その単位視野内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子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0.1～5 μm である。平均粒子径が0.1 μm 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 μm 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硬化体が得られないおそれがある。

- [0153] 前記無機フィラーは、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等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(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピ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、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0154] 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モノマー化合物を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉砕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、TMPT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、重合させた後に粉砕したもの)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、フィラーの粒子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 μmであることが好ましく、0.001~10 μmであることがより好ましい。
- [0155] 本発明に用いられるフィラー(H)の配合量は特に限定されず、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、フィラー(H)を1~2000質量部が好ましい。フィラー(H)の好適な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の組成物の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じたフィラー(H)の好適な配合量を示すこととする。
- [0156] この他、本発明の組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲でpH調整剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、着色剤、抗菌剤、香料等を配合してもよい。
- [0157] 本発明の組成物は、歯科用組成物として好適に用いられる。当該歯科用組成物は、プライマー、ボンディング材、セメント(レジンセメント、ガラスアイオノマーセメント、レジン強化型ガラスアイオノマーセメント)、コンポジットレジン、小窩裂溝填塞材、義歯床用レジン等の歯科用材料に用いることができ、中でも、プライマー、ボンディング材、セメント、又はコンポジットレジンとして好適に用いられる。このとき、組成物の成分を2つに分けた2剤型として用いてもよい。

- [0158] 歯科用材料に関し、歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着材が用いられる。典型的には、前記歯科用接着材は象牙質に対して作用させられる。ここで、象牙質に対してこのような歯科用接着材を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透したモノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層(以下、「樹脂含浸層」と呼ぶことがある)を形成する硬化作用を有することが重要である。これらの「脱灰」、「浸透」及び「硬化」の三工程を別々に行う接着システムは、通常、「3ステップ接着システム」と呼ばれている。基本的には、浸透工程に用いられる製品がプライマーであり、硬化工程に用いられる製品がボンディング材である。
- [0159] 近年では作業工程の簡素化のため、前記脱灰工程と前記浸透工程とを併せて一段階で行う製品が開発され、実用化されており、前記製品は「セルフエッチングプライマー」と呼ばれている。セルフエッチングプライマーとボンディング材とを用いた接着システムは、通常、「2ステップ接着システム」と呼ばれている。本発明で用いられる重合性単量体(A)は、親水性が高いため(特に、水酸基を3個以上有する場合)、象牙質のコラーゲン層へ浸透しやすい。このため、重合性単量体(A)を含む本発明の組成物は、歯科用プライマーとして用いることが可能で、歯科用セルフエッチングプライマーとして用いることも可能である。
- [0160] 本発明の組成物を用いたプライマーは、重合性単量体(A)、酸性基を有する重合性単量体(C)、及び溶媒(E)を含む組成物であることが好ましい。また、重合促進剤(G)を含む実施態様も好ましく用いられる。前記(A)及び(C)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を10～99質量部及び(C)を1～90質量部含むことが好ましく、(A)を10～95質量部及び(C)を5～90質量部含むことがより好ましく、(A)を20～90質量部及び(C)を10～80質量部含むことがさらに好ましい。
- [0161] また、プライマー組成物の歯質(特に象牙質)への浸透性を重視する場合は、さらに1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)を含むことが好ましい。プライマー組成物が(A)、(B)及び(C)を含む場合は、各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～95質量部、(B)を

1～90質量部及び(C)を1～90質量部含むことが好ましく、(A)を10～85質量部、(B)を5～80質量部及び(C)を10～85質量部含むことがより好ましく、(A)を15～75質量部、(B)を10～70質量部及び(C)5～70質量部含むことがさらに好ましい。

[0162] 本発明の組成物を用いたプライマーの硬化物強度を特に高めたい場合は、架橋性の重合性単量体(D)をさらに配合しても良い。前記(D)としては、歯質(特に象牙質)への浸透性を考慮した場合、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体が好ましく、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)アクリレート及び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)エタンがより好ましく、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及び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)エタンがさらに好ましい。前記(D)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部中において0～30質量部であることが好ましく、1～25質量部であることがより好ましく、3～20質量部であることがさらに好ましい。

[0163] また、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、前記重合開始剤(F)を0.001～30質量部含むことが好ましく、0.05～20質量部含むことがより好ましく、0.1～10質量部含むことがさらに好ましい。本発明の組成物を用いたプライマーにおいては、前記重合開始剤(F)と前記重合促進剤(G)を併用することも好ましい実施態様であり、重合促進剤(G)としてはアミン類が好ましい。この場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001～20質量部及び(G)を0.001～30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05～15質量部及び(G)を0.05～20質量部含むことがより好ましく、(F)を0.1～10質量部及び(G)を0.1～10質量部含むことがさらに好ましい。

[0164] 本発明の組成物を用いたプライマーにおいて、重合性単量体(A)は、象牙質のコラーゲン層へ浸透するのに適切な親水性を有している。また、溶媒(E)は水(I)と有機溶媒(J)との混合溶媒の形態で用いられることが好ましい。前記混合溶媒中の水(I)の含有量は特に限定されないが、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。また、実施

態様によっては前記有機溶媒(J)の配合を必要としない場合もある。前記溶媒(E)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して1~2000質量部であることが好ましく、5~1000質量部であることが好ましく、10~500質量部であることがさらに好ましい。また、前記溶媒(E)が水(I)と有機溶媒(J)との混合溶媒の形態で用いられる場合において、前記(I)及び(J)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(I)6~2000質量部及び(J)0~2000質量部であることが好ましく、(I)8~1000質量部及び(J)2~1000質量部であることがより好ましく、(I)10~500質量部及び(J)5~500質量部であることがさらに好ましい。

[0165] 本発明の組成物はボンディング材として好ましく用いられる。上述の「2ステップ接着システム」におけるボンディング材としては、前述の重合性単量体(A)、重合開始剤(F)及びフィラー(H)を含む組成物であることが好ましく、このような組成物が、さらに1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)及び/又は架橋性の重合性単量体(D)を含むことがより好ましい。また、重合促進剤(G)を含む実施態様も好ましく用いられる。各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1~80質量部、(B)を0~80質量部及び(D)を0~80質量部含むことが好ましく、(A)を3~80質量部、(B)を3~80質量部及び(D)を3~80質量部含むことがより好ましい。本発明で用いられる前記(A)のように、重合性基を2個以上有する化合物を用いることで、硬化物の機械強度を高めることができる。かかる観点から、前記(D)は、重合性基を2個以上含む重合性単量体であることがより好ましく、特に高強度の硬化物が得られる観点からは、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体を含むことがさらに好ましい。前記(D)として、脂肪族系の二官能性重合性単量体及び芳香族化合物系の二官能性重合性単量体を併用することも好ましい実施態様である。

[0166] また、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001~20質量部含むことが好ましく、0.05~15質量部含むことがより好ましく、0.1~10質量部含むことがさらに好ましい。前記重合開始剤(F)と前記重合促進剤(G)を併用することも好ましい実施態様であり、重合促進剤(G)としてはアミン類が好ましい。この場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001~20質量部及び(G)

を0.001～30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05～15質量部及び(G)を0.05～20質量部含むことがより好ましく、(F)を0.1～10質量部及び(G)を0.1～10質量部含むことがさらに好ましい。また、フィラー(H)の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(H)を1～30質量部含むことが好ましく、2～20質量部含むことがより好ましく、3～15質量部含むことがさらに好ましい。

[0167] また、近年ではさらなる作業の簡素化が求められていることから、「脱灰」、「浸透」及び「硬化」の三工程を併せて一段階で実施する製品も開発されており、「1ステップ接着システム」と呼ばれている。かかる1ステップ接着システムに用いられるボンディング材としては、A液及びB液に分けられた2液を使用直前に混和して用いるボンディング材と、最初から1液の形で提供されている、いわゆる1液型1ステップ接着システムのボンディング材の二種類が代表的な製品である。この中でも、1液型の方がより工程が簡素化されるため、使用上のメリットは大きい。本発明の組成物を前記1液型1ステップ接着システムのボンディング材として用いる場合、前記組成物は重合性単量体(A)、酸性基を有する重合性単量体(C)、重合開始剤(F)、フィラー(H)及び溶媒(E)を含む組成物であることが好ましく、このような組成物が、さらに架橋性の重合性単量体(D)を含むことがより好ましい。各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～80質量部、(C)を1～80質量部及び(D)を0～80質量部含むことが好ましく、(A)を3～70質量部、(C)を2～60質量部及び(D)を3～70質量部含むことがより好ましく、(A)を5～70質量部、(C)を3～40質量部及び(D)を5～70質量部含むことがさらに好ましい。なお、1液型1ステップ接着システムでは、「浸透」及び「硬化」を一度に行うことから、前記(A)のように、象牙質のコラーゲン層へ浸透するのに適切な親水性を有し、かつ重合性基を2個以上含む重合性単量体を用いる意義が大きい。

[0168] 前記1液型1ステップ接着システムにおいて、歯質(特に象牙質)への浸透性を重視する場合は、さらに1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)を含むことが好ましい。前記1液型1ステップ接着システムが(A)、(B)、(C)及び(D)を含む場合は、各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～80質量部、(B)を1～90質量部、(C)を1～90質量部及び(

D)を5～90質量部含むことが好ましく、(A)を5～70質量部、(B)を5～75質量部、(C)を3～75質量部及び(D)を10～80質量部含むことがより好ましく、(A)を10～60質量部、(B)を10～60質量部、(C)を5～60質量部及び(D)を15～75質量部含むことがさらに好ましい。

[0169] また、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001～20質量部含むことが好ましく、0.05～15質量部含むことがより好ましく、0.1～10質量部含むことがさらに好ましい。前記重合開始剤(F)と前記重合促進剤(G)を併用することも好ましい実施態様であり、重合促進剤(G)としてはアミン類が好ましい。この場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001～20質量部及び(G)を0.001～30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05～15質量部及び(G)を0.05～20質量部含むことがより好ましく、(F)を0.1～10質量部及び(G)を0.1～10質量部含むことがさらに好ましい。また、フィラー(H)の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(H)を1～30質量部含むことが好ましく、2～20質量部含むことがより好ましく、3～20質量部含むことがさらに好ましい。

[0170] また、溶媒(E)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して1～1000質量部であることが好ましく、5～1000質量部であることが好ましく、7～500質量部であることがさらに好ましい。1液型1ステップ接着システムは、脱灰、浸透、硬化の総てのプロセスを1液1ステップで行う必要がある。このため、浸透性を重視する観点からは、前記溶媒(E)として水(I)を含むことが好ましい。一方、硬化性を重視する観点からは、前記接着システムは架橋性の重合性単量体(D)を適切な量含んでいることが好ましく、前記(D)の溶解性を高め、均一な溶液を得る観点からは、前記溶媒(E)として有機溶媒(J)を含むことが好ましい。そして、前記溶媒(E)が水(I)と有機溶媒(J)との混合溶媒の形態で用いられることがより好ましい実施態様である。かかる実施態様においては、前記(I)及び(J)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(I)1～1000質量部及び(J)2～1000質量部であることが好ましく、(I)2～1000質量部及び(J)4～1000質量部であることがより好ましく、(I)5～500質量部及び(J)6～500質量部であることがさらに好ましい。

[0171] 本発明の組成物はコンポジットレジジンとして好ましく用いられる。本発明の組成物を

コンポジットレジンとして用いる場合、前記組成物は重合性単量体(A)、架橋性の重合性単量体(D)、重合開始剤(F)及びフィラー(H)を含む組成物であることが好ましい。コンポジットレジン通常、う蝕発生部位を切削し窩洞を形成した後に、前記窩洞に充填される形態で用いられる。その後、充填されたコンポジットレジン通常、光重合によって硬化させる。このため、前記(F)としては、光重合開始剤を用いることが好ましい。また、上述のように充填・硬化したコンポジットレジン口腔内において咬合圧を受けるため、優れた機械強度を求められる。このため、前記組成物は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、フィラー(H)を50~2000質量部含むことが好ましく、100~1500質量部含むことがより好ましい。フィラー(H)の含有量が50質量部未満の場合、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、フィラー(H)の含有量が1500質量部を超える場合は、重合性単量体成分の全量中にフィラー(H)を均一に分散させることが難しくなり、機械強度及びハンドリング性の面で不十分な組成物となるおそれがある。

[0172] 各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を10~80質量部及び(D)を20~90質量部含むことが好ましく、(A)を10~70質量部及び(D)を30~90質量部含むことがより好ましく、(A)を10~60質量部及び(D)を40~90質量部含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001~20質量部含むことが好ましく、0.05~10質量部含むことがより好ましく、0.05~5質量部含むことがさらに好ましい。前記重合開始剤(F)と前記重合促進剤(G)を併用することも好ましい実施態様であり、重合促進剤(G)としてはアミン類が好ましい。この場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001~20質量部及び(G)を0.001~30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05~10質量部及び(G)を0.05~20質量部含むことがより好ましく、(F)を0.05~5質量部及び(G)を0.1~10質量部含むことがさらに好ましい。

[0173] また、本発明の重合性単量体(A)は、優れた硬化性と、歯質への浸透性を併せ持つため、コンポジットレジンの中でも特に自己接着性コンポジットレジンとして用いることが好ましい。本発明の組成物を自己接着性コンポジットレジンとして用いる場合は、前記組成物は重合性単量体(A)、酸性基を有する重合性単量体(C)、架橋性の重

合性単量体(D)、重合開始剤(F)及びフィラー(H)を含むことが好ましい。各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～80質量部、(C)を1～80質量部及び(D)を1～97質量部含むことが好ましく、(A)を3～70質量部、(C)を2～60質量部及び(D)を5～93質量部含むことがより好ましく、(A)を5～70質量部、(C)を2～40質量部及び(D)を10～90質量部含むことがさらに好ましい。また、歯質(特に象牙質)への浸透性を重視する場合は、さらに1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)を含むことが好ましい。前記自己接着性コンポジットレジンが(A)、(B)、(C)及び(D)を含む場合は、各成分の配合量としては、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～80質量部、(B)を1～80質量部、(C)を1～80質量部及び(D)を1～97質量部含むことが好ましく、(A)を3～70質量部、(B)を2～70質量部、(C)を2～60質量部及び(D)を5～93質量部含むことがより好ましく、(A)を5～70質量部、(B)を3～50質量部、(C)を2～40質量部及び(D)を10～90質量部含むことがさらに好ましい。重合開始剤(F)及びフィラー(H)の配合量については、上述の通常のコポジットレジンと同じ配合量を採用できる。また、上述の通常のコポジットレジンと同様に、前記重合開始剤(F)と前記重合促進剤(G)を併用することも好ましい実施態様であり、前記(F)及び(G)の配合量は上述の通りである。また、特に歯質への浸透性を重視する場合は、溶媒(E)を配合することも可能であり、前記溶媒(E)が水(I)を含んでいることがさらに好ましい。前記溶媒(E)の配合量は、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、好ましくは0～15質量部であり、より好ましくは1～10質量部である。

[0174] また、本発明の組成物を歯科用セメントとして用いることも好適な実施態様の一つである。前記セメントとしては、レジンセメント、ガラスアイオノマーセメント、レジン強化型ガラスアイオノマーセメントなどが好適なものとして例示される。本発明の組成物をレジンセメントとして用いる場合、前記組成物は重合性単量体(A)、架橋性の重合性単量体(D)、重合開始剤(F)、重合促進剤(G)、フィラー(H)及び溶媒(E)として水(I)を含む組成物であることが好ましく、このような組成物が、さらに酸性基を有する重合性単量体(C)を含むこともできる。歯科用セメントは、例えば、インレーやクラウンと呼ばれる金属やセラミックス製の歯冠用修復材料を歯牙に固定する際の合着材とし

て好ましく用いられる。本発明で用いられる前記(A)のように、重合性基を2個以上有することで、得られる硬化物の機械強度を高め、咬合圧などに耐えることができる。かかる観点から、前記(D)は、重合性基を2個以上含む重合性単量体であることがより好ましい。また、上述のような使用形態の場合、前記歯冠用修復材料の多くは光不透過性であるため、前記セメントを光重合のみにより硬化させることは容易ではない。このため、前記(F)として化学重合開始剤を用いることが好ましい。そして、化学重合開始剤を用いて重合させる場合、その反応性を高めるためには、前記(G)としてアミン類及び／又はスルフィン酸及びその塩を用いることが好ましく、アミン類とスルフィン酸及びその塩とを同時に用いることがより好ましい。また、用いられるフィラー(H)としては特に限定されない。

[0175] 前記セメントにフッ素徐放性を付与したい場合は、前記フィラー(H)として、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及び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からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及び／又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。一方、前記セメントにX線造影性を付与したい場合は、前記フィラー(H)として、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボ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及びバリウムフルオロアルミノシリケートガラスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、バリウムガラス及び／又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。

[0176] また、化学重合開始剤を用いる場合は、保存安定性の観点から、前記(F)と前記(G)とを、それぞれ別々の容器に保存することが好ましい。すなわち、好ましい実施態様では、前記レジンセメントは2剤型の形態で用いられる。より好ましい実施態様では、前記レジンセメントは2ペースト型の形態で用いられる。それぞれのペーストをペースト同士が隔離された状態で保存し、使用直前にその2つのペーストを混練し、化学重合を進行させて硬化させることが好ましい。上記ペーストは、重合性単量体等の液

状成分とフィラー(H)(粉末)とを混練することにより調製される。また、前記(G)としてスルフィン酸及びその塩を用いた場合は、保存安定性の観点から、前記(C)と前記(G)とは別々の容器に保存することが好ましい。上述の2つのペーストをそれぞれAペースト及びBペーストと称した場合、前記Aペーストが(A)、(C)、(F)及び(H)を含み、前記Bペーストが(A)、(G)及び(H)を含む実施態様が特に好ましく用いられる。

[0177] 本発明の組成物を歯科用セメントとして用いる場合の各成分の配合量としては特に限定されないが、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～90質量部、(B)を1～90質量部、(C)を1～90質量部及び(D)を1～90質量部含むことが好ましく、(A)を2～90質量部、(B)を2～80質量部、(C)を2～80質量部及び(D)を2～80質量部含むことがより好ましい。また、前記(F)及び前記(G)の配合量としては、適切な硬化時間が得られることを考慮した場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001～20質量部、(G)を0.001～30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05～15質量部、(G)を0.05～20質量部含むことがより好ましい。

[0178] さらに、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(H)を30～2000質量部含むことが好ましく、(H)を50～1500質量部含むことがより好ましい。(H)の含有量が30質量部未満の場合は、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、(H)の含有量が2000質量部を超える場合は、前記レジンセメントをその好適な実施態様である2ペースト型のセメントとして用いたときに、前記ペーストの流動性が不足し、十分な混和を行うことが困難となるため、硬化物の強度が低下するおそれがある。

[0179] また、本発明の組成物は、ガラスアイオノマーセメントとして用いることが好ましく、より好ましくはレジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いられる。ガラスアイオノマーセメントは、典型的にはフルオロアルミノシリケートガラスのような無機フィラーと、ポリアクリル酸のようなポリアルケン酸とが酸-塩基反応によって反応、硬化するものである。そして、前記ポリアクリル酸と歯質を構成するハイドロキシアパタイト中のカルシウムとが相互作用することにより、接着機能が発現すると考えられている。本発明の

組成物をガラスアイオノマーセメント、特に好ましくはレジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いる場合は、前記組成物が(A)、(E)、(F)、(G)、(H)及びポリアルケン酸を含む組成物であることが好ましく、(A)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)及びポリアルケン酸を含む組成物、(A)、(B)、(E)、(F)、(G)、(H)及びポリアルケン酸を含む組成物又は(A)、(B)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)及びポリアルケン酸を含む組成物であることがより好ましく、このような組成物が、さらに(C)を含むこともできる。

[0180] 用いられる1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)としては特に限定されない。後述するように、酸-塩基反応を円滑に進行させることができる観点から、溶媒(E)が水(I)を含んでいることが好ましい。このため、前記(B)として水(I)との親和性が高い単量体を用いることが、組成物の均一性を保ち、安定した性能を得る観点からより好ましい。このような水(I)との親和性が高い単量体としては、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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレートが好ましく、特に好ましくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

[0181] 用いられる架橋性の重合性単量体(D)としては特に限定されないが、上述の通り、前記(D)として水(I)との親和性が高い単量体を用いることが、組成物の均一性を保ち、安定した性能を得る観点からより好ましい。このような水(I)との親和性と、硬化物の機械強度の兼ね合いから、前記(D)としては、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体が好ましく、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、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)エタン及び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」)がより好ましい。

[0182] 前記ポリアルケン酸とは、不飽和モノカルボン酸あるいは不飽和ジカルボン酸の重合体である。前記ポリアルケン酸の具体的な例示としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、2-シアノアクリル酸、アコニチン酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸、ウトラコン酸等の単独重合体、あるいはこれらの不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体との共重合体を挙げることが

できる。共重合体の場合には、不飽和カルボン酸単位の割合は、全構造単位に対して50モル%以上であることが好ましい。共重合可能な単量体としてはエチレン性不飽和重合性単量体が好ましく、例えばスチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニル、1, 1, 6-トリメチルヘキサメチレンジメタクリレートエステルなどを挙げることができる。これらポリアルケン酸の中でも、アクリル酸又はマレイン酸の単独重合体又は共重合体が好ましい。これらのポリアルケン酸は、重量平均分子量が5, 000未満の場合には、歯科用セメント組成物の硬化物の強度が低くなり、耐久性が劣る場合がある。一方、重量平均分子量が40, 000を超える場合には、歯科用セメント組成物の練和時の稠度が硬くなり、操作性が低下する場合がある。したがって、好ましいポリアルケン酸の重量平均分子量は、5, 000~40, 000である。

[0183] 用いられるフィラー(H)としては、酸-塩基反応における硬化性及び組成物のフッ素徐放性の観点から、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及び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からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及び/又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。

[0184] また、用いられる溶媒(E)は特に限定されないが、酸-塩基反応を円滑に進行させることができる観点から、水(I)を含んでいることが好ましい。溶媒(E)として水(I)と有機溶媒(J)との混合溶媒を用いる場合は、前記混合溶媒中の水(I)の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。酸-塩基反応の進行を特に重視する実施態様では、溶媒(E)が実質的に水(I)のみからなることが特に好ましい。

[0185] 本発明の組成物をガラスアイオノマーセメント、特に好ましくはレジン強化型ガラスアイオノマーセメントとして用いる場合の各成分の配合量としては特に限定されない。組成物が(A)及び(B)を含む場合は、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1~90質量部、(B)1~90質量部及び(C)を0~50質量部含むことが

好ましく、(A)を2～90質量部、(B)5～90質量部及び(C)を0～30質量部含むことがより好ましい。組成物が(A)及び(D)を含む場合は、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～90質量部、(D)1～90質量部及び(C)を0～50質量部含むことが好ましく、(A)を2～90質量部、(D)5～90質量部及び(C)を0～30質量部含むことがより好ましい。そして、組成物が(A)、(B)及び(D)を含む場合は、重合性単量体成分の全量100質量部中において、(A)を1～90質量部、(B)1～90質量部、(D)1～90質量部及び(C)を0～50質量部含むことが好ましく、(A)を2～90質量部、(B)5～90質量部、(D)5～90質量部及び(C)を0～30質量部含むことがより好ましい。

[0186] また、前記(F)及び前記(G)の配合量としては、適切な硬化時間が得られることを考慮した場合、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(F)を0.001～30質量部、(G)を0.001～30質量部含むことが好ましく、(F)を0.05～20質量部、(G)を0.05～20質量部含むことがより好ましい。さらに、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、(H)を30～2000質量部含むことが好ましく、(H)を50～1500質量部含むことがより好ましい。(H)の含有量が30質量部未満の場合は、硬化物の機械強度が不十分となるおそれがある。一方、(H)の含有量が2000質量部を超える場合は、組成物ペーストの流動性が低下して十分な混和を行うことが困難となるため、酸-塩基反応が円滑に進行しなくなる場合がある。その結果、硬化物の強度が低下するおそれがある。

[0187] また、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、溶媒(E)を7～500質量部含むことが好ましく、10～300質量部含むことがより好ましく、10～100質量部含むことがさらに好ましい。溶媒(E)をかかるとして含有することで、酸-塩基反応を円滑に進行させることができ、かつ、得られる硬化物の機械強度及び歯質への接着性が良好なものとなる。

[0188] 重合性単量体成分の全量100質量部に対して、前記ポリアルケン酸を1～200質量部含むことが好ましく、5～100質量部含むことがより好ましく、10～50質量部含むことがさらに好ましい。ポリアルケン酸をかかるとして含有することで、酸-塩基反応による硬化が円滑に進行し、かつ、得られる硬化物の口腔内での加水分解などに

よる崩壊を小さくすることができる。

[0189] 上述の通り、グラスアイオノマーセメントでは酸-塩基反応の進行により硬化が起こるため、保存安定性の観点からは、塩基性のフィラー(H)とポリアルケン酸とが別々の容器に包装され、使用直前に混和されて用いられることが好ましい。製品の形態としては、いわゆる粉-液型の製品形態も好ましく用いられるが、ハンドリング性を向上させる観点から、2種類のペーストを含むいわゆる2ペースト型グラスアイオノマーセメントの形態をとることがより好ましい。2ペースト型の製品形態の場合は、上述の2つのペーストをそれぞれAペースト及びBペーストと称した場合、前記Aペーストが(A)、(E)、(F)、(H)及びポリアルケン酸を含み、前記Bペーストが(B)及び(H)を含む実施態様が好ましい。また、前記Aペーストが(A)、(E)、(F)、(H)及びポリアルケン酸を含み、前記Bペーストが(D)及び(H)を含む実施態様も同様に好ましく用いられる。この他、前記Aペーストが、(D)、(F)、(H)及びポリアルケン酸を含み、前記Bペーストが(A)、(E)、(G)、及び(H)を含む実施態様も好ましく用いられる。この際、特に接着性を重視する場合は、前記Aペーストに(C)がさらに含まれることが好ましく、同様の観点から、前記Bペーストに(B)がさらに含まれることも好ましい。いずれの実施態様においても、前記Aペースト側にポリアルケン酸を含有するため、前記Bペーストに含まれるフィラー(H)として、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及び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からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラス及び/又はバリウムフルオロアルミノシリケートガラスを用いることがより好ましい。一方、前記Aペーストに含まれるフィラー(H)としては、ポリアルケン酸に対して反応性を示さないものを用いることが好ましく、石英が特に好ましく用いられる。

[0190] これらの歯科用材料は、常法に従い調製し、使用することができ、高い接着強さで歯質と接着することができる。

[0191] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に制限されるものではない。

[0192] [重合性単量体のHPLC測定]

(1) サンプル調製方法

モノマー約20mgをサンプル管瓶に秤量し、メタノール(和光純薬工業社製、高速液体クロマトグラフ用)1gで希釈した。サンプル管瓶を振り混ぜてモノマー成分を溶解させた後、ディスポシリンジ(TERUMO社製、テルモシリンジ〈商品名〉ツベルクリン用1mL)とHPLC用ディスポーザブルフィルターユニット(日本ポール社製、エキクロディスク〈商品名〉13CR、0.45 μ m PTFE)を用いて希釈溶液をろ過してHPLC用測定サンプルとした。

(2) HPLC測定

実施例及び比較例で用いた重合性単量体のHPLC測定は、HPLCのシステムコントロールに島津製作所製CBM-20Aを、オートサンプラに島津製作所製SIL-20Aを、検出器に島津製作所製SPD-M20Aを、カラムオープンに島津製作所製CTO-20Aを、送液ユニットにLC-20ATを、カラムにWaters(ウォーターズ)社製 μ Bondapak(登録商標)C₁₈分析用カラム(C18充填剤(破碎型)、平均粒径10 μ m、ポアサイズ125オングストローム、カラムサイズ3.9×300mm)を用いて行った。これらを用いたときのカラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームは、87 μ Lであった。溶離液には、メタノール/水=3/7の混合溶媒を用い、流量を1.0mL/分、測定温度を50°C、サンプル注入量を10 μ Lとした。測定時の圧力は、5MPa~10MPa(50kgf/cm²~100kgf/cm²)であった。測定結果を表1に示す。

[0193] [表1]

HPLC測定結果

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

*:クレーム範囲

[0194] 実施例1 重合性単量体(A)を含む重合性組成物の1ステップ接着システムへの適用(一液型ボンディング材)

(1)一液型ボンディング材の作製

重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた一液型ボンディング材を作製した。その組成を表2に示す。

[0195] [表2]

一液型ボンディング材の組成と接着評価結果

成分	実施例 1-1		実施例 1-2		実施例 1-3		実施例 1-4		実施例 1-5		実施例 1-6		比較例 1-1		比較例 1-2		比較例 1-3		比較例 1-4		
	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
重合性単量体 (A)	EDMA																				
	XDMA																				
	SDMA																				
	MDMA																				
(A)比較用重合性単量体	#801																				
	GDMA																				
	ErMA																				
1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	HEMA																				
酸性基を有する重合性単量体(C)	MDP																				
架橋性の重合性単量体(D)	Bis-GMA																				
溶媒 (E)	泰留水																				
	エタノール																				
重合開始剤 (F)	TMDPO																				
	CG																				
重合促進剤 (G)	DBB																				
フィラー (H)	無機フィラー1																				
象牙質に対する接着強さ (MPa)	24時間後																				
	熱サイクル負荷後																				
用いた(A)の保持時間(分)																					

(各成分の配合量の単位は質量部である。)

[0196] EDMA: エリスリトールジメタクリレート[1, 4-ビス(メタクリロイルオキシ)-2, 3-

ブタンジオール]

XDMA:キシリトールジメタクリレート[1, 5-ビス(メタクリロイルオキシ)-2, 3, 4-ペンタントリオール]

SDMA:ソルビトールジメタクリレート[1, 6-ビス(メタクリロイルオキシ)-2, 3, 4, 5-ヘキサントetraオール]

MDMA:マンニトールジメタクリレート(3, 4-ジ-*O*-メタクリロイル-D-マンニトール)

#801:1, 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

GDMA:グリセロールジメタクリレート[重合性単量体(A)に該当しない比較例用の重合性単量体]

ErMA:ペンタエリスリトールジメタクリレート

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MDP :10-メタアクリロイルオキシデシルジヒドロジェンフォスフェート

Bis-GMA:ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

TMDPO: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サイド

CQ:カンファークイノン

DBB:N, N-ジメチルアミノ安息香酸*n*-ブトキシエチルエステル

無機フィラー1:日本アエロジル社製「R972」

[0197] なお、MDMAは新規化合物であり、以下の方法により合成した。

参考例 MDMAの合成

(i) 1,2:5,6-Di-*O*-isopropylidene-3,4-di-*O*-methacryloyl-D-mannitolの合成

冷却管を装着した2Lセパラブルフラスコに無水ピリジン700mLを加えた後、1,2:5,6-Di-*O*-isopropylidene-D-mannitol(和光純薬製)65gを少しずつフラスコ内に加えて完全に溶解させた。反応系に氷浴をセットして反応系を0°Cまで冷却した。続いて、反応系の温度を0°C付近に保ちつつ、かつ反応系を攪拌しながら、滴下ロートを用いてメタクリロイルクロライド(和光純薬製)60gを窒素雰囲気下で約1時間掛けて反応系に滴下した。滴下ロートをガラス栓に差し替え、オイルバスを用いて反応系を70°Cに加熱した。該加熱を8時間続けた。加熱終了後、オイルバスを外して反応系を室

温まで冷却した。続いて、1Lの氷水を入れたビーカーに反応系を注いで反応を停止させた。反応を停止した後、1500mLのジエチルエーテルを用いて5回抽出を行った。その後、得られた有機層を、エバポレーターを用いて減圧濃縮し、油状物質を得た。前記油状物質を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し(展開系:ヘキサン:ジエチルエーテル=7:3)、濃縮後、ヘキサンを加えて再結晶を行って目的の化合物を得た。収量は36.3g、収率は37%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ) 1.31 (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)

[0198] (ii) MDMA (3,4-di-O-methacryloyl-D-mannitol) の合成

2L丸底フラスコに酢酸540mL及び水180mLを加えた。得られた酢酸水溶液を攪拌しながら、上記で合成した1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-3,4-di-O-methacryloyl-D-mannitol 18gを少しずつ加えて完全に溶解させた。このようにして調製した溶液の温度を25°Cに保った状態で、18時間攪拌を行った。攪拌終了後、前記溶液をエバポレーターを用いて減圧濃縮することで油状物質を得た。前記油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し(展開系:酢酸エチル100%)、濃縮を行ったところ、白色の結晶が析出した。NMRにより、この結晶が目的とする化合物であることを確認した。収量は8.7g、収率は60%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (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 (s, 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)

[0199] (2) 牛歯象牙質との接着評価方法

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μm の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

- [0200] 上記作製した一液型ボンディング材を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、20秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布した一液型ボンディング材の流動性が無くなるまで乾燥した。続いて、歯科用可視光線照射器「JETライト3000」(J. Morita USA製)にて10秒間光照射することにより、塗布した一液型ボンディング材を硬化させた。
- [0201] 得られた一液型ボンディング材の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジン(クラレメディカル社製、商品名「クリアフィルAP-X」(登録商標))を充填し、離型フィルム(ポリエステル)で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジンに対して前記照射器「JETライト3000」を用いて20秒間光照射を行い、前記コンポジットレジンを硬化させた。
- [0202] 得られた歯科充填用コンポジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジンセメント(クラレメディカル社製、商品名「パナビア21」)を用いてステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計10個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、37°Cに保持した恒温器内に24時間静置した。10個のサンプルのうち5個については、接着初期の接着力を評価するため、24時間静置後ただちに接着強さを測定した。残りの5個については、接着耐久性を評価するため、さらに4°Cの冷水と60°Cの温水に交互に1分間浸漬する工程を1サイクルとする熱サイクルを4000サイクル行った後に接着強さを測定した。
- [0203] (3)接着評価試験(接着強さ及び接着耐久性の評価)
- 上記の接着試験供試サンプルの引張接着強さを、万能試験機(島津製作所社製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強さとした。
- [0204] <実施例1-1>
- 上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。
- [0205] <実施例1-2>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するXDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0206] <実施例1-3>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するSDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0207] <実施例1-4>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するMDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0208] <実施例1-5>

実施例1-1において、使用する重合開始剤を表2に記載の通りに変更し、重合促進剤を用いた以外は、実施例1-1と同様にして評価試験を行った。

[0209] <実施例1-6>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを30質量部配合し、重合性単量体(B)に相当するHEMAを無配合とした以外は、実施例1-1と同様にして評価試験を行った。

[0210] <比較例1-1>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しない#801(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0211] <比較例1-2>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しないGDMA(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0212] <比較例1-3>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しないErMA(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0213] <比較例1-4>

上記一液型ボンディング材に配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを配合せずに、重合性単量体(B)に相当するHEMA(保持時間早い)を30質量部配合して上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0214] 結果を表2に示す。表2より、本発明の重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた一液型ボンディング材が、象牙質に対して優れた初期接着性及び接着耐久性を有することがわかる。

[0215] 実施例2 重合性単量体(A)を含む重合性組成物の2ステップ接着システムへの適用(二液型ボンディング材)

(1)重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いたプライマーの作製

重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いたプライマーを作製した。その組成を表3に示す。

[0216] [表3]

プライマーの組成と接着評価結果

成分	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
重合性単量体(A)	EDMA	35				70						
	XDMA		35									
	SDMA			35								
	MDMA				35							
(A)比較用重合性単量体	GDMA							35				
	ErMA									35		
1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	HEMA	35	35	35	35		35	35	35	35	35	70
	MDP	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酸性基を有する重合性単量体(C)	#801	10	10	10	10	10	45	10	10	10	10	10
	蒸留水	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
架橋性の重合性単量体(D)	エタノール	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
溶媒(E)	CG											
重合開始剤(F)	DBB											
重合促進剤(G)	24時間後	23.6	21.2	20.3	22.7	23.9	13.2	13.8	14.9	14.4	14.4	14.4
象牙質に対する接着強さ(MPa)	熱サイクル直後	23.9	21.8	20.4	21.5	22.4	10.8	9.3	12.4	8.7	8.7	8.7

(各成分の配合量の単位は質量部であり、各略号は上記と同義である。)

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μ mの粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

- [0218] 上記作製したプライマーを上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、20秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、表4の組成のボンディング材を、前記プライマーを塗布・乾燥した歯面に重ね塗りした。続いて、歯科用可視光線照射器「JETライト3000」(J. Morita USA製)にて10秒間光照射することにより、塗布したプライマー及びボンディング材を硬化させた。
- [0219] 得られたボンディング材の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジジン(クラレメディカル社製、商品名「クリアフィルAP-X」(登録商標))を塗布し、離型フィルム(ポリエステル)で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジジンに対して前記照射器「JETライト3000」を用いて20秒間光照射を行い、前記コンポジットレジジンを硬化させた。
- [0220] 得られた歯科充填用コンポジットレジジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジジンセメント(クラレメディカル社製、商品名「パナビア21」)を用いてステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計10個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、37°Cに保持した恒温器内に24時間静置した。10個のサンプルのうち5個については、接着初期の接着力を評価するため、24時間静置後ただちに接着強さを測定した。残りの5個については、接着耐久性を評価するため、さらに4°Cの冷水と60°Cの温水に交互に1分間浸漬する工程を1サイクルとする熱サイクルを4000サイクル行った後に接着強さを測定した。
- [0221] [表4]

ボンディング材の組成

成分	配合量(質量部)
HEMA	40
Bis-GMA	40
NPG	20
光開始剤(TMDPO)	3
無機フィラー1	5.5
無機フィラー2	1.5

[0222] NPG: ネオペンチルグリコールジメタクリレート

無機フィラー2: 日本アエロジル社製「Ar380」

(その他の略号は上記と同義である。)

[0223] (3) 接着評価試験(接着強さ及び接着耐久性の評価)

上記の接着試験供試サンプルの引張接着強さを、万能試験機(島津製作所社製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強さとした。

[0224] <実施例2-1>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0225] <実施例2-2>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するXDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0226] <実施例2-3>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するSDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0227] <実施例2-4>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するMDMAを用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0228] <実施例2-5>

実施例2-1において、使用する重合開始剤を表3に記載の通りに変更し、重合促進剤を用いた以外は、実施例2-1と同様にして評価試験を行った。

[0229] <実施例2-6>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを70質量部配合し、重合性単量体(B)に相当するHEMAを無配合とした以外は、実施例2-1と同様にして評価試験を行った。

[0230] <比較例2-1>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しない#801(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0231] <比較例2-2>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しないGDMA(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0232] <比較例2-3>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当しないErMA(保持時間が遅い)を用いて、上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0233] <比較例2-4>

上記プライマーに配合する親水性モノマーとして重合性単量体(A)に相当するEDMAを配合せずに、重合性単量体(B)に相当するHEMA(保持時間早い)を70質量部配合して上述の牛歯象牙質との接着評価試験を行った。

[0234] 結果を表3に示す。表3より、本発明の重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いたプライマーが、象牙質に対して優れた初期接着性及び接着耐久性を有することがわかる。

[0235] 実施例3 重合性単量体(A)を含む重合性組成物の歯科用コンポジットレジンへの適用

(1) 重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用コンポジットレジンの作製

重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いたペースト状の歯科用コンポジットレジンを作製した。歯科用コンポジットレジンには、充填用コンポジットレジン及び自己接着性コンポジットレジンの2系統を作製した。その組成を表5(充填用コンポジットレ

ジン)及び表6(自己接着性コンポジットレジン)に示す。

[0236] [表5]

充填用コンポジットレジンの組成と接着性評価結果

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 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				
重合性単量体(A)	EDMA 20	MDMA 20	XDMA 20	SDMA 20	GDMA 20	ErMA 20	#801 20	HEMA 20	3G 30	D-2.6E 50	CQ 1	PDE 1	無機フィラー-3 280	無機フィラー-4 20
(A)比較用重合性単量体														
1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)														
架橋性重合性単量体(D)														
重合開始剤(F)														
重合促進剤(G)														
フィラー(H)														
象牙質に対する接着強さ(MPa) (接着剤併用)	18.5	16.4	16.0	15.9	9.5	15.0	12.5	11.2	12.2	12.5				
曲げ強度(MPa)	122	113	110	111	135	91	125	123	117	119				

[0237] PDE : p- (N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル

無機フィラー3: シラン処理バリウムガラス粉

バリウムガラス(エステック社製、商品コード「Raysorb E-3000」)をボールミルで粉砕し、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回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、型式「SALD-2100」)を用いて測定したところ、 $2.4 \mu\text{m}$ であった。このバリウムガラス粉100重量部に対して常法により3重量部の3-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。

無機フィラー4: シラン処理コロイドシリカ粉末

蒸留水100重量部中に0.3重量部の酢酸と3重量部の3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを加えて攪拌し、さらにコロイドシリカ粉末(日本アエロジル社製、商品コード「アエロジルOX50」)を50重量部加えて1時間攪拌した。凍結乾燥により水を除去した後、 80°C で5時間加熱処理を行い、シラン処理コロイドシリカ粉末を得た。

(各成分の配合量の単位は質量部であり、その他の略号は上記と同義である。)

[0238] [表6]

自己接着性コンポジットレジン組成と接着性評価結果

	実施例 3-5	実施例 3-6	実施例 3-7	実施例 3-8	比較例 3-7	比較例 3-8	比較例 3-9	比較例 3-10
重合性単量体(A)	EDMA 25	MDMA 25	XDMA 25	SDMA 25	GDMA 25	ErMA 25	#801 25	
(A)比較用重合性単量体	HEMA 25	HEMA 25	MDP 10	Bis-GMA 40	CQ 1	PDE 1	無機フィラー-3 230	無機フィラー-4 20
1個の重合性基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)								
酸性基を有する重合性単量体(C)								
架橋性重合性単量体(D)								
重合開始剤(F)								
重合促進剤(G)								
フィラー(H)								
象牙質に対する接着強さ (MPa) (接着剤なし)	12.3	11.5	10.8	10.9	9.3	8.5	9.2	9.0
曲げ強度 (MPa)	100	98	96	95	92	103	97	102

(各成分の配合量の単位は質量部であり、略号は上記と同義である。)

[0239] (2)牛歯象牙質との接着評価方法

[充填用コンポジットレジン(実施例3-1~3-4、比較例3-1~3-6)]

牛の前歯を#1000シリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)で平滑に湿潤研磨してエナメル質表面又は象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジ

を用いて吹き飛ばした。露出したエナメル質表面又は象牙質表面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μ mの粘着テープを貼着し、丸穴に歯科用接着材(クラレメディカル社製、商品名「クリアフィルトライエスボンド」)を筆を用いて塗布し、20秒間放置した後、歯科用エアーシリンジを用いて当該歯科用接着材組成物の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、歯科用光照射器(モリタ社製、商品名「JETLITE3000」)を用いて10秒間光照射を行った。次いで、その歯科用接着材の上に上記作成した充填用コンポジットレジン組成物を載置し、離型フィルム(ポリエステル)を被せた後、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけ、歯科用光照射器「JETLITE3000」を用いて20秒間光照射して、硬化させた。次いで、この硬化面に対して、歯科用レジンセメント(クラレメディカル社製、商品名「パナビア21」)を用いて、直径7mm、長さ2.5cmのステンレス製の円柱棒の一方の端面(円形断面)を接着し、30分間静置して、試験片とした。接着試験供試サンプルは全部で5個作製した。

[0240] [自己接着性コンポジットレジン(実施例3-5~3-8、比較例3-7~3-10)]

牛の前歯を#1000シリコン・カーバイド紙(日本研紙社製)で平滑に湿潤研磨してエナメル質表面又は象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアーシリンジを用いて吹き飛ばした。露出したエナメル質表面又は象牙質表面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μ mの粘着テープを貼着した。丸穴に上記作成した自己接着性コンポジットレジン組成物を載置し、離型フィルム(クラレ社製、商品名「エバール」)を被せた後、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけ、歯科用光照射器(モリタ社製、商品名「JETLITE3000」)を用いて20秒間光照射して、硬化させた。次いで、この硬化面に対して、歯科用レジンセメント(クラレメディカル社製、商品名「パナビア21」)を用いて、直径5mm、長さ1.5cmのステンレス製の円柱棒の一方の端面(円形断面)を接着し、30分間静置して、試験片とした。接着試験供試サンプルは全部で5個作製した。

[0241] (3)接着評価試験

上記の接着試験供試サンプルの引張接着強さを、万能試験機(島津製作所社製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強さとした。

[0242] (4) 曲げ強さの測定

ステンレス製の金型(寸法2mm×2mm×25mm)にコンポジットレジン組成物を充填した後、上下をスライドガラスで圧接し、歯科用技工用光照射器(モリタ製、アルファライトII)で両面から各2分間ずつ光を照射して硬化させた。各実施例及び比較例について、硬化物を5本ずつ作製し、硬化物は、金型から取り出した後、37°Cの蒸留水中に24時間保管した。インストロン万能試験機を用いて、スパン:20mm、クロスヘッドスピード:1mm/minの条件下で曲げ強さを測定し、各試験片の測定値の平均値を算出し、曲げ強さとした。

[0243] 上記の評価結果を表5及び6に示す。これらの表より、本発明の重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用コンポジットレジンが、象牙質に対して優れた接着性を有し、良好な曲げ強度を有することがわかる。

[0244] 実施例4 重合性単量体(A)を含む重合性組成物の歯科用自己接着性セメントへの適用

(1) 重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用自己接着性セメントの作製

表7の各成分を常温下で混合してAペースト及びBペーストを調製した。次いで、これらを混合して歯科用組成物であるセメント組成物を調製し、牛歯象牙質との接着強さを測定した。

[0245] [表7]

歯科用自己接着性セメントの組成と接着性評価結果

成分		実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	比較例 4-1	比較例 4-2	
A	重合性単量体(A)	EDMA	20	—	—	20	20	—	—	
		MDMA	—	20	—	—	—	—	—	
		XDMA	—	—	20	—	—	—	—	
		SDMA	—	—	—	20	—	—	—	
		GDMA	—	—	—	—	20	—	—	
		HEMA	50	50	50	50	50	50	70	
		MDP	30	30	30	30	30	30	30	
		THP	5	5	5	5	—	5	5	
		CHP	—	—	—	—	5	—	—	
		BPO	—	—	—	—	—	2	—	
B	1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	無機フイラー-3	140	140	140	140	140	140	140	
	架橋性の重合性単量体(D)	無機フイラー-4	45	45	45	45	45	45	45	
	重合促進剤(G)	BHT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	象牙質に対する接着強さ(MPa)	安定剤	HEMA	50	50	50	50	50	50	50
			D-2,6E	50	50	50	50	50	50	50
			PTU	1	1	1	1	1	1	1
			DEPT	—	—	—	—	—	0.4	—
			TPBSS	—	—	—	—	—	1	—
			無機フイラー-3	140	140	140	140	140	140	140
	24時間後 熱サイクル負荷後	安定剤	無機フイラー-4	45	45	45	45	45	45	45
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		24時間後	5.4	7.5	4.9	4.6	5	6.5	4	
	熱サイクル負荷後	5.3	7.1	4.5	4.4	4.5	6	1.2	1.5	

[0246] THP: 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド

CHP: クメンヒドロパーオキシド

BPO:ベンゾイルパーオキサイド

BHT:ジブチルヒドロキソトルエン(4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)

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

PTU:1-(2-ピリジル)-2-チオ尿素

DEPT:N,N-ジエタノール-p-トルイジン

TPBSS:2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム

(各成分の配合量の単位は質量部であり、その他の略号は上記と同義である。)

[0247] (2)牛歯象牙質との接着評価方法

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコン・カーバイド紙(日本研紙株式会社製)で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコン・カーバイド紙(日本研紙株式会社製)でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150 μ mの粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

[0248] 上記作製したAペーストとBペーストとを質量比1:1で混練して得たセメント組成物をステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)に築盛し、上記の丸穴の中心と上記のステンレス製円柱棒の中心が一致するように、上記セメント組成物を築盛した端面を上記の丸穴に載置して押しつけ、歯面に対して垂直にステンレス製円柱棒を植立した。

[0249] 植立後、ステンレス製円柱棒の周囲に出た余剰のセメント組成物をインスツルメントで除去し、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計10個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、37°Cに保持した恒温器内に24時間静置した。10個のサンプルのうち5個については、接着初期の接着力を評価するため、24時間静置後ただちに接着強さを測定した。残りの5個については、接着耐久性を評価するため、さらに4°Cの冷水と60°Cの温水に交互に1分間浸漬する工程を1サイクルとする熱サイクルを4000サイクル行った後に接着強さを測定した。

[0250] (3)接着評価試験(接着強さ及び接着耐久性の評価)

上記の5個の接着試験供試サンプルの引張接着強さを、万能試験機(株式会社島津製作所製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強さとした。

[0251] 結果を表7に示す。表7より、本発明の重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用自己接着性セメントが、象牙質に対して優れた初期接着性及び接着耐久性を有することがわかる。

[0252] 実施例5 重合性単量体(A)を含む重合性組成物の歯科用レジン強化型ガラスアイオノマーセメントへの適用

(1) 重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用レジン強化型ガラスアイオノマーセメントの作製

[0253] [実施例5-1、比較例5-1~5-2]

表8の各成分を常温下で混合して液剤を調製した。また、トルエン80質量部、メタノール20質量部の混合溶媒中にDEPT2.5質量部及びBSS1.5質量部を加えて10分間攪拌した後、フルオロアルミノシリケート粉末(SCHOTT社製、商品コード「G018-117」、以下、FASガラスということがある)を500質量部加えて10分間攪拌した。溶媒を減圧溜去、乾燥させた後、メッシュ(#150)を用いて篩いがけし、粉剤を調製した。次いで、これらの液材と粉剤を重量比1:3で混合して歯科用レジン強化型ガラスアイオノマーセメントを調製し、実施例4と同様にして牛歯象牙質との接着強さを測定した。結果を表8に示す。

[0254] [表8]

粉液型のレジン強化型ガラスアイオノマーセメントの組成と接着性評価結果

成分		実施例 5-1	比較例 5-1	比較例 5-2
重合性単量体(A)	EDMA	30	—	—
(A)比較用重合性単量体	GDMA	—	—	30
1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	HEMA	35	65	35
溶媒(E)	水	20	20	20
重合開始剤(F)	BPO	3	3	3
ポリアルケン酸	ポリアクリル酸	35	35	35
安定剤	BHT	0.05	0.05	0.05
象牙質に対する接着強さ(MPa)	24時間後	4.6	3.9	1.4
	熱サイクル負荷後	4.0	0.5	0.9

(各成分の配合量の単位は質量部であり、略号は上記と同義である。)

[0255] [実施例5-2~5-6、比較例5-3]

表9の各成分を常温下で混合してA(ペースト)及びB(ペースト)を調製した。次いで、これらを混合して歯科用レジン強化型ガラスアイオノマーセメントを調製し、実施例4と同様にして牛歯象牙質との接着強さを測定した。結果を表9に示す。

[0256] [表9]

2ペースト型のレジン強化型ガラスアイオノマーセメントの組成と接着性評価結果

成分		実施例 5-2	実施例 5-3	実施例 5-4	実施例 5-5	実施例 5-6	実施例 5-7	実施例 5-8	比較例 5-3
A	1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	HEMA	35	50	50	50	50	50	50
	酸性基を有する重合性単量体(C)	MDP	25	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤(F)	BPO	2	2	2	2	2	2	2
		THP	-	-	-	-	-	-	-
	ファイラー(H)	無機ファイラー-3	220	220	220	220	220	220	220
		無機ファイラー-1	15	15	15	15	15	15	15
	安定剤	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ポリアルケレン酸	ポリアクリル酸	40	50	50	50	50	50	50
		EDMA	40	40	-	-	-	40	40
		XDMA	-	-	40	-	-	-	-
B	重合性単量体(A)								
	(A)比較用重合性単量体								
	1個の重合性基と1個以上の水酸基を有する重合性単量体(B)	HEMA	40	40	40	40	40	40	40
	架橋性の重合性単量体(D)	Bis-GMA	20	20	20	20	20	20	20
	溶媒(E)	水	20	-	-	-	-	20	-
		DEPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤(G)	TPBSS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		PTU	-	-	-	-	-	-	-
	ファイラー(H)	FASガラス	220	220	220	220	220	220	220
	安定剤	無機ファイラー-1	15	15	15	15	15	15	15
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
象牙質に対する引張接着強さ(MPa)		5.5	4.4	4.1	3.9	4.2	4.6	4.5	1.7

(各成分の配合量の単位は重量部であり、略号は上記と同義である。)

[0257] 表8及び9より、本発明の重合性単量体(A)を含む重合性組成物を用いた歯科用レジン強化型ガラスアイオノマーセメントが、象牙質に対して優れた初期接着性及び接着耐久性を有することがわかる。

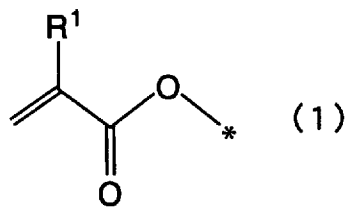
産業上の利用可能性

[0258] 本発明の重合性単量体(A)は、複数の重合性基を有し、かつ親水性を有するため、硬化性を要求される用途、及びその重合体が親水性を要求される用途に有用である。当該重合性単量体を含む重合性組成物は、歯科用途を始め、様々な用途に使用できる。特に、当該組成物は、プライマー、ボンディング材、セメント及びコンポジットレジン等の歯科用材料に好適である。

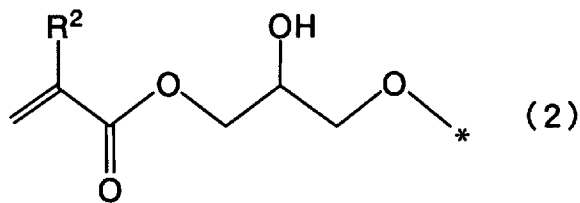
請求の範囲

- [1] 2個以上の重合性基を有する化合物であつて、
平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ に破碎され、 125\AA のポアサイズを有するC18充填剤が充填された内径 3.9mm ×長さ 300mm のカラムを用い、溶離液がメタノール／水=3／7の混合溶媒、流量が $1.0\text{mL}/\text{分}$ 、測定温度が 50°C 、サンプル注入量が $10\ \mu\text{L}$ 、及びカラムを除いたサンプル注入口から検出地点までのデッドボリュームが $87\ \mu\text{L}$ である条件で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定した場合に、保持時間が7分～30分である重合性単量体(A)。
- [2] 2個以上の水酸基を有する請求項1に記載の重合性単量体(A)。
- [3] 3個以上の水酸基を有する請求項1に記載の重合性単量体(A)。
- [4] 前記重合性基が、下記式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される基である請求項1～3のいずれかに記載の親水性単量体(A)。

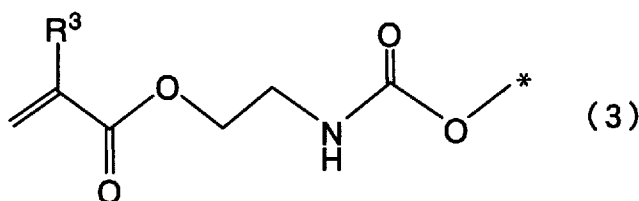
[化1]



[化2]



[化3]



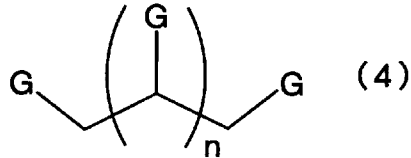
(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素

基を示し、*は、結合手を示す。)

[5] R^1 、 R^2 及び R^3 が、水素原子又はメチル基である請求項4に記載の重合性単量体(A)。

[6] 前記重合性単量体(A)が、式(4)

[化4]



(式中、Gは、水酸基又は重合性基であり、nは、3以上の整数であり、Gのうち少なくとも3個が水酸基であり、かつGのうち少なくとも2個が重合性基である。)

で表される化合物である請求項1～5のいずれかに記載の重合性単量体(A)。

[7] 請求項1～6のいずれかに記載の重合性単量体(A)を含有してなる組成物。

[8] さらに、重合性単量体成分として、1個の重合性官能基と1個以上の水酸基とを有する重合性単量体(B)、酸性基を有する重合性単量体(C)、及び架橋性の重合性単量体(D)からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性単量体を含有してなる請求項7に記載の組成物。

[9] 溶媒(E)を含有してなる請求項7又は8に記載の組成物。

[10] 重合開始剤(F)を含有してなる請求項7～9のいずれかに記載の組成物。

[11] 重合促進剤(G)を含有してなる請求項7～10のいずれかに記載の組成物。

[12] フィラー(H)を含有してなる請求項7～11のいずれかに記載の組成物。

[13] 歯科用である請求項7～12のいずれかに記載の組成物。

[14] 請求項13に記載の組成物を用いたプライマー。

[15] 請求項13に記載の組成物を用いたボンディング材。

[16] 請求項13に記載の組成物を用いたコンポジットレジン。

[17] 請求項13に記載の組成物を用いたセメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/10(2006.01) i, A61K6/00(2006.01) i, A61K6/083(2006.01) i, C07C69/54(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F20/00-22/40, A61K6/00, A61K6/083, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2005/0042363 A1 (A.V. Kukhtin, B.K. Chernov, J.B. Golova, G.M. Yershov, M.A. Gemmell), 24 February, 2005 (24.02.05), Experimental examples 5, 7 to 9; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7-10 3, 6, 11-17
A	JP 7-258018 A (Ivoclaer AG.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims 1 to 15 & US 5539017 A & EP 664999 A1 & DE 4402766 A	1-17
A	JP 3-279307 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 December, 1991 (10.12.91), Claims 1 to 5 & US 5204383 A	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2008 (15.04.08)Date of mailing of the international search report
01 May, 2008 (01.05.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050435

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-90277 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 April, 1989 (06.04.89), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050435

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions according to claims 1 to 17 of the present application are divided into the following five invention groups.

Claims 1 to 5 and 7 to 10; claim 6; claim 11
claim 12; and claims 13 to 17.

Although the technical feature common to these invention groups resides in the polymerizable monomer (A) having the specific physical properties as claimed in claim 1, such a monomer is disclosed in US 2005/0042363 A1, as described in paragraphs [0041] to [0042] in the description.

Thus, it does not appear that there is a technical relationship between the five invention groups as described (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050435

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

above involving one or more of the same or corresponding special technical features. Such being the case, these invention groups are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F20/10(2006.01)i, A61K6/00(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F 20/00-22/40, A61K6/00, A61K6/083, C08L 1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI, CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2005/0042363 A1 (A. V. Kukhtin, B. K. Chernov, J. B. Golova, G. M. Yershov, M. A. Gemmell)	1, 2, 4, 5, 7-10
A	2005.02.24, 実験例5, 7-9, 図1, 2 (ファミリーなし)	3, 6, 11-17
A	JP 7-258018 A (イフォクレール アクチェンゲゼルシャフト) 1995.10.09, 請求項1-15 & US 5539017 A & EP 664999 A1 & DE 4402766 A	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15.04.2008	国際調査報告の発送日 01.05.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 久保田 英樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 3776

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-279307 A (株式会社クラレ) 1991. 12. 10, 特許請求の範囲 1 - 5 & US 5204383 A	1-17
A	JP 64-90277 A (株式会社クラレ) 1989. 04. 06, 特許請求の範囲 1 - 6 (ファミリーなし)	1-17

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

この出願の請求の範囲1-17に係る発明は、以下の5つの発明群に区分される。

請求の範囲 1-5, 7-10 請求の範囲 6 請求の範囲 11

請求の範囲 12 請求の範囲 13-17

これらの発明群において、共通する技術的特徴は、請求の範囲1に記載された特定の物性を備えた重合性単量体(A)であるが、かかる単量体は、明細書[0041]及び[0042]の記載からみて、US 2005/0042363 A1 に開示されている。

したがって、上記5つの発明群は、一又は二以上の同一の又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。