(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/138071 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/00 (2020.01) *A61K 6/887* (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/050586

(22) 国際出願日： 2019年12月24日(24.12.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-247972 2018年12月28日(28.12.2018) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三田村 健範 (**MITAMURA, Takenori**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小杉 洋子 (**KOSUGI, Yoko**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中島 淳，外 (**NAKAJIMA, Jun** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** MONOMER COMPOSITION FOR DENTAL MATERIALS, COMPOSITION FOR DENTAL MATERIALS, AND DENTAL MATERIAL

(54) 発明の名称： 歯科材料用モノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料

(57) **Abstract:** A monomer composition for dental materials, which contains a compound represented by general formula (1). In general formula (1), X represents an n-valent organic group having 1-200 carbon atoms, which contains at least one atom that is selected from the group consisting of an oxygen atom and a nitrogen atom; the at least one atom that is selected from the group consisting of an oxygen atom and a nitrogen atom is bonded with Y; and Y represents a (meth)acryloyl group-containing group (Y1) that is represented by general formula (A), a (meth)acryloyl group (Y2), a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms, provided that at least one Y moiety among all Y moieties in a compound represented by general formula (1) is a (meth)acryloyl group-containing group (Y1).

(57) 要約：一般式（１）で表される化合物を含む歯科材料用モノマー組成物。一般式（１）中、Ｘは酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００のｎ価の有機基であり、前記酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つがＹと結合し、Ｙは、一般式（Ａ）で表される（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）、（メタ）アクリロイル基（Ｙ２）、水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基であり、ただし、一般式（１）で表される化合物中のすべてのＹのうち、少なくとも１以上は（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）である。

WO 2020/138071 A1

明　細　書

発明の名称 ：

歯科材料用モノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料

技術分野

[0001] 本開示は、歯科材料用モノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料に関する。

背景技術

[0002] 歯科治療の臨床現場において、歯牙修復に用いられるレジン系材料の使用範囲が拡大してきている。レジン系の歯科材料は、（メタ）アクリレート基を分子構造中に有するモノマーを含有する場合がある。上記のモノマーとしては、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルメタクリレート（Ｂｉｓ－ＧＭＡ）、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（ＵＤＭＡ）などの両末端に（メタ）アクリル基を有するジメタクリレートが代表的に挙げられる。

また、上記のモノマーとして、例えば特開２０１８－１４５１３３号公報において、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（ＭＤＰ）、トリエチレングリコールジメタクリレート（ＴＥＧＤＭＡ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）などが記載されている。

これらモノマーは、配合される組成物を用いて得られる歯科材料において要求される性質（例えば、接着性、強度などの機械的物性、取り扱いやすさなど）に応じて、使い分けられている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、上述のモノマーの組合せのみでは、歯科材料に与える強度及び接着性の点において充分とはいえず、改善の余地があった。

[0004] 本開示は、上記問題に対処するものである。

即ち、本開示の一実施形態は、コンポジットレジン、レジンセメントなどの歯科用充填材としての用途においては硬化物に優れた曲げ強度を与え、ボンディング材などの歯科用接着材としての用途においては接着性が良好である歯科材料用モノマー組成物、歯科材料用組成物、及び歯科材料を提供することに関する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は以下の態様を含む。

＜1＞

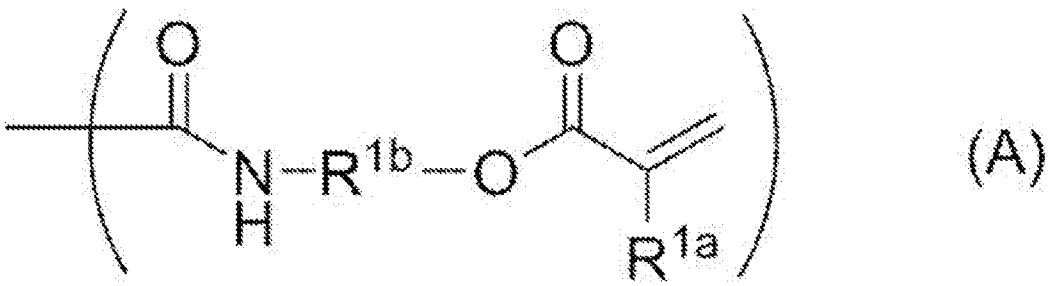
下記一般式（１）で表される化合物を含む歯科材料用モノマー組成物。

[0006] [化1]



[0007] （一般式（１）中、Ｘは酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００のｎ価の有機基であり、前記酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つがＹと結合し、前記Ｙは、下記一般式（Ａ）で表される（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）、（メタ）アクリロイル基（Ｙ２）、水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基であり、ただし、一般式（１）で表される化合物中のすべてのＹのうち、少なくとも１つ以上は前記（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であり、複数存在する前記Ｙはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、ｎは３以上の整数である。）

[0008] [化2]



[0009] （一般式（Ａ）中、Ｒ^{1a}は水素原子又はメチル基を示し、Ｒ^{1b}は、炭素数２

～６の２価の有機基であり、炭素数１～６のアルキル基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキレン基で置換されていてもよい。）

＜２＞

前記一般式（１）で表される化合物の分子量が３５０～２０００である＜１＞に記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜３＞

前記一般式（１）で表される化合物中のすべての前記Ｙのうち、少なくとも２つ以上が前記（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）である＜１＞又は＜２＞に記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜４＞

前記一般式（Ａ）中、前記R^{1b}が炭素数２～６の直鎖アルキレン基、又は炭素数２～６の直鎖オキシアルキレン基である＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜５＞

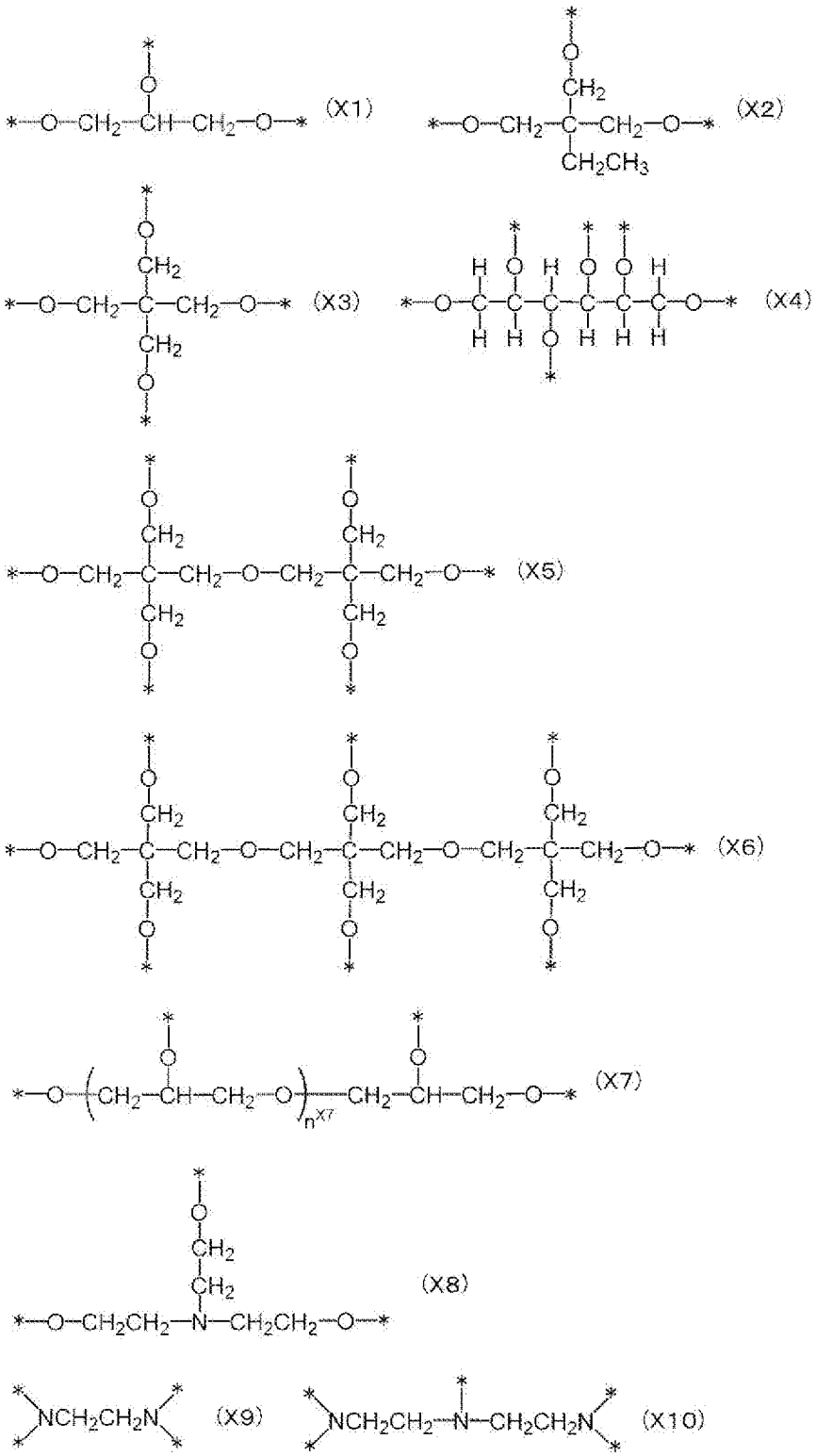
前記ｎが３～１２の整数である＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜６＞

前記Ｘが、下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ１０）で表される基のいずれか１つである＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

[0010]

[化3]

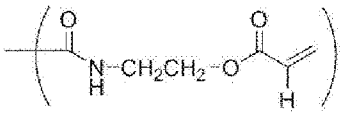


[0011] （一般式（Ｘ１）～一般式（Ｘ１０）中、＊は結合位置を表す。一般式（Ｘ７）中、ｎ^{X7}は１～４０の整数である。）

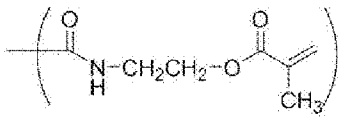
＜７＞

前記一般式（１）中、前記少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）が、下記一般式（Ｙ１ａ）～（Ｙ１ｆ）で表される基からなる群より選択される少なくとも１つを含む＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

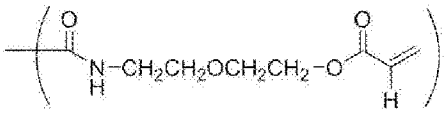
[0012] [化4]



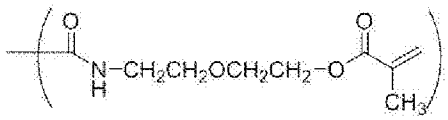
(Y1a)



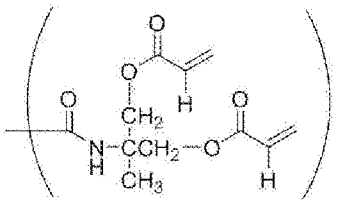
(Y1b)



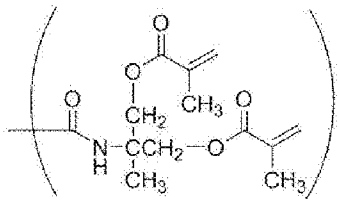
(Y1c)



(Y1d)



(Y1e)



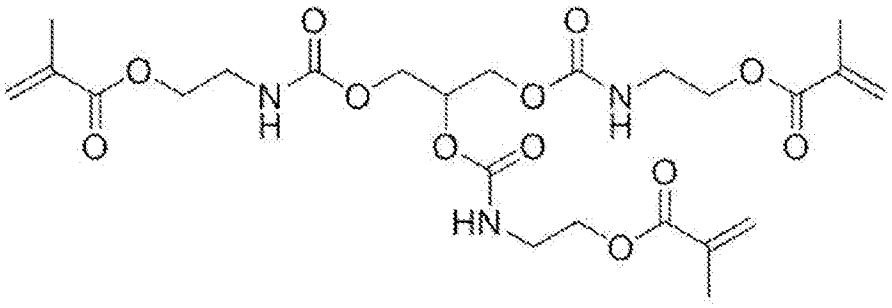
(Y1f)

[0013] ＜８＞

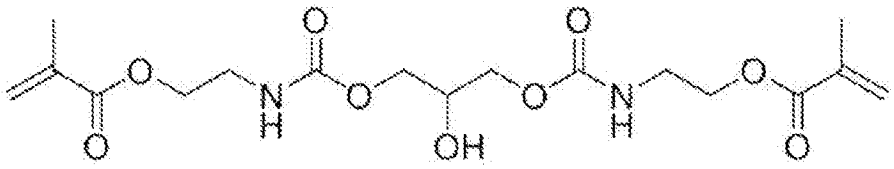
前記一般式（１）で表される化合物として、下記化合物（１－１）～下記化合物（１－１０）からなる群から選択される少なくとも１種を含む＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

[0014]

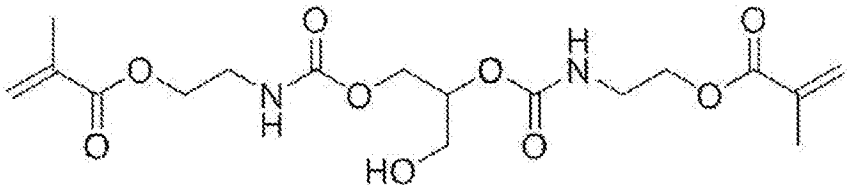
[化5]



(1-1)

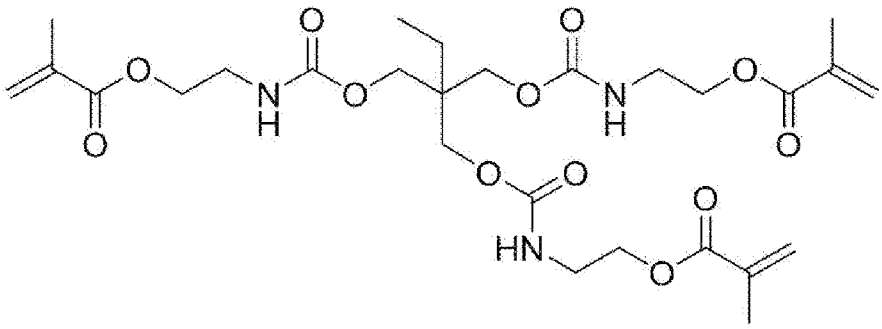


(1-2)

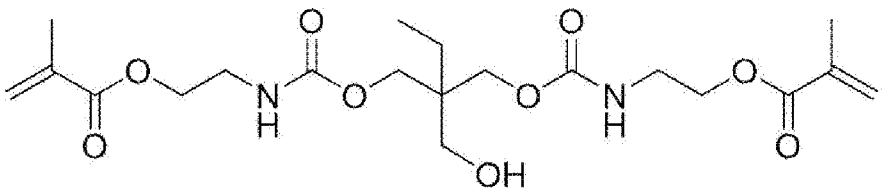


(1-3)

[0015] [化6]



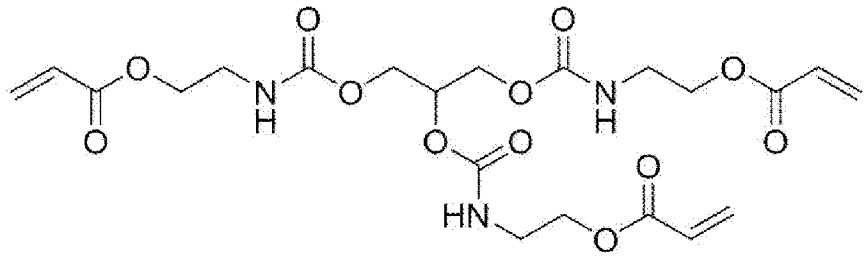
(1-4)



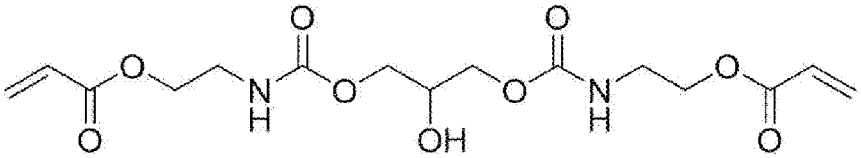
(1-5)

[0016]

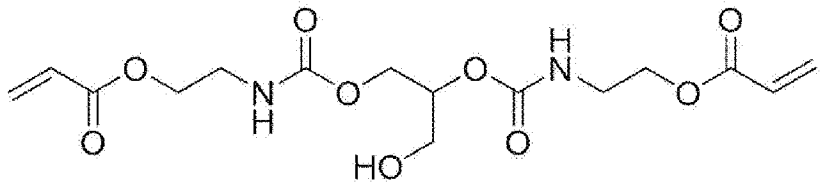
[化7]



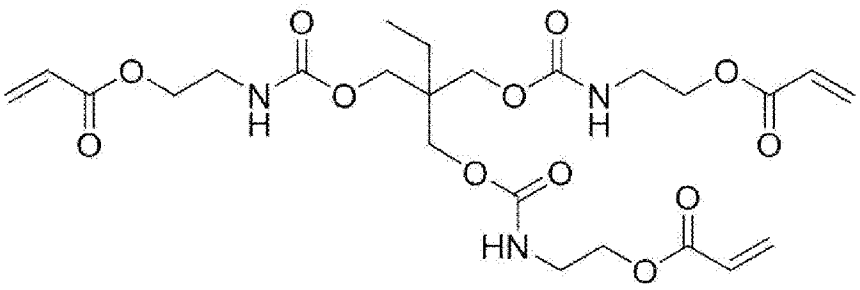
(1-6)



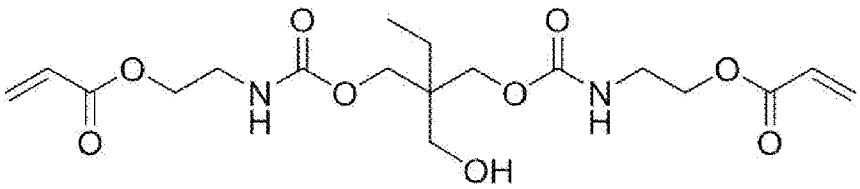
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

[0017] ＜９＞

前記一般式（１）で表される化合物以外の（メタ）アクリレート化合物（２）をさらに含有する＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜１０＞

前記一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量に対する前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、１．０質量％～４０．０質量％である＜９＞に記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜１１＞

前記（メタ）アクリレート化合物（２）が、酸性基含有（メタ）アクリレート、酸性基を有しない単官能（メタ）アクリレート及び酸性基を有しない二官能（メタ）アクリレートからなる群から選択される１つ以上の化合物である＜９＞又は＜１０＞に記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜１２＞

前記一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量が、歯科材料用モノマー組成物全体に対して９０質量％以上である＜９＞～＜１１＞のいずれか1つに記載の歯科材料用モノマー組成物。

＜１３＞

＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の歯科材料用モノマー組成物、及び重合開始剤を含有する歯科材料用組成物。

＜１４＞

前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、歯科材料用組成物全体の質量に対して０．１質量％～２０質量％である＜１３＞に記載の歯科材料用組成物。

＜１５＞

歯科用接着性レジンセメント、歯科用コンポジットレジン、又は歯科用ボンディング材として用いられる＜１３＞又は＜１４＞に記載の歯科材料用組成物。

＜１６＞

＜１３＞～＜１５＞のいずれか１つに記載の歯科材料用組成物の硬化物である歯科材料。

発明の効果

[0018] 本開示の一態様によれば、コンポジットレジン、レジンセメントなどの歯科用充填材としての用途においては硬化物に優れた強度を与え、ボンディング材などの歯科用接着材としての用途においては接着性が良好である歯科材料用モノマー組成物、歯科材料用組成物、及び歯科材料を提供できる。

発明を実施するための形態

[0019] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

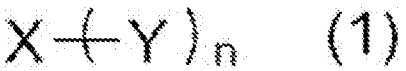
本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0020] ［歯科材料用モノマー組成物］

本開示の歯科材料用モノマー組成物は、下記一般式（１）で表される化合物を含む。

[0021] [化8]

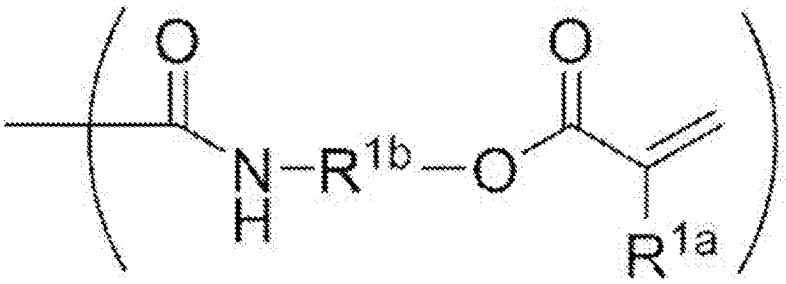


[0022] 一般式（１）中、Ｘは酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００のｎ価の有機基であり、前記酸素原子

及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つがＹと結合する。

[0023] Ｙは、下記一般式（Ａ）で表される（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）、（メタ）アクリロイル基（Ｙ２）、水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基であり、ただし、一般式（１）で表される化合物中のすべてのＹのうち、少なくとも１つ以上は（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であり、複数存在するＹはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、ｎは３以上の整数である。

[0024] [化9]



(A)

[0025] 一般式（Ａ）中、Ｒ^{1a}は水素原子又はメチル基を示し、Ｒ^{1b}は、炭素数２～６の２価の有機基であり、炭素数１～６のアルキル基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキレン基で置換されていてもよい。

[0026] 本開示の歯科材料用モノマー組成物を用いることにより、コンポジットレジン、レジンセメントなどの歯科用充填材としての用途においては硬化物に優れた曲げ強度を与え、ボンディング材などの歯科用接着材としての用途においては接着性を向上させることができる。

[0027] 一般式（１）中、Ｘは、酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００のｎ価の有機基であるが、上記ｎ価の有機基の炭素数としては、２～１５０であることが好ましく、３～３０であることがより好ましい。

また、酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む有機基としては、主鎖中に酸素原子が連続して存在する構造（例えば、「－Ｏ－Ｏ－」で表される構造）を有さないことが好ましく、酸素原子及び

窒素原子以外の構造は炭化水素基であることが好ましい。

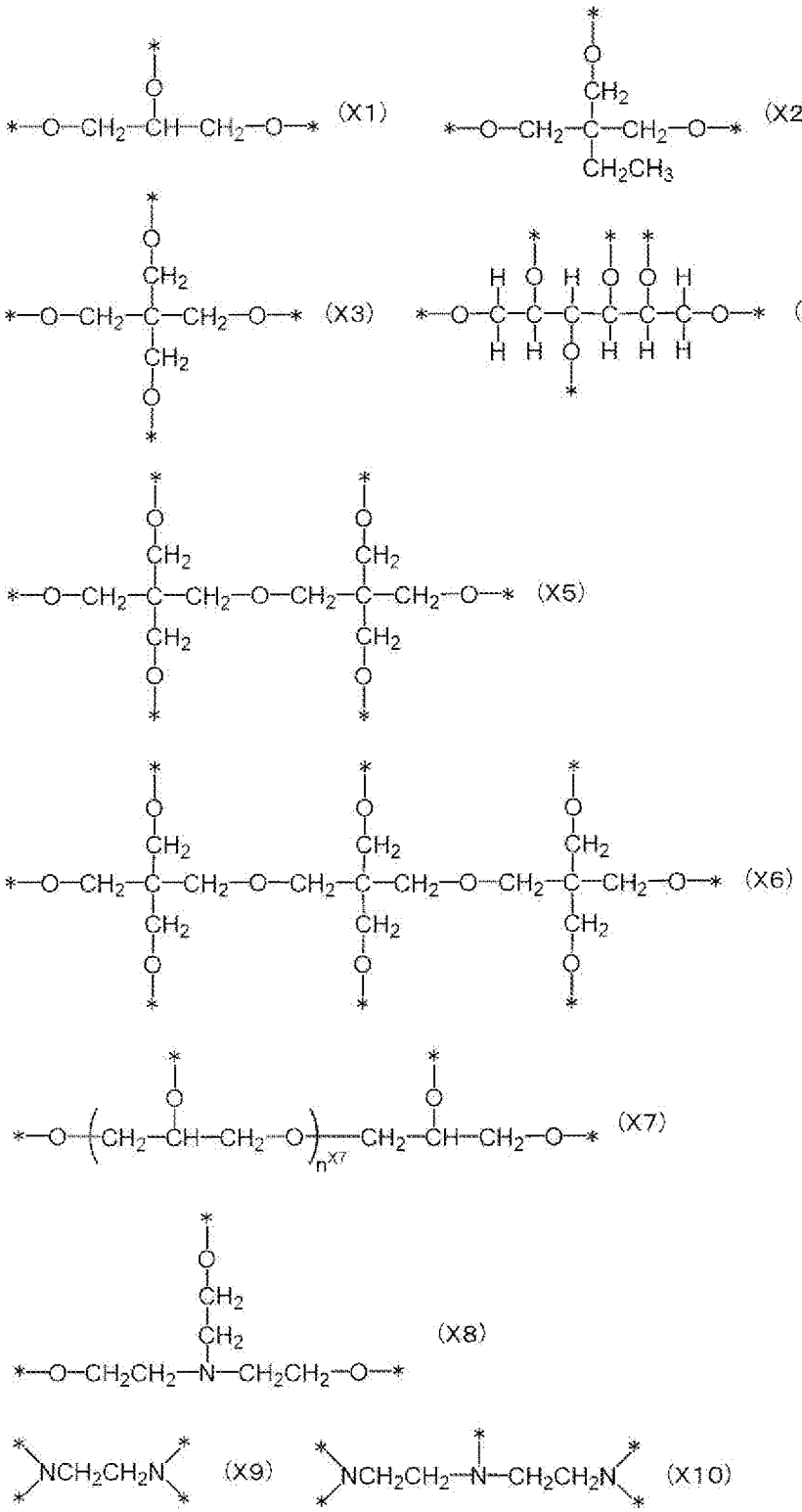
ここで、ｎは３以上の整数であるが、３～１２の整数であることが好ましく、３～６の整数であることがより好ましく、３であることが特に好ましい。

[0028] 一般式（１）中、Ｘは下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ１０）のいずれか１つであることが好ましく、下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ７）のいずれか１つで表されることがより好ましく、下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ５）のいずれか１つで表されることがさらに好ましく、下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ３）のいずれか１つで表されることがさらに好ましい。

ただし、下記一般式（Ｘ７）中、n_{X7}は１～４０の整数であるが、１～２０の整数であることが好ましい。

[0029]

[化10]



[0030] 一般式（Ｘ１）～一般式（Ｘ１０）中、＊は結合位置（Ｙとの結合位置）を表す。一般式（Ｘ７）中、n^{X7}は１～４０の整数である。

[0031] 一般式（１）中、各Ｙは、上記の一般式（Ａ）で表される（メタ）アクリ

ロイル基含有基（Ｙ１）、（メタ）アクリロイル基（Ｙ２）、水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基であり、一般式（１）で表される化合物中のすべてのＹのうち、少なくとも１つが（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）である。

Ｙは、少なくとも２つ以上が（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であることが好ましく、少なくとも３つ以上が（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であることがより好ましく、すべてのＹが（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であることがさらに好ましい。

また、Ｙが（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）以外の基又は水素原子を含む場合、水素原子を含むことが好ましい。例えば、すべてのＹのうち１つが水素原子であり、残りのＹが（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であることが好ましい。

ここで、炭素数１～２０の炭化水素基とは、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

[0032] また、一般式（１）中、ｎは３以上の整数であるが、３～１２の整数であることが好ましく、３～６の整数であることがより好ましく、３であることが特に好ましい。

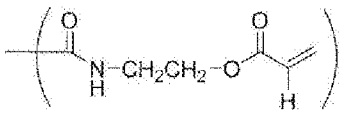
[0033] 一般式（Ａ）中、R^{1b}は、炭素数２～６の２価の有機基であるが、炭素数２～６の直鎖アルキレン基、又は炭素数２～６の直鎖オキシアルキレン基であることが好ましく、炭素数２～４の直鎖アルキレン基、又は炭素数２～４の直鎖オキシアルキレン基であることがより好ましく、炭素数２～４の直鎖アルキレン基であることがさらに好ましい。

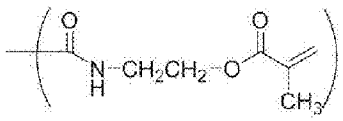
また、R^{1b}は、炭素数１～６のアルキル基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキレン基で置換されていてもよく、無置換でもよい。

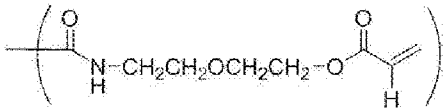
（メタ）アクリロイルオキシアルキレン基におけるアルキレン基は、例えば炭素数１～１２であってもよく、具体的には、（メタ）アクリロイルオキシメチレン基、（メタ）アクリロイルオキシエチレン基、（メタ）アクリロイルオキシプロピレン基等であってよい。

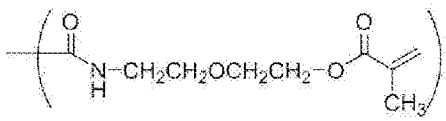
[0034] （メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）が、下記一般式（Ｙ１ａ）～（Ｙ１ｆ）で表される基からなる群より選択される少なくとも１つであることが好ましく、下記一般式（Ｙ１ａ）～（Ｙ１ｄ）で表される基からなる群より選択される少なくとも１つであることがより好ましく、下記一般式（Ｙ１ａ）及び（Ｙ１ｂ）で表される基からなる群より選択される少なくとも１つであることがさらに好ましい。

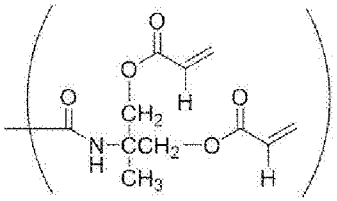
[0035] [化11]

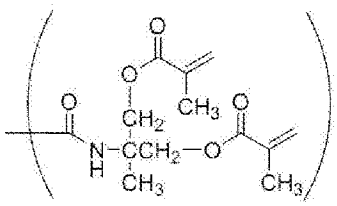

(Y1a)


(Y1b)


(Y1c)


(Y1d)

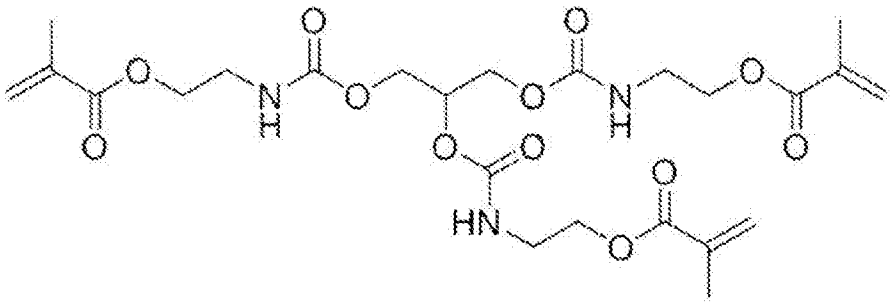

(Y1e)


(Y1f)

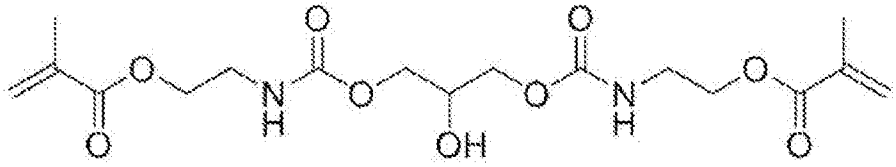
[0036] 一般式（１）で表される化合物として、下記化合物（１－１）～下記化合物（１－１０）からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、特に、エナメル質に対する接着性が向上することから、下記化合物（１－１）で表される化合物がより好ましい。

[0037]

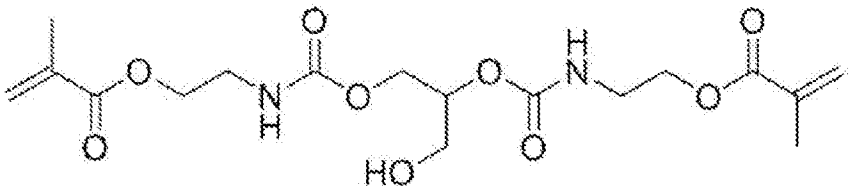
[化12]



(1-1)

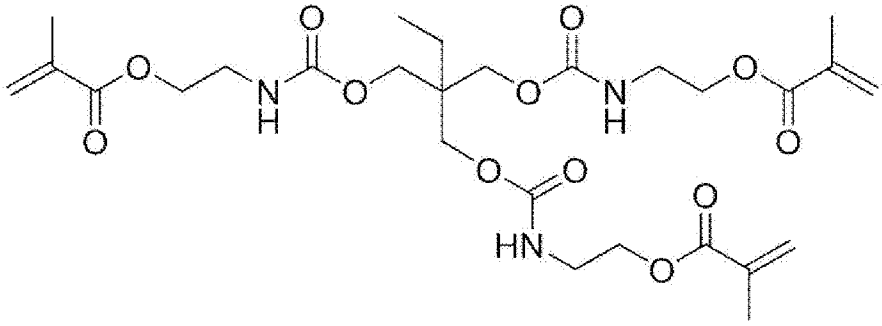


(1-2)

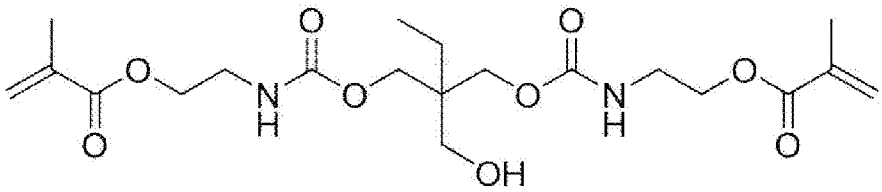


(1-3)

[0038] [化13]



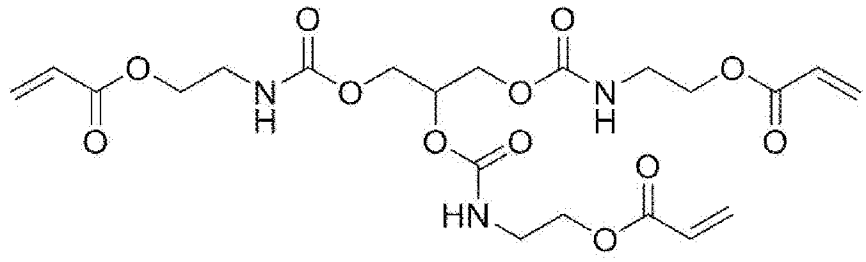
(1-4)



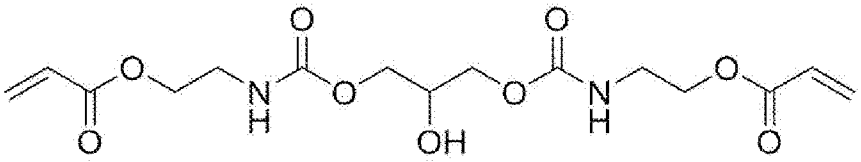
(1-5)

[0039]

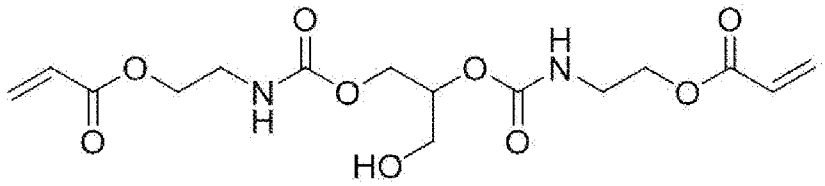
[化14]



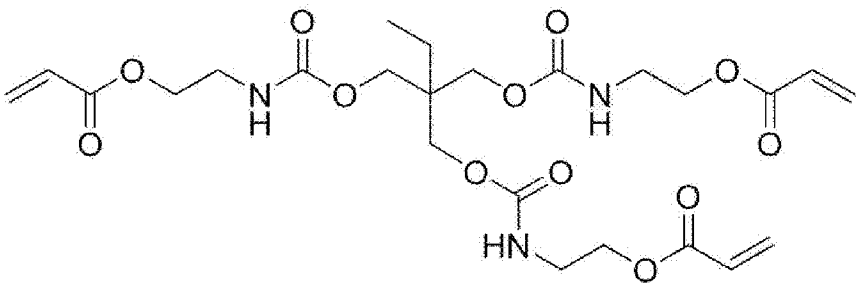
(1-6)



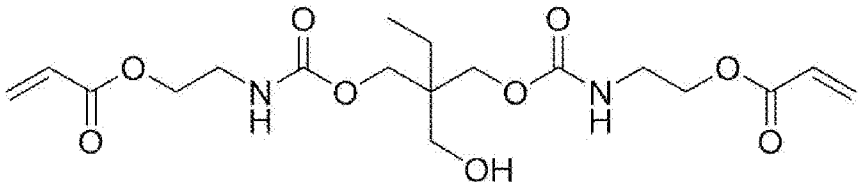
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

[0040] 一般式（１）で表される化合物の分子量は、３５０～２０００であることが好ましい。

これによって、得られる硬化物の曲げ強度をより向上させることができる。

上記の観点から、一般式（１）で表される化合物の分子量は、３８０～１

５００であることがより好ましく、４００～７００であることがさらに好ましい。

[0041] 本開示の歯科材料用モノマー組成物は、一般式（１）で表される化合物以外の（メタ）アクリレート化合物（２）をさらに含有することが好ましい。

[0042] （メタ）アクリレート化合物（２）は、酸性基含有（メタ）アクリレート、酸性基を有しない単官能（メタ）アクリレート及び酸性基を有しない二官能（メタ）アクリレートからなる群から選択される１つ以上の化合物であることが好ましい。

酸性基含有（メタ）アクリレートに含有される酸性基としては、例えば、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、チオリン酸基、ピロリン酸基、チオピロリン酸基、ホスホン酸基、チオホスホン酸基、スルホン酸基が挙げられる。なお、これらの酸性基は、酸塩化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等の形態であってもよい。

カルボン酸基又はカルボン酸無水物基を有する酸性基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、４－メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸（４－ＭＥＴ）及びその無水物等が挙げられる。

リン酸基を有する酸性基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、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（ＭＤＰ）等が挙げられる。

酸性基を有しない単官能（メタ）アクリレートとしては、２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、２－ヒドロキシプロピルアクリレート（ＨＰＡ）、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（ＨＰＭＡ）２－イソシアナトエチルメタクリレート等が挙げられる。

酸性基を有しない二官能（メタ）アクリレートとしては、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（ＵＤＭＡ）、ネオペンチルジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）

アクリレート、１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（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、トリシクロデカンジメタノールジ（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス〔４－（３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0043] 一般式（１）で表される化合物と（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量が、歯科材料用モノマー組成物全体に対して９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることがより好ましい。

[0044] 一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量に対する前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、１．０質量％～４０．０質量％であることが好ましく、３．０質量％～３０．０質量％であることがより好ましい。

ただし、本開示の歯科材料用モノマー組成物をボンディング材、又はプライマーなどの前処理材として使用する場合は、一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量に対する前記一般式（１）で表される化合物の含有量は、１．０質量％～９５質量％であることが好ましく、３．０質量％～６０質量％であることがより好ましい。

[0045] ［一般式（１）で表される化合物の製造方法］

一般式（１）で表される化合物は、後述する化合物（Ｘ）と後述する化合物（Ｙ）の反応により得られることが好ましい。より具体的には、化合物（

Ｘ）のヒドロキシ基、１級アミノ基及び２級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つの基と、化合物（Ｙ）のイソシアネート基との反応により得られることが好ましい。

[0046] 一般式（１）で表される化合物の原料である化合物（Ｘ）として、ヒドロキシ基、１級アミノ基及び２級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つの基を含む化合物が挙げられる。具体的には、酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００の化合物であり、前記酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つが水素原子と結合している化合物である。

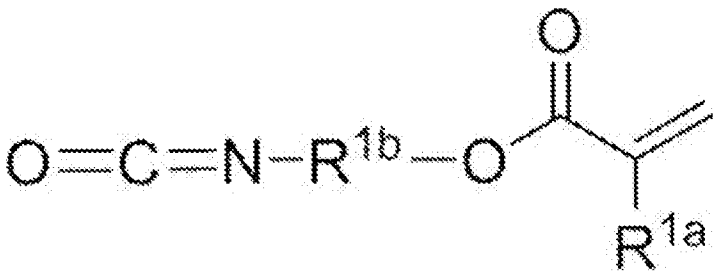
[0047] 化合物（Ｘ）としては、上記一般式（Ｘ１）～上記一般式（Ｘ１０）における結合位置＊の少なくとも１つが、水素原子と結合している化合物が好ましい。また、一般式（Ｘ１）～上記一般式（Ｘ１０）の結合位置＊は、炭化水素基、（メタ）アクリロイル基等と結合していてもよい。

化合物（Ｘ）は、一般式（Ｘ１）～上記一般式（Ｘ１０）のいずれかにおける２つ以上の結合位置＊が、水素原子と結合している化合物であることが好ましく、３つの水素原子と結合している化合物であることがより好ましい。

[0048] 一般式（１）で表される化合物の原料である化合物（Ｙ）として、イソシアネート基と（メタ）アクリロイルオキシ基とを含み、イソシアネート基と（メタ）アクリロイルオキシ基とが炭素数２～６の２価の有機基を介して結合した化合物が挙げられる。

[0049] 化合物（Ｙ）としては、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。

[0050] [化15]



[0051] 上記一般式中、R^{1a}及びR^{1b}は、前述の一般式（Ａ）のR^{1a}及びR^{1b}と同様である。

[0052] 化合物（Ｘ）と化合物（Ｙ）の反応は、無溶媒中で行ってもよく、溶媒中で行ってもよい。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば、公知の溶媒を用いることができ、例えば、ｎ－ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒等の極性溶媒が挙げられる。

[0053] 化合物（Ｘ）と化合物（Ｙ）を反応させる際には、反応速度向上の点から、触媒を添加してもよい。触媒としては、化合物（Ｘ）のヒドロキシ基、１級アミノ基及び２級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つの基と、化合物（Ｙ）のイソシアネート基との反応を加速させる公知の触媒を使用できる。

[0054] 触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物などが挙げられる。

[0055] 触媒の使用量としては、化合物（Ｘ）と化合物（Ｙ）の合計量に対して、０．００１質量％～０．１質量％であってもよく、０．０１質量％～０．１質量％であってもよい。

[0056] 反応温度は、特に制限されず、通常２０℃～１２０℃、好ましくは３０～１００℃の範囲である。

[0057] 反応時間は、反応温度等の条件に依存するため特に限定されず、通常、数分から数１０時間である。反応の終点の確認方法としては、ＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）による分析等が挙げられる。

[0058] 化合物（Ｘ）と化合物（Ｙ）の仕込み量として、モル比（Ｘ：Ｙ）で１：１～１：１２であることが好ましく、１：１～１：６であることがより好ましい。

[0059] ［歯科材料用組成物］

本開示の歯科材料用組成物は、本開示の歯科材料用モノマー組成物、及び重合開始剤、を含有する。この歯科材料用組成物は、化学重合性、熱重合性、又は光重合性を有し、例えば歯科修復材料として好ましく使用することが

できる。

[0060] 歯科材料用組成物中の一般式（１）で表される化合物の含有量は、歯科材料用組成物全体の質量に対して０．１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．５質量％～１０質量％であることがより好ましく、１．０質量％～８．０質量％がさらに好ましい。

ただし、ボンディング材等として用いる場合、一般式（１）で表される化合物の含有量は、歯科材料用組成物全体の質量に対して１．０質量％～８０質量％であることが好ましく、３．０質量％～６０質量％であることがより好ましく、５．０質量％～４０質量％であることがさらに好ましい。

[0061] 重合開始剤としては、歯科分野で用いられる一般的な重合開始剤を使用することができ、通常、歯科材料用組成物に含まれる一般式（１）で表される化合物等の重合性化合物の重合性と重合条件を考慮して選択される。

[0062] 化学重合を行う場合には、重合開始剤としては、例えば、酸化剤及び還元剤を組み合わせたレドックス系の重合開始剤が好ましい。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、酸化剤と還元剤が別々に包装された形態をとり、使用する直前に両者を混合すればよい。 重合開始剤としては、例えば、一般的に使用されている公知の重合開始剤であれば特に限定されず使用でき、通常、重合性化合物の重合性と重合条件を考慮して選択される。

[0063] 重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ジアシルパーオキシドなどの有機過酸化物／芳香族アミン系、クメンヒドロパーオキサイド／チオ尿素系、アスコルビン酸／銅塩系、有機過酸化物／アミン化合物／スルフィン酸（又はその塩）系等のレドックス系重合開始剤を用いることができる。また、重合開始剤として、トリブチルボランおよびその部分酸化物等のトリアルキルボランおよびその部分酸化物、５－ブチルバルビツール酸、５－ブチル－２－チオバルビツール酸系触媒等も好適に用いられる。

[0064] 加熱による熱重合を行う場合には、過酸化物、アゾ系化合物等の重合開始剤が好ましい。

過酸化物としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、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等が挙げられる。アゾ系化合物としては特に限定されず、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0065] 可視光線照射による光重合を行う場合には、カンファーキノン、アセチルベンゾイル等のα－ジケトン；ベンゾイルエチルエーテル等のベンゾイルアルキルエーテル；２－クロロチオキサントン、メチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ベンゾフェノン、ｐ，ｐ’－メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；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等のアシルフォスフィンオキサイド類等の光重合触媒等が挙げられる。また、これら重合開始剤に加えて、ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル安息香酸エチル等のアミン化合物、シトロネラール、ジメチルアミノベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物、２－メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール等のチオール基を有する化合物等の助触媒成分を併用することが好ましい。

[0066] 上記重合開始剤は一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。重合開始剤の配合量は、歯科材料用組成物１００質量％に対して、０．０１質量％～２０質量％が好ましく、０．１質量％～５質量％がより好ましい。

[0067] 本開示の歯科材料用組成物は、フィラーを含んでもよい。フィラーは、歯科分野で用いられる一般的なフィラーであれば特に限定されず使用することができる。フィラーは、通常、有機フィラーと無機フィラーに大別される。

有機フィラーとしては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル－メタクリル酸エチル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体等の微粉末が挙げられる。

[0068] 無機フィラーとしては、例えば、各種ガラス類（二酸化珪素を主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有する）、各

種セラミック類、珪藻土、カオリン、粘土鉱物（モンモリロナイト等）、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイトなどの微粉末が挙げられる。

このような無機フィラーの具体例としては、例えば、バリウムボロシリケートガラス（ショット８２３５、ショットＧＭ２７８８４、ショットＧ０１８－０５３等）、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス（ショットＧ０１８－１６３等）、ランタンガラス（ショットＧＭ３１６８４等）、フルオロアルミノシリケートガラス（ショットＧ０１８－１１７等）、ジルコニウム、セシウム等を含むボロアルミノシリケートガラス（ショットＧ０１８－３０７等）が挙げられる。

[0069] また、無機フィラーに重合性化合物を予め添加し、ペースト状にした後、重合硬化させ、粉砕して得られる有機無機複合フィラーを用いてもよい。

また、歯科材料用組成物において、粒径が０．１μｍ以下のミクロフィラーが配合された組成物は、歯科用コンポジットレジンに好適な態様の一つである。かかる粒径の小さなフィラーの材質としては、シリカ（例えば、商品名アエロジル）、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が好ましい。このような粒径の小さい無機フィラーの配合は、コンポジットレジンの硬化物の研磨滑沢性を得る上で有利である。

[0070] これらのフィラーは、目的に応じて、シランカップリング剤等の表面処理剤により表面処理が施されていてもよい。表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤、例えば、メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン（メタクリルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：３～１２）、メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数：３～１２）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が使用される。

[0071] これらのフィラーは一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。フィラーの配合量は、歯科材料用組成物（例えばコンポジットレジン組成物）の

操作性（粘稠度）、その硬化物の曲げ強度等を考慮して適宜決定すればよく、歯科材料用組成物中に含まれるフィラー以外の全成分１００質量部に対して、１０質量部～２０００質量部が好ましく、５０質量部～１０００質量部がより好ましく、１００質量部～６００質量部がさらに好ましい。

[0072] 本開示の歯科材料用組成物は、本開示のモノマー組成物、及び重合開始剤以外の成分を、目的に応じて適宜含んでもよい。本開示の歯科材料用組成物に含んでもよい成分は公知の成分であれば特に限定されないが、例えば、保存安定性を向上させるために重合禁止剤を含んでもよい。また、色調を調整するために、公知の顔料、染料等の色素を含んでいてもよい。さらに、硬化物の強度を向上させるために、公知のファイバー等の補強材を含んでもよい。また、本開示の歯科材料用組成物は、溶剤（アセトン、蒸留水等）、殺菌剤、消毒剤、安定化剤、保存剤などの添加剤を本開示の発明の効果を奏する限り必要に応じて含有してもよい。

[0073] 本開示の歯科材料用組成物は、前述の重合開始剤の重合方式にて適切な条件で硬化することができる。例えば、可視光照射による光重合開始剤を含有している本開示の歯科材料用組成物の場合は、歯科材料用組成物を所定の形状に加工したのち、公知の光照射装置を用いて所定の時間可視光を照射することにより、所望の硬化物を得ることができる。照射強度、照射強度等の条件は、歯科材料用組成物の硬化性に合わせて適切に変更することができる。また、可視光をはじめとした、光照射により硬化した硬化物を、さらに適切な条件で熱処理をすることにより、硬化物の曲げ強度を向上させてもよい。

[0074] ［歯科材料］

本開示の歯科材料は、本開示の歯科材料用組成物の硬化物である。歯科材料用組成物の硬化条件としては、歯科材料用組成物の組成、歯科材料の用途等に応じて適宜定めればよい。

[0075] 以上のようにして得られる本開示の歯科材料用組成物の硬化物は、歯科材料として好適に用いることができる。

本開示の歯科材料用組成物の使用方法は、歯科材料の使用法として一般に

知られているものであれば、特に制限されない。例えば、本開示の歯科材料用組成物を齲蝕窩洞充填用コンポジットレジンとして使用する場合は、口腔内の窩洞に歯科材料用組成物を充填した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させることにより、目的を達成できる。また、歯冠用コンポジットレジンとして使用する場合は、歯科材料用組成物を適切な形状に加工した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させ、さらに所定の条件で熱処理を行うことで、所望の歯冠材料を得ることができる。

[0076] 本開示の歯科材料用組成物及び歯科材料は、例えば、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料（レジン添加型グラスアイオノマーセメント等）、歯科用接着材（歯科用接着性レジンセメント、歯牙裂溝封鎖材、歯科用ボンディング材、歯列矯正用接着材等）、ＣＡＤ／ＣＡＭ用レジンブロック（インレー、アンレー、クラウン、テンポラリークラウン等）、歯科修復充填材料（歯科用コンポジットレジン、支台築造用コンポジットレジン等）、硬質レジン、人工歯材料等として好ましく使用することができる。これらのうち、本開示の歯科材料用組成物及び歯科材料は、特に歯科用コンポジットレジン、歯科用接着性レジンセメント又は歯科用ボンディング材等に適している。

実施例

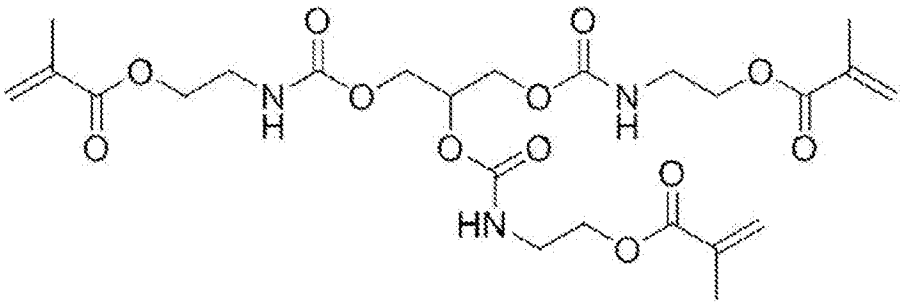
[0077] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例によって制限されるものではない。本開示の実施例にて使用した化合物の略号を以下に示す。

[0078] ［多官能グリセリン（メタ）アクリレート化合物（Ａ）］

ＴＭＯＩＧ：トリメタクリロイルオキシエチルカルボニルアミノグリセリン：以下の式（１－１）で表される化合物（公知のウレタン化反応の手法に従い、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ、昭和電工株式会社製）とグリセリン（シグマアルドリッチ社製）をモル比で１：３の割合で反応させて合成した化合物）

[0079]

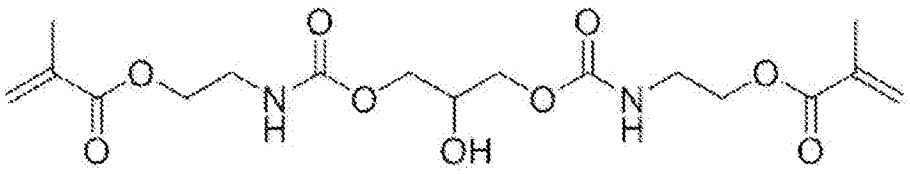
[化16]



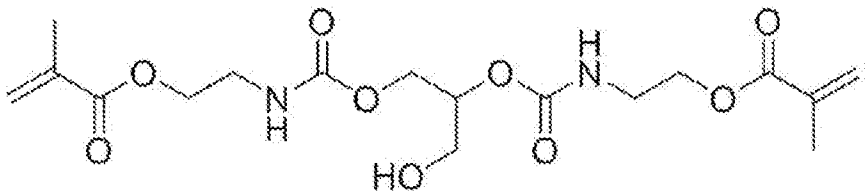
(1-1)

[0080] ＤＭＯＩＧ：ジメタクリロイルオキシエチルカルボニルアミノグリセリン以下の式（１－２）で表される化合物及び下記（１－３）で表される化合物の混合物（公知のウレタン化反応の手法に従い、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ、昭和電工株式会社製）とグリセリン（シグマアルドリッチ社製）をモル比で１：２の割合で反応させて合成した化合物の混合物）

[0081] [化17]



(1-2)



(1-3)

[0082] ［重合性単量体（Ｂ）］

ＵＤＭＡ：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（公知のウレタン化反応の手法に従い、２，２，４－トリメチルヘキシルジイソシアネート（ＴＭＨＤＩ、東京化成

工業株式会社）と２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ、三菱ケミカル株式会社）をモル比で１：２の割合で反応させて合成した化合物）

ＴＥＧＤＭＡ：トリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製）

ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱ケミカル株式会社製）

[0083] ［酸性基含有重合性単量体（Ｃ）］

４－ＭＥＴ：４－メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸（４－メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物（富士フイルム和光純薬株式会社製）と１．２当量の蒸留水とを反応させて合成した化合物）

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（富士フイルム和光純薬株式会社製）

[0084] ［フィラー（Ｄ）］

Ｒ８１２：微粒子シリカ（日本アエロジル株式会社製、商品名「エアロジルＲ８１２」）

８２３５：シラン処理バリウムガラス粉（ＳＣＨＯＴＴ社製、商品名「８２３５」、粒径０．７μｍ、γ－ＭＰＴＳをフィラー質量に対して６％で処理したもの）

ＧＭ２７８８４：シラン処理バリウムガラス粉（ＳＣＨＯＴＴ社製、商品名「ＧＭ２７８８４」、粒径１．５μｍ、γ－ＭＰＴＳをフィラー質量に対して１．６％で処理したもの）

[0085] ［溶剤（Ｅ）］

Ａｃｅｔｏｎｅ：アセトン（富士フイルム和光純薬株式会社製）

蒸留水：蒸留水製造装置（東京理化器械株式会社製）により製造したもの

[0086] ［光重合開始剤（Ｆ）］

ＣＱ：ｄ，ｌ－カンファーキノン（富士フイルム和光純薬株式会社製）

ＤＭＡＢＡＥ：Ｎ，Ｎ－ジメチル安息香酸エチル（富士フイルム和光純薬株式会社製）

[0087] ［その他の成分：重合禁止剤］

ＢＨＴ：２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール（東京化成工業株式会社製）

ＭＥＨＱ：４－メトキシフェノール（富士フイルム和光純薬株式会社製）

[0088] 〔実施例１～８及び比較例１～４〕

＜歯科材料用組成物の調製＞

後述する表１に記載のとおりに各成分を混合し、実施例１、実施例２、実施例３、比較例１の歯科用コンポジットレジンとして使用される歯科材料用組成物を調製した。後述する表２に記載のとおりに各成分を混合し、実施例４、実施例５、比較例２の歯科用ボンディング材として使用される歯科材料用組成物を調製した。後述する表３、表４に記載のとおりに各成分を混合し、実施例６、実施例７、実施例８、比較例３、比較例４の歯科用自己接着性レジンセメントとして使用される歯科材料用組成物を調製した。

[0089] ＜歯科用組成物の三点曲げ強度測定法：実施例１～３、６～８、比較例１、３、４＞

２０～２５℃に設定した室温下、歯科用練和紙上に採取した実施例１、実施例２、実施例３、実施例６、実施例７、実施例８、比較例１、比較例３、比較例４の歯科材料用組成物を２ｍｍ×２ｍｍ×２５ｍｍの試験体作用の型に充填し、裏表両面からルミラーフィルムで圧接した。歯科材料用組成物を充填した型を技工用ＬＥＤ照射器（アルファライトＶ、株式会社モリタ製）に設置し、裏表３分ずつ光照射して得られた硬化体を試験体とした。

各々の試験体を型から外して蒸留水に浸漬して、３７±１℃の恒温器中で１８時間保管後、試験体を取り出し、小型卓上試験機（株式会社島津製作所製）を用いて三点曲げ試験を実施した。前記試験はクロスヘッドスピード１ｍｍ／ｍｉｎの荷重速度で試験体が破折するまで荷重を加えて実施し、得られた最大点応力より硬化体の強度を算出した。また、その際弾性率も併せて算出した。その結果を後述する表１に示す。

[0090]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
UDMA	70	65	70	70
TEGDMA	25	30	10	30
TMOIG	5	5	20	−
CQ	0.3	0.3	0.3	0.3
DMDBAE	0.6	0.6	0.6	0.6
BHT	0.2	0.2	0.2	0.2
MEHQ	0.1	0.1	0.1	0.1
R812	10	10	10	10
8235	70	70	70	70
GM27884	150	150	150	150
機械的物性				
三点曲げ強度	141.3 MPa	137.3 MPa	146.0 MPa	135.9 MPa
SD	4.3	10.9	1.4	8.2
弾性率	7.2 GPa	7.8 GPa	8.1 GPa	7.0 GPa
SD	0.2	0.6	0.2	0.2

[0091] 表１に示すように、歯科用コンポジットレジンとしての用途において、ＴＭＯＩＧを含む実施例１、実施例２、実施例３の歯科材料用組成物が、ＴＭＯＩＧを含まない比較例１より機械的物性（３点曲げ強度、及び弾性率）が優れていた。

なお、表中の「－」は、該当成分を含んでいないことを示す。また、表中の「ＳＤ」は、標準偏差を意味する。以下の表の記載についても同様である。

[0092] ＜接着強さ評価方法＞

牛歯被着体は、抜去した後、冷凍保存した牛下顎前歯を注水下解凍し、歯根切断、抜髄処理した。これを直径２５ｍｍ、深さ２５ｍｍのプラスチック製円筒容器に設置し、アクリル樹脂中に包埋した。牛歯被着体は、使用直前に耐水エメリー紙（Ｐ４００）にて研磨し、エナメル質及び象牙質の平滑面を

削り出して使用した。

接着強さは、牛歯エナメル質あるいは象牙質面に平行、かつ表面に接して１．０ｍｍ／分のクロスヘッド速度で剪断負荷を掛け、牛歯表面に柱状に形成させた硬化物が表面から分離する時の剪断負荷より求めた。

各歯科材料用組成物の処理方法を以下に示す。

[0093] ＜歯科用ボンディング材の接着強さ評価方法：実施例４、５、比較例２＞

被着面に圧縮空気を約１秒間吹き付けて乾燥した後、エナメル質あるいは象牙質の平面に実施例４、実施例５、比較例２の歯科材料用組成物を塗布し、２０秒後にそれぞれの歯科材料用組成物に含まれる揮発性の溶剤を歯科用エアーシリンジにて乾燥させた。その後、それぞれの歯科材料用組成物にＬＥＤ可視光線照射器（トランスルクス ２ウェーブ）を用いて２０秒間光照射して硬化させた後、直径２．３８ｍｍのプラスチック製モールド（ウルトラデントジャパン株式会社製）を設置し、光重合性材料（クリアフィル エーピーエックス、クラレノリタケデンタル株式会社製）を充填して同じＬＥＤ可視光線照射器を用いて２０秒間光照射して硬化させた。その後、水中浸漬して３７℃の恒温機中で１８時間保管後に接着強度を測定した。その結果を後述する表２に示す。

[0094]

[表2]

	実施例4	実施例5	比較例2
UDMA	25	10	25
HEMA	5	5	5
TMOIG	5	25	–
MDP	10	10	10
BHT	0.1	0.1	0.1
CQ	0.6	0.6	0.6
DMABAE	0.6	0.6	0.6
Acetone	40	40	45
H2O	15	15	15
歯質接着性			
エナメル質	23.7 MPa	24.6 MPa	22.5 MPa
SD	2.0	2.6	0.9
象牙質	10.7 MPa	10.9 MPa	9.5 MPa
SD	0.6	2.4	0.8

[0095] 表２に示すように、歯科用ボンティング材としての用途において、ＴＭＯＩＧを含む実施例４、実施例５の歯科材料用組成物が、ＴＭＯＩＧを含まない比較例２と比べて歯質接着性に優れていた。

[0096] ＜歯科用自己接着性レジンセメントの接着強さ評価方法：実施例６～８、比較例３、４＞

牛歯エナメル質あるいは象牙質の被着面に圧縮空気を約１秒間吹き付けて乾燥した。次に、実施例６～８、比較例３、４の歯科材料用組成物を別途あらかじめ調製しておいた光硬化性組成物（クリアフィル　エーピーエックス、クラレノリタケデンタル株式会社製）の円筒柱硬化物（φ２．３ｍｍ×高さ２．２ｍｍ）の被着面に塗布して、牛歯被着面に設置し、専用冶具を使用

して５Ｎの力で圧接した。その後、それぞれの歯科材料用組成物の余剰分を除去して、ＬＥＤ可視光線照射器（トランスルクス ２ウェーブ、クルツァー・ジャパン株式会社製）を用いて４方向から１０秒間ずつ光照射して硬化させた後、水中浸漬して３７℃の恒温機中で１８時間保管後に接着強度を測定した。

酸性基含有重合性単量体（Ｃ）として、ＭＤＰと４－ＭＥＴを使用した例（実施例６、７、比較例３）を表３に示し、酸性基含有重合性単量体（Ｃ）として、ＭＤＰのみを使用した例（実施例８、比較例４）を表４に示す。

[0097] [表3]

	実施例6	実施例7	比較例3
UDMA	55	55	60
TEGDMA	30	30	30
TMOIG	5	—	—
DMOIG	—	5	—
MDP	5	5	5
4MET	5	5	5
CQ	0.5	0.5	0.5
DMABAE	1.0	1.0	1.0
GM27884	150	150	150
歯質接着性			
エナメル質	27.6 MPa	-	25.5 MPa
SD	4.8	-	1.0
象牙質	19.4 MPa	19.9 MPa	16.0 MPa
SD	3.6	2.4	3.8
機械的物性			
三点曲げ強度	147 MPa	130 MPa	127 MPa
SD	12.0	7.0	9.0

[0098] [表4]

	実施例8	比較例4
UDMA	55	65
TEGDMA	30	30
TMOIG	10	–
MDP	5	5
CQ	0.5	0.5
DMABAE	1.0	1.0
GM27884	150	150
歯質接着性		
エナメル質	23.5 MPa	19.2 MPa
SD	1.5	2.5
象牙質	25.1 MPa	18.7 MPa
SD	3.4	1.5
機械的物性		
三点曲げ強度	140 MPa	131 MPa
SD	8.9	9.7

[0099] 表３、表４に示すように、歯科用自己接着性レジンセメントとしての用途において、ＴＭＯＩＧ又はＤＭＯＩＧを含む実施例６～８の歯科材料用組成物が、ＴＭＯＩＧ及びＤＭＯＩＧを含まない比較例３又は比較例４より曲げ強度が優れていた。さらに、実施例６～８の歯科材料用組成物の歯質接着性

が、比較例３又は比較例４と比較して優れていた。特に、ＴＭＯＩＧを含む実施例６、８の歯科材料用組成物は、曲げ強度が優れていることがわかった。

[0100] このことから、歯科材料用組成物がＴＭＯＩＧ又はＤＭＯＩＧを含むことで、その硬化物に優れた曲げ強度を与えることがわかった。さらに、歯科材料用組成物がＴＭＯＩＧ又はＤＭＯＩＧを含むことで、良好な歯質接着性を得ることができることがわかった。

[0101] ２０１８年１２月２８日に出願された日本国特許出願２０１８－２４７９７２号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物を含む歯科材料用モノマー組成物。

[化1]



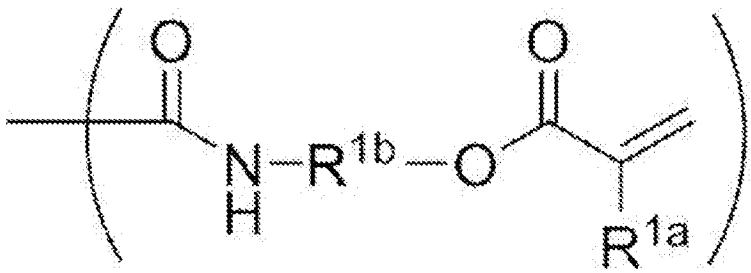
（一般式（１）中、Ｘは酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つを含む炭素数１～２００のｎ価の有機基であり、前記酸素原子及び窒素原子からなる群から選択される少なくとも１つがＹと結合し、

前記Ｙは、下記一般式（Ａ）で表される（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）、（メタ）アクリロイル基（Ｙ２）、水素原子、又は炭素数１～２０の炭化水素基であり、ただし、一般式（１）で表される化合物中のすべてのＹのうち、少なくとも１つ以上は前記（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）であり、

複数存在する前記Ｙはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、

ｎは３以上の整数である。）

[化2]



(A)

（一般式（Ａ）中、Ｒ^{1a}は水素原子又はメチル基を示し、Ｒ^{1b}は、炭素数２～６の２価の有機基であり、炭素数１～６のアルキル基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキレン基で置換されていてもよい。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物の分子量が３５０～２０００である請求項１に記載の歯科材料用モノマー組成物。

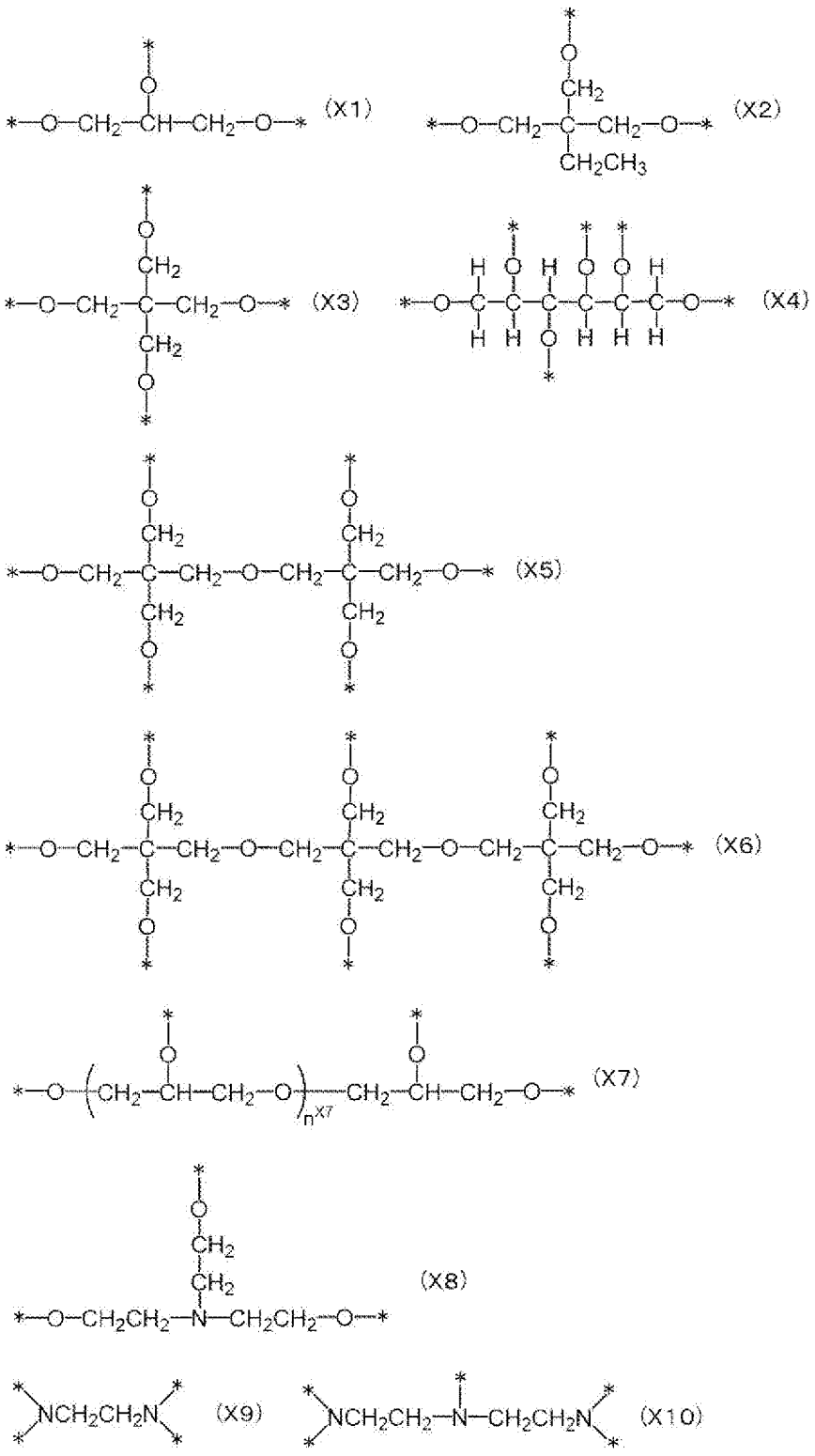
[請求項3] 前記一般式（１）で表される化合物中のすべての前記Ｙのうち、少なくとも２つ以上が前記（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）である請求項１又は請求項２に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項4] 前記一般式（Ａ）中、前記R^{1b}が炭素数２～６の直鎖アルキレン基、又は炭素数２～６の直鎖オキシアルキレン基である請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項5] 前記ｎが３～１２の整数である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項6] 前記Ｘが、下記一般式（Ｘ１）～下記一般式（Ｘ１０）で表される基のいずれか１つである請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

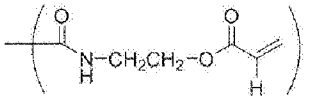
[化3]

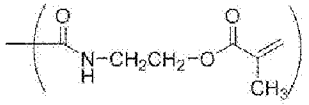


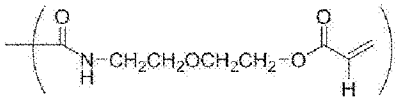
（一般式（Ｘ１）～一般式（Ｘ１０）中、＊は結合位置を表す。一般式（Ｘ７）中、ｎ^{X7}は１～４０の整数である。）

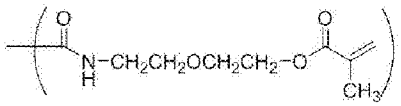
[請求項7] 前記一般式（１）中、前記少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基含有基（Ｙ１）が、下記一般式（Ｙ１ａ）～（Ｙ１ｆ）で表される基からなる群より選択される少なくとも１つを含む請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

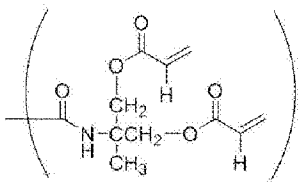
[化4]

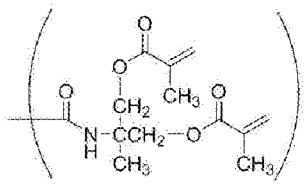

(Y1a)


(Y1b)


(Y1c)

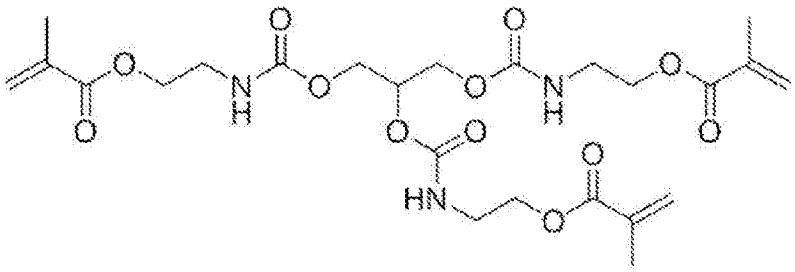

(Y1d)


(Y1e)

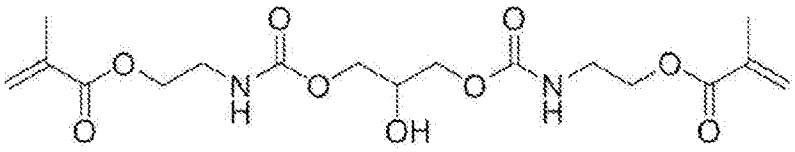

(Y1f)

[請求項8] 前記一般式（１）で表される化合物として、下記化合物（１－１）～下記化合物（１－１０）からなる群から選択される少なくとも１種を含む請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

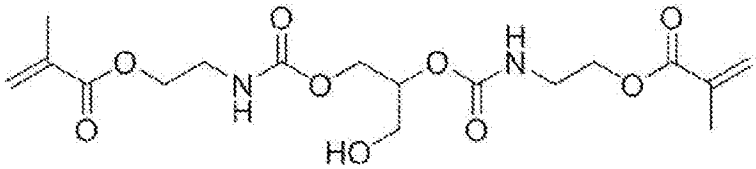
[化5]



(1-1)

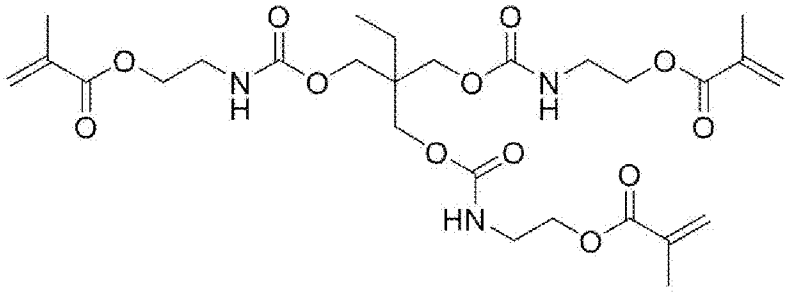


(1-2)

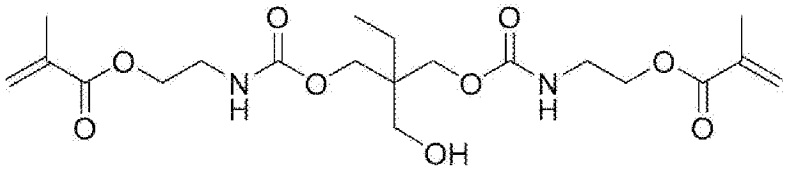


(1-3)

[化6]

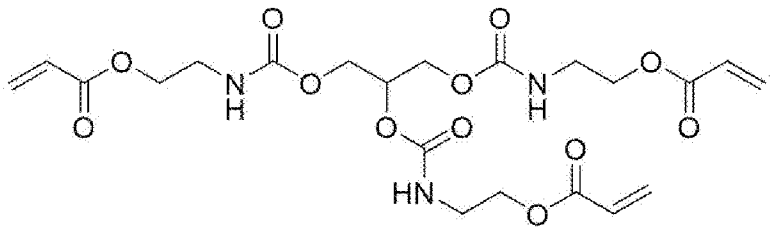


(1-4)

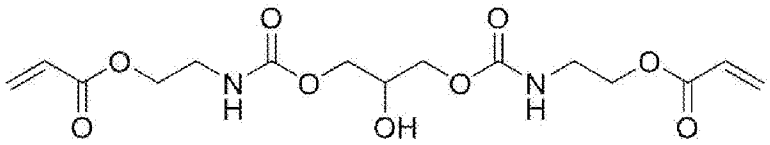


(1-5)

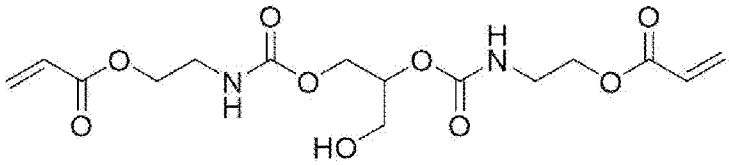
[化7]



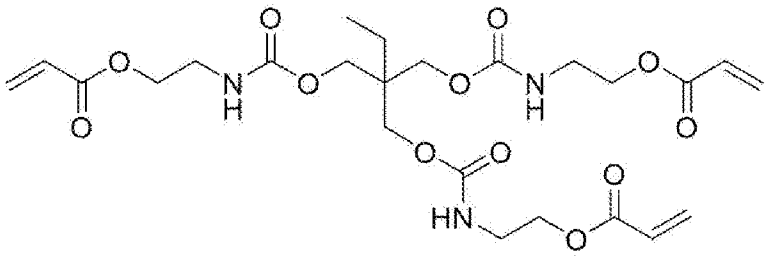
(1-6)



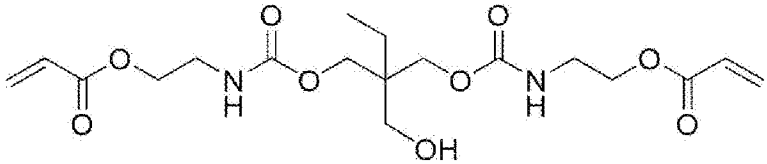
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

[請求項9] 前記一般式（１）で表される化合物以外の（メタ）アクリレート化合物（２）をさらに含有する請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項10] 前記一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量に対する前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、１．０質量%～４０．０質量%である請求項９に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項11] 前記（メタ）アクリレート化合物（２）が、酸性基含有（メタ）アクリレート、酸性基を有しない単官能（メタ）アクリレート及び酸性

基を有しない二官能（メタ）アクリレートからなる群から選択される１つ以上の化合物である請求項９又は請求項１０に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項12] 前記一般式（１）で表される化合物と前記（メタ）アクリレート化合物（２）との合計含有量が、歯科材料用モノマー組成物全体に対して９０質量％以上である請求項９～請求項１１のいずれか1項に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[請求項13] 請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の歯科材料用モノマー組成物、及び重合開始剤を含有する歯科材料用組成物。

[請求項14] 前記一般式（１）で表される化合物の含有量が、歯科材料用組成物全体の質量に対して０．１質量％～２０質量％である請求項１３に記載の歯科材料用組成物。

[請求項15] 歯科用接着性レジンセメント、歯科用コンポジットレジン、又は歯科用ボンディング材として用いられる請求項１３又は請求項１４に記載の歯科材料用組成物。

[請求項16] 請求項１３～請求項１５のいずれか１項に記載の歯科材料用組成物の硬化物である歯科材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K 6/00(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i
FI: A61K6/083 500; A61K6/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K6/00; A61K6/887

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI; JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII);
CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-506245 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 02.03.2017 (2017-03-02) claims, tables 1, 2	1-7, 9-16 1-16
X Y	WO 2011/041677 A2 (SEPTODONT,CONFI-DENTAL.DIVISION) 07.04.2011 (2011-04-07) abstract, claims 30-40	1, 2, 4, 5, 7, 9-16 1-16
Y	WO 2018/181707 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04.10.2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0056]-[0064], tables 1-6	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2020 (18.03.2020)	31 March 2020 (31.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/050586

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-506245 A	12 Mar. 2017	US 2017/0165152 A1 claims, tables 1, 2 WO 2015/126666 A1 EP 3107522 A1 CN 106029046 A	
WO 2011/041677 A2	07 Apr. 2011	US 2013/0047887 A1 abstract, claim 21 EP 2482787 A2 CA 2775770 A1 AU 2010300458 A CN 102655838 A TW 201127810 A AR 83424 A	
WO 2018/181707 A1	04 Oct. 2018	US 2019/0374440 A1 claims, paragraphs [0060], [0061], tables 1-6	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/050586

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/00(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i
FI: A61K6/083 500; A61K6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K6/00; A61K6/887

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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

WPI; JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2017-506245 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 02.03.2017 (2017-03-02) 特許請求の範囲,表１，２	1-7,9-16
Y		1-16
X	WO 2011/041677 A2 (SEPTODONT,CONFI-DENTAL.DIVISION) 07.04.2011 (2011-04-07) Abstract,claims 30-40	1,2,4,5,7,9-16
Y		1-16
Y	WO 2018/181707 A1 (三井化学株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) 請求の範囲,[0056]-[0064],表１－６	1-16

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
18.03.2020	31.03.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

鶴見　秀紀 4C 8415

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/050586

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-506245 A	02.03.2017	US 2017/0165152 A1 claims,Tabs.1,2 WO 2015/126666 A1 EP 3107522 A1 CN 106029046 A	
WO 2011/041677 A2	07.04.2011	US 2013/0047887 A1 ABSTRACT,claim 21 EP 2482787 A2 CA 2775770 A1 AU 2010300458 A CN 102655838 A TW 201127810 A AR 83424 A	
WO 2018/181707 A1	04.10.2018	US 2019/0374440 A1 claims,[0060], [0061],Tabs.1-6	