

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-77392

(P2024-77392A)

(43)公開日 令和6年6月7日(2024.6.7)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)
A 6 1 K	6/30 (2020.01)	A 6 1 K	6/30	4 C 0 8 9
A 6 1 K	6/61 (2020.01)	A 6 1 K	6/61	
A 6 1 K	6/887(2020.01)	A 6 1 K	6/887	
A 6 1 K	6/73 (2020.01)	A 6 1 K	6/73	
A 6 1 K	6/76 (2020.01)	A 6 1 K	6/76	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-189467(P2022-189467)	(71)出願人	301069384 クラレノリタケデンタル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	令和4年11月28日(2022.11.28)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
		(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
		(74)代理人	100174779 弁理士 田村 康晃
		(72)発明者	岡田 圭秀 東京都千代田区大手町2丁目6番4号 クラレノリタケデンタル株式会社内
		Fターム(参考)	4C089 AA10 BA10 BA12 BA17 BA20 BD01 BD10 BE03

(54)【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れた歯科用硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】酸性基を有する重合性単量体(a)、過酸化物(b)、及び重合促進剤(c)を含み、前記重合促進剤(c)が、銅化合物(c-1)、臭化物塩(c-2)(ただし、臭化銅を除く)を含み、ICP質量分析法(ICP-MS)により定量した銅原子濃度が0.2μg/g以上であり、かつ燃焼イオンクロマトグラフィー(CIC)測定法により定量した臭素原子濃度が20μg/g以上である、歯科用硬化性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸性基を有する重合性単量体 (a)、過酸化物 (b)、及び重合促進剤 (c) を含み、前記重合促進剤 (c) が、銅化合物 (c - 1)、及び臭化物塩 (c - 2) (ただし、臭化銅を除く) を含み、ICP質量分析法 (ICP - MS) により定量した銅原子濃度が $0.2 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であり、かつ
燃焼イオンクロマトグラフィー (C I C) 測定法により定量した臭素原子濃度が $20 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上である、歯科用硬化性組成物。

【請求項 2】

前記重合促進剤 (c) が、芳香族スルフィン酸化合物 (c - 3) をさらに含む、請求項 1 に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 3】

前記酸性基を有する重合性単量体 (a) が、リン酸基を有する重合性単量体、カルボン酸基を有する重合性単量体、及びスルホン酸基を有する重合性単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 又は 2 に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 4】

前記過酸化物 (b) が、有機過酸化物 (b - 1) を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 5】

前記重合促進剤 (c) が、アミン系還元剤 (c - 4) をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 6】

前記重合促進剤 (c) が、硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5) をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 7】

酸性基を有しない重合性単量体をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 8】

フィラー (d) をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 9】

シランカップリング剤 (e) をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項 10】

第 1 剤と、第 2 剤とを含み、
前記第 1 剤が、前記酸性基を有する重合性単量体 (a)、前記過酸化物 (b)、及び前記銅化合物 (c - 1) を含み、
前記第 2 剤が、前記臭化物塩 (c - 2) を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の歯科用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性基を有する重合性単量体、過酸化物、及び重合促進剤を含む歯科用硬化性組成物に関する。より詳しくは、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れた歯科用硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

歯科用セメント、歯科用接着剤、コンポジットレジン、自己接着性コンポジットレジン、シーラント、歯科用常温重合レジン等として用いられる歯科用硬化性組成物には、重合

10

20

30

40

50

性単量体とラジカル重合開始剤を含む硬化性組成物が広く使用されている。

【0003】

ラジカル重合開始剤は、光重合開始剤と化学重合開始剤に大別され、近年ではその両者を含むデュアルキュア型の製品が臨床において汎用されている。

ラジカル重合開始剤のうち、化学重合開始剤としては、酸化剤と還元剤の組み合わせが一般的であり、これらを混合させることにより、いわゆるレドックス反応が起きてラジカルが発生し、重合反応が開始して硬化が進行する。

レドックス系重合開始剤を配合した歯科用組成物は、通常、酸化剤を含む組成物と還元剤を含む組成物とに分割して保管され、使用直前に両組成物を混合して用いられる。

【0004】

歯科用硬化性組成物には、その用途が歯科用セメント、歯科用接着剤、自己接着性コンポジットレジン、シーラントなど、被着体との接着性を必要とする場合には、一般的に、酸性成分を含む組成物が用いられるが、このような酸性成分を含む組成物に使用するレドックス系重合開始剤として、近年、金属塩を含むラジカル重合開始剤が提案されている（例えば、特許文献1、2）。

【0005】

特許文献1には、バルピツール酸誘導体及び/又はマロニルスルファミド、金属塩化合物、ハロゲン化物を含むレドックス系重合開始剤が提案されており、保存安定性と十分に短い硬化時間を達成している。

【0006】

また、特許文献2には、ベンゾトリアゾール化合物及び/又はベンゾイミダゾール化合物、 β -ジケトン化合物、芳香族スルフィン酸塩、及び銅化合物を含むレドックス系重合開始剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2013-538837号公報

【特許文献2】国際公開第2012/086189号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献1及び特許文献2に記載の歯科用硬化性組成物は機械的強度に優れるものの、エナメル質の接着耐久性の観点で更なる改善の余地があった。

【0009】

そこで、本発明は、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れる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】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を続けた結果、酸性基を有する重合性単量体、重合開始剤、及び重合促進剤(c)を含み、前記重合促進剤(c)が、銅化合物(c-1)、臭化物塩(c-2)(ただし、臭化銅を除く)を含み、誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS)(以下、「ICP質量分析法(ICP-MS)」と略称することがある)により定量した銅原子濃度が特定の範囲内にあり、かつ燃焼イオンクロマトグラフィー(Combustion Ion Chromatography: CIC)測定法(以下、「CIC測定法」と略称することがある)により定量した臭素原子濃度が特定の範囲内にある歯科用硬化性組成物が、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れることを見出した。本発明者は、これらの知見を基にさらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

【0011】

10

20

30

40

50

すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] 酸性基を有する重合性単量体 (a)、過酸化物 (b)、及び重合促進剤 (c) を含み、

前記重合促進剤 (c) が、銅化合物 (c - 1)、及び臭化物塩 (c - 2) (ただし、臭化銅を除く) を含み、

ICP質量分析法 (ICP - MS) により定量した銅原子濃度が $0.2 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であり、かつ

燃焼イオンクロマトグラフィー (C I C) 測定法により定量した臭素原子濃度が $20 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上である、歯科用硬化性組成物。

[2] 前記重合促進剤 (c) が、芳香族スルフィン酸化合物 (c - 3) をさらに含む、 [1] に記載の歯科用硬化性組成物。 10

[3] 前記酸性基を有する重合性単量体 (a) が、リン酸基を有する重合性単量体、カルボン酸基を有する重合性単量体、及びスルホン酸基を有する重合性単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、 [1] 又は [2] に記載の歯科用硬化性組成物。

[4] 前記過酸化物 (b) が、有機過酸化物 (b - 1) を含む、 [1] ~ [3] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[5] 前記重合促進剤 (c) が、アミン系還元剤 (c - 4) をさらに含む、 [1] ~ [4] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[6] 前記重合促進剤 (c) が、硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5) をさらに含む、 [1] ~ [5] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。 20

[7] 酸性基を有しない重合性単量体をさらに含む、 [1] ~ [6] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[8] フィラー (d) をさらに含む、 [1] ~ [7] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[9] シランカップリング剤 (e) をさらに含む、 [1] ~ [8] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[10] 第 1 剤と、第 2 剤とを含み、

前記第 1 剤が、前記酸性基を有する重合性単量体 (a)、前記過酸化物 (b)、及び前記銅化合物 (c - 1) を含み、

前記第 2 剤が、前記臭化物塩 (c - 2) を含む、 [1] ~ [9] のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。 30

【発明の効果】

【 0012 】

本発明によれば、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れた歯科用硬化性組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0013 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体 (a)、過酸化物 (b)、及び重合促進剤 (c) を含み、重合促進剤 (c) が、銅化合物 (c - 1)、及び臭化物塩 (c - 2) を含み、 40

ICP質量分析法 (ICP - MS) により定量した銅原子濃度が $0.2 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であり、かつ

燃焼イオンクロマトグラフィー (C I C) 測定法により定量した臭素原子濃度が $20 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上である。

これにより、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れた歯科用硬化性組成物となる。

【 0014 】

本発明の構成とすることで上記のような優れた効果が奏される理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推定される。 50

まず、銅化合物 (c - 1) と臭化物塩 (c - 2) が反応系中にて配位置換することで銅化合物の触媒活性がより向上する。

より詳細には、臭化物塩 (c - 2) から臭化物イオンが生じ、臭化物イオンが配位子として銅化合物 (c - 1) に含まれる銅原子に配位する。臭化物イオンが配位する銅原子は、臭化物イオンによる電子吸引により銅原子の反応性が向上するものと推測される。この反応性の向上により、臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物と、重合開始剤である過酸化物 (b) との相互作用が生じやすくなる。

そのため、より効率的に化学重合が進行し、化学硬化で得られる硬化物の機械的強度が向上する。

一方で、臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物によって得られる、このような選択的な反応性の向上効果は、臭化物イオン以外のハロゲン化物イオンには見られず、過酸化物 (b) との相互作用がほとんど得られない。

また、エナメル質に対する接着耐久性について以下のように推定される。

酸性基を有する重合性単量体 (a) によって歯科用硬化性組成物は、エナメル質に対して優れた接着性を有し、さらに歯科用硬化性組成物に含まれている過酸化物 (b) と重合促進剤 (c) とが重合反応においてより効率的に消費され、歯科用硬化性組成物の硬化物と歯質との界面においても重合反応が十分に進行することになり、界面に脆弱な硬化物が少なくなる。その結果、エナメル質と硬化物との硬度の差の発生が抑えられるため、歯科用硬化性組成物のこれらの成分が一体的に作用することになり、結果的にエナメル質に対する接着耐久性に優れるものが得られたものと考えられる。

【0015】

〔酸性基を有する重合性単量体 (a) 〕

本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体 (a) を含む。

酸性基を有する重合性単量体 (a) としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等の酸性基を少なくとも1個有し、かつアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合性基を少なくとも1個有する重合性単量体が挙げられる。

酸性基を有する重合性単量体 (a) は、被着体 (支台歯等) との親和性を有するとともに、歯質に対しては脱灰作用を有し、歯質に対する接着性に優れる。酸性基を有する重合性単量体 (a) の具体例を下記する。下記において、(メタ)アクリルなる記載はメタクリルとアクリルとの総称である。

【0016】

リン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、5 - (メタ)アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、7 - (メタ)アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンホスフェート、9 - (メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、10 - (メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、11 - (メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、12 - (メタ)アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、16 - (メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、20 - (メタ)アクリロイルオキシエイコシルジヒドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔4 - (メタ)アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9 - (メタ)アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10 - (メタ)アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェン

10

20

30

40

50

ホスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 2 - ブロモエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ)アクリロイルオキシ - (1 - ヒドロキシメチル)エチル〕ヒドロジェンホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0017】

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

10

【0018】

チオリン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンチオホスフェート、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンチオホスフェート、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンチオホスフェート、5 - (メタ)アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンチオホスフェート、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンチオホスフェート、7 - (メタ)アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンチオホスフェート、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンチオホスフェート、9 - (メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンチオホスフェート、10 - (メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート、11 - (メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンチオホスフェート、12 - (メタ)アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンチオホスフェート、16 - (メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンチオホスフェート、20 - (メタ)アクリロイルオキシエイコシルジヒドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

20

【0019】

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

30

【0020】

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

【0021】

カルボン酸基を有する重合性単量体としては、分子内に1つのカルボキシル基を有する重合性単量体と、分子内に複数のカルボキシル基を有する重合性単量体等が挙げられる。

40

【0022】

分子内に1つのカルボキシル基を有する重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、N - (メタ)アクリロイルグリシン、N - (メタ)アクリロイルアスパラギン酸、O - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルチロシン、N - (メタ)アクリロイルフェニルアラニン、N - (メタ)アクリロイル - p - アミノ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - o - アミノ安息香酸、p - ビニル安息香酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4 - (メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N - (メタ)アクリロイル - 5 - アミノサリチル酸、N - (メ

50

タ) アクリロイル - 4 - アミノサリチル酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート及びこれらの酸ハロゲン化物等が挙げられる。

【0023】

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

【0024】

上記の酸性基を有する重合性単量体 (a) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの酸性基を有する重合性単量体の中でも、歯質に対する接着性(特にエナメル質への初期接着性及び接着耐久性)に優れる点で、リン酸基を有する重合性単量体、カルボン酸基を有する重合性単量体、及びスルホン酸基を有する重合性単量体からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、リン原子に結合する水酸基を2個以上有するリン酸基を有する重合性単量体、分子内に複数のカルボキシル基を有する重合性単量体、及びスルホン酸基を有する重合性単量体からなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ(メタ) アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテート、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及び11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種以上がさらに好ましい。

【0025】

酸性基を有する重合性単量体 (a) の含有量は、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部中において、1~50質量部であることが好ましく、2~30質量部であることがより好ましく、5~20質量部であることがさらに好ましい。

酸性基を有する重合性単量体 (a) の含有量が1質量部以上である場合、歯質及び各種歯科用被着体に対する高い接着性を得ることが容易である。

また、酸性基を有する重合性単量体 (a) の含有量が50質量部以下である場合、重合性と接着性のバランスを保ちやすい。なお、本明細書において、「重合性単量体成分の総量」とは、酸性基を有する重合性単量体 (a) と、酸性基を有しない重合性単量体との合計量を意味する。

【0026】

本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有しない重合性単量体をさらに含んでもよい。

本発明において、酸性基を有しない重合性単量体とは、酸性基を有さず、重合開始剤系によりラジカル重合反応が進行して高分子化する重合性単量体である。

本発明における酸性基を有しない重合性単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。酸性基を有しない重合性単量体としては、下記の水溶性重合性単

10

20

30

40

50

量体及び疎水性重合性単量体が好適に挙げられる。

【0027】

水溶性重合性単量体とは、25における水に対する溶解度が10質量%以上の重合性単量体を意味する。同溶解度が30質量%以上のものが好ましく、25において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。

水溶性重合性単量体は、歯科用硬化性組成物の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分(コラーゲン)に接着する。

【0028】

水溶性重合性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下、「HEMA」と略称することがある)、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド等の単官能性(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体; ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の平均付加モル数: 9以上)等の二官能性(メタ)アクリル酸エステル系重合性単量体などが挙げられ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味し、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」等の表現も同様である。

【0029】

疎水性重合性単量体とは、25における水に対する溶解度が10質量%未満の重合性単量体を意味する。

疎水性重合性単量体としては、例えば、芳香族化合物系の単官能性重合性単量体及び二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の単官能性重合性単量体、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。疎水性重合性単量体は、歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度、歯科用硬化性組成物の取り扱い性を向上させる。

【0030】

芳香族化合物系の単官能性重合性単量体としては、ベンジル(メタ)アクリレート、p-クミル-フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でもベンジルメタクリレート、p-クミル-フェノキシエチレングリコールメタクリレートが好ましい。

【0031】

芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、芳香族ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の具体例としては、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-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(以下、「Bis-GMA」と略称することがある)、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ジエトキシフェニル)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

10

20

30

40

50

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。これらの中でも、2, 2 - ビス[4 - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン(エトキシ基の平均付加モル数: 2.6)(以下、「D - 2.6 E」と略称することがある) が好ましい。

【0032】

脂肪族化合物系の単官能性重合性単量体としては、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ) アクリレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、イソボルニルメタクリレートが好ましい。

10

【0033】

脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、エリスリトールジ(メタ) アクリレート、ソルビトールジ(メタ) アクリレート、マンニトールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、グリセロールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート(以下、「TEGDMA」と略称することがある)、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、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、1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) エタン等の二官能性(メタ) アクリル酸エステル系重合性単量体; N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、N - メタクリロイルオキシプロピルアクリルアミド、N - メタクリロイルオキシブチルアクリルアミド、N - (1 - エチル - (2 - メタクリロイルオキシ) エチル) アクリルアミド、N - (2 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ) エチル) アクリルアミド等の(メタ) アクリルアミド系重合性単量体などが挙げられる。これらの中でも、グリセロールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンビス(2 - カルバモイルオキシエチル) ジメタクリレート及び1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) エタンが好ましい。

20

30

【0034】

三官能性以上の重合性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールメタントリ(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トリ(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、N, N - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン) ビス[2 - (アミノカルボキシ) プロパン - 1, 3 - ジオール] テトラメタクリレート、1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアクリロイルオキシメチル - 4 - オキサヘプタンなどが挙げられる。

40

【0035】

前記酸性基を有しない重合性単量体の中でも、本発明の歯科用硬化性組成物の接着強さ及び重合硬化性の観点から、HEMA、Bis - GMA、D - 2.6 E、TEGDMAがより好ましい。

50

【0036】

上記の酸性基を有しない重合性単量体（水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体）は、いずれも1種を単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

酸性基を含有しない重合性単量体の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、組成物の歯質への浸透性が高く接着性に優れるとともに、硬化物が十分な機械的強度を有する点から、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部において、50～99質量部の範囲が好ましく、60～98質量部の範囲がより好ましく、70～95質量部の範囲がさらに好ましい。

【0037】

続いて、重合開始剤系について述べる。

本発明の歯科用硬化性組成物は、重合開始剤系として、過酸化物（b）、重合促進剤（c）を含み、前記重合促進剤（c）が、銅化合物（c-1）及び臭化物塩（c-2）を含む。すなわち、本発明の歯科用硬化性組成物は、過酸化物（b）、銅化合物（c-1）、臭化物塩（c-2）を含む。

【0038】

〔過酸化物（b）〕

本発明の過酸化物（b）としては、有機過酸化物（b-1）、及び無機過酸化物（b-2）等が挙げられる。これらは特に制限されることなく公知の化学重合開始剤が使用できる。有機過酸化物（b-1）、及び無機過酸化物（b-2）はそれぞれ1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

上記したように、過酸化物（b）が臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物と相互作用するため、ペルオキシ基（-OO-基）を有する過酸化物であれば特に限定されず、本発明の効果を奏する。

上記したように、過酸化物（b）が、反応性が向上している臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物と相互作用し、より効率的に化学重合が進行し、結果的に得られる硬化物の機械的強度が向上する。

また、過酸化物（b）と重合促進剤としての臭化物塩（c-2）が重合反応においてより効率的に消費され、歯科用硬化性組成物の硬化物と歯質との界面においても重合反応が十分に進行することになり、界面における脆弱な硬化物が少なくなる。その結果、その結果、酸性基を有する重合性単量体（a）によるエナメル質に対して優れた接着性とも一体として作用し、エナメル質に対する接着耐久性に優れる。

【0039】

有機過酸化物（b-1）としては、例えば、ジアシルペルオキシド類、ペルオキシエステル類、ジアルキルペルオキシド類、ペルオキシケタール類、ケトンペルオキシド類、ヒドロペルオキシド類が挙げられる。

【0040】

ジアシルペルオキシド類の具体例としては、イソブチリルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアリルペルオキシド、スクシニックアシッドペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドが挙げられる。

【0041】

ペルオキシエステル類としては、ペルオキシ基（-OO-基）の一方にアシル基、もう一方に炭化水素基（又はそれに類する基）を有するものであれば公知のものを何ら制限なく使用することができる。具体例としては、 C_{10} -ビス（ネオデカノイルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、

10

20

30

40

50

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサノール、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノール、t - ヘキシルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノール、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノール、t - ブチルペルオキシイソブチレート、t - ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシマレックアシッド、t - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノール、t - ブチルペルオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (m - トルオイルペルオキシ) ヘキサノール、t - ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサノール、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシ - m

10

トルオイルベンゾエート、t - ブチルペルオキシベンゾエート (以下、「B P B」と略称することがある)、ビス (t - ブチルペルオキシ) イソフタレートなどが挙げられる。これらの内でも、保存安定性と反応性の観点から、t - ブチルペルオキシマレックアシッド、t - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノール、t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシアセテートが好ましく、t - ブチルペルオキシベンゾエートがより好ましい。

【0042】

ジアルキルペルオキシド類の具体例としては、 C_6H_{13} - ビス (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ヘキサノール、t - ブチルクミルペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3 - ヘキシンなどが挙げられる。

20

【0043】

ペルオキシケタール類の具体例としては、1, 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、1, 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサノール、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサノール、1, 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロデカン、2, 2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブタン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) パレレート、2, 2 - ビス (4, 4 - ジ - t

30

【0044】

ペルオキシケタール類の具体例としては、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシドなどが挙げられる。

【0045】

ヒドロペルオキシド類の具体例としては、クメンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、t - ヘキシルヒドロペルオキシド、p - メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロペルオキシド (以下、「T H P」と略称することがある) などが挙げられる。

40

【0046】

前記無機過酸化物 (b - 2) としては、ペルオキシ二硫酸塩及びペルオキシニリン酸塩などが挙げられる。これらの中でも、硬化性の点で、ペルオキシ二硫酸塩が好ましい。ペルオキシ二硫酸塩の具体例としては、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム (以下、K P S と略称することがある)、ペルオキシ二硫酸アルミニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0047】

過酸化物 (b) の中でも、ヒドロペルオキシド類、ペルオキシエステル類が特に好ましい。ヒドロペルオキシド類の中でも、t - ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロペルオキシドが好適に

50

用いられる。また、ペルオキシエステル類の中でも *t*-ブチルペルオキシベンゾエートが好適に用いられる。

【0048】

過酸化物 (b) は 1 種を単独で配合してもよく、2 種以上を組み合わせで配合してもよい。

過酸化物 (b) の含有量は、硬化性、機械的強度、歯質への接着性 (特にエナメル質への接着耐久性) の観点から、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部の範囲が好ましい。

【0049】

〔重合促進剤 (c) 〕

本発明の歯科用硬化性組成物は、重合促進剤 (c) として銅化合物 (c-1) を含む。

上記したように、銅化合物 (c-1) を含むことで、臭化物塩 (c-2) と組み合わせた際に、臭化物イオンによる電子吸引により銅原子の反応性が向上し、臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物と、重合開始剤である過酸化物 (b) との相互作用が生じやすくなる。その結果、より効率的に化学重合が進行し、結果的に得られる硬化物の機械的強度が向上する。

また、過酸化物 (b) と重合促進剤としての銅化合物 (c-1) が重合反応においてより効率的に消費され、歯科用硬化性組成物の硬化物と歯質との界面においても重合反応が十分に進行することになり、界面における脆弱な硬化物が少なくなる。その結果、酸性基を有する重合性単量体 (a) によるエナメル質に対して優れた接着性とも一体として作用し、エナメル質に対する接着耐久性に優れる。

【0050】

銅化合物 (c-1) としては、カルボン酸銅 (II)、 α -ジケトン銅 (II)、 β -ケトエステル銅 (II)、銅アルコキシド、ジチオカルバミン酸銅、銅と無機酸の塩等が挙げられる。

カルボン酸銅 (II) としては、クエン酸銅 (II)、酢酸銅 (II)、フタル酸銅 (II)、酒石酸銅 (II)、オレイン酸銅 (II)、オクチル酸銅 (II)、オクテン酸銅 (II)、ナフテン酸銅 (II)、メタクリル酸銅 (II)、4-シクロヘキシル酪酸銅 (II) 等が挙げられる。

α -ジケトン銅 (II) としては、アセチルアセトン銅 (II)、トリフルオロアセチルアセトン銅 (II)、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅 (II)、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト銅 (II)、ベンゾイルアセトン銅 (II) 等が挙げられる。

β -ケトエステル銅 (II) としては、アセト酢酸エチル銅 (II) 等が挙げられる。

銅アルコキシドとしては、銅 (II) メトキシド、銅 (II) エトキシド、銅 (II) イソプロポキシド、銅 (II) 2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシド、銅 (II) 2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド等が挙げられる。

ジチオカルバミン酸銅としては、ジメチルジチオカルバミン酸銅 (II) 等が挙げられる。

銅と無機酸の塩としては、硝酸銅 (II)、臭化銅 (II) 及び塩化銅 (II) が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせで用いてもよい。これらの内でも、重合性単量体に対する溶解性と反応性、歯質への接着性 (特にエナメル質への接着耐久性) の観点から、カルボン酸銅 (II)、 α -ジケトン銅 (II)、 β -ケトエステル銅 (II)、銅と無機酸の塩が好ましく、酢酸銅 (II)、アセチルアセトン銅 (II)、臭化銅 (II) が特に好ましい。

【0051】

前記銅化合物 (c-1) の含有量は、硬化性、化学硬化で得られる硬化物の機械的強度、歯質への接着性 (特にエナメル質への接着耐久性) の観点から、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量 100 質量部に対して、0.0001 ~ 1 質量部の範囲が好ましく、0.0002 ~ 0.5 質量部の範囲がより好ましく、0.0003 ~ 0

10

20

30

40

50

． 2 質量部の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明の歯科用硬化性組成物は、ICP質量分析法（ICP - MS）により定量した銅原子濃度が $0.2 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上である。

当該銅原子濃度が $0.2 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であることにより、臭化物塩（c - 2）と配位置換した際の触媒活性が向上し、硬化物の機械的強度に優れる。銅原子濃度は $0.23 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.24 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。銅原子濃度の上限値は特に限定されないが、例えば $30 \mu\text{g} / \text{g}$ 以下とすることができる。

本発明の歯科用硬化性組成物中の銅原子濃度は、後記する実施例に記載の測定条件を用いたICP質量分析法により測定される。

また、歯科用硬化性組成物が第1剤と第2剤に分包された実施形態等において、第1剤と第2剤とを混合すると硬化反応が進行してしまい、当該組成物中の銅原子濃度の測定が困難な場合には、第1剤と第2剤のそれぞれにおける銅原子濃度を測定し、第1剤と第2剤のそれぞれにおける銅原子濃度の合計を、歯科用硬化性組成物における銅原子濃度として算出してもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の歯科用硬化性組成物は、重合促進剤（c）として臭化物塩（c - 2）を含む。ただし、本発明において、臭化銅は銅化合物（c - 1）の一つとして定義するため、臭化物塩（c - 2）には含まれない。

上記したように、臭化物塩（c - 2）を含むことで、銅化合物（c - 1）と組み合わせた際に、臭化物イオンによる電子吸引により銅原子の反応性が向上し、臭化物イオンで配位置換された状態の銅原子を有する銅化合物と、重合開始剤である過酸化物（b）との相互作用が生じやすくなる。その結果、より効率的に化学重合が進行し、結果的に得られる硬化物の機械的強度が向上する。

また、過酸化物（b）と重合促進剤としての臭化物塩（c - 2）が重合反応においてより効率的に消費され、歯科用硬化性組成物の硬化物と歯質との界面においても重合反応が十分に進行することになり、界面における脆弱な硬化物が少なくなる。その結果、酸性基を有する重合性単量体（a）によるエナメル質に対して優れた接着性とも一体として作用し、エナメル質に対する接着耐久性に優れる。

【 0 0 5 4 】

臭化物塩（c - 2）としては、無機臭化物、有機臭化物が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

無機臭化物は、例えば、臭化亜鉛（ ZnBr_2 ）、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化バリウム、臭化インジウム、臭化コバルト、臭化ビスマス等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

有機臭化物は、例えば、第四級アンモニウムイオン、第四級ホスホニウムイオンの臭化物が挙げられる。

有機臭化物は、具体例としては、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、セチルピリジンブロミド、セチルトリエチルアンモニウムブロミド、モノ - ないしテトラアリルアルキルアンモニウムブロミド、テトラ - n - ブチル - アンモニウムブロミド（以下、「T B A B」と略称することがある）、テトラデシルトリエチル - アンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミドが挙げられる。

臭化物塩（c - 2）としては、配位置換した際の触媒活性がより向上し、化学硬化で得られる硬化物の機械的強度により優れる点から、特に臭化亜鉛、臭化アンモニウム、テトラ - n - ブチル - アンモニウムブロミドが好ましい。

【 0 0 5 7 】

前記臭化物塩（c - 2）の含有量は、硬化性、化学硬化で得られる硬化物の機械的強度、歯質への接着性（特にエナメル質への接着耐久性）の観点から、本発明の歯科用硬化性

10

20

30

40

50

組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.005~2質量部の範囲が好ましく、0.008~1.5質量部の範囲がより好ましく、0.01~1質量部の範囲がさらに好ましい。

【0058】

本発明の歯科用硬化性組成物は、CIC測定法により定量した臭素原子濃度が20 μ g/g以上である。

当該臭素原子濃度が20 μ g/g以上であることにより、銅化合物との配位置換がより効率的に進行し、結果として硬化物の機械的強度に優れる。臭素原子濃度は25 μ g/g以上であることが好ましく、30 μ g/g以上であることがより好ましく、100 μ g/g以上であることがさらに好ましい。臭素原子濃度の上限値は特に限定されないが、例えば1500 μ g/g以下とすることができる。

10

本発明の歯科用硬化性組成物中の臭素原子濃度は、後記する実施例に記載の測定条件を用いたCIC測定法により測定される。

また、歯科用硬化性組成物が第1剤と第2剤に分包された実施形態等において、第1剤と第2剤とを混合する際の硬化反応のために、当該組成物中の臭素原子濃度の測定が困難な場合には、第1剤もしくは第2剤を測定し、第1剤と第2剤を合わせた全体の組成質量部に換算して臭素原子濃度を算出してもよい。

【0059】

本発明の歯科用硬化性組成物において、臭素原子濃度が銅原子濃度より高いことで、臭化物イオンが配位子として銅原子に十分に配位でき、過酸化物(b)との相互作用が生じやすくなる。そのため、ICP質量分析法(ICP-MS)により定量した銅原子濃度が0.2 μ g/g以上であり、かつ燃焼イオンクロマトグラフィー(CIC)測定法により定量した臭素原子濃度が20 μ g/g以上である。

20

前記銅原子濃度と臭素原子濃度の範囲内において、上記した測定法で測定された臭素原子濃度が銅原子濃度について、前記銅原子と前記臭素原子の濃度比(Br/Cu)が4以上であることが好ましい。前記濃度比が4以上であることにより、銅化合物と臭化物塩の配位置換がより効率的に進行し、結果として化学硬化で得られる硬化物の機械的強度に優れる。

前記濃度比(Br/Cu)は、歯質への接着性(特にエナメル質への接着耐久性)の観点から、8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。

30

前記濃度比(Br/Cu)の上限値は特に限定されないが、例えば3000以下とすることができる。

【0060】

本発明の歯科用硬化性組成物は、重合促進剤(c)としての機能を有する銅化合物(c-1)、臭化物塩(c-2)以外に、重合促進剤を含んでもよい。重合促進剤(c)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】

重合促進剤(c)としては、例えば、芳香族スルフィン酸化合物(c-3)、アミン系還元剤(c-4)、硫黄を有する還元性無機化合物(c-5)等が挙げられ、具体的には下記のもの挙げられる。

40

【0062】

ある好適な実施形態としては、重合促進剤(c)が、硬化性組成物の化学硬化時の硬化物の機械的強度及び歯質への接着性の観点から、芳香族スルフィン酸化合物(c-3)をさらに含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

【0063】

芳香族スルフィン酸化合物(c-3)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

50

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などが挙げられる。これらの中でも、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が特に好ましい。

10

【0064】

芳香族スルフィン酸化合物(c-3)は、少なくとも一部が組成物中に粉末状の形態で分散されていることが好ましい。粉末状の形態で分散させることにより、本発明の歯科用硬化性組成物は、より長い操作余裕時間を確保することができ、また歯質等の湿潤体に適用した場合に、芳香族スルフィン酸化合物(c-3)が湿潤体表面の水に溶解するため、接着界面部及び樹脂含浸層内部における重合性をさらに高めることができる。芳香族スルフィン酸化合物(c-3)を粉末状の状態に分散させる場合、芳香族スルフィン酸化合物(c-3)は、その常温(25)における水に対する溶解度が1mg/100mL以上のものが好ましい。同溶解度が1mg/100mL未満の場合は、本発明の歯科用硬化性組成物を湿潤体に適用した場合に、接着界面部において芳香族スルフィン酸化合物(c-3)が湿潤体の水に十分に溶解せず、その結果、粉末で分散する効果が発現しにくくなる。

20

また、芳香族スルフィン酸化合物(c-3)は、その粒径が過大であると沈降し易くなるため、平均粒子径は500 μ m以下が好ましく、100 μ m以下がより好ましく、50 μ m以下がさらに好ましい。一方、平均粒子径が過小である場合、粉末の比表面積が過大になって歯科用硬化性組成物の取り扱い性が低下するおそれがあるため、平均粒子径は0

30

.01 μ m以上が好ましい。

粉末状の形態で分散させる場合の平均粒子径は0.01~500 μ mの範囲が好ましく、0.01~100 μ mの範囲がより好ましい。

なお、本発明における芳香族スルフィン酸化合物(c-3)の平均粒子径とは、体積平均粒子径のことをいい、当該体積平均粒子径は、例えば、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト(例、Mac-View;マウンテック社製)を用いて画像解析を行って算出することができる。

【0065】

芳香族スルフィン酸化合物(c-3)を粉末状の状態に分散させる場合の形状については、球状、針状、板状、破碎状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。芳香族スルフィン酸化合物(c-3)は、粉碎法、凍結乾燥法等の従来公知の方法で微粉末を作製することができる。

40

【0066】

芳香族スルフィン酸化合物(c-3)の含有量は、本発明の硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.2~4質量部がより好ましく、0.5~3質量部がさらに好ましい。

同含有量が0.1質量部以上及び5質量部以下である場合はいずれも、得られる硬化性組成物の化学硬化時の硬化物の機械的強度及び歯質への接着性がより優れる。

【0067】

ある好適な実施形態としては、重合促進剤(c)が、歯質への接着性の観点から、アミ

50

ン系還元剤 (c - 4) をさらに含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

アミン系還元剤 (c - 4) は、芳香族アミン及び脂肪族アミンに大別され、本発明においては、芳香族アミン及び脂肪族アミンのいずれを用いてもよい。アミン系還元剤 (c - 4) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

芳香族アミンとして、公知の、芳香族第2級アミン、芳香族第3級アミンなどを用いてもよい。芳香族第2級アミン又は芳香族第3級アミンとしては、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 - ブチルアニリンなどが挙げられる。

これらの中でも、レドックス反応性の点で、N, N - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジンが好ましい。

【0069】

脂肪族アミンとしては、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脂肪族第1級アミン；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脂肪族第2級アミン；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)アクリレート、N - メチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、N - エチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、トリエタノールアミントリ(メタ)アクリレート、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脂肪族第3級アミンが例示される。これらの中でも、レドックス反応性の点で、脂肪族第3級アミンが好ましく、その中でもN - メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレートが特に好ましい。

【0070】

アミン系還元剤 (c - 4) の好ましい含有量は、歯質への接着性の観点から、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.01 ~ 10質量部が好ましく、0.02 ~ 5質量部がより好ましく、0.05 ~ 2質量部がさらに好ましい。

同含有量が0.01質量部以上である場合、得られる歯科用硬化性組成物の歯質に対する接着性がより優れる。一方、同含有量が10質量以下である場合、得られる歯科用硬化性組成物の色調安定性がより優れる。

【0071】

ある好適な実施形態としては、重合促進剤 (c) が、硬化性組成物の化学硬化時の硬化物の機械的強度及び歯質への接着性の観点から、硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5) をさらに含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

【0072】

硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5) としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオン酸塩、亜ジチオン酸塩などが挙げられ、これらの中でも亜硫酸塩、重亜硫酸塩が好ましい。

硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5) の具体例としては、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、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。

硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0073】

硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）は、少なくとも一部が組成物中に粉末状に分散されていることが好ましい。粉末状の状態分散させることにより、本発明の歯科用硬化性組成物は、より長い操作余裕時間を確保することができ、また歯質に適用した場合に、硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）が歯質表面の水に溶解するため、接着界面部及び樹脂含浸層内部における重合性をさらに高めることができる。

10

硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）を粉末状の状態分散させる場合、硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）は、その常温（25）における水に対する溶解度が1mg / 100mL以上のものが好ましい。同溶解度が1mg / 100mL未満の場合は、本発明の歯科用硬化性組成物を歯質に適用した場合に、接着界面部において硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）が歯質の水に十分に溶解せず、その結果、粉末で分散する効果が発現しにくくなる。

また、硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）は、その粒径が過大であると沈降し易くなるため、平均粒子径は500μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましく、50μm以下がさらに好ましい。

一方、平均粒子径が過小である場合、粉末の比表面積が過大になって歯科用硬化性組成物の取り扱い性が低下するおそれがあるため、平均粒子径は0.01μm以上が好ましい。

20

粉末状の状態分散させる場合の平均粒子径は0.01~500μmの範囲が好ましく、0.01~100μmの範囲がより好ましい。なお、硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）の平均粒子径は、前記芳香族スルフィン酸化合物（c - 3）の平均粒子径と同様に測定することができる。

【0074】

硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）を粉末状の状態分散させる場合の形状については、球状、針状、板状、破碎状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）は、粉砕法、凍結乾燥法等の従来公知の方法で微粉末を作製することができる。

30

【0075】

硫黄を有する還元性無機化合物（c - 5）の含有量としては、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.01~15質量部が好ましく、0.05~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部がさらに好ましい。

同含有量が0.01質量部以上である場合、得られる歯科用硬化性組成物の歯質に対する接着性がより優れる。一方、同含有量が15質量部以下である場合、得られる歯科用硬化性組成物の化学硬化時の硬化物の機械的強度がより優れる。

【0076】

本発明の歯科用硬化性組成物は、組成物の十分な操作性、硬化物の十分なX線不透過性及び機械的強度を得るため、フィラー（d）をさらに含んでもよい。

40

【0077】

フィラー（d）としては、本発明の効果を損なわない限り、あらゆるフィラーを用いることができ、無機系フィラー、有機系フィラー、及び無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーが挙げられる。

フィラー（d）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。フィラー（d）の平均粒子径は0.001~10μmが好ましく、平均粒子径が0.001~5μmがより好ましい。

【0078】

無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基

50

材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O などを含有する、セラミックス及びガラス類が挙げられる。

ガラス類としては、リチウムボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。

無機系フィラーとしては、結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等も好適に用いられる。

10

接着性、取り扱い性の点から、平均粒子径が $0.001 \sim 1 \mu m$ の微粒子シリカを含むことが好ましい。

【0079】

無機系フィラーとしては、市販品を使用してもよい。

市販品としては、「アエロジル（登録商標）OX50」、「アエロジル（登録商標）50」、「アエロジル（登録商標）200」、「アエロジル（登録商標）380」、「アエロジル（登録商標）R972」、「アエロジル（登録商標）130」、「AEROXIDE（登録商標）Alu C」（以上、いずれも日本アエロジル株式会社製、商品名）が挙げられる。なお、本発明において、無機系フィラーに後記するように表面処理をした場合は、無機系フィラーの平均粒子径は、表面処理前の平均粒子径を意味する。

20

【0080】

有機系フィラーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレナム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴムが挙げられる。

【0081】

無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合体にてコーティングした無機-有機複合フィラーが挙げられる。

【0082】

硬化性、硬化物の機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラー（d）はシランカップリング剤などの公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。例えば、後記するシランカップリング剤（e）を表面処理剤として使用してもよい。

30

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、ビニルトクロロシラン、ビニルトリ（-メトキシエトキシ）シラン、-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。

フィラー（d）に表面処理をした場合、フィラー（d）の平均粒子径は表面処理前の粒子の平均粒子径を表す。

【0083】

フィラー（d）の平均粒子径（平均一次粒子径）はレーザー回折散乱法又は粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、 $0.1 \mu m$ 以上の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、 $0.1 \mu m$ 未満の超微粒子の粒子径測定には電子顕微鏡観察が簡便である。 $0.1 \mu m$ はレーザー回折散乱法により測定した値である。

40

レーザー回折散乱法は、例えば、 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いて分散媒に用いて体積基準でレーザー回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300、株式会社島津製作所製）により測定できる。

電子顕微鏡観察には、走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、SU3800、S-4000等）を使用できる。電子顕微鏡観察は、粒子の電子顕微鏡写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒子径を、画像解析式粒

50

度分布測定ソフトウェア（Mac - View（株式会社マウンテック製））を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子径は、粒子の最長の長さで最短の長さの算術平均値として求められ、粒子の数とその粒子径より、平均一次粒子径が算出される。

【0084】

フィラー（d）の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の総量100質量部に対して、30～800質量部の範囲が好ましく、50～300質量部の範囲がより好ましく、100～250質量部の範囲がさらに好ましい。これらの範囲内であれば、硬化物の十分なX線不透過性、又は十分な機械的強度が得られるとともに、十分なペーストの操作性が得られる。

10

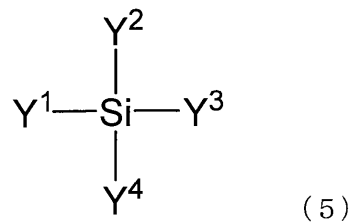
【0085】

本発明の歯科用硬化性組成物は、シランカップリング剤（e）をさらにも含む。シランカップリング剤（e）は、1種を単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせ合わせて配合してもよい。

シランカップリング剤（e）としては、例えば、下記一般式（5）を満たす公知のものが制限なく使用できる。

【0086】

【化1】



20

（式中、 Y^1 は（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる官能基を少なくとも1個有する炭素数1～20の有機基、又はアクリロイルオキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる官能基を表し、 Y^2 は水酸基、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基を表し、 Y^3 、 Y^4 はそれぞれ水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基を表し、 $Y^2 \sim Y^4$ の少なくとも1つが炭素数1～5のアルコキシ基である。）

30

【0087】

Y^1 の有機基としては、特に制限されず、飽和又は不飽和の脂肪族、環状脂肪族、又は芳香族等の炭化水素基が挙げられる。 Y^1 の有機基としては、これらの中でも特に、炭素数3～15のアルキレン基が好ましく、炭素数5～15のアルキレン基がより好ましく、炭素数6～14のアルキレン基がさらに好ましい。 Y^1 の有機基が、炭素鎖長が長いスペーサー部として機能することで、より疎水性に優れ、エナメル質への接着耐久性により優れる。

また、 Y^1 の有機基は、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基等の炭素原子を含まない置換基を有していてもよい。 Y^1 の有機基は、その構造中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルホニル結合、ウレタン結合、チオエーテル結合等の炭素-炭素結合以外の結合が含まれていてもよい。

40

【0088】

Y^2 のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、例えば、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*-ペンチル基等が挙げられる。

Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 のアルコキシ基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

50

【0089】

シランカップリング剤(e)としては、具体的には、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキエトキシ)シラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤；(-メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、(-メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(-メトキエトキシ)シラン、6-(-メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリエトキシシラン、(-メタ)アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、11-(-メタ)アクリロイルオキシウンデシルトリエトキシシラン、11-(-メタ)アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン等の(-メタ)アクリロイルオキシ基含有シランカップリング剤等が挙げられる。

10

【0090】

シランカップリング剤(e)の含有量は、取り扱い性の観点から、歯科用硬化性組成物の全質量において、0.1~15.0質量%が好ましく、0.5~10.0質量%がより好ましい。

【0091】

本発明の歯科用硬化性組成物は、レドックス型の重合開始剤を含むものであるが、照射によっても重合開始するデュアルキュア型の組成物とするために、あるいは照射によって重合開始する歯科用接着剤とのキットとするために、上述の重合開始剤系とは別の成分として、歯科用硬化性組成物中にさらに従来公知の光重合開始剤を含んでもよい。

【0092】

光重合開始剤は、(-ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、(ビス)アシルホスフィンオキシド類、(-アミノアセトフェノン類)が挙げられる。

20

【0093】

(-ジケトン類)としては、例えば、d1-カンファーキノン(以下、「CQ」と省略することがある)、ベンジル、2,3-ペンタンジオンが挙げられる。

【0094】

(ケタール類)としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが挙げられる。

【0095】

(チオキサントン類)としては、例えば、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンが挙げられる。

30

【0096】

前記(ビス)アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィンオキシド、特公平3-57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキシド化合物、及びこれらの塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)等が挙げられる。ビスアシルホスフィンオキシド類としては、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ジベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、トリス(2,4-ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、トリス(2-メト

40

50

キシベンゾイル)ホスフィンオキシド、及びこれらの塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)等が挙げられる。これら(ビス)アシルホスフィンオキシド類の中でも、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド及び2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドナトリウム塩が好ましい。

【0097】

-アミノアセトフェノン類としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ペンタノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ペンタノンが挙げられる。

10

【0098】

また、光硬化性を高めるために、過酸化物(b)に加えて、光重合開始剤と、光重合開始剤用の重合促進剤とを併用してもよい。

光重合開始剤とともに用いる重合促進剤としては、アルデヒド類、チオール化合物、トリハロメチル基により置換されたトリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、ボレート化合物、バルピツール酸化合物などが挙げられる。

20

光重合開始剤用の重合促進剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0099】

ある実施形態としては、バルピツール酸化合物を含まない歯科用硬化性組成物が挙げられる。

他のある実施形態としては、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物を含まない歯科用硬化性組成物が挙げられる。

【0100】

アルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒド、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-メトキシベンズアルデヒド、p-エト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。

30

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トキシシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、デカンチオール、チオ安息香酸などが挙げられる。

トリハロメチル基により置換されたトリアジン系化合物としては、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基などのトリハロメチル基を少なくとも1つ有するs-トリアジン化合物であれば公知の化合物が何ら制限なく使用できる。

【0101】

ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、1H-ベンゾトリアゾール(以下、「BTA」と略称することがある)、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

40

ベンゾイミダゾール化合物としては、例えば、ベンゾイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、5,6-ジメチルベンゾイミダゾール等が挙げられる。

ボレート化合物としては、例えば、アリールボレート化合物及びこれらの塩などが挙げられる。アリールボレート化合物としては、1分子中に1~4個のアリール基を有するアリールボレート化合物(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)ホウ素等)及びこれらの塩などが挙げられる。

バルピツール酸及びその誘導体としては、例えば、バルピツール酸、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

50

ルピツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルピツール酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

【0102】

本発明の歯科用硬化性組成物は、さらにフッ素イオン放出性物質を含んでいてもよい。フッ素イオン放出性物質を配合することによって、歯質に耐酸性を付与することができる歯科用セメントが得られる。フッ素イオン放出性物質としては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオライドとの共重合体などのフッ素イオン放出性ポリマー；セチルアミンフッ化水素酸塩、シクロヘキシルアミンフッ化水素酸塩、ジイソブチルアミンフッ化水素酸塩、トリエチルアミン三フッ化水素酸塩などの脂肪族又は脂環式第1、第2又は第3級アミンのフッ化水素酸塩；フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物類等が挙げられる。前記フッ素イオン放出性物質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0103】

この他、本発明の歯科用硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で重合禁止剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、有機溶媒、水等の溶媒、増粘剤、着色剤、抗菌剤、香料等を配合してもよい。これらは、それぞれ1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0104】

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジブチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルカテコール、2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等が挙げられる。

20

【0105】

重合禁止剤の含有量は、歯科用硬化性組成物の重合性単量体の総量100質量部に対して0.001~1.0質量部が好ましい。

【0106】

ある実施形態では、歯科用硬化性組成物における溶媒（例えば、水、有機溶媒）の含有量が歯科用硬化性組成物の全質量において、1質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましく、0.01質量%未満であることがさらに好ましい。

30

他の実施形態では、歯科用硬化性組成物は、本発明の効果を奏する観点から、実質的に水を含まないことが好ましい。歯科用硬化性組成物が「実質的に水を含まない」とは、歯科用硬化性組成物の全質量において、水の含有量が1質量%未満であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましく、0.01質量%以下であることがさらに好ましく、0質量%であってもよい。

【0107】

本発明の歯科用硬化性組成物は、前記含有成分に応じて、常法に従い調製すればよい。

本発明の歯科用硬化性組成物は、分包型（好適には二剤型）の形態で好適に用いられ、粉材と液材の形態、ペーストと液材の形態、2ペースト型の形態等から適宜選択して実施できる。

40

操作性の観点から、より好ましい実施形態では、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。前記ペーストは、通常、フィラー（d）以外の成分を混合して調製した液状成分とフィラー（d）（粉末）とを混練することにより調製される。

【0108】

上記したように、本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体（a）、過酸化物（b）、銅化合物（c-1）、及び臭化物塩（c-2）が相互に作用し、化学硬化時の硬化物の機械的強度に優れ、かつエナメル質への接着耐久性に優れる。

50

本発明の歯科用硬化性組成物は、分包型（好適には二剤型）の形態である場合に、お互いの効果を妨げず、各成分が使用時に反応できれば、各成分の配合は限定されない。

過酸化物（b）、銅化合物（c-1）、及び臭化物塩（c-2）の3成分が第1剤又は第2剤のいずれか一方にすべて含まれる場合、反応が始まってしまうため、これらの成分を別々に分包することが好ましい。

ある好適な実施形態（X-1）としては、第1剤と、第2剤とを含み、前記第1剤が過酸化物（b）、及び銅化合物（c-1）を含み前記、第2剤が臭化物塩（c-2）を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

他の好適な実施形態（X-2）としては、第1剤と、第2剤とを含み、前記第1剤が過酸化物（b）、及び臭化物塩（c-2）を含み、前記第2剤が銅化合物（c-1）を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。 10

他の好適な実施形態（X-3）としては、第1剤と、第2剤とを含み、前記第1剤が銅化合物（c-1）を含み、前記第2剤が過酸化物（b）、臭化物塩（c-2）を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

他の好適な実施形態（X-4）としては、第1剤と、第2剤とを含み、前記第1剤が過酸化物（b）を含み、前記第2剤が銅化合物（c-1）、臭化物塩（c-2）を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

前記した好適な実施形態（X-1）～（X-4）において、銅原子濃度、及び臭素原子濃度は、本明細書に記載の範囲内で適宜変更できる。

また、前記した好適な実施形態（X-1）～（X-4）において、酸性基を有する重合性単量体（a）は、第1剤、又は第2剤のいずれに配合してもよく、第1剤に配合してもよい。 20

特に、歯科用硬化性組成物の保存安定性に優れる点から、前記した好適な実施形態（X-1）～（X-4）において、酸性基を有する重合性単量体（a）と、銅化合物（c-1）は同一の剤に含まれることが好ましい。

例えば、実施形態（X-1）において、酸性基を有する重合性単量体（a）を含む場合

、
第1剤と、第2剤とを含み、
前記第1剤が、酸性基を有する重合性単量体（a）、過酸化物（b）、及び銅化合物（c-1）を含み、 30

前記第2剤が、臭化物塩（c-2）を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

さらに、芳香族スルフィン酸化合物（c-3）、アミン系還元剤（c-4）、硫黄を有する還元性無機化合物（c-5）、フィラー（d）、シランカップリング剤（e）、重合禁止剤等の任意成分は、必要に応じて、第1剤、及び/又は第2剤のいずれに配合してもよい。

例えば、前記した好適な実施形態（X-1）～（X-4）において、第1剤が酸性基を有する重合性単量体（a）を含む場合、歯科用硬化性組成物の保存安定性に優れる点から、芳香族スルフィン酸化合物（c-3）、アミン系還元剤（c-4）、及び/又は、硫黄を有する還元性無機化合物（c-5）は、第2剤に配合されることが好ましい。

また、他の実施形態としては、過酸化物（b）、銅化合物（c-1）、及び臭化物塩（c-2）がそれぞれ別個に分包された3剤型としてもよい。 40

【0109】

本発明の歯科用硬化性組成物は、歯牙患部の欠損部に対してクラウン、インレー、ブリッジ等の歯科用補綴物と歯質との接着、支台築造等に用いられる。

本発明の歯科用硬化性組成物は、例えば、歯科用セメント（歯科用レジンセメント等）、歯科用接着剤、歯科用コンポジットレジン（自己接着性コンポジットレジン等）、シーラント、歯科用常温重合レジン等として使用できる。特に、歯科用レジンセメントとして好適に用いられる。

【0110】

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、前記構 50

成を種々組み合わせた実施形態を含む。

【実施例】

【0111】

以下、実施例及び比較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限定されるものではない。なお、以下で用いる略称及び略号については次の通りである。以下の実施例及び比較例に用いた化合物及びフィラーは、特に製造方法を記載した場合を除いて、市販品を用いた。

【0112】

〔酸性基を有する重合性単量体 (a)〕

MDP：10 - メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

10

【0113】

〔酸性基を有しない重合性単量体〕

HEMA：2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

Bis-GMA：2, 2 - ビス〔4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル〕プロパン

D-2.6E：2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(エトキシ基の平均付加モル数：2.6)

TEGDMA：トリエチレングリコールジメタクリレート

NPG：ネオペンチルグリコールジメタクリレート

【0114】

20

〔有機過酸化物 (b - 1)〕

BPB：t - ブチルペルオキシベンゾエート

【0115】

〔無機過酸化物 (b - 2)〕

KPS：ペルオキシ二硫酸カリウム

【0116】

〔銅化合物 (c - 1)〕

CA：酢酸銅 (II)

CuBr₂：臭化銅 (II)

【0117】

30

〔臭化物塩 (c - 2)〕

TBAB：テトラ - n - ブチル - アンモニウムブロミド

ZnBr₂：臭化亜鉛

NH₄Br：臭化アンモニウム

【0118】

〔芳香族スルフィン酸化合物 (c - 3)〕

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

【0119】

〔アミン系還元剤 (c - 4)〕

DEPT：N, N - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン

40

【0120】

〔硫黄を有する還元性無機化合物 (c - 5)〕

Na₂SO₃：亜硫酸ナトリウムを振動ボールミルにて粉碎を行うことで、平均粒子径を6.1 μmに調整した。また、前記平均粒子径は、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト(Mac-View; マウンテック社製)を用いて画像解析を行った後に体積平均粒子径として算出した。

【0121】

〔フィラー (d)〕

表面処理Baガラス：

バリウムガラス(エステック社製、商品コード「E-3000」)をボールミルで粉碎

50

し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉の平均粒子径をレーザー回折式粒子径分布測定装置（株式会社島津製作所製、型式「SALD-2300」）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質量部に対して常法により3質量部の -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、表面処理Baガラスの粉末を得た。

シリカ：

ヒュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、商品名「アエロジル（登録商標）130」、平均粒子径： 16nm ）を、表面処理して作製した。

具体的には、前記ヒュームドシリカ100質量部に対して、常法により3質量部の -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理ヒュームドシリカを得た。 10

R972：日本アエロジル株式会社製の微粒子シリカ、商品名「アエロジル（登録商標）R972」、平均粒子径： 16nm

アルミナ：酸化アルミニウム、日本アエロジル株式会社製、商品名「AEROXIDE（登録商標）Alu C」、平均粒子径： 13nm

【0122】

〔シランカップリング剤（e）〕

11-MUS：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

【0123】

〔重合禁止剤〕 20

BHT：2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール

【0124】

〔その他〕

CQ：カンファーキノン

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シド

BTA：1H-ベンゾトリアゾール

PDE：4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル（光重合開始剤の重合促進剤）

TBAI：テトラブチルアンモニウムヨージド

BZC：塩化ベンザルコニウム 30

【0125】

〔ICP質量分析法（ICP-MS）を用いた銅原子濃度の定量化〕

各実施例及び比較例の歯科用硬化性組成物における銅原子濃度について、以下の方法で定量化した。

歯科用硬化性組成物20mgをテフロン（登録商標）製分解容器に秤量後、高純度硝酸を加えて密栓し、マイクロ波試料分解装置（マイルストーンゼネラル社製、商品名「UltraWAVE」）にてマイクロ波を照射して最高温度250、最大圧力70~80barで加圧分解を行った。

その後、メルク株式会社製の超純水装置で精製した超純水で全量を20mLとしたものを検液として使用した。 40

当該検液に対し、Agilent Technologies社製（US）の製誘導結合プラズマ質量分析装置（トリプル四重極 ICP-MS、商品名「Agilent 8800 ICP QQQ」）によりアルゴンプラズマを使用して、下記条件で歯科用硬化性組成物中の銅原子濃度の定量化を行った。

【0126】

<測定条件>

スキャンモード：MS/MSモード

セルモード：リアクションモード

リアクションガス：He

セルリアクションガス流量： 9.0mL/min 50

オクタポールバイアス： - 1 0 0 V

オクタポール RF： 2 0 0 V

セル出射： - 1 5 0 V

偏向レンズ： - 8 0 . 0 V

プレートバイアス： - 1 5 0 V

K E D： 5 . 0 V

プラズマ条件： I C P - M S マスハンターのプリセットプラズマ条件を用いて「低マトリックス」を設定（ホットプラズマ条件（ CeO^+ / Ce^+ 比： 1 %未満））

プラズマ処理のキャリアガス： 7 0 0 m L / m i n

プラズマ処理のメークアップガス： 5 0 0 m L / m i n

10

【 0 1 2 7 】

〔 C I Cを用いた臭素原子濃度の定量化 〕

各実施例及び比較例の歯科用硬化性組成物における臭素原子濃度について、以下の方法で定量化した。

歯科用硬化性組成物 1 0 m g をセラミックボードに採取して秤量後、助燃剤を添加し試料を得た。次に、当該試料を自動試料燃焼装置（イオンクロマトグラフ用前処理装置、日東精工アナリティック株式会社、商品名「 A Q F - 2 1 0 0 H 」、を用いて使用ガス： A r 、純度 9 9 . 7 % 以上の酸素、 $0 . 3 \pm 0 . 1$ M P a ）を用いて燃焼させ、燃焼により発生したガスを吸収液 1 0 m l に捕集した。吸収液は超純水に還元剤を添加したものである。

20

【 0 1 2 8 】

ガスを吸収液で捕集した後、この吸収液を純水で 1 5 m L による調整した液について I C （ T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c 社製（ U S ） 、商品名「 D i o n e x （登録商標） I C S - 5 0 0 0 H P I C システム ） ）を用いて、下記条件で、臭素原子濃度の定量化を行った。

< 測定条件 >

陰イオン分析カラム： I o n P a c A S 1 2 A

ガードカラム： I o n P a c A G 1 2 A

カラム温度： 4 5

希釈倍率： 1 5 倍

試料注入量： 1 0 μ L

検出器：電気伝導度検出器（サブレッサー使用）

30

【 0 1 2 9 】

〔 実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 7 〕

下記表 1 に記載の成分を備える第 1 剤と第 2 剤とに分包された歯科用硬化性組成物を用いて、以下の各方法で、各評価を行った。

【 0 1 3 0 】

〔 化学硬化時の硬化物の曲げ強さ 〕

各実施例及び比較例の歯科用硬化性組成物について、以下の方法で化学硬化時の硬化物の曲げ強さを評価した。

40

スライドガラス板上にポリエステルフィルムを敷設し、その上に縦 2 m m × 横 2 5 m m × 深さ 2 m m のステンレス製の型枠を載置した。

次いで、下記表 1 に記載の第 1 剤と第 2 剤を質量比 1 : 1 で混練して得た組成物を型枠内に充填した。型枠内の組成物の上下の表面について、ポリエステルフィルムを介して 2 枚のスライドガラスで圧接し、2 枚のスライドガラスを幅 2 5 m m のダブルクリップを用いて固定したサンプルを得た。

ダブルクリップで固定したサンプルを 3 7 ° の恒温器内で 1 時間静置して、組成物を重合硬化させた後、サンプルを恒温器から取り出し、型枠から組成物の硬化物を取り外した。

硬化物を 3 7 ° の蒸留水中に 2 4 時間浸漬して保管した後、これを試験片として曲げ強

50

さを測定した。曲げ強さの測定は、万能試験機（株式会社島津製作所、商品名「オートグラフ A G - I」）により、スパン（支点間距離）20 mm、クロスヘッドスピード1 mm / 分で3点曲げ試験にて行った。

5個の試験片についての曲げ強さの平均値をその試験片に関する化学硬化時の硬化物の曲げ強さとした。

化学硬化時の硬化物の曲げ強さは、105 MPa以上であることが好ましく、108 MPa以上であることがより好ましく、110 MPa以上であることがさらに好ましい。

【0131】

〔エナメル質に対する接着性(初期接着性、接着耐久性)〕

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にてシリコンカーバイド紙で研磨して象牙質の平坦面を露出させた。露出した平坦面を流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙でさらに研磨した。研磨後、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3 mm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。

分包された歯科用硬化性組成物の第1剤と第2剤とを質量比1：1で混練して組成物を調製した。該組成物を、ステンレス製の円柱棒（直径7 mm、長さ2.5 cm）の一方の端面（円形断面）に築盛した。次に、上記の丸穴の中心と上記円柱棒の中心とが略一致するように、組成物を築盛した側の端面を丸穴内の平滑面（被着面）に載置し、その平滑面に対して垂直にステンレス製の円柱棒を押し付けて接着して、供試サンプルを作製した。

供試サンプルは、10個作製した。押し付けた際にステンレス製の円柱棒の周囲からはみ出た余剰の組成物を除去した後、30分間室温で静置し、蒸留水に浸漬した。37℃に保持した恒温器内で蒸留水に浸漬したまま24時間静置して、初期接着性評価用サンプルを作製した。

10個中5個の初期接着性評価用サンプルについて、初期接着性として、エナメル質に対する引張接着強さを測定した。

また、10個中残り5個の初期接着性評価用サンプルについて、さらに40℃の水槽と60℃の水槽にそれぞれ1分間ずつ交互に4000回浸漬するサーマルサイクル（TC）負荷をかけ、接着耐久性評価用サンプルを作製した。接着耐久性として、エナメル質に対する引張接着強さを測定した。

引張接着強さは、万能試験機（株式会社島津製作所、商品名「オートグラフ A G - I」）にてクロスヘッドスピードを2 mm / 分に設定して測定し、5個のサンプルについての測定値の平均値を算出した。

表中、「初期接着性」は、前記エナメル質に対する初期接着性として引張接着強さを表し、「接着耐久性」は、サーマルサイクル（TC）4000回後における前記エナメル質に対する引張接着強さを表す。

接着耐久性としてのエナメル質に対する引張接着強さは、10 MPa以上であることが好ましく、11 MPa以上であることがより好ましく、12 MPa以上であることがさらに好ましい。

【0132】

10

20

30

40

50

比較例 5 では、化学硬化時の硬化物の曲げ強さが 78 MPa であり、エナメル質に対する接着耐久性が 5.8 MPa であった。

比較例 6 及び 7 では、化学硬化時の硬化物の曲げ強さが 70 MPa 以下であり、エナメル質に対する接着耐久性が 4.4 MPa 以下であった。

比較例 6 及び 7 の結果から、臭化物塩 (c - 2) 以外のハロゲン化物を用いた場合には、銅原子への配位による銅化合物の触媒活性の向上作用と、過酸化物 (b) との相互作用の発生とを兼ね備えることができず、化学硬化時の硬化物の機械的強度に劣ることに加えて、過酸化物 (b) との相互作用が不十分であることに起因して、歯科用硬化性組成物の硬化物と歯質との界面においても重合反応が十分に進行せず、接着耐久性としては初期接着性の値から、50% 以上低下することが確認された。

10

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明の歯科用硬化性組成物は、歯科治療において、クラウン、インレー、ブリッジ等の歯科用補綴物と歯質との接着、及び支台築造等に特に好適に用いることができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

A 6 1 K 6/70 (2020.01)
A 6 1 K 6/84 (2020.01)

F I

A 6 1 K 6/70
A 6 1 K 6/84

テーマコード (参考)