

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6279392号
(P6279392)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

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

請求項の数 10 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2014-87708 (P2014-87708)	(73) 特許権者	390011143 株式会社松風
(22) 出願日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
(65) 公開番号	特開2015-196687 (P2015-196687A)	(72) 発明者	淵上 清実
(43) 公開日	平成27年11月9日 (2015.11.9)		京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
審査請求日	平成29年1月25日 (2017.1.25)		株式会社松風内
		(72) 発明者	高橋 啓至
			京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
			株式会社松風内
		(72) 発明者	藤井 俊秀
			京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
			株式会社松風内
		審査官	幸田 俊希

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性複合微粒子を含む高靱性歯科用硬化性組成物

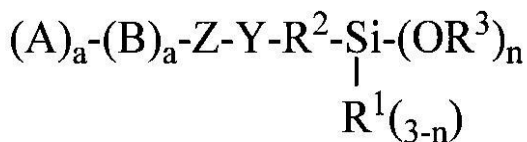
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一種のラジカル重合性基を有するシランカップリング剤、および少なくとも一種の酸性基を有するシランカップリング剤にて表面処理された機能性複合微粒子を含むことを特徴とする高靱性歯科用硬化性組成物であって、

前記ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造が以下の式に含まれる事を特徴とする、高靱性歯科用硬化性組成物。

【化 1】



10

A は、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、B は、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、Z は、 $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、Y は、 $-NH-C(O)-S-$ 基を表し、 R^2 は、 $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 はアルキレン基を示す)、 $-CH_2-C_6H_4-$ (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-$ 基を含み得、 R^3

20

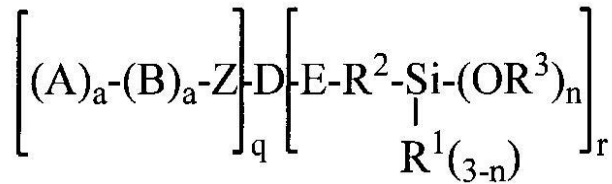
は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し n が 0 のときには少なくとも 1 以上のハロゲン原子が Si に結合する。なお、 a は 1 ~ 6、 n は 0 ~ 3 である。

【請求項 2】

少なくとも一種類のラジカル重合性基を有するシランカップリング剤、および少なくとも一種類の酸性基を有するシランカップリング剤にて表面処理された機能性複合微粒子を含むことを特徴とする高靱性歯科用硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造が以下の式に含まれる事

10

【化 2】



A は、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、B は、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、Z は、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-CH(OH)-CH_2-S-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-O-$ 基を含み得、D は、 $C_2 \sim C_{60}$ の 2 価から 4 価の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ を含み得、および/または 3 価のトリアジン分子骨格または 2 価のバルビツール酸分子骨格を有し、E は、 $-NH-C(O)-S-$ 基を表し、 R^2 は、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-$ 基を含み得、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し n が 0 のときには少なくとも 1 以上のハロゲン原子が Si に結合し、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、 q と r の和は D の価数に等しく、 r は 1 以上の正の整数であり、 n は 0 ~ 3、 a は 1 ~ 6 である。

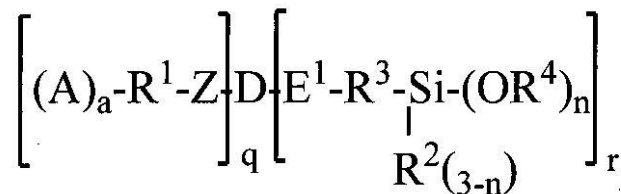
20

30

【請求項 3】

前記酸性基を有するシランカップリング剤の分子構造が以下の式に含まれる事を特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【化 3】



40

A は、 $-COOH$ 基であり、 R^1 は、 $C_2 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、あるいは少なくとも 3 価の芳香族であり、Z は、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 基を表し、D は、 $C_2 \sim C_{60}$ の 2 価から 4 価の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-$

50

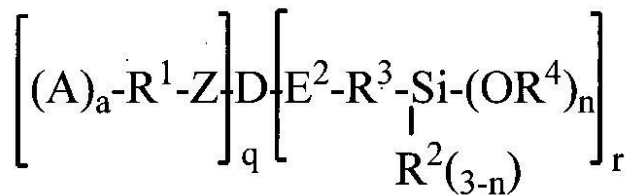
NH - , - NH - C (O) - NH - , - S - , - NH - C (O) - S - , - NH - C (O) - O - 基を含み得、および/または3価のトリアジン分子骨格または2価のバルビツール酸分子骨格を有し、E¹は、- NH - C (O) - S - , - NH - C (O) - NH - , - C (O) - S - 基を表し、R³は、C₁ ~ C₆₀の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、- S - , - NH - , - NR⁵ - (R⁵はアルキレン基を示す) , - CH₂ - C₆H₄ - (C₆H₄はフェニレン基を示す) , - C (O) - O - , - O - 基を含み得、R²はC₁ ~ C₁₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。R⁴はC₁ ~ C₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、qとrの和はDの価数に等しく、rは1以上の正の整数であり、nは0 ~ 3、aは1 ~ 2であり、aが2の時のみR¹は芳香族を表す。

10

【請求項4】

前記酸性基を有するシランカップリング剤の分子構造が以下の式に含まれる事を特徴とする、請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【化4】



20

Aは、- COOH 基であり、R¹は、C₂ ~ C₆₀の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、あるいは少なくとも3価の芳香族であり、Zは、- C (O) - O - , - C (O) - S - , - NH - C (O) - , - NH - C (O) - NH - , - NH - C (O) - S - , - NH - C (O) - O - , - S - , - O - 基を表し、Dは、C₂ ~ C₆₀の2価から4価の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、- C (O) - O - , - C (O) - S - , - C (O) - NH - , - NH - C (O) - NH - , - S - , - NH - C (O) - S - , - NH - C (O) - O - 基を含み得、および/または3価のトリアジン分子骨格または2価のバルビツール酸分子骨格を有し、E²は、- O - , - S - , - C (O) - NH - , - C (O) - O - , - NH - C (O) - O - 基を表し、R³は、C₁ ~ C₆₀の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、- S - , - NH - , - NR⁵ - (R⁵はアルキレン基を示す) , - CH₂ - C₆H₄ - (C₆H₄はフェニレン基を示す) , - C (O) - O - , - O - 基を含み得、R²はC₁ ~ C₁₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。R⁴はC₁ ~ C₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、qとrの和はDの価数に等しく、rは1以上の正の整数であり、nは0 ~ 3、aは1 ~ 2であり、aが2の時のみR¹は芳香族を表す。

30

【請求項5】

前記機能性複合微粒子の母粒子が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の組成物であり、その粒径が1 nmから5 μmであり球状あるいは不定形状であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

40

【請求項6】

前記機能性複合微粒子を1 ~ 90重量%含む事を特徴とする、請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【請求項7】

前記酸性基を有するシランカップリング剤の、前記ラジカル重合性基を有するシランカッ

50

プリング剤に対するモル比率が5%から80%である事を特徴とする、請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【請求項8】

-NH-C(O)-O-基を有するラジカル重合性モノマーを含有する事を特徴とした請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【請求項9】

希釈モノマーとして繰り返し数1~3までのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート含有する事を特徴とする請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

10

【請求項10】

前記機能性複合粒子の平均粒径が100nm~10μmであり、かつ高靱性歯科用硬化性組成物における配合量が25~90重量%であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の高靱性歯科用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤および酸性基を有するシランカップリング剤の2種類以上にて表面処理された機能性複合微粒子を含有する高靱性歯科用硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

医科歯科分野で骨や歯牙の欠損を修復するために金属補綴物や合成樹脂成型物などが用いられている。それらの生体硬組織への接着には、接着重合性モノマーを含有する接着剤が多用されている。同様に歯科分野では、所謂コンポジットレジンと呼ばれる硬化性組成物が日々臨床にて使用されている。これは未硬化体(ラジカル重合前)ペーストを、歯牙等の欠損部位に充填した後に光照射等の外的エネルギーを付与することでラジカル重合硬化体を得る。

30

【0003】

一般的にこれらの接着剤やコンポジットレジンには、メチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体モノマーが使用されている。これら(メタ)アクリル酸誘導体モノマー等のビニルモノマーのフリーラジカル重合(以下ラジカル重合と記す)では、炭素-炭素の二重結合が解裂し単結合になることで高分子体を形成し硬化する。しかしながら、これらの重合系では、酸素阻害によるラジカル捕捉(反応性低下)、高収縮性、重合初期の急速なゲル化発現による低反応率、およびそれらに起因するネットワークの不均一性等の問題を抱える。これらの諸問題は最終的には医科用・歯科用修復物の機械的強度低下につながり患者へ不利益を与えていた。すなわち、メチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体モノマーは、光照射等の外的エネルギーを付与され活性化された重合開始剤を介してラジカル重合が瞬時に開始され、流動性を失う。それにより大多数の未重合モノマーが残存することになる。この残存モノマーの多さ、すなわちこの低反応率が医科用・歯科用修復物の機械的強度低下を引き起こす要因の一つであった。

40

【0004】

この機械的強度の低下はモノマー分子構造の設計により若干の改善は可能である。すなわち、機械的強度低下の要因となる残存モノマーの増減は若干の調節が可能である。(特許

50

文献 1 ~ 3 参照) しかしながら、ラジカル重合系を採用する限り本課題の根本的解決には至らない。この問題を解決するために、立体障害の高い末端ビニル系ラジカル重合性モノマーの合成も行われている。これらのモノマーは、バルキー且つ高分子量であるためにアクリル当量が減少し見掛け上の反応率は上昇するものの、その立体障害性のため反応性に劣る欠点が存在すると言う悪循環に陥っている。また、これらの多くのモノマー類は、従来のモノマーより屈折率が高いため、屈折率を合わせるための充填剤開発も必要となる。何故ならば従来の充填材と共存した場合には屈折率の不一致により不透明性を与えるためである。さらに、これらのモノマー類は一般的に高い粘性を有するのでコンポジットレジンを調製するには希釈用低粘性モノマーが必要となりその効果は薄れる。

【 0 0 0 5 】

この様なラジカル重合による硬化を利用したコンポジットレジンには、上述した重合阻害等に対し限界があるとし、新たな重合形態が提案されている。即ちエポキシ環の開環反応をカチオンの反応である。これらの反応は確かに酸素阻害によるラジカル捕捉(反応性低下)の点ではビニルモノマー類によるラジカル重合硬化に比べて有効であり、重合時の収縮が比較的低いため曲げ強度などの機械的強度に優れる(特許文献 4 ~ 6 参照)。しかし、カチオン重合条件下で開環によって重合しうるモノマー、例えばビスフェノール A ジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルまたは環状脂肪族エポキシド、環状ケテンアセタール、スピロオルトカーボネート、オキセタンまたは二環式オルトエステルとの混合物は変異原性などの細胞毒性が高いことが知られており、生物学的安全性の点では医科歯科用素材には適当であるとは言い難い。

【 0 0 0 6 】

また、非特許文献 1 にはウレタン基を有するラジカル重合性モノマーにアクリル酸モノマーやメタアクリル酸モノマーを等モル程度共存させると曲げ強度が著しく向上するという研究発表がなされている。この論文に記載されている内容を本件発明者等が追試したところ、確かに(メタ)アクリル酸モノマーを添加した場合には 1.5 ~ 2 倍程度の曲げ強度の向上がみられた。しかし、(メタ)アクリル酸モノマーは悪臭を伴っており、口腔内での使用は困難であると考えられた。さらに、未反応の(メタ)アクリル酸モノマーが遊離し、著しい細胞毒性を示した。これらの実験事実より酸性基を有する重合性モノマーの共存は曲げ強度向上に有効であると確認されたものの、未反応モノマーの低減には限度があるため事実上口腔内での使用は困難と考えられる。

【 0 0 0 7 】

さらにチオールクリック反応を用いたチオール/イソシアネート/アクリレート三成分系硬化組成物なども提案されている。これらの三成分系、すなわち一級アミン、アルキルフォスフィン等の求核剤によるチオール/アクリレートのマイケル付加反応では、非常に効率的にチオエーテル結合のみを生成し、均一なネットワークが得られることが報告されている(非特許文献 2 参照)。また、チオール/イソシアネート反応により得られるチオウレタンは、その強い水素結合により、高ガラス転移温度、強靱性、高硬度等の優れた機械的特徴を持っていることが報告されている(非特許文献 3 ~ 5 参照)。この強靱で高硬度なチオウレタン結合が形成可能なチオール/イソシアネート反応と、柔軟なチオエーテルが得られるチオール/アクリレートのマイケル付加反応を組み合わせるチオール/イソシアネート/アクリレート三成分系硬化組成物は光学レンズ等の一般工業界では有用である。しかし、硬化前の状態で患者口腔内において充填・成形・硬化操作等を行う医科・歯科分野では、硬化前の著しい臭気や毒性の問題で実質上使用できない。

【 0 0 0 8 】

また、従来使用されてきたメチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体モノマーに比べて生物学的安全性の十分な担保がなされていない。この問題を解決するために、動物実験等のさらなる生物学的安全性試験の実施が必要など多くの課題が発生する。すなわち、既存のラジカル重合性モノマーの組み合わせによる医科・歯科分野で使用されるコンポジットレジンの曲げ強度などの機械的強度の大幅な向上が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許公開1999-315059

【特許文献2】特許公開2001-70437

【特許文献3】特許公開2011-105722

【特許文献4】特許公開2008-56675

【特許文献5】特許公開2010-254626

【特許文献6】特許公開2013-241622

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】日歯医学会誌24, 51-80, 2005

【非特許文献2】European Polymer Journal, 45, 2717-2725, 2009

【非特許文献3】Macromolecules, 40, 6454-6456, 2007

【非特許文献4】Journal of Applied Polymer Science, 107, 455-462, 2006

【非特許文献5】Journal of Polymer Science, Part A: 46, 1770-1782, 2008

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前述したように従来から提案されている様なラジカル重合性モノマーの分子構造の設計・工夫のみでは硬化後の残存モノマーを減少させることは困難である。この残存モノマーの多さ、すなわちこの低反応率が医科用・歯科用修復物の機械的強度低下を誘発していた。すなわち、医科・歯科用材料分野では残存モノマーによる修復物の機械的強度低下を回避することは大きな課題であった。また、上述した既存ラジカル重合性モノマーを用いない新規な硬化形態では、臭気や毒性の観点から実質上医科・歯科用材料分野では使用出来なかった。また、それら新規な硬化形態は、従来使用されてきたメチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体モノマーに比べて生物学的安全性の十分な担保がなされていない。よって、この問題を解決するために、動物実験等のさらなる生物学的安全性試験の実施が必要など多くの課題が発生する。すなわち、既存ラジカル重合性モノマー等の組み合わせにより医科・歯科分野で使用されるコンポジットレジン等の機械的強度の大幅な向上が求められていた。すなわち、本発明は少なくとも一種類のラジカル重合性基を有するシランカップリング剤、および少なくとも一種類の酸性基を有するシランカップリング剤にて表面処理された機能性複合微粒子を含むことを特徴とする高靱性歯科用硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明者等の鋭意検討の結果、酸性基とラジカル重合性基を同一微粒子に結合させることで、水素結合性と共有結合性を併せ持つ機能性複合微粒子を開発した。さらに詳しくは、酸性基を有するシランカップリング剤とラジカル重合性基を有するシランカップリング剤を同一微粒子に結合させることで、水素結合性と共有結合性を併せ持つ機能性複合微粒子を開発した。該機能性複合微粒子を含有したラジカル重合硬化体は酸性基の水素結合とラジカル重合性基の共有結合の相乗効果による著しい機械的強度の向上を示し、本発明を完成した。また、酸性基はシランカップリング反応により微粒子に共有結合を介して結合されているために、硬化物からの溶出や臭気は検出されなかった。

【発明の効果】

【0013】

10

20

30

40

50

医科・歯科用コンポジットレジン等の熱や光によるフリーラジカル重合では、一気に重合反応が進行する。その急激な粘性上昇のために一部のラジカル重合性モノマーは重合に関与出来ず修復物中に残存してしまう。この残存ラジカル重合性モノマーは固体に点在する微小油滴の如く振舞うため低い機械的特性の原因となる。対して、同一のラジカル重合性組成物を未重合性モノマーが出来るだけ残存しない様に、半減期温度の異なる複数の熱重合開始剤を用い低温から時間をかけて硬化させたものは曲げ強度、曲げ弾性率および曲げ靱性（曲げエネルギー）等の機械的特性は高い値を示す。本発明によって提供される水素結合性と共有結合性を併せ持つ機能性複合微粒子を含有する高靱性歯科用硬化性組成物は急速硬化であるフリーラジカル重合による共有結合の硬化形態をとりながらも、時間をかけて重合させた系と比しても同等の非常に高い機械的特性を有する。ここで、医科・歯科用の修復用硬化性組成物は基本的にラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、充填剤（フィラー）の三要素から構成される。その充填剤は一般的に（メタ）アクリロイル基を末端に有するシランカップリング剤にて表面改質されており、ラジカル重合性モノマーとの濡れ性向上やラジカル重合性モノマーとの共重合反応による共有結合・固定化が行われる。しかし、先に述べたように、フリーラジカル重合では、一気に重合反応が進行する。その急激な粘性上昇のために一部のラジカル重合性モノマーは重合に関与出来ず修復物中に残存してしまう。

【0014】

これは、フリーラジカル重合を硬化反応に用いる急速硬化の系では避けられない。本発明では従来から検討されている共有結合による硬化反応にのみ着目せず、新しい観点からの解決手段に着目した。つまり、医科・歯科用の修復用硬化性組成物中で、酸性基相互の水素結合や、ウレタン結合を有するラジカル重合性モノマーと酸性基との水素結合による柔軟な網目構造の構築を与えることである。具体的には、充填剤として添加されているアエロジル等の微粒子表面を酸性基含有シランカップリング剤とラジカル重合性基含有シランカップリング剤の二種類にて表面改質することで、該微粒子を水素結合性も有する巨大モノマーとして振る舞わせることである。ここで言う「水素結合性」とは歯質に対する結合性ではなく、医科・歯科用の修復用硬化性組成物内における水素結合性を意味する。すなわち、1 本発明による機能性複合微粒子間、2 本発明による機能性複合微粒子とマトリックスとなるウレタン結合を有するラジカル重合性モノマーあるいはポリマー間を意味する。本発明による機能性複合微粒子を修復用硬化性組成物に含有させることで、避けきれなかった残存モノマーの機械的特性への影響を水素結合の併用で著しく低減できることを見出し本発明に至った。本発明の酸性基および重合性基の双方が化学的に結合した機能性複合微粒子はラジカル重合硬化する共有結合ネットワーク（高分子骨格）への共有結合参加も可能であり、かつ、水素結合参加も可能である。また、急速なラジカル重合により共有結合ネットワーク（高分子骨格）に参加出来なかった未重合ラジカル重合性モノマーへの水素結合を可能にした。

【0015】

本発明により、新規なラジカル重合性モノマーのみに依存することなく大幅な機械的特性の向上が得られた。また、本発明による機能性複合微粒子は予め製造所内にて調製されるため、修復物からの未反応のシランカップリング剤溶出は検出されなかった。さらに、予め化学的に微粒子に結合されているために、新規ラジカル重合性モノマーと比し溶出に関し安全性の向上が期待される。以上述べたように、本発明により従来より使用されてきた安全性が担保されたメチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体モノマーを使用しつつ、大幅な機械的特性の向上が得られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明にて開示される機能性複合微粒子の母粒子の化学的組成は特に限定されない。具体的に例示すると、二酸化珪素、アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、

10

20

30

40

50

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。特に歯科用グラスアイオノマーセメントやレジン強化型グラスアイオノマーセメントおよびレジンセメント等に使用されているフルオロアルミノケイ酸バリウムガラス、フルオロアルミノケイ酸ストロンチウムガラス、フルオロアルミノケイ酸ガラス等も好適に使用できる。ここで言うフルオロアルミノケイ酸ガラスとは、酸化珪素および酸化アルミニウムを基本骨格とし、非架橋性酸素導入のためのアルカリ金属を含む。さらに修飾・配位イオンとしてストロンチウムを含むアルカリ土類金属およびフッ素を有する。また、更なるX線不透過性を付与するためにランタノイド系列の元素を骨格に組み込んだガラス組成物である。このランタノイド系列元素はガラス組成域により修飾・配位イオンとしてもガラス組成に組み込まれる。これらの無機充填剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、母粒子の粒子径は、好ましくは1 nm ~ 5 μmであり、より好ましくは1 nm ~ 1 μmであり、さらに好ましくは1 ~ 500 nmである。また、その母粒子の形状は球状でも不定形状でも良い。

10

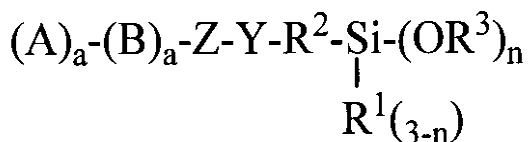
【0017】

本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いるラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化1]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化1]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し(C_6H_4 はフェニレン基を示す)、Bは、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、Zは、 $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、Yは、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-S-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-O-$ 基を表し、 R^2 は、 $C_1 \sim C_3$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 はアルキレン基を示す)、 $-CH_2-C_6H_4-$ (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-$ 基を含み得、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。なお、aは1 ~ 6、nは0 ~ 3である。

20

30

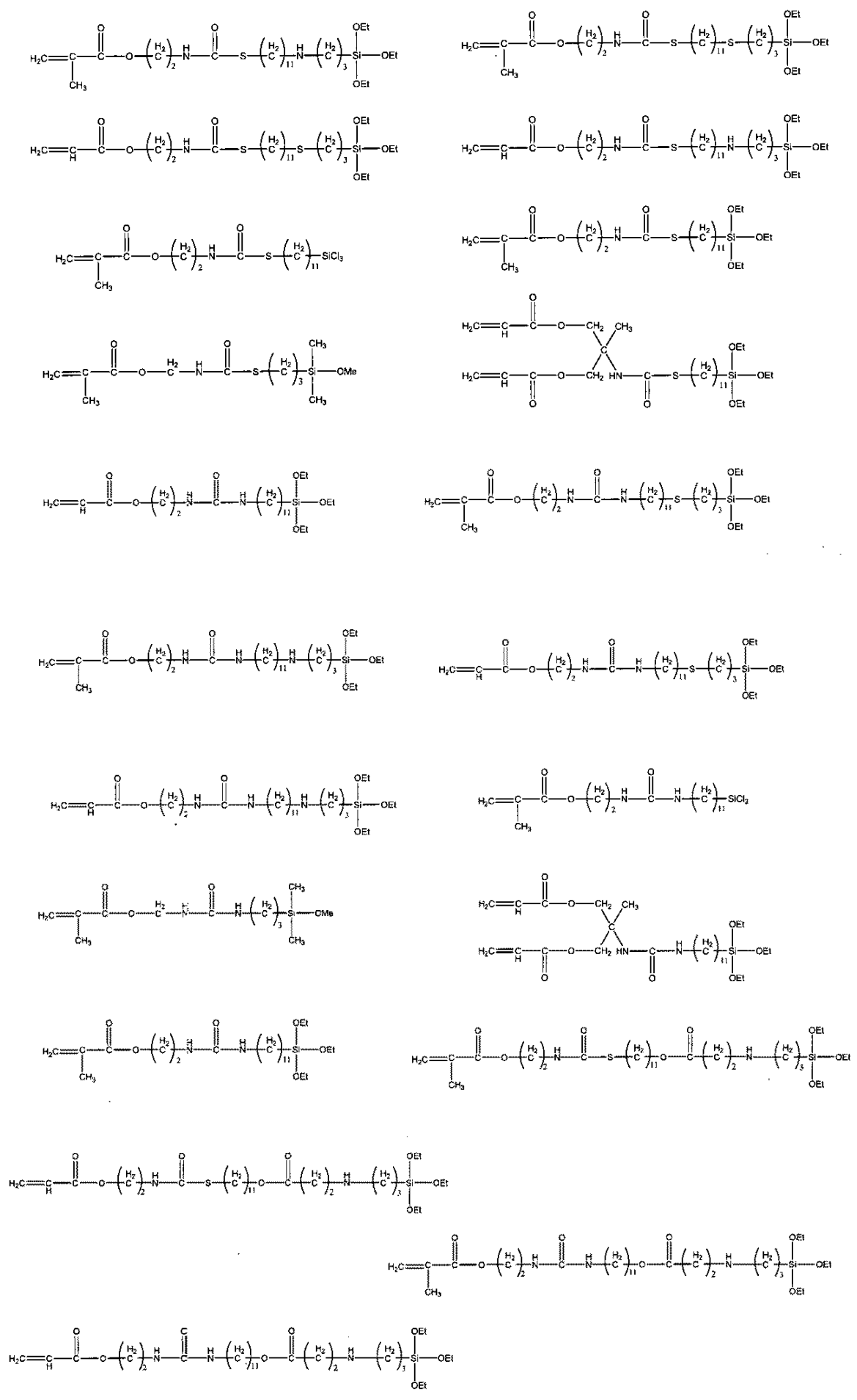
【化1】



40

【0018】

以下に代表的な化合物の化学構造を記載する。



10

20

30

40

50

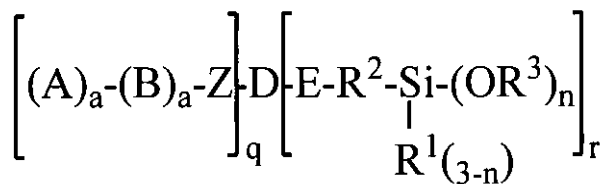
【0019】

本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いるラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化2]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化2]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し(C_6H_4 はフェニレン基を示す)、Bは、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、Zは、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-CH(OH)-CH_2-S-$ 、 $-CH(OH)-CH_2-O-$ 基を含み得、Dは、 $C_2 \sim C_{60}$ の2価から4価の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ を含み得、および/または3価のトリアジン分子骨格または2価のバルビツール酸分子骨格を有し、Eは、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 はアルキレン基を示す)、 $-S-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-O-$ 基を表し、 R^2 は、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-$ 基を含み得、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合し、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、qとrの和はDの価数に等しく、rは1以上の正の整数であり、nは0~3、aは1~6である。

10

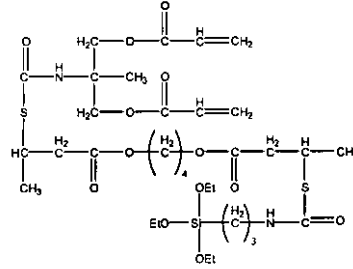
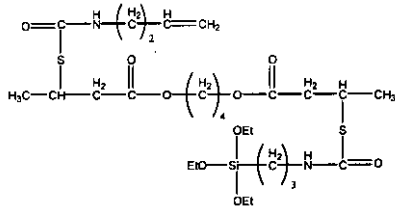
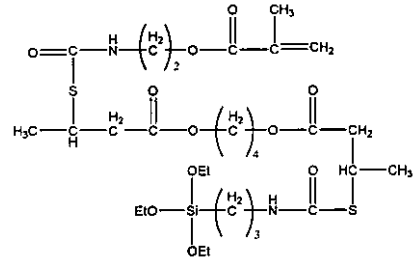
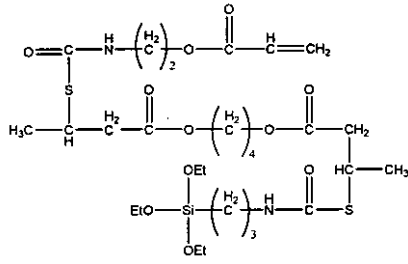
20

【化2】

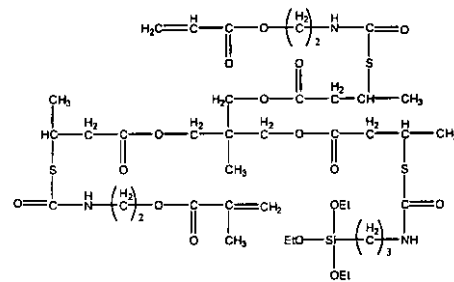
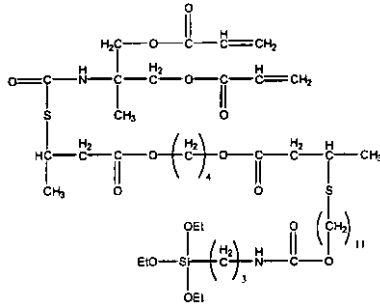


30

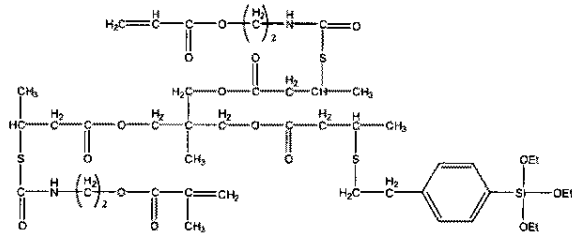
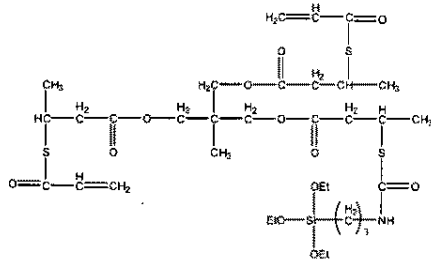
以下に代表的な化合物の化学構造を記載する。



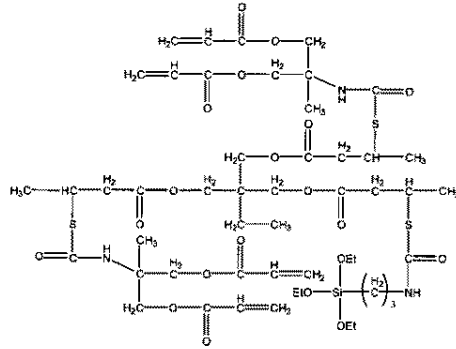
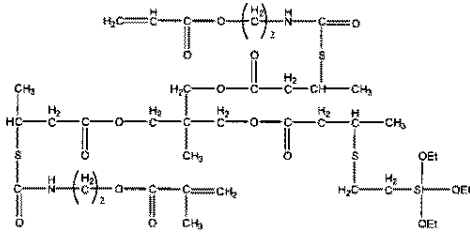
10



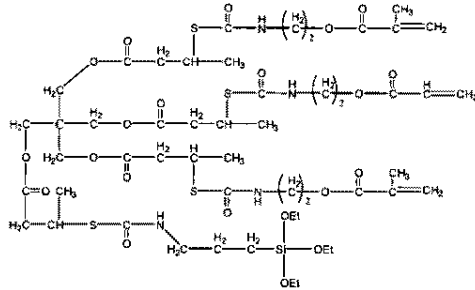
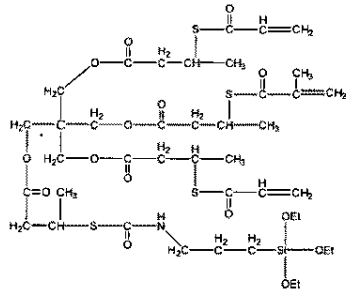
20



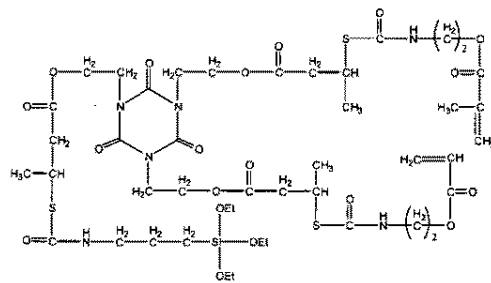
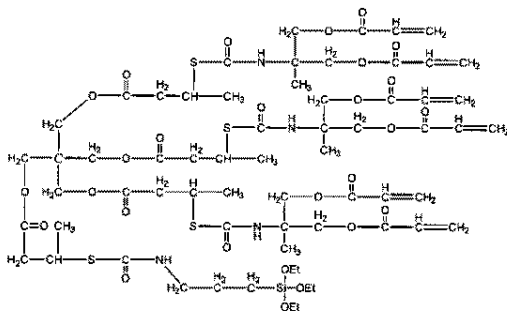
10



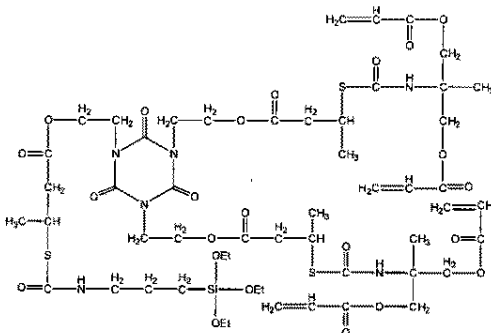
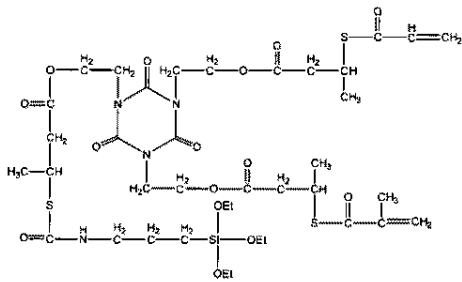
20



30

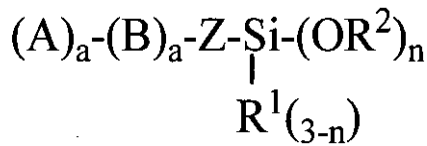


40

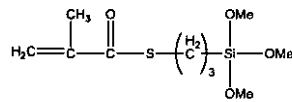
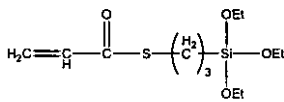
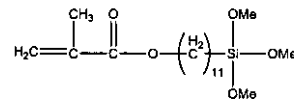
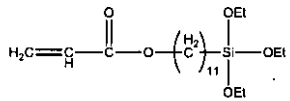
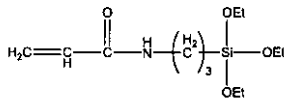
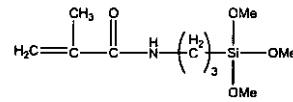
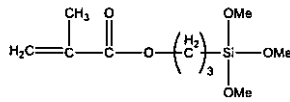
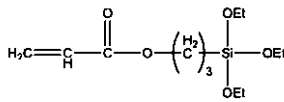


本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いるラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化3]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化3]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し(C_6H_4 はフェニレン基を示す)、Bは、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、Zは、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 R^2 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。なお、aは1~6、nは0~3である。

【化3】



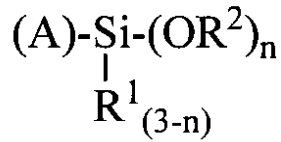
以下に代表的な化合物の化学構造を記載する。



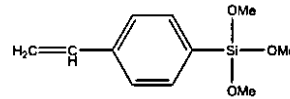
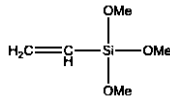
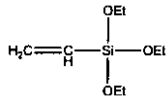
【0021】

本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いるラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化4]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化4]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、 $H_2C=CH-$ 、 $H_2C=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=CH-C_6H_4-$ 基を表し(C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 R^2 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R^1 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。なお、nは0~3である。

【化4】



以下に代表的な化合物の化学構造を具体的に一部記載する。



10

【0022】

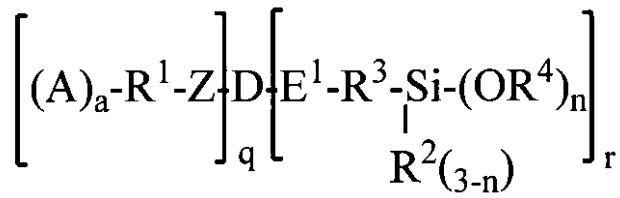
本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いる酸性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化5]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化5]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、-COOH, -P(O)(OH)₂, -S(O)₂OH, -O-P(O)(OH)₂基であり、R¹が芳香族の場合のみ-C(O)-O-C(O)-基を含み得、R¹は、C₂~C₆₀の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、少なくとも3個の芳香族であり、Zは、-C(O)-O-, -C(O)-S-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -NH-C(O)-S-, -NH-C(O)-O-, -S-基を表し、Dは、C₂~C₆₀の2個から4個の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、-C(O)-O-, -C(O)-S-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-S-, -NH-C(O)-O-基を含み得、および/または3個のトリアジン分子骨格または2個のバルビツール酸分子骨格を有し、E¹は、-NH-C(O)-S-, -NH-C(O)-NH-, -C(O)-S-基を表し、R³は、C₁~C₆₀の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、-S-, -NH-, -NR⁴- (R⁴はアルキレン基を示す), -CH₂-C₆H₄- (C₆H₄はフェニレン基を示す), -C(O)-O-, -O-基を含み得、R²はC₁~C₁₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。R⁴はC₁~C₆の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、qとrの和はDの個数に等しく、rは1以上の正の整数であり、nは0~3、aは1~2であり、aが2の時のみR¹は芳香族を表す。ここでAは、-COOH, -P(O)(OH)₂, -S(O)₂OH, -O-P(O)(OH)₂基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、-COOH, -P(O)(OH)₂基である。Zは、-C(O)-O-, -C(O)-S-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-NH-, -NH-C(O)-S-, -NH-C(O)-O-, -S-基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、-C(O)-S-, -S-基である。E¹は、-NH-C(O)-S-, -NH-C(O)-NH-, -C(O)-S-基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、-NH-C(O)-S-基である。

20

30

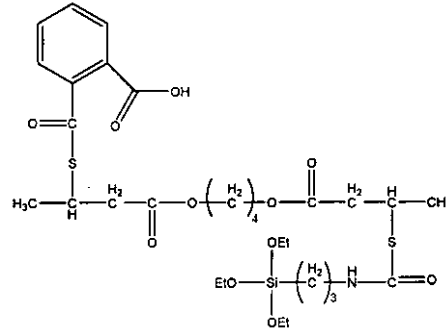
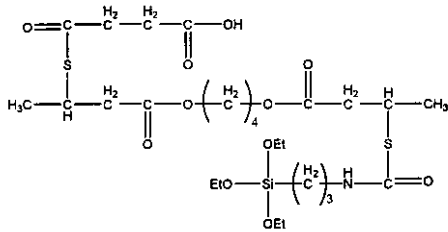
40

【化5】

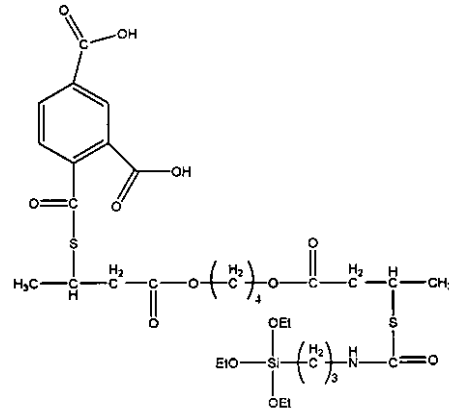
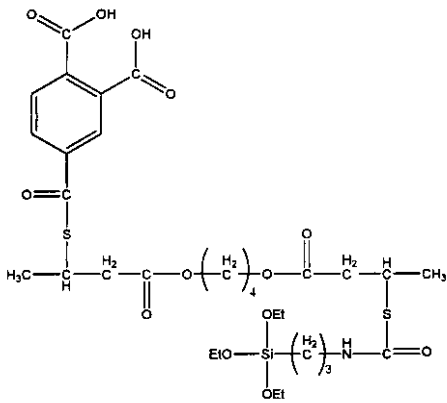


以下に代表的な化合物の化学構造を記載する。

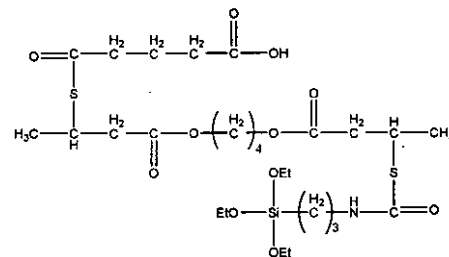
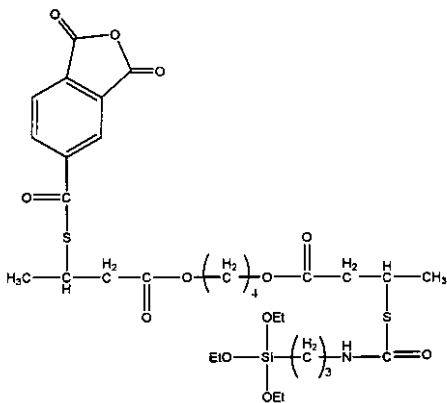
10



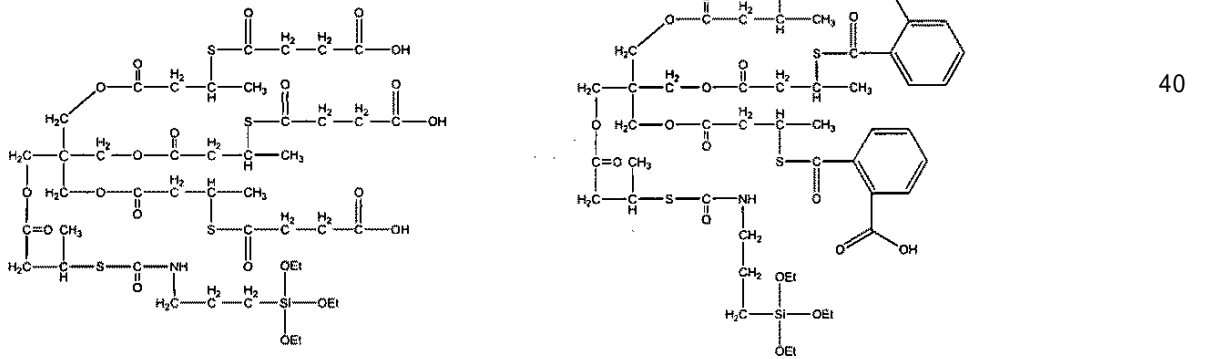
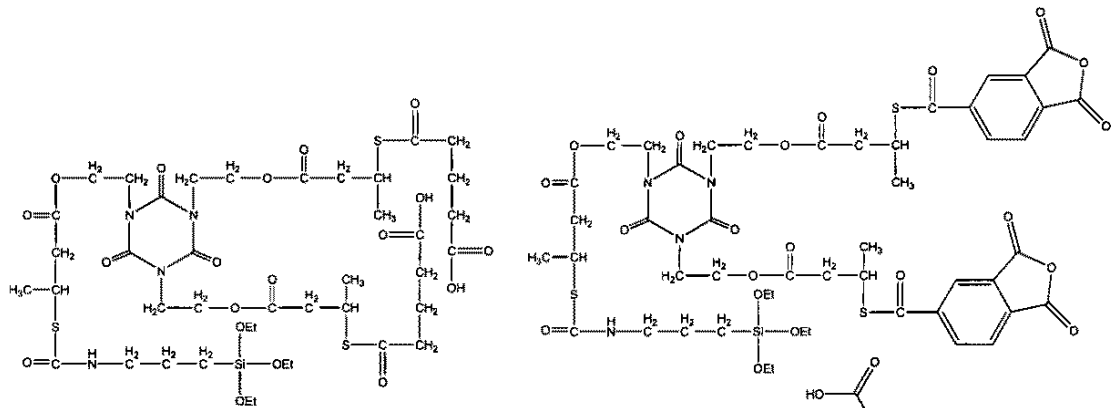
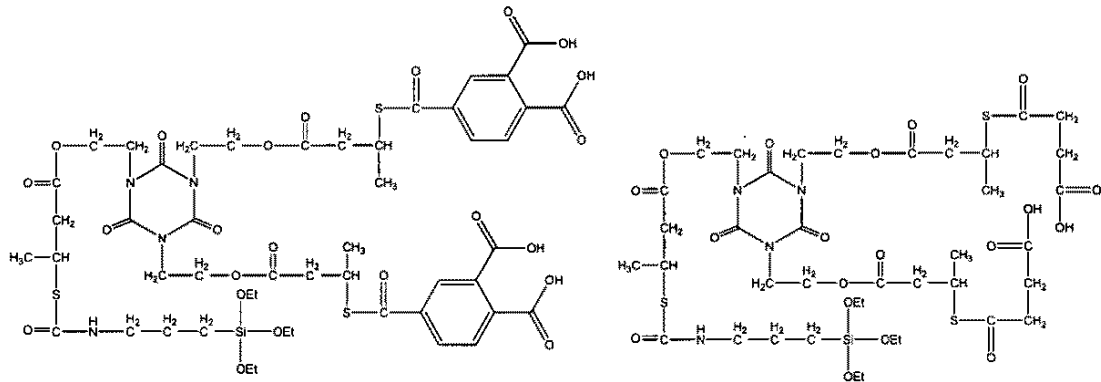
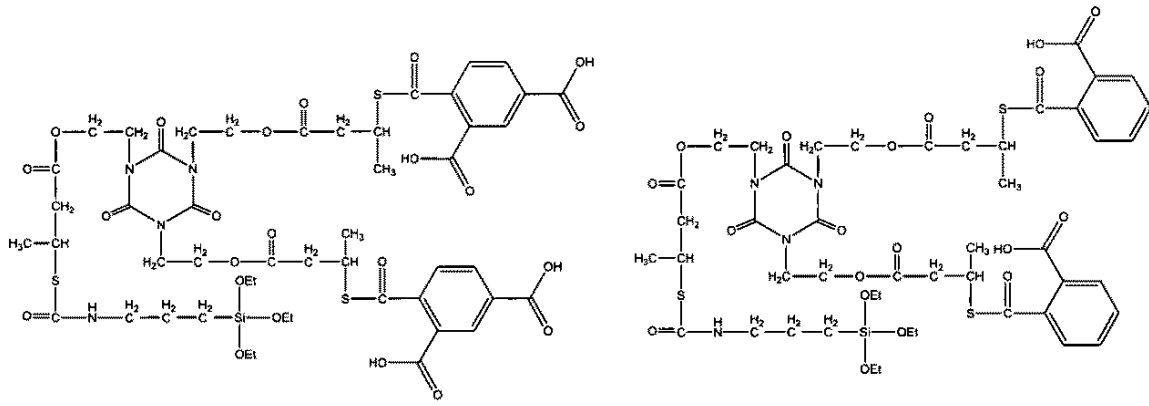
20

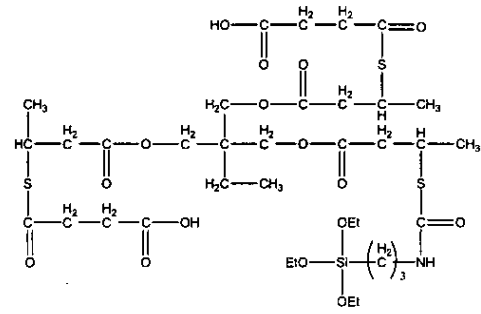
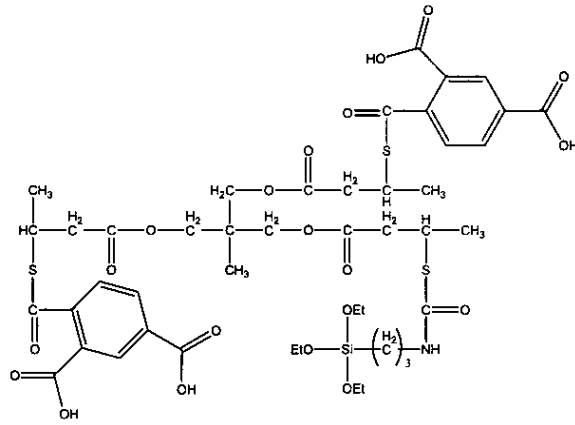


30

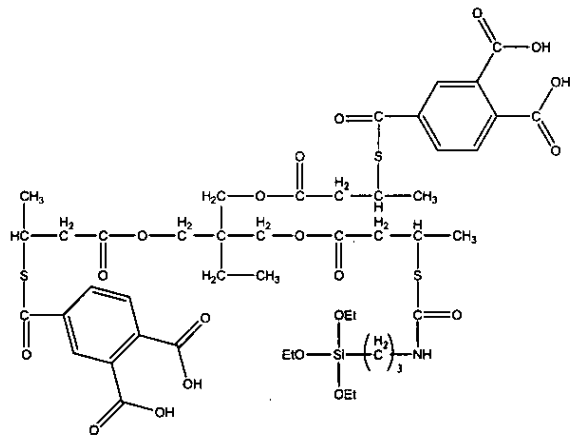
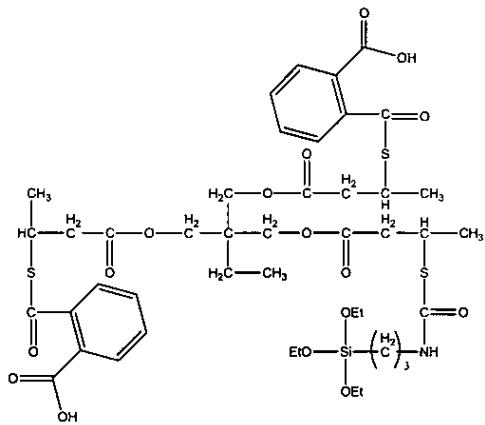


40

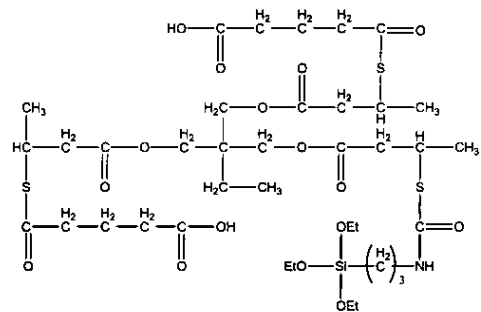
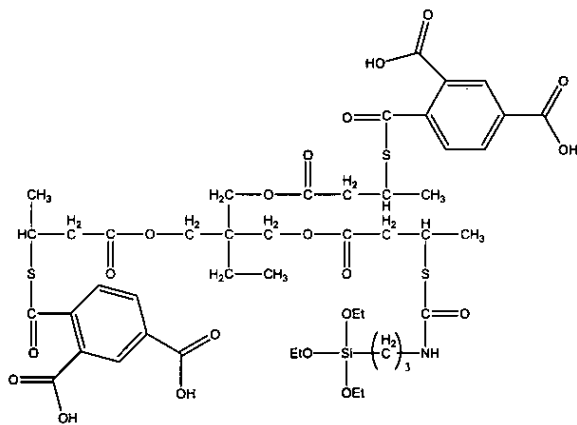




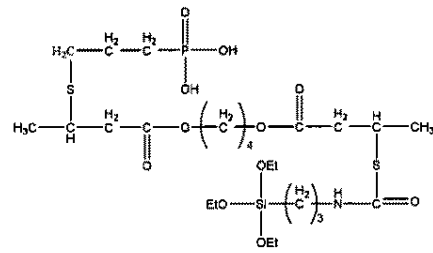
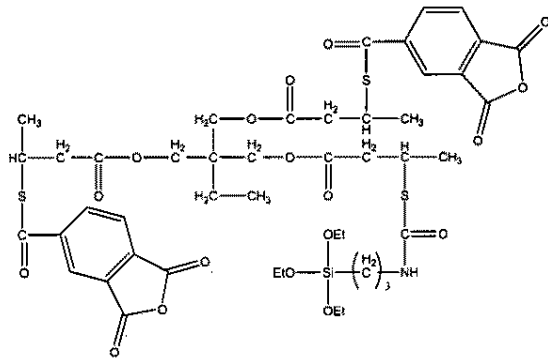
10



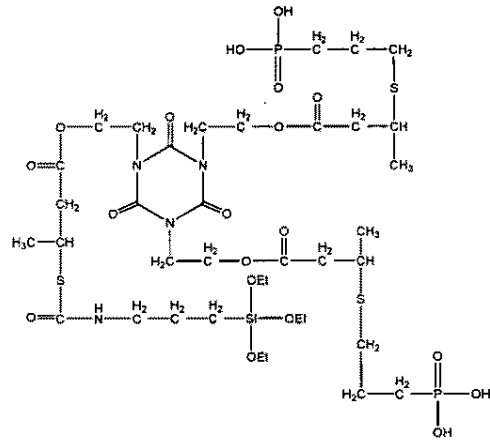
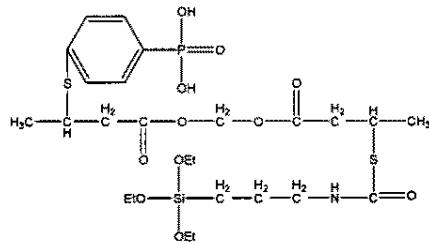
20



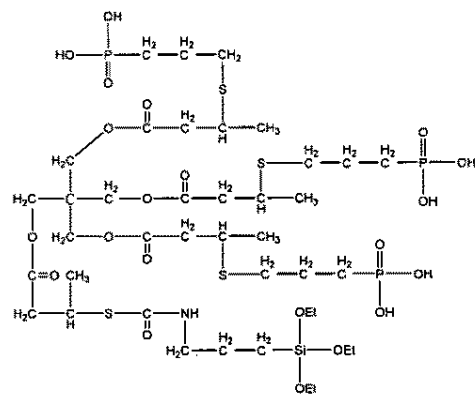
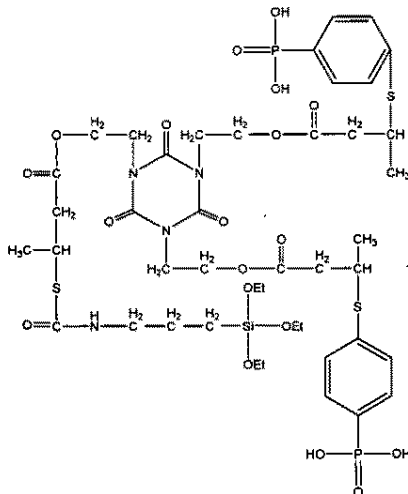
40



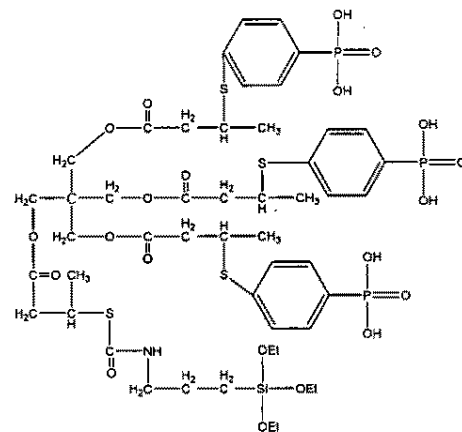
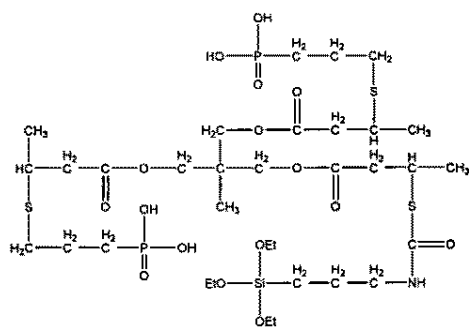
10



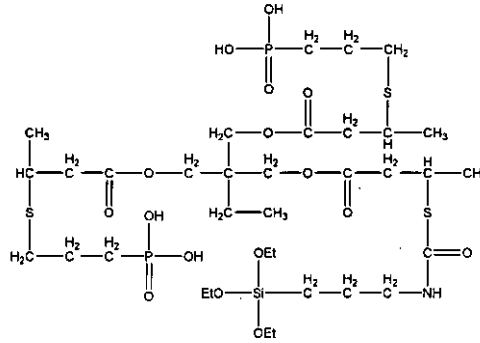
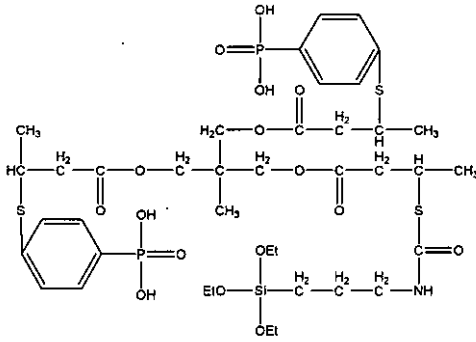
20



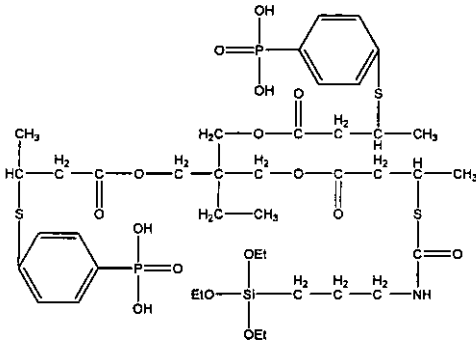
30



40



10



20

【 0 0 2 3 】

本発明の機能性複合微粒子を製造するために用いる酸性基を有するシランカップリング剤の分子構造は例えば、[化6]に示される構造であり、1種または複数の組み合わせで用いても良い。また、処理濃度に関しては母粒子のシラノール基密度(mol/g)にもよるが、一般的にはシラノール基密度の等倍から10倍が好ましい。等倍より低い処理では十分にシランカップリング剤を導入出来ず、また、10倍を超えた場合にはシランカップリング剤のみの縮合物が生成し、機械的強度に影響を与えるために好ましくない。[化6]に示される構造をより詳しく説明すると、Aは、 $-COOH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、 $-O-P(O)(OH)_2$ 基であり、 R^1 が芳香族の場合のみ $-C(O)-O-C(O)-$ 基を含み得、 R^1 は、 $C_2 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、少なくとも3個の芳香族であり、Zは、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 基を表し、Dは、 $C_2 \sim C_{60}$ の2個から4個の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を表し、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を含み得、および/または3個のトリアジン分子骨格または2個のバルビツール酸分子骨格を有し、 E^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-NH-C(O)-O-$ 基を表し、 R^3 は、 $C_1 \sim C_{60}$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基で、 $S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 はアルキレン基を示す)、 $-CH_2-C_6H_4-$ (C_6H_4 はフェニレン基を示す)、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-$ 基を含み得、 R^2 は $C_1 \sim C_{16}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表しnが0のときには少なくとも1以上のハロゲン原子がSiに結合する。 R^4 は $C_1 \sim C_6$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基を表す。なお、qとrの和はDの価数に等しく、rは1以上の正の整数であり、nは0~3、aは1~2であり、aが2の時のみ R^1 は芳香族を表す。ここでAは、 $-COOH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、 $-O-P(O)(OH)_2$ 基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、 $-COOH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 基である。Zは、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-S-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(O)-S-$ 、 $-NH-C(O)-O-$

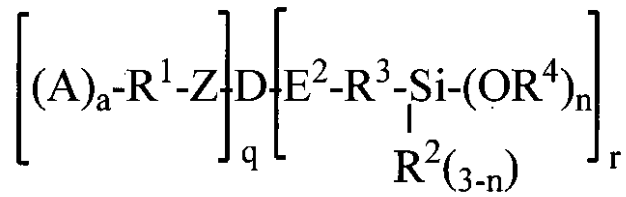
30

40

50

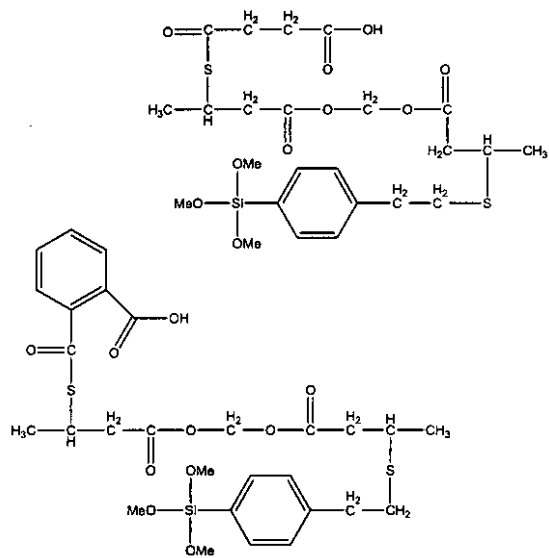
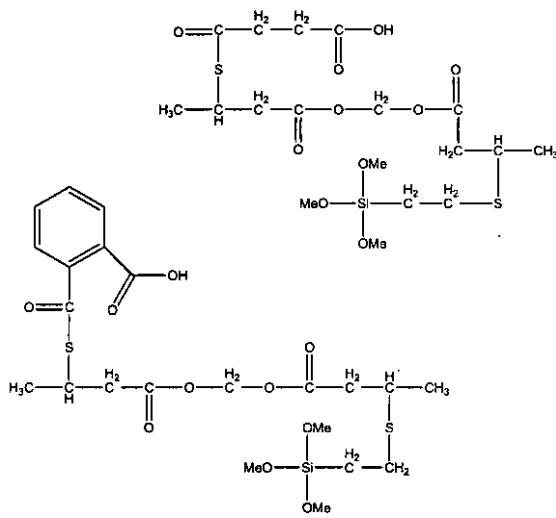
, - S - 基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、 - C (O) - S - , - S - 基である。E² は、 - O - , - S - , - C (O) - NH - , - C (O) - O - , - NH - C (O) - O - 基から選ばれる基であるが、有機合成上の容易さから好ましくは、 - S - 基である。

【化 6】

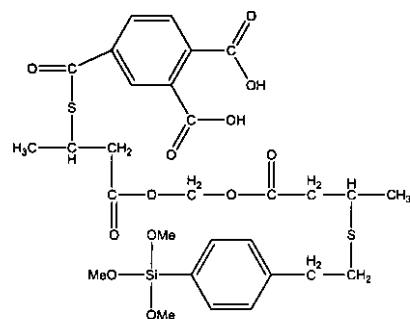
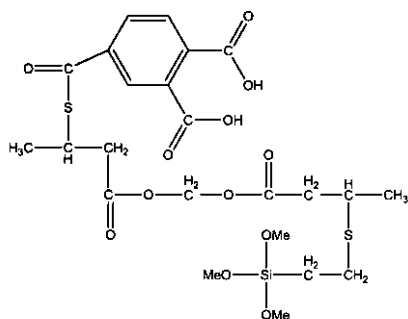


10

以下に代表的な化合物の化学構造を記載する。

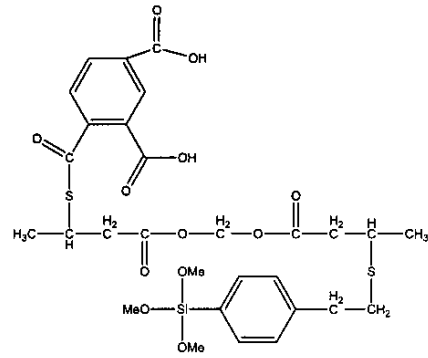
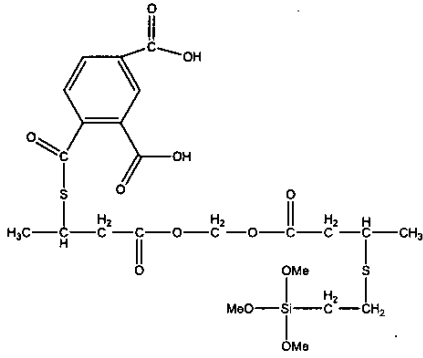


20

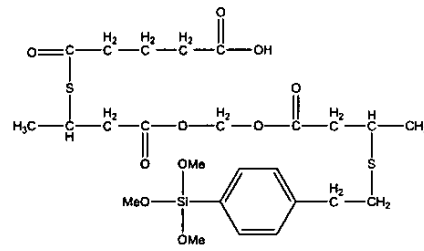
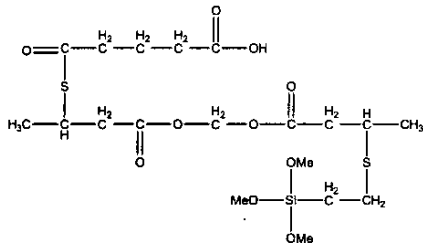


30

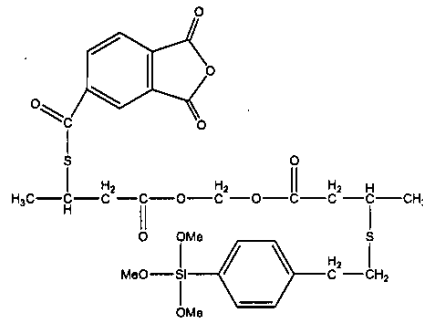
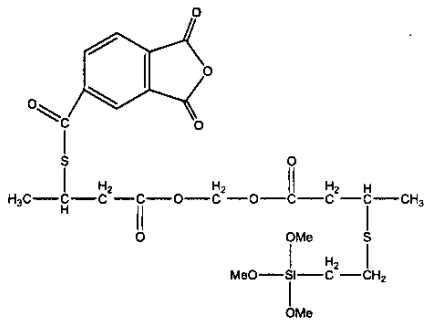
40



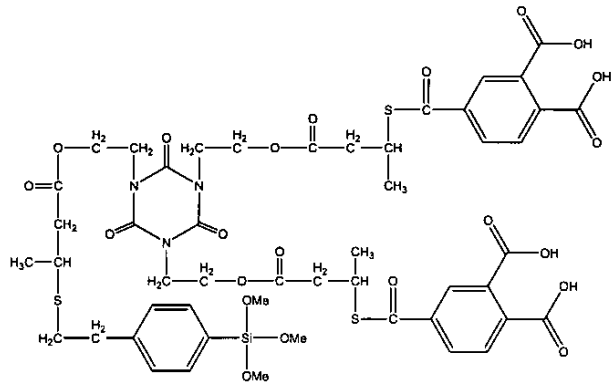
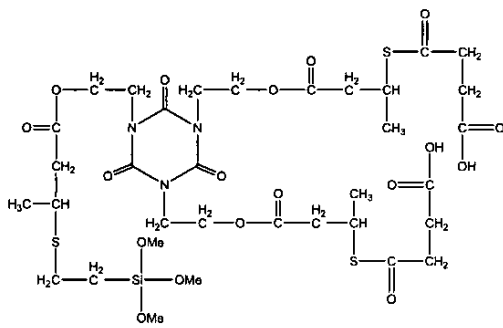
10



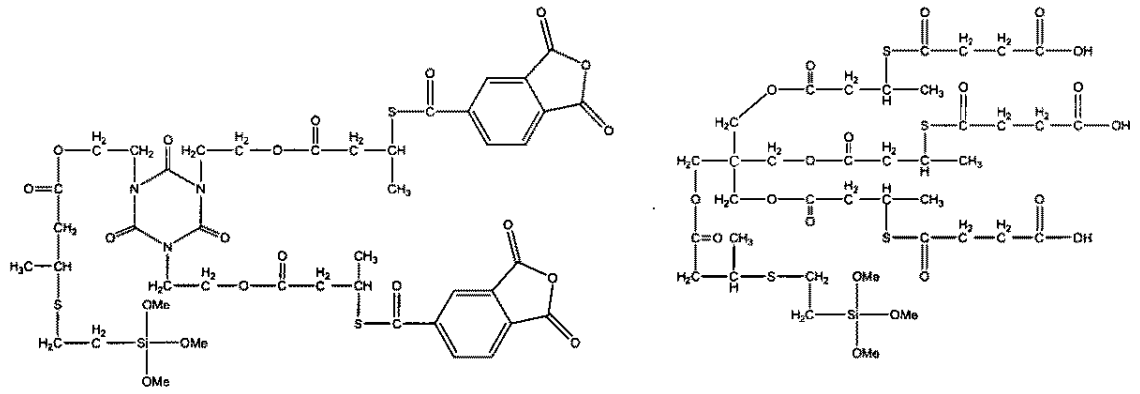
20



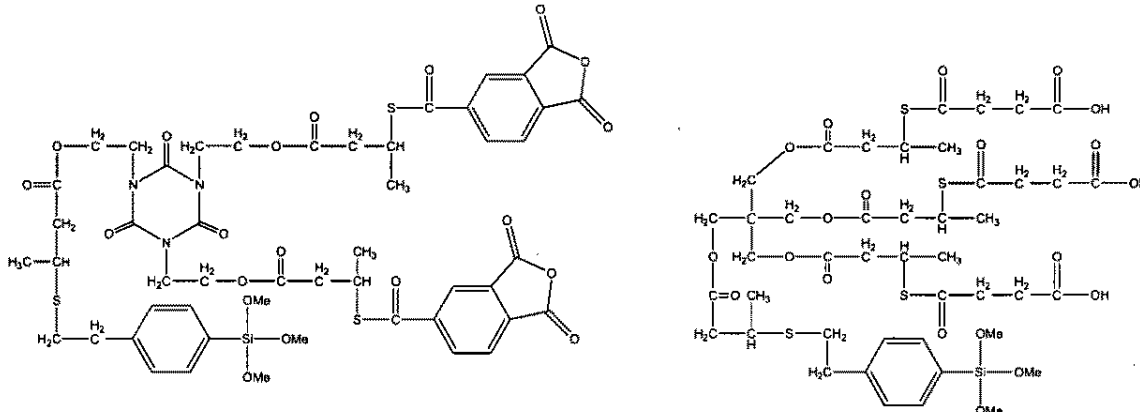
30



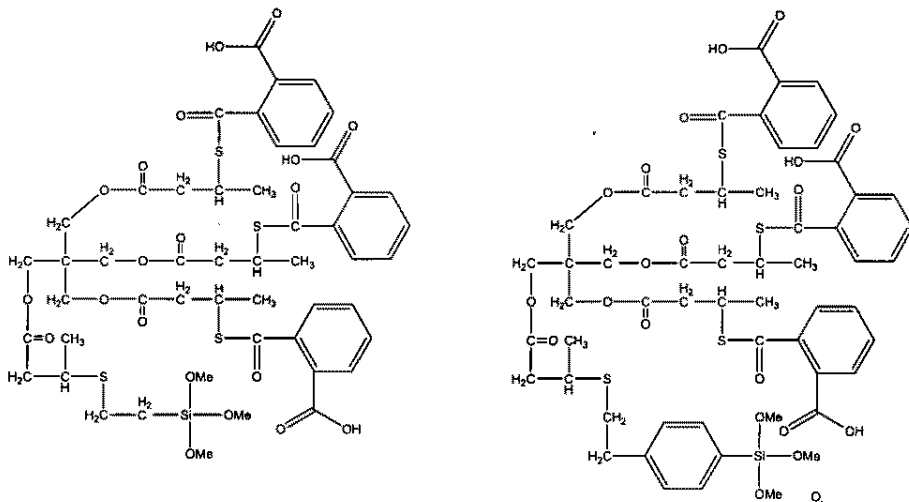
40



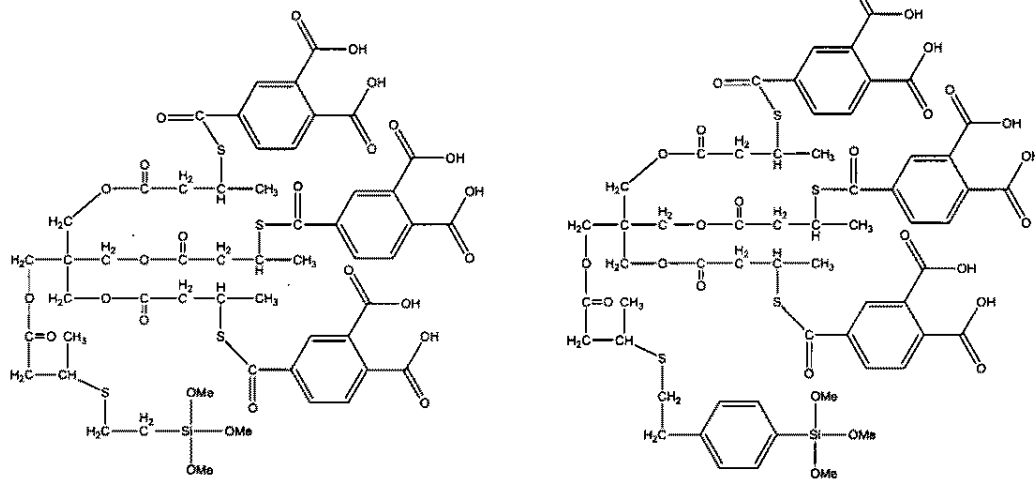
10



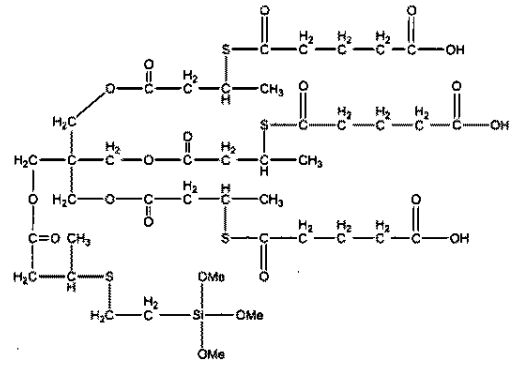
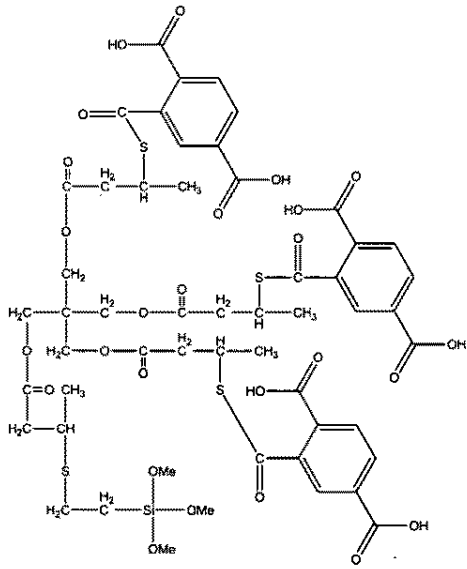
20



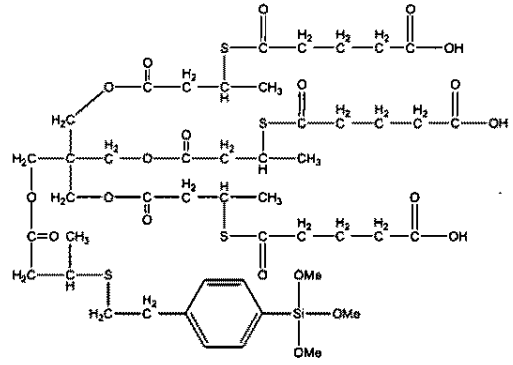
30



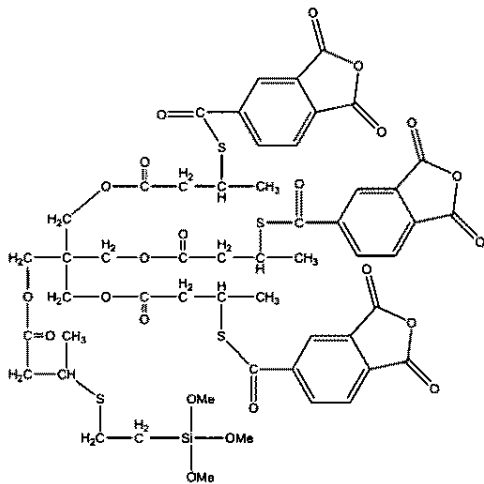
40



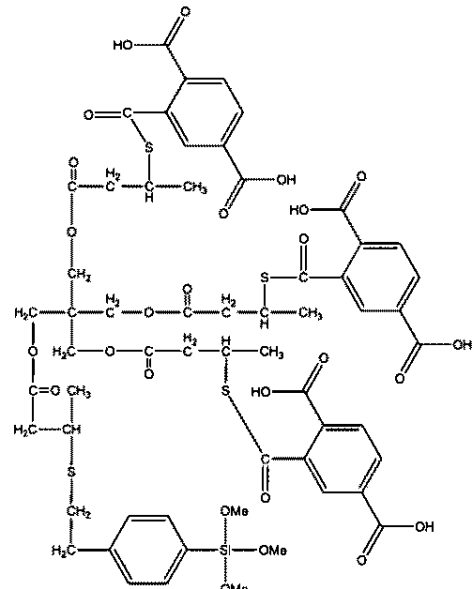
10



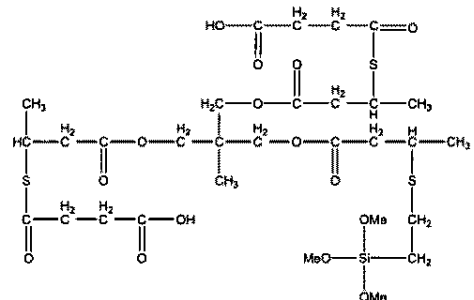
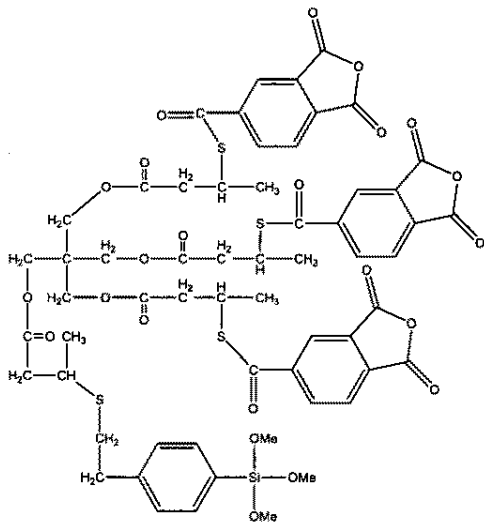
20

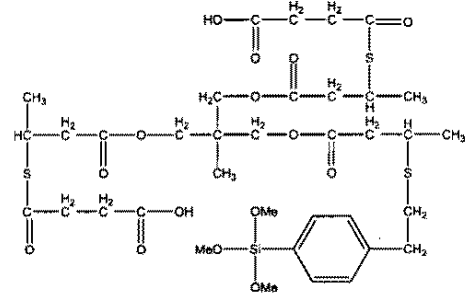
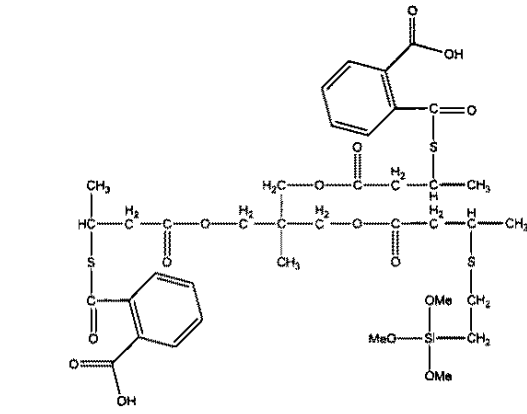


30

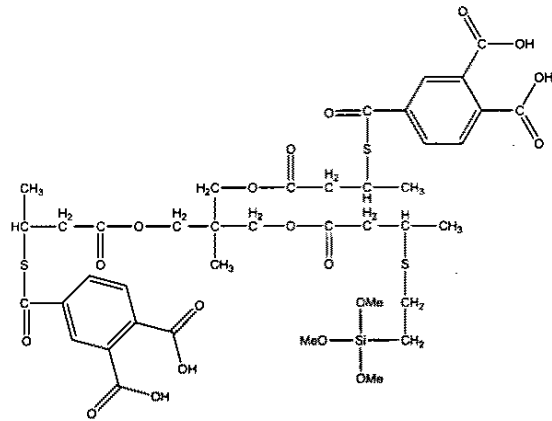
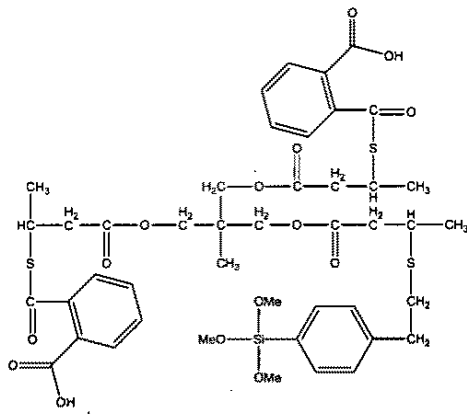


40

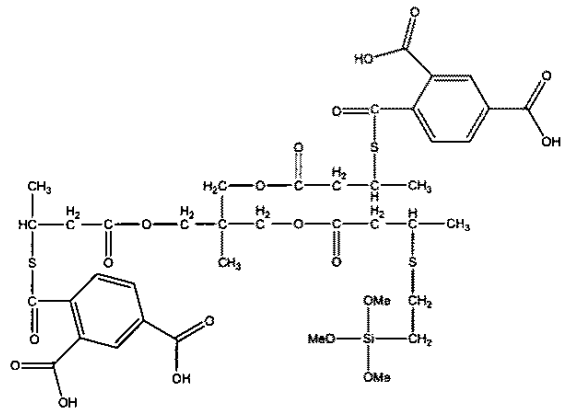
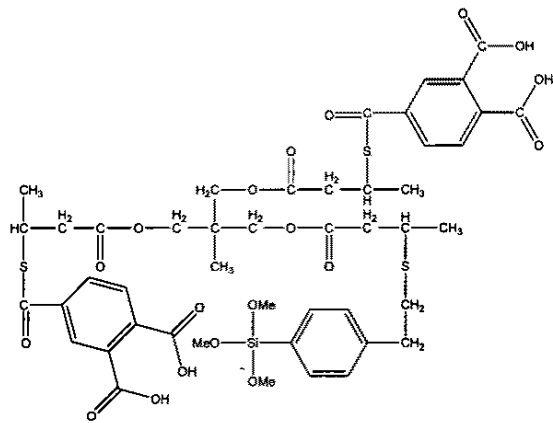




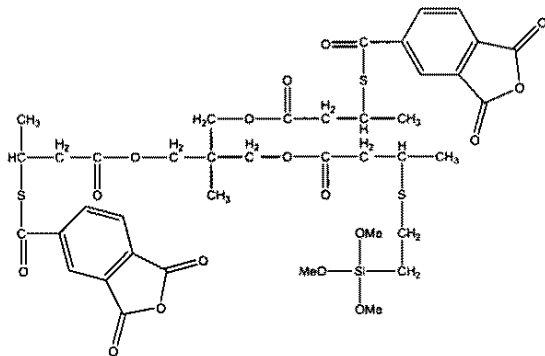
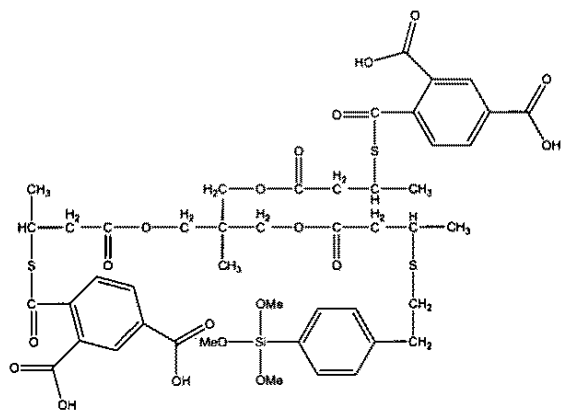
10



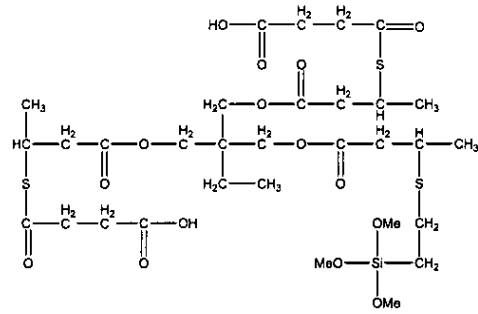
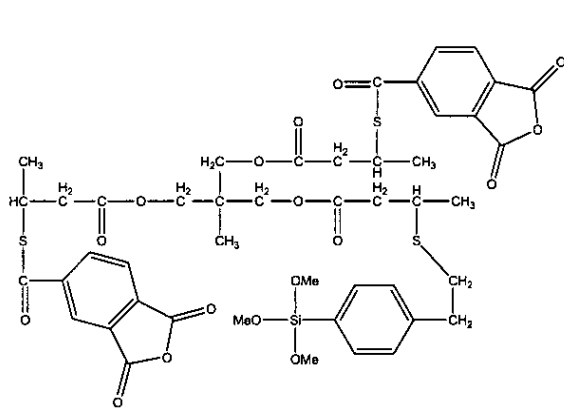
20



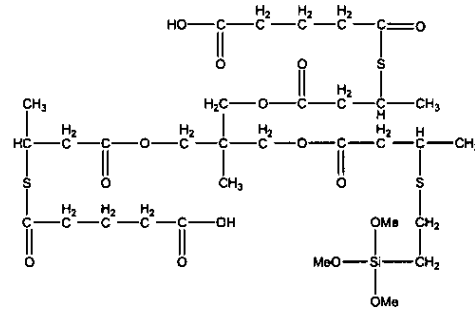
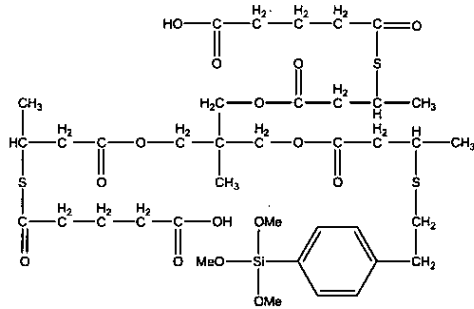
30



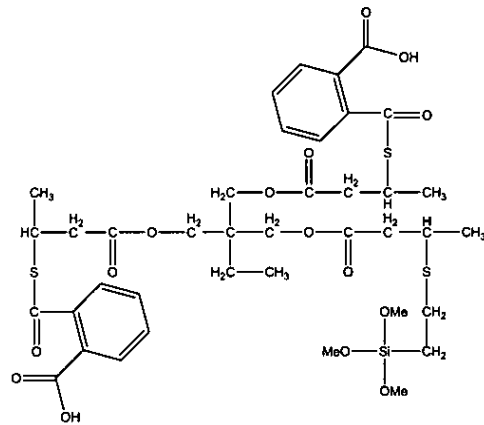
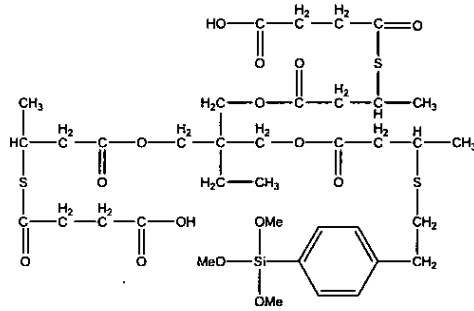
40



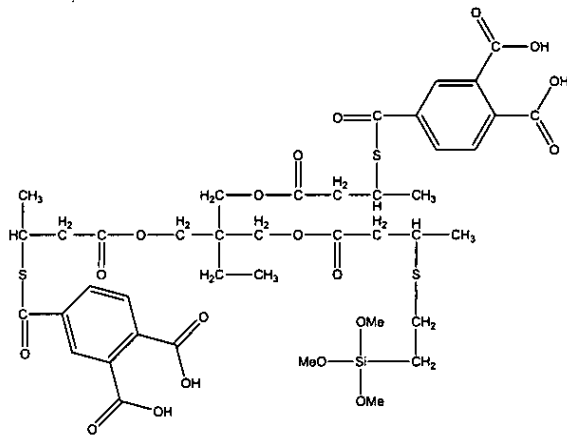
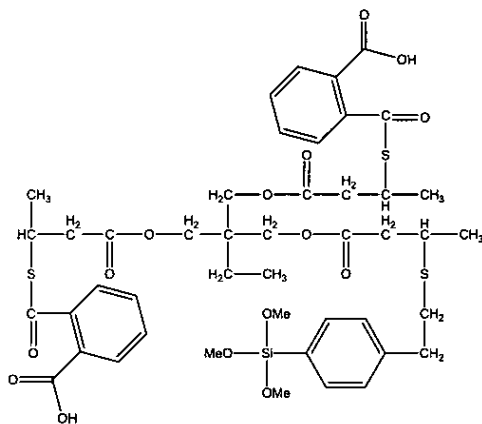
10



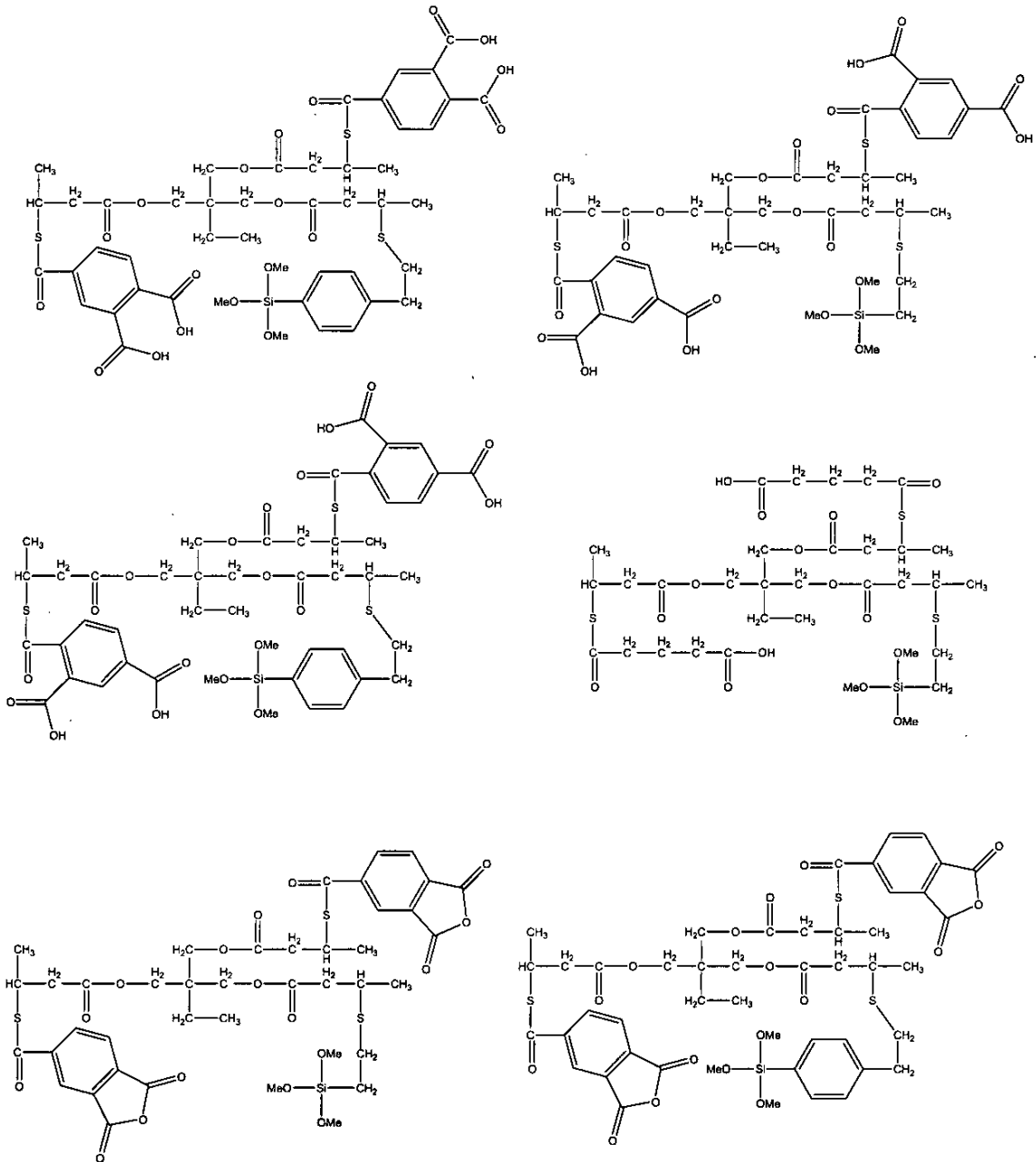
20



30



40



【 0 0 2 4 】

本発明の高靱性歯科用硬化性組成物に含まれるラジカル重合性モノマーは歯科分野で用いられている物を何ら制限なく用いる事が出来るが、その分子骨格にウレタン結合を有することが好ましい。ウレタン結合(- NH - C (O) - O -)は酸性基と効果的に水素結合を形成するためである。例えば酸性基としてカルボキシル基(- C (O) O H)を考えた場合、ウレタン基のNHとカルボキシル基のC (O)が効果的に水素結合を形成し、同様にウレタン基のC (O)はカルボキシル基のOHと効果的に水素結合を形成するためである。本発明におけるラジカル重合性モノマーは例えば、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(H E M A)とのウレタン反応により合成される7, 7, 9 - トリメチル - 4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルジメタクリレート(U D M A)や、H E M AやH E Aと2, 4 - トルイレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートの各々とのウレタン反応により合成されるラジカル重合性モノマー類や、脂肪族および/または芳香族ジイソシアネートとグリセロール(メタ)クリレートや3 - メタクリロール

10

20

30

40

50

- 2 - ヒドロキシプロピルエステルとの反応によって得られるウレタンジアクリレート類や、1, 3 - ビス(2 - イソシアナート, 2 - プロピル)ベンゼンとヒドロキシ基を有する化合物とのウレタン反応物等が挙げられる。より具体的には、2, 7, 7, 9, 15 - ペンタメチル - 4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルジアクリレート、2, 7, 7, 9, 15 - ペンタメチル - 4, 13 - 18 - トリオキソ - 3, 14, 17 - トリオキサ - 5, 12 - ジアザイコス - 19 - エニルメタクリレート、2, 8, 10, 10, 15 - ペンタメチル - 4, 13, 18 - トリオキソ - 3, 14, 17 - トリオキサ - 5, 12 - ジアザイコス - 19 - エニルメタクリレート、2, 7, 7, 9, 15 - ペンタメチル - 4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルビス(2 - メチルアクリレート) 10
、2, 2' - (シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - ((2 - ((1 - (アクリロイロキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル)シクロヘキシル)メチルカルバモイロキシ)プロピルメタクリレート、2, 2' - (シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレート)、2, 2' - (ビシクロ[4.1.0]ヘプタン - 3, 4 - ジイルビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - ((4 - ((1 - (アクリロイロキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル)ビシクロ[4.1.0] 20
ヘプタン - 3 - イル)メチルカルバモイロキシ)プロピルメタクリレート、2, 2' - (ビシクロ[4.1.0]ヘプタン - 3, 4 - ジイルビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレート)、7, 7, 9 - トリメチル - 4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルジアクリレート、7, 7, 9 - トリメチル - 4, 13, 18 - トリオキソ - 3, 14, 17 - トリオキサ - 5, 12 - ジアザイコス - 19 - エニルメタクリレート、8, 10, 10 - トリメチル - 4, 13, 18 - トリオキソ 3, 14, 17 - トリオキサ - 5, 12 - ジアザイコス - 19 - エニルメタクリレート、7, 7, 9 - トリメチル - 4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルビス(2 - メチルアクリレート)、4 30
, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルジアクリレート、4, 13, 18 - トリオキソ - 3, 14, 17 - トリオキサ - 5, 12 - ジアザイコス - 19 - エニルメタクリレート、4, 13 - ジオキソ - 3, 14 - ジオキサ - 5, 12 - ジアザヘキサデカン - 1, 16 - ジイルビス(2 - メチルアクリレート)、2 - (1 - (2 - ((2 - (アクリロイロキシ)エトキシ)カルボニルアミノ) - 4, 4 - ジメチルシクロヘキシル)エチルカルバモイロキシ)エチルメタクリレート、2 - (1 - (2 - ((2 - (アクリロイロキシ)エトキシ)カルボニルアミノ)エチル) - 5, 5 - ジメチルシクロヘキシルカルバモイロキシ)エチルメタクリレート、2 - (2 - ((1 - (メタクリロイロキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル) - 2, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルカルバモイロキシ)プロパン - 1, 3 - 40
ジイルビス(2 - メチルアクリレート)、2 - (2 - ((1 - (メタクリロイロキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル) - 2, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルカルバモイロキシ)プロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレート、2 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル) - 2, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルカルバモイロキシ)プロパン - 1, 3 - ジイルビス(2 - メチルアクリレート)、3 - (15 - (2 - (アクリロイロキシ)エチル) - 3, 12, 19 - トリオキソ - 2, 13, 18 - トリオキサ - 4, 11 - ジアザヘニコス - 20 - エニル)ペンタン - 1, 5 - ジイルジアクリレート、3 - (15 - (2 - (アクリロイロキシ)エチル) - 3, 12, 19 - トリオキソ - 2, 13, 18 - トリオキサ - 4, 11 - ジアザヘニコス - 20 - エニル)ペンタン - 1, 5 - ジイルビス(2 - メチルア 50

キシ)ブトキシ)カルボニルアミノ)メチル)ベンジルカルバモイロキシ)ブチル)メタ
 クリレート、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)
 ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - フェノキシプロパン - 2, 1 - ジイル
)ビス(2 - メチルアクリレート)、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン)
)ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - フェノキシプロ
 パン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - (3 - ((1 - (アクリロイロキシ)
 - 3 - フェノキシプロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル)ベンジルカル
 バモイロキシ) - 3 - フェノキシプロピル)メタクリレート、2 - 2' - (1, 3 - フェ
 ニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)
 ビス(3 - (フェニルアミノ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレー
 ト)、2 - 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オ
 キソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (フェニルアミノ)プロパン - 2, 1 - ジイ
 ル)ジアクリレート、2 - (3 - ((1 - (アクリロイロキシ) - 3 - (フェニルアミ
 ノ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル)ベンジルカルバモイロキシ
) - 3 - (フェニルアミノ)プロピル)メタクリレート、2, 2' - (1, 3 - フェニレン
 ビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 -
 (フェニルチオ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレート)、2
 , 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチ
 レン)ビス(オキシ)ビス(3 - (フェニルチオ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリ
 レート、2 - (3 - ((1 - (アクリロキシ) - 3 - (フェニルチオ)プロパン - 2 -
 イルオキシ)カルボニルアミノ)メチル)ベンジルカルバモイロキシ) - 3 - (フェニ
 ルチオ)プロピル)メタクリレート、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))
 ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (ベンジルオキ
 シ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレート)、2, 2' - (1, 3
 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オ
 キシ)ビス(3 - (ベンジルオキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 -
 (3 - ((1 - (アクリロイロキシ) - 3 - (ベンジルオキシ)プロパン - 2 - イルオ
 キシ)カルボニルアミノ)メチル)ベンジルカルバモイロキシ) - 3 - (ベンジルオキシ
)プロピル)メタクリレート、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス
 (アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (メタアクリロイロ
 キシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジベンゾエート、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビ
 ス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3
 - (アクリロイロキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジベンゾエート、2, 2' - (1,
 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(
 オキシ)ビス(3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 -
 メチルアクリレート)、2, 2' - (1, 3 - フェニレンビス(メチレン))ビス(アザ
 ンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (2 - フェニルアセトキシ
)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - (3 - ((1 - (アクリロイロキ
 シ) - 3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)
 メチル)ベンジルカルバモイロキシ) - 3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロピル)メタ
 クリレート2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジ
 イル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(エタン - 2
 , 1 - ジイル)ビス(2 - メタクリレート)、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニ
 レン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)
 ビス(オキシ)ビス(エタン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - (2 - (3 - (2 -
 (2 - (アクリロイルオキシ)エトキシ)カルボニルアミノ)プロパン - 2 - イル
)フェニル)プロパン - 2 - イルカルバモイルオキシ)エチルメタクリレート、2, 2'
 - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(メチ
 ルアザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(エタン - 2, 1 - ジイ
 ル)ビス(2 - メタクリレート)、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(

10

20

30

40

50

プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (メチルアザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス
 (オキシ) ビス (エタン - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート、 2 - ((2 - (3 - (2 -
 (((2 - (アクリロイロキシ) エトキシ) カルボニル) (メチル) アミノ) プロパン -
 2 - イル) フェニル) プロパン - 2 - イル) (メチル) カルバモイルキシ) エチル メタ
 クリレート、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 -
 ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (プロパン
 - 2 , 1 - ジイル) ビス (2 - メチルアクリレート)、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3
 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシ
 メチレン) ビス (オキシ) ビス (プロパン - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート、 2 - (2
 - (3 - (2 - ((2 - (アクリロイロキシ) エトキシ) カルボニルアミノ) プロパン - 10
 2 - イル) フェニル) プロパン - 2 - イルカルバモイルキシ) プロピルメタクリレート、
 2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ) プロパン - 2 - イルオキシ) カル
 ボニルアミノ) プロパン - 2 - イルカルバモイルキシ) エチル メタクリレート、 4 , 4
 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (ア
 ザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (4 , 1 - フェニレン) ビス (2
 - メチルアクリレート)、 4 , 4 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロ
 パン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ)
 ビス (4 , 1 - フェニレン) ジアクリレート、 4 - (2 - (3 - (2 - ((4 - (アクリ
 ロイロキシ) フェノキシ) カルボニルアミノ) プロパン - 2 - イル) フェニル) プロパン
 - 2 - イルカルバモイルキシ) フェニルメタクリレート、 4 , 4 ' - (2 , 2 ' - (1 ,
 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシ
 20
 ソメチレン) ビス (オキシ) ビス (ブタン - 4 , 1 - ジイル) ビス (2 - メタクリレート)
)、 4 , 4 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル))
) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (ブタン - 4 , 1 -
 ジイル) ジアクリレート、 4 - (2 - (3 - (2 - ((4 - アクリロイロキシ) ブトキシ)
) カルボニルアミノ) プロパン - 2 - イル) フェニル) プロパン - 2 - イルカルバモイ
 ルキシ) プチルメタクリレート、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロ
 パン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ)
 ビス (3 - フェノキシプロパン - 2 , 1 - ジイル) ビス (2 - メタクリレート)、 2
 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス
 30
 (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (3 - フェノキシプロパン
 - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート、 2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ)
) - 3 - フェノキシプロパン - 2 - イルオキシ) カルボニルアミノ) プロパン - 2 -
 イル) フェニル) プロパン - 2 - イルカルバモイルキシ) - 3 - フェノキシプロピル メ
 タクリレート、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2
 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (3 - (フェ
 ニルアミノ) プロパン - 2 , 1 - ジイル) ビス (2 - メタクリレート)、 2 , 2 ' -
 (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザン
 ジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (3 - (フェニルアミノ) プロパン
 - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート、 2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ)
 40
) - 3 - (フェニルアミノ) プロパン - 2 - イルオキシ) カルボニルアミノ) プロパン
 - 2 - イル) フェニル) プロパン - 2 - イルカルバモイロキシ) - 3 - (フェニルアミノ)
) プロピル メタクリレート、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロ
 パン - 2 , 2 - ジイル)) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ)
) ビス (3 - (フェニルチオ) プロパン - 2 , 1 - ジイル) ビス (2 - メチルアクリレ
 ート)、 2 , 2 ' - (2 , 2 ' - (1 , 3 - フェニレン) ビス (プロパン - 2 , 2 - ジイル))
) ビス (アザンジイル) ビス (オキシメチレン) ビス (オキシ) ビス (3 - (フェニル
 チオ) プロパン - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート、 2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (ア
 クリロイロキシ) - 3 - (フェニルチオ) プロパン - 2 - イルオキシ) カルボニルアミ
 50
 ノ) プロパン - 2 - イル) フェニル) プロパン - 2 - イルカルバモイロキシ) - 3 - (フ

エニルチオ)プロピル メタクリレート、2 - 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(3 - (ベンジロキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メチルアクリレート)、2 - 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(3 - (ベンジロキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ) - 3 - (ベンジルオキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)プロパン - 2 - イル)フェニル)プロパン - 2 - イルカルバモイロキシ) - 3 - (ベンジルオキシ)プロピル メタクリレート、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (メタクリロイロキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジベンゾエート、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (アクリロイロキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジベンゾエート、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ビス(2 - メタクリレート)、2, 2' - (2, 2' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 2, 2 - ジイル))ビス(アザンジイル)ビス(オキソメチレン)ビス(オキシ)ビス(3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロパン - 2, 1 - ジイル)ジアクリレート、2 - (2 - (3 - (2 - ((1 - (アクリロイロキシ) - 3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロパン - 2 - イルオキシ)カルボニルアミノ)プロパン - 2 - イル)フェニル)プロパン - 2 - イルカルバモイロキシ) - 3 - (2 - フェニルアセトキシ)プロピル メタクリレートなどが挙げられる。

10

20

【0025】

本発明の高靱性歯科用硬化性組成物に含まれる重合開始剤としては、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を、単独又は2種以上適宜組み合わせ使用される。以下具体的には、本発明の歯科用組成物に含まれる重合開始剤のうち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。また、それらの割合はラジカル重合性モノマーに対し、0.5wt%~5wt%が好ましい。0.5wt%より低い濃度では未重合のラジカル重合性モノマーが多くなるため機械的強度が低下する。また、5wt%より高い濃度では重合度が低下し、機械的強度が低下するためである。

30

【0026】

光重合開始剤として用いられるアシルホスフィンオキサイド類を具体的に例示すると、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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 - プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 1 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 5 - ジ

40

50

メチルフェニルフォスフィンオキシド、ビス - (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル)
フェニルフォスフィンオキシド、(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ドなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

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 級アンモニウム塩を具体的に例示すると、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 - 9 H - 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 - 9 H - 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 - 9 H - 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 - 9 H - 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 - 9 H - 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 - 9 H - 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挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

光重合開始剤として用いられる - ジケトン類を具体的に例示すると、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
 , 1 0 - 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。

20

【 0 0 2 9 】

光重合開始剤として用いられるクマリン化合物を具体的に例示すると、例えば、3 , 3 '
 - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノ) クマリン、3 - (4 - メトキシベンゾイル) ク
マリン、3 - チェノイルクマリン、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 - プロモクマリン、3 , 3 ' - カルボニルビスクマリン、3 - ベンゾイル - 7 -
ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、3 - カルボキシクマリ
ン、3 - カルボキシ - 7 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 6 - メトキシク
マリン、3 - エトキシカルボニル - 8 - メトキシクマリン、3 - アセチルベンゾ [f] ク
マリン、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 - エトキシシンナモイル) - 7 - メトキシクマリン、3 - (4
 - ジメチルアミノシンナモイル) クマリン、3 - (4 - ジフェニルアミノシンナモイル)
クマリン、3 - [(3 - ジメチルベンゾチアゾール - 2 - イリデン) アセチル] クマリン
、 3 - [(1 - メチルナフト [1 , 2 - d] チアゾール - 2 - イリデン) アセチル] クマ
リン、3 , 3 ' - カルボニルビス (6 - メトキシクマリン) 、 3 , 3 ' - カルボニルビス
(7 - アセトキシクマリン) 、 3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジメチルアミノクマリン
) 、 3 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 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

30

40

50

ルピス(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'-ピス(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-オン等の化合物などが挙げられる。

【0030】

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

10

【0031】

光重合開始剤として用いられるアントラキノンを具体的に例示すると、例えば、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-プ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。

【0032】

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を具体的に例示すると、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

20

【0033】

光重合開始剤として用いられる - アミノケトン類を具体的に例示すると、例えば、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-オンなどが挙げられる。

【0034】

光重合開始剤の中でも、(ピス)アシルフォスフィンオキサイド類及びその塩、 - 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。

30

【0035】

本発明の歯科組成物に含まれる重合開始剤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などが挙げられる。

【0036】

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を具体的に例示すると、例えば、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などが挙げられる。

40

【0037】

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を具体的に例示すると、例えば、2,5-ジメチルヘキサノ-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などが挙げられる。

【0038】

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を具体的に例示すると、例えば、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、

50

デカノイルパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド及びラウロイルパーオキシドなどが挙げられる。

【0039】

化学重合開始剤として用いられるジアルキルパーオキシドを具体的に例示すると、例えば、ジ - t - ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、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 - ヘキシンなどが挙げられる。

【0040】

化学重合開始剤として用いられるパーオキシケタールを具体的に例示すると、例えば、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) プタン、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) バレリックアシッド - n - ブチルエステルなどが挙げられる。

【0041】

化学重合開始剤として用いられるパーオキシエステルを具体的に例示すると、例えば、
- 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 - 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ックアシッドなどが挙げられる。

【0042】

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を具体的に例示すると、例えば、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などが挙げられる。

【0043】

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、ジアシルパーオキシドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキシドが特に好ましく用いられる。

【0044】

重合促進剤を具体的に例示すると、例えば、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物などが挙げられる。

【0045】

重合促進剤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。脂肪族アミンを具体的に例示すると、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 - メチルジエタノールアミン等の第2級脂肪族アミン；N - メチルエタノールアミン、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、

10

20

30

40

50

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。

【0046】

芳香族アミンを具体的に例示すると、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などが挙げられる。

【0047】

重合促進剤として用いられるスルフィン酸及びその塩を具体的に例示すると、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。

【0048】

重合促進剤として用いられるボレート化合物は、1分子中に1個のアリール基を有するボレート化合物を具体的に例示すると、例えば、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-

10

20

30

40

50

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及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。

【0049】

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を具体的に例示すると、例えば、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及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。

【0050】

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を具体的に例示すると、例えば、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-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などが挙げられる。

【0051】

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を具体的に例示すると、例えば、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

10

20

30

40

50

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及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。

【0052】

これらアリールポ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ポレート化合物を用いることがより好ましい。

10

また、これらアリールポレート化合物は1種又は2種以上を混合して用いることも可能である。

【0053】

重合促進剤として用いられるバピツール酸誘導体を具体的に例示すると、例えば、バルピツール酸、1,3-ジメチルバルピツール酸、1,3-ジフェニルバルピツール酸、1,5-ジメチルバルピツール酸、5-ブチルバルピツール酸、5-エチルバルピツール酸、5-イソプロピルバルピツール酸、5-シクロヘキシルバルピツール酸、1,3,5-トリメチルバルピツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルピツール酸、1,3-ジメチル-n-ブチルバルピツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルピツール酸、1,3-ジメチルバルピツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロペンチルバルピツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルピツール酸、1,3-ジメチル-5-フェニルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-1-エチルバルピツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルピツール酸、5-メチルバルピツール酸、5-プロピルバルピツール酸、1,5-ジエチルバルピツール酸、1-エチル-5-メチルバルピツール酸、1-エチル-5-イソブチルバルピツール酸、1,3-ジエチル-5-ブチルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-5-メチルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-5-オクチルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-5-ヘキシルバルピツール酸、5-ブチル-1-シクロヘキシルバルピツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルピツール酸及びチオバルピツール酸類、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、これらバルピツール酸類の塩としては、例えば、5-ブチルバルピツール酸ナトリウム、1,3,5-トリメチルバルピツール酸ナトリウム及び1-シクロヘキシル-5-エチルバルピツール酸ナトリウムなどが挙げられる。

20

30

【0054】

特に好適なバルピツール酸誘導体を具体的に例示すると、例えば、5-ブチルバルピツール酸、1,3,5-トリメチルバルピツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルピツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルピツール酸、及びこれらバルピツール酸類のナトリウム塩などが挙げられる。

【0055】

重合促進剤として用いられるトリアジン化合物を具体的に例示すると、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(トリプロモメチル)-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(トリプロモメチル)-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-メトキシフェニル)-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-プロモフェニル)-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

40

50

クロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - 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 - (o - メトキシフェニル)エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - ブトキシフェニル)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 , 5 - トリメトキシフェニル)エテニル] - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (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 - トリアジンなどが挙げられる。

10

【 0 0 5 6 】

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。

20

【 0 0 5 7 】

重合促進剤として用いられる銅化合物を具体的に例示すると、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 銅などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

重合促進剤として用いられるスズ化合物を具体的に例示すると、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。

30

【 0 0 5 9 】

重合促進剤として用いられるバナジウム化合物は、好ましくは I V 価及び / 又は V 価のバナジウム化合物類である I V 価及び / 又は V 価のバナジウム化合物類を具体的に例示すると、例えば、四酸化バナジウム (I V)、酸化バナジウムアセチルアセトナート (I V)、シュウ酸バナジル (I V)、硫酸バナジル (I V)、オキソビス (1 - フェニル - 1 , 3 - プタンジオネート)バナジウム (I V)、ビス (マルトラート)オキソバナジウム (I V)、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) などが挙げられる。

40

【 0 0 6 0 】

重合促進剤として用いられるハロゲン化合物を具体的に例示すると、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などが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

重合促進剤として用いられるアルデヒド類を具体的に例示すると、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

50

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。

【0062】

重合促進剤として用いられるチオール化合物を具体的に例示すると、例えば、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸などが挙げられる。

【0063】

本発明の高靱性歯科用硬化性組成物に含まれる機能性複合微粒子以外の充填剤としては、平均粒径が100nm ~ 10 μ mであり、かつ、その表面が本発明請求項4 ~ 8記載の重合性シランカップリング剤で処理されている球状あるいは不定形状の充填剤粒子が望ましい。それらの化学的組成は特に限定されないが、珪素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ランタン、ガドリニウム元素からなる単一または複合酸化物が好ましい。さらに、歯科用グラスアイオノマーセメントやレジン強化型グラスアイオノマーセメントおよびレジンセメント等に使用されている(フルオロアルミノ)ケイ酸バリウムガラス、(フルオロアルミノ)ケイ酸ストロンチウムガラス等も好適に使用できる。それらの本発明における割合としては、特に限定されないが、好ましくは25 ~ 90重量%の範囲内である。25重量%未満である場合には、硬化物の機械的(物理的)強度が低いいため好ましくない。また、90重量%を超える場合には調製したペーストの粘性が高すぎるため臨床上的操作性が悪く好ましくない。

【実施例】

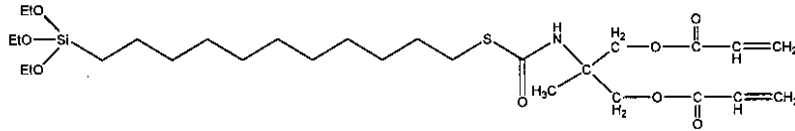
【0064】

本発明による機能性複合微粒子の製造方法および、それらを含む歯科用硬化性組成物の調製方法・物理的特性について詳しく説明するが、本発明はこれらの説明に何ら限定されるものではない。

(合成例1) ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の合成1

攪拌羽根、温度計、滴下ポートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ(100mL容積)に10 - ウンデセン - 1 - チオール: 18.6g(0.10mol)、ジブチルチン(IV)ジラウレート: 42.6mg(1000ppm相当)およびp - メトキシフェノール: 21.3mg(500ppm相当)を加え溶解させた。次に、滴下ポートに2 - イソシアナート - 2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレート: 23.9g(0.10mol)を秤量した。四つ口フラスコを75 $^{\circ}$ Cに加熱したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が80 $^{\circ}$ Cを超えないように2 - イソシアナート - 2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレートを滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま5時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、四つ口フラスコをオイルバスから外し反応物を室温に戻し、HPLCおよびFT - IR測定をおこなった。HPLC測定の分析条件は、カラムZORBAX - ODS、アセトニトリル/蒸留水 = 7/3、流量0.5mL/min、マルチスキャンUV検出器、RI検出器、MS検出器である。FT - IR測定はATR法にて行った。HPLC測定の結果、原材料である10 - ウンデセン - 1 - チオールおよび2 - イソシアナート - 2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレートのピークは消失し、新たなピーク: 2 - メチル - 2 - ((10 - ウンデセニル - 1 - チオ)カルボニル)アミノ)プロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレート(分子量425.6)を確認した。また、FT - IR測定の結果、2280 ~ 2250 cm^{-1} のイソシアナート吸収および2575 cm^{-1} 近傍のチオール基吸収の消失を確認した。次に、四つ口フラスコに上述の操作で合成した2 - メチル - 2 - ((10 - ウンデセニル - 1 - チオ)カルボニル)アミノ)プロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレート: 42.6gに白金(0) - 1, 3 - ジピニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン: 5.9mg(100ppm相当)を添加し均一になるように十分攪拌した。別に、滴下ポートにトリエトキシシラン: 16.4gを秤量した。四つ口フラスコを室温下、攪拌しながら内温が35 $^{\circ}$ Cを超えないようにトリエトキシシランを滴下した。滴下終了後、12時間反応を継続させ熟

成をおこなった。熟成終了後、HPLCおよびFT-IR測定をおこなった。HPLC測定の結果、原材料である2-メチル-2-((10-ウンデセニル-1-チオ)カルボニル)アミノ)プロパン-1,3-ジイルジアクリレートおよびトリエトキシシランのピークは消失し、新たなピーク：2-メチル-2-((11-(トリエトキシシリル)ウンデシル)チオ)カルボニル)アミノ)プロパン-1,3-ジイルジアクリレート(分子量589.9)を確認した。また、FT-IR測定の結果、 2190 cm^{-1} のシラン基吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。



10

【0065】

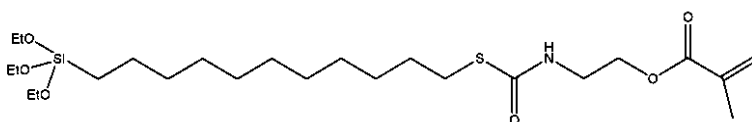
(合成例2)ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の合成2

攪拌羽根、温度計、滴下ポートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ(100mL容積)に10-ウンデセン-1-チオール：18.6g(0.10mol)、ジブチルチン(IV)ジラウレート：34.1mg(1000ppm相当)およびp-メトキシフェノール：17.1mg(500ppm相当)を加え溶解させた。次に、滴下ポートに2-イソシアナートエチルメタクリレート：15.5g(0.10mol)を秤量した。四つ口フラスコを75 に加温したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が80 を超えないように2-イソシアナートエチルメタクリレートを滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま5時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、四つ口フラスコをオイルバスから外し反応物を室温に戻し、HPLCおよびFT-IR測定をおこなった。HPLC測定の分析条件は、カラムZORBA X-ODS、アセトニトリル/蒸留水=7/3、流量0.5mL/min、マルチスキャンUV検出器、RI検出器、MS検出器である。FT-IR測定はATR法にて行った。HPLC測定の結果、原材料である10-ウンデセン-1-チオールおよび2-イソシアナートエチルメタクリレートのピークは消失し、新たなピーク：2-((10-ウンデセニル-1-チオ)カルボニル)アミノ)エチルメタクリレート(分子量341.2)を確認した。また、FT-IR測定の結果、 $2280\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ のイソシアナート吸収および 2575 cm^{-1} 近傍のチオール基吸収の消失を確認した。次に、四つ口フラスコに上述の操作で合成した2-((10-ウンデセニル-1-チオ)カルボニル)アミノ)エチルメタクリレート：34.2gに白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン：5.1mg(100ppm相当)を添加し均一になるように十分攪拌した。別に、滴下ポートにトリエトキシシラン：16.4gを秤量した。四つ口フラスコを室温下、攪拌しながら内温が35 を超えないようにトリエトキシシランを滴下した。滴下終了後、12時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLCおよびFT-IR測定をおこなった。HPLC測定の結果、原材料である2-((10-ウンデセニル-1-チオ)カルボニル)アミノ)エチルメタクリレートおよびトリエトキシシランのピークは消失し、新たなピーク：4,4-ジエトキシ-17-オキソ-3-オキサ-16-チア-18-アザ-4-シライコサン-20-イルメタクリレート(分子量505.3)を確認した。また、FT-IR測定の結果、 2190 cm^{-1} のシラン基吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。

20

30

40



【0066】

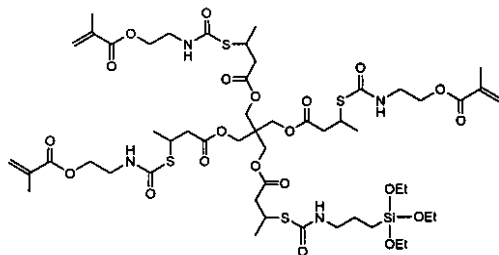
(合成例3)ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤の合成3

50

攪拌羽根、温度計、滴下ロートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ(200 mL容積)に2,2-ビス((3-メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイル ビス(3-メルカプトブタノエート):54.5 g(0.10 mol)、ジブチルチン(IV)ジラウレート:125.7 mg(1000 ppm相当)およびp-メトキシフェノール:62.9 mg(500 ppm相当)を加え溶解させた。次いで、滴下ロートに2-イソシアナートエチルメタクリレート:46.5 g(0.30 mol)、トリエトキシ(3-イソシアナートプロピル)シラン24.7 g(0.10 mol)を秤量し均一に混合した。次に、四つ口フラスコを75 に加温したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が80 を超えないようにイソシアナート混液を滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま5時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、四つ口フラスコをオイルバスから外し反応物を室温に戻し、HPLCおよびFT-IR測定をおこなった。HPLC測定の分析条件は、カラムZORBAX-ODS、アセトニトリル/蒸留水=7/3、流量0.5 mL/min、マルチスキャンUV検出器、RI検出器、MS検出器である。FT-IR測定はATR法にて行った。HPLC測定の結果、原材料である2,2-ビス((3-メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイル ビス(3-メルカプトブタノエート)、トリエトキシ(3-イソシアナートプロピル)シランおよび2-イソシアナートエチルメタクリレートのピークは消失し、新たなピーク:2-(12,12-ジエトキシ-5-メチル-3,7-ジオキソ-2,13-ジオキサ-6-チア-8-アザ-12-シラペンタデシル)-2-(5,13-ジメチル-3,7,12-トリオキソ-2,11-ジオキサ-6-チア-8-アザテトラデセン-13-エン-1-イル)プロパン-1,3-ジイル ビス(3-(2-(メタクリロイロキシ)エチル)カルバモイル)チオ)ブタノエート(分子量1257.6)を確認した。また、FT-IR測定の結果、2280~2250 cm⁻¹のイソシアナート吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。

10

20



30

【0067】

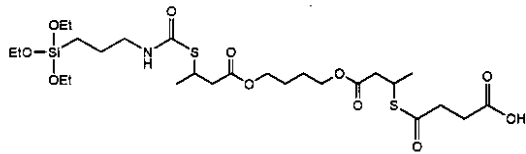
(合成例4) 酸性基を有するシランカップリング剤の合成4

攪拌羽根、温度計、滴下ロートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ(200 mL容積)にブタン-1,4-ジイル ビス(3-メルカプトブタノエート):29.4 g(0.10 mol)、ジブチルチン(IV)ジラウレート:54.1 mg(1000 ppm相当)を加え均一に溶解させた。滴下ロートにトリエトキシ(3-イソシアナートプロピル)シラン24.7 g(0.10 mol)を秤量した。次いで、四つ口フラスコを75 に加温したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が80 を超えないようにトリエトキシ(3-イソシアナートプロピル)シランを滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま5時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLCおよびFT-IR測定をおこなった。HPLC測定の分析条件は、カラムZORBAX-ODS、アセトニトリル/蒸留水=7/3、流量0.5 mL/min、マルチスキャンUV検出器、RI検出器、MS検出器である。FT-IR測定はATR法にて行った。HPLC測定の結果、原材料であるブタン-1,4-ジイル ビス(3-メルカプトブタノエート)およびトリエトキシ(3-イソシアナートプロピル)シランのピークは消失し、新たなピーク:4-(3-メルカプトブタノイル)オキシ)ブチル4,4-ジエトキシ-11-メチル-9-オキソ-3-オキサ-10-チア-8-アザ-4-シラトリデカン-13-オエート(分子量541.8)を確認した。また、FT-IR測定の結果、2280~2250 cm⁻¹

40

50

¹ のイソシアナート吸収の消失を確認した。その後、四つ口フラスコをオイルバスの温度を 40 に設定し、恒温になった時点でジヒドロフラン - 2, 5 - ジオン : 10.0 g (0.10 mol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した溶液を内温が 50 を超えないように、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま 5 時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLC および FT-IR 測定をおこなった。HPLC 測定の結果、4 - ((3 -メルカプトブタノイル)オキシ)ブチル 4, 4 -ジエトキシ - 11 - メチル - 9 - オキソ - 3 - オキサ - 10 - チア - 8 - アザ - 4 - シラトリデカン - 13 - オエートおよびジヒドロフラン - 2, 5 - ジオンのピークは消失し、新たなピーク : 4, 4 -ジエトキシ - 11, 22 -ジメチル - 9, 13, 20, 24 -テトラオキソ - 3, 14, 19 - トリオキサ - 10, 23 - ジチア - 8 - アザ - 4 - シラヘ
10
プタコサン - 27 - オイックアシッド (分子量 641.9) を確認した。また、FT-IR 測定の結果、2575 cm⁻¹ 近傍のチオール基吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。

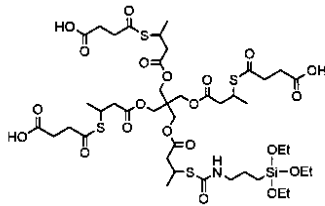


【0068】

(合成例 5) 酸性基を有するシランカップリング剤の合成 5

攪拌羽根、温度計、滴下ポートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ (300 mL 容積) に 2, 2 - ビス ((3 -メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン - 1, 3 -ジイル ビス (3 -メルカプトブタノエート) : 54.5 g (0.10 mol)、ジブチルチン (IV) ジラウレート : 79.2 mg (1000 ppm 相当) を加え均一に溶解させた。滴下ポートにトリエトキシ (3 -イソシアナートプロピル)シラン 24.7 g (0.10 mol) を秤量した。次いで、四つ口フラスコを 75 に加温したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が 80 を超えないようにトリエトキシ (3 -イソシアナートプロピル)シランを滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま 5 時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLC および FT-IR 測定をおこなった。H
30
PLC 測定の分析条件は、カラム ZORBAX - ODS、アセトニトリル / 蒸留水 = 7 / 3、流量 0.5 mL / min、マルチスキャン UV 検出器、RI 検出器、MS 検出器である。FT-IR 測定は ATR 法にて行った。HPLC 測定の結果、原材料である (2, 2 - ビス ((3 -メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン - 1, 3 -ジイル ビス (3 -メルカプトブタノエート) およびトリエトキシ (3 -イソシアナートプロピル)シランのピークは消失し、新たなピーク : 2 - (12, 12 -ジエトキシ - 5 -メチル - 3, 7 -ジオキソ - 2, 13 -ジオキサ - 6 -チア - 8 -アザ - 12 -シラペンタデシル) - 2 - ((3 -メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン - 1, 3 -ジイル ビス (3 -メルカプトブタノエート) (分子量 792.1) を確認した。また、FT
40
- IR 測定の結果、2280 ~ 2250 cm⁻¹ のイソシアナート吸収の消失を確認した。その後、四つ口フラスコをオイルバスの温度を 40 に設定し、恒温になった時点でジヒドロフラン - 2, 5 - ジオン : 30.0 g (0.30 mol) をテトラヒドロフラン 150 mL に溶解した溶液を内温が 50 を超えないように、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま 5 時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLC および FT-IR 測定をおこなった。HPLC 測定の結果、2 - (12, 12 -ジエトキシ - 5 -メチル - 3, 7 -ジオキソ - 2, 13 -ジオキサ - 6 -チア - 8 -アザ - 12 -シラペンタデシル) - 2 - ((3 -メルカプトブタノイル)オキシ)メチル)プロパン - 1, 3 -ジイル ビス (3 -メルカプトブタノエート) およびジヒドロ
50
フラン - 2, 5 - ジオンのピークは消失し、新たなピーク : 11 - ((3 - ((3 -カルボキシプロパノイル)チオ)ブタノイル)オキシ)メチル) - 11 - (12, 12 -ジ

エトキシ - 5 - メチル - 3 , 7 - ジオキソ - 2 , 13 - ジオキサ - 6 - チア - 8 - アザ - 12 - シラペンタデシル) - 6 , 16 - ジメチル - 4 , 8 , 14 , 18 - テトラオキソ - 9 , 13 - ジオキサ - 5 , 17 - ジチアヘニコサンディオイックアシッド (分子量 1092.3) を確認した。また、FT - IR 測定の結果、 2575 cm^{-1} 近傍のチオール基吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。



10

【 0 0 6 9 】

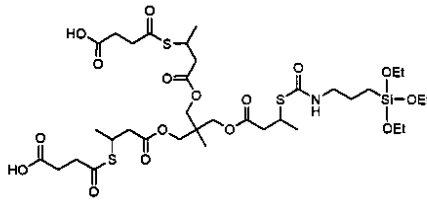
(合成例 6) 酸性基を有するシランカップリング剤の合成 6

攪拌羽根、温度計、滴下ポートおよび冷却管を備えた四つ口フラスコ (300 mL 容積) に 2 - (((3 - メルカプトブタノイル) オキシ) メチル) - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル ビス (3 - メルカプトブタノエート) : 42.7 g (0.10 mol)、ジブチルチン (IV) ジラウレート : 67.4 mg (1000 ppm 相当) を加え均一に溶解させた。滴下ポートにトリエトキシ (3 - イソシアナートプロピル) シラン 24.7 g (0.10 mol) を秤量した。次いで、四つ口フラスコを 75°C に加温したオイルバスに浸け、攪拌しながら内温が 80°C を超えないようにトリエトキシ (3 - イソシアナートプロピル) シランを滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま 5 時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLC および FT - IR 測定をおこなった。HPLC 測定の分析条件は、カラム ZORBAX - ODS、アセトニトリル / 蒸留水 = 7 / 3、流量 0.5 mL/min 、マルチスキャン UV 検出器、RI 検出器、MS 検出器である。FT - IR 測定は ATR 法にて行った。HPLC 測定の結果、原材料である 2 - (((3 - メルカプトブタノイル) オキシ) メチル) - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル ビス (3 - メルカプトブタノエート) およびトリエトキシ (3 - イソシアナートプロピル) シランのピークは消失し、新たなピーク : 2 - (12 , 12 - ジエトキシ - 5 - メチル - 3 , 7 - ジオキソ - 2 , 13 - ジオキサ - 6 - チア - 8 - アザ - 12 - シラペンタデシル) - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル ビス (3 - メルカプトブタノエート) (分子量 674.0) を確認した。また、FT - IR 測定の結果、 $2280 \sim 2250\text{ cm}^{-1}$ のイソシアナート吸収の消失を確認した。その後、四つ口フラスコをオイルバスの温度を 40°C に設定し、恒温になった時点でジヒドロフラン - 2 , 5 - ジオン : 20.0 g (0.20 mol) をテトラヒドロフラン 100 mL に溶解した溶液を内温が 50°C を超えないように、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を維持したまま 5 時間反応を継続させ熟成をおこなった。熟成終了後、HPLC および FT - IR 測定をおこなった。HPLC 測定の結果、2 - (12 , 12 - ジエトキシ - 5 - メチル - 3 , 7 - ジオキソ - 2 , 13 - ジオキサ - 6 - チア - 8 - アザ - 12 - シラペンタデシル) - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジイル ビス (3 - メルカプトブタノエート) およびジヒドロフラン - 2 , 5 - ジオンのピークは消失し、新たなピーク : 11 - (12 , 12 - ジエトキシ - 5 - メチル - 3 , 7 - ジオキソ - 2 , 13 - ジオキサ - 6 - チア - 8 - アザ - 12 - シラペンタデシル) - 6 , 11 , 16 - トリメチル - 4 , 8 , 14 , 18 - テトラオキソ - 9 , 13 - ジオキサ - 5 , 17 - ジチアヘニコサンディオイックアシッド (分子量 874.1) を確認した。また、FT - IR 測定の結果、 2575 cm^{-1} 近傍のチオール基吸収の消失を確認した。本実施例にて合成した化合物の化学構造式を以下に記載する。

20

30

40



【0070】

実施例 1 - 9

合成実施例 1, 2, 3 にて合成したラジカル重合性シランカップリング剤と合成実施例 4, 5, 6 で合成した酸性シランカップリング剤を組み合わせ、OX-50 (日本アエロジル社製) の表面改質および光硬化性ペーストの調製を行った。具体的な表面改質方法を以下に記載する。表 1 に記載した量および組み合わせの合成済シランカップリング剤をエタノール 150 mL に溶解し、OX-50 : 15.0 g が入った 500 mL ナスフラスコに加えた。その後、電磁攪拌子を入れ 10 分間攪拌し、さらに 28 KHz - 150 W の超音波分散機にて 5 分間分散させた。分散終了後、攪拌下にて蒸留水 0.6 g および 1 wt % 燐酸水溶液 0.3 g を加え、フラスコを沸騰ウォーターバスに浸け 5 時間還流させた。還流終了後、内温を室温まで戻し表 1 記載のバインダー液 (UDMA, 2 G)、光重合開始剤およびシランカップリング処理済 Fuselex (龍森社製) を加え、均一に攪拌した後にエバポレータにてエタノールを留去した。その後、Thinky 社製 Planetary Vacuum mixer ARV-310 にて 1000 rpm - 5 KPa - 15 min の条件下にて完全に溶媒を除去し歯科用コンポジットレジンを得た。この様にして得られたペーストを ISO 4049 に従い、硬化体を作製しインストロン万能試験機 (インストロン 5567、インストロン社製) を用い曲げ強度を求めた。なお、光重合は株式会社松風製 Griplight II にて 30 秒間光照射することで行った。

比較例 1

信越シリコン製 KBM-503 : 1.20 g (重合性シランカップリング剤) をエタノール 150 mL に溶解し、OX-50 : 15.0 g が入った 500 mL ナスフラスコに加えた。その後、電磁攪拌子を入れ 10 分間攪拌し、さらに 28 KHz - 150 W の超音波分散機にて 5 分間分散させた。分散終了後、攪拌下にて蒸留水 0.6 g および 1 wt % 燐酸水溶液 0.3 g を加え、フラスコを沸騰ウォーターバスに浸け 5 時間還流させた。還流終了後、内温を室温まで戻し表 1 記載のバインダー液 (UDMA, 2 G)、光重合開始剤およびシランカップリング処理済 Fuselex を加え、均一に攪拌した後にエバポレータにてエタノールを留去した。その後、Thinky 社製 Planetary Vacuum mixer ARV-310 にて 1000 rpm - 5 KPa - 15 min の条件下にて完全に溶媒を除去し歯科用コンポジットレジンを得た。この様にして得られたペーストを ISO 4049 に従い、硬化体を作製しインストロン万能試験機 (インストロン 5567、インストロン社製) を用い曲げ強度を求めた。なお、光重合は株式会社松風製 Griplight II にて 30 秒間光照射することで行った。

【0071】

評価結果表 2 に実施例に基づいて作製された歯科用コンポジットレジンの曲げ強度試験結果を示す。これらの結果より明らかなように、本発明により調製された微粒子を含有する歯科用コンポジットレジンは重合性基のみを有するシランカップリング剤にて表面処理された従来型歯科用コンポジットレジンと比べて明らかに高い曲げ強度特性を有する。これは、図 3、図 4 に記載した模式図のように、共有結合のみで微粒子とマトリックスレジン (モノマー硬化体) を結合させるのではなく、水素結合を導入する事で、急速に硬化が進行するラジカル重合の欠点を補う効果を示すものと考えられる。すなわち、光重合のような急速な硬化では粘性が急激に上昇するため、全てのモノマーが反応しきれず未反応モノマーとして残ってしまう。よって、高い機械的強度を有する歯科用コンポジットレジンの調製は全く新規な重合性モノマーの研究開発抜きでは困難であった。しかしながら、本発明で

10

20

30

40

50

は従来より使用されてきたウレタン系モノマーを使用してもより高い機械的強度を有する歯科用コンポジットレジン[®]の調製が可能となった。これらの評価結果より明らかなように、従来技術では達し得なかった高い機械的強度を有する歯科材料の提供が可能となった。

【0072】

【表1】

実施例調合表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	単位:g
SC1	1.99	1.99	1.99	-	-	-	-	-	-	-	-
SC2	-	-	-	1.71	1.71	1.71	-	-	-	-	-
SC3	-	-	-	-	-	-	4.25	4.25	4.25	-	-
SC4	0.93	-	-	0.93	-	-	0.93	-	-	-	-
SC5	-	1.58	-	-	1.58	-	-	1.58	-	-	-
SC6	-	-	1.27	-	-	1.27	-	-	1.27	-	-
KBM-503	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.20
OX-50	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Fuselex	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
UDMA	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
2G	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
開始剤	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24

SC1: 合成例1で合成したラジカル重合性シランカップリング剤

SC2: 合成例2で合成したラジカル重合性シランカップリング剤

SC3: 合成例3で合成したラジカル重合性シランカップリング剤

SC4: 合成例4で合成した酸性シランカップリング剤

SC5: 合成例5で合成した酸性シランカップリング剤

SC6: 合成例6で合成した酸性シランカップリング剤

UDMA: ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン

2G: ジエチレンジメタアクリレート

開始剤: ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキサイド

Fuselexは信越シリコーン製 KBM-503 10wt%での乾式シランカップリング処理したものを使用した

【0073】

【表2】

評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	
曲げ応力	144	150	147	140	149	145	145	152	150	115	MPa
エネルギー	1.50	1.56	1.53	1.46	1.55	1.50	1.47	1.61	1.53	1.21	Kgf-mm

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】従来[®]の歯科用コンポジットレジン[®]の硬化前の模式図

【図2】従来[®]の歯科用コンポジットレジン[®]の硬化後の模式図

【図3】本発明[®]の歯科用コンポジットレジン[®]の硬化前の模式図

【図4】本発明[®]の歯科用コンポジットレジン[®]の硬化後の模式図

【産業上の利用の可能性】

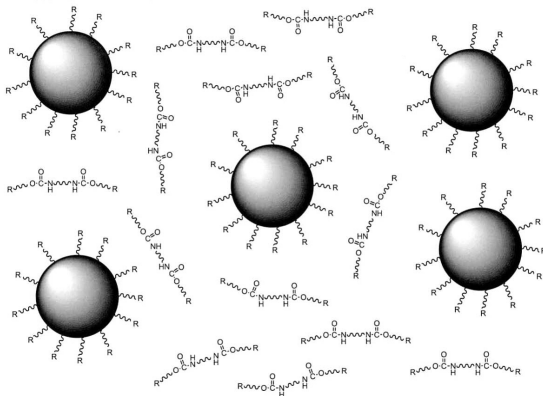
【0075】

酸性基とラジカル重合性基を同一微粒子に結合させることで、水素結合性と共有結合性を併せ持つ機能性複合微粒子を開発した。該機能性複合微粒子を含有したラジカル重合硬化体(歯科用コンポジットレジン)は酸性基の水素結合とラジカル重合性基の共有結合の相乗効果による著しい機械的強度の向上を示した。本発明により、新規なラジカル重合性モノマーのみに依存することなく大幅な機械的特性の向上が得られた。このことは、修復物に残存する、すなわち生体へ遊離する可能性のある新規ラジカル重合性モノマーの毒性試験の不必要性を意味する。また、本発明による機能性複合微粒子は予め製造所内にて調製されるため、修復物からの未反応のシランカップリング剤溶出は検出されない。さらに、予め化学的に微粒子に結合されているために、新規ラジカル重合性モノマーと比し各段の安全性が期待される。以上述べたように、本発明により従来より使用されてきた安全性が担保されたメチルメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート、ウレタン系ジメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体モノマーを使用しつつ、大幅な機械的

特性の向上が得られた。この効果は産業上の利用の可能性を大いに示すものである。

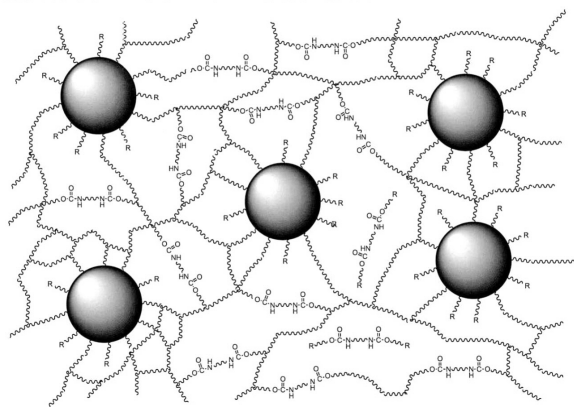
【図1】

従来の歯科用コンポジットレジン硬化前の模式図



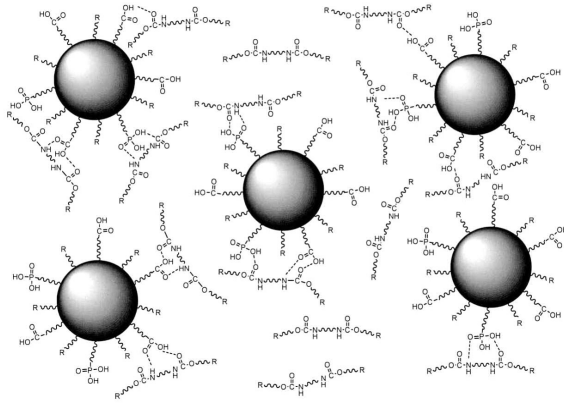
【図2】

従来の歯科用コンポジットレジン硬化後の模式図



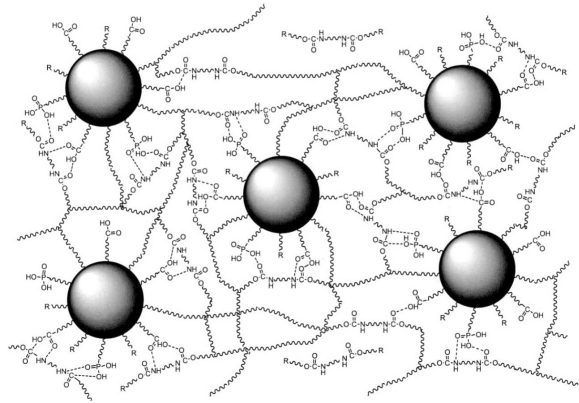
【図3】

本発明の歯科用コンポジットレジン硬化前の模式図



【図4】

本発明の歯科用コンポジットレジン硬化後の模式図



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/042911(WO, A1)

特開2009-167186(JP, A)

特開2002-284787(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00

CAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)

DWPI(Thomson Innovation)

JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDreamIII)