

(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  
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/182518 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 4/40 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
A61K 6/60 (2020.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012011
- (22) 国際出願日: 2023年3月24日(24.03.2023)
- (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 2022-050803 2022年3月25日(25.03.2022) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼橋 一生 (TAKAHASHI, Issei); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 檀上 隆寛 (DANJO, Takahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYMERIZATION ACCELERATOR, POLYMERIZATION INITIATOR, KIT FOR PREPARING CURABLE COMPOSITION, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND DENTAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 重合促進剤、重合開始剤、硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料

(57) Abstract: The present invention provides a polymerization accelerator which contains a phosphonite compound.

(57) 要約: ホスホナイト化合物を含む重合促進剤。



WO 2023/182518 A1

## 明 細 書

発明の名称：

重合促進剤、重合開始剤、硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料

### 技術分野

[0001] 本開示は、重合促進剤、重合開始剤、硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料に関する。

### 背景技術

[0002] 歯科分野において、歯の欠損を修復するために、合成樹脂成型物などが用いられている。例えば、歯の大きな欠損の修復の為に、歯代替物として所謂セメントと呼ばれる硬化性組成物が用いられている。近年、セメントの使用範囲が拡大してきている。

[0003] セメントなどの歯科材料用硬化性組成物の重合には、光重合開始剤、化学重合開始剤等が使用され得る。

例えば、一般的な化学重合開始剤系のひとつに、酸化剤と還元剤を組み合わせたレドックス型重合開始剤がある。レドックス型重合開始剤として、例えば、酸化剤として有機過酸化物、還元剤として芳香族アミン化合物とを用いる重合開始剤系が知られている。

[0004] 特許文献1には、サルファイトを含むレドックス開始剤系が開示されている。

[特許文献1] 国際公開第2017/100231号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載されたような重合開始剤は、モノマーの重合性の点で改善の余地がある。

[0006] 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、モノマーの重合性を良好に向上させることができる重合促進剤、重合開始剤、硬化性組成物調製用キ

ット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料を提供することである。

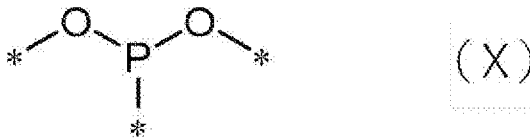
### 課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の態様を含む。

<1> ホスホナイト化合物を含む重合促進剤。

<2> 前記ホスホナイト化合物は以下の一般式 (X) で示される構造を含む<1>に記載の重合促進剤。

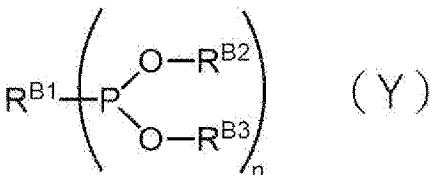
[0008] [化1]



[0009] (一般式 (X) 中は\*は炭素原子への結合位置を示す。)

<3> 前記ホスホナイト化合物は以下の一般式 (Y) で示される化合物を含む<1>又は<2>に記載の重合促進剤。

[0010] [化2]



[0011] (一般式 (Y) 中、 $R^{B1}$ は、 $n$ 価の炭化水素基であり、 $R^{B2}$ 及び $R^{B3}$ は、それぞれ独立に、1価の炭化水素基であり、 $n$ は1又は2の整数である。)

<4> <1>~<3>のいずれか1つに記載のホスホナイト化合物と、酸化剤と、還元剤と、を含む重合開始剤。

<5> モノマー (1) を含む第1剤と、

モノマー (2) を含む第2剤と、を備え、

前記第1剤及び前記第2剤の少なくとも一方は、<1>~<3>のいずれか1つに記載のホスホナイト化合物、酸化剤及び還元剤を、それぞれ独立に含む硬化性組成物調製用キット。

<6> 前記酸化剤は、有機過酸化物を含み、

前記還元剤は、アスコルビン酸類と、遷移金属化合物とを含む、<5>に

記載の硬化性組成物調製用キット。

<7> 前記第1剤は前記遷移金属化合物、及び前記有機過酸化物を含み、  
前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む<6>に記載の硬化性組成物調製用キット。

<8> 前記第1剤における前記モノマー(1)又は前記第2剤における前記モノマー(2)のいずれか一方は酸性基含有モノマーを含む<5>~<7>のいずれか1つに記載の硬化性組成物調製用キット。

<9> 前記第1剤における前記モノマー(1)は酸性基含有モノマーを含み、

前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む<6>又は<7>に記載の硬化性組成物調製用キット。

<10> 前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む<6>~<9>のいずれか1つに記載の硬化性組成物調製用キット。

<11> 前記第1剤及び前記第2剤はフィラーを含む<5>~<10>のいずれか1つに記載の硬化性組成物調製用キット。

<12> 前記第1剤及び前記第2剤に含まれる前記ホスホナイト化合物の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.1質量%~1.5質量%である<5>~<11>のいずれか1つに記載の硬化性組成物調製用キット。

<13> <1>~<3>のいずれか1つに記載のホスホナイト化合物と、酸化剤と、還元剤と、モノマーと、を含む硬化性組成物。

<14> <13>に記載の硬化性組成物の硬化物。

<15> <14>に記載の硬化物を含む歯科材料。

## 発明の効果

[0012] 本開示の一実施形態によれば、モノマーの重合性を良好に向上させることができる重合促進剤、重合開始剤、硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある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、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された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、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において、「(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」とは、アクリロイル及びメタクリロイルを意味する。

本開示において、「A又はB」とは、A及びBの少なくとも一方を意味しており、A及びBの両方を含むもの（例えば、AとBとの混合物）であってもよい。

#### [0014] ≪重合促進剤≫

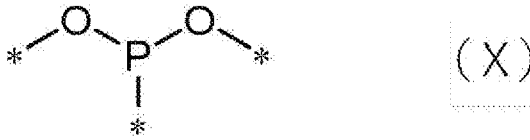
本開示の重合促進剤は、ホスホナイト化合物を含む。ホスホナイト化合物を含む重合促進剤を用いることで、モノマーの重合性を良好に向上させることができる。本開示の重合促進剤は、1種以上のホスホナイト化合物を含んでいてもよく、2種以上のホスホナイト化合物を含んでいてもよい。

#### [0015] <ホスホナイト化合物>

ホスホナイト化合物は、リン原子に炭素原子が結合し、かつ3価の有機リン化合物であればよい。本開示の重合促進剤に含まれるホスホナイト化合物は以下の一般式(X)で示される構造を含むことが好ましい。

#### [0016]

[化3]

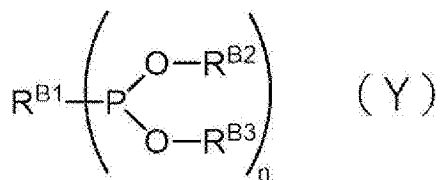


[0017] 一般式 (X) 中は\*は炭素原子への結合位置を示す。3つの\*は、炭化水素基に含まれる炭素原子への結合位置であることが好ましく、ベンゼン環に含まれる炭素原子への結合位置であることがより好ましい。

[0018] ホスホナイト化合物は、一般式 (X) で示される構造を1つ含んでいてもよく、2つ以上含んでいてもよい。ホスホナイト化合物は、一般式 (X) で示される構造を2つ含むことが好ましく、2価の連結基（好ましくは、ビフェニル構造）を介して2つの一般式 (X) で示される構造が結合している骨格を含むことがより好ましい。

[0019] 本開示の重合促進剤に含まれるホスホナイト化合物は以下の一般式 (Y) で示される化合物を含むことが好ましい。

[0020] [化4]



[0021] 一般式 (Y) 中、 $\text{R}^{\text{B}1}$ は、 $n$ 価の炭化水素基であり、 $\text{R}^{\text{B}2}$ 及び $\text{R}^{\text{B}3}$ は、それぞれ独立に、1価の炭化水素基であり、 $n$ は1又は2の整数である。

[0022]  $\text{R}^{\text{B}1}$ における $n$ 価の炭化水素基としては、 $n$ 価の脂肪族炭化水素基、 $n$ 価の脂環式炭化水素基、 $n$ 価の芳香族炭化水素基、これらの2つ以上の組み合わせ等が挙げられる。

[0023]  $\text{R}^{\text{B}1}$ における1価の炭化水素基は、アルキル基、フェニル基、ビフェニル基等が好ましい。 $\text{R}^{\text{B}1}$ におけるフェニル基又はビフェニル基の水素原子は、アルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

$\text{R}^{\text{B}1}$ における2価の炭化水素基は、アルキレン基、フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 3'-ビフェニレン基、3, 3'-ビフェニレン

基のビフェニレン基等が好ましい。R<sup>B1</sup>におけるフェニレン基又はビフェニレン基に含まれる水素原子は、アルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

[0024] R<sup>B2</sup>及びR<sup>B3</sup>は、それぞれ独立に、1価の炭化水素基であり、アルキル基、フェニル基等が好ましい。R<sup>B2</sup>及びR<sup>B3</sup>におけるフェニル基に含まれる水素原子は、tert-ブチル基、n-ブチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。

[0025] nは1又は2の整数であり、2が好ましい。

[0026] 本開示の重合促進剤に含まれるホスホナイト化合物の具体例としては、例えば、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 3'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)3, 3'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト等が挙げられる。

[0027] 本開示の重合促進剤は、ホスホナイト化合物のみからなる重合促進剤であってもよく、ホスホナイト化合物と、その他の重合促進剤とからなる重合促進剤であってもよい。その他の重合促進剤としては、ホスファイト化合物、

サルファイト化合物、無機塩、チオ尿素等が挙げられる。

その他の重合促進剤を用いる場合、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] ホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

[0029] サルファイト化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、エチルメチルサルファイト、メチル-n-プロピルサルファイト、エチル-n-プロピルサルファイト、ジ-n-プロピルサルファイト、ジフェニルサルファイト、メチルフェニルサルファイト、エチルサルファイト、ジベンジルサルファイト、ベンジルメチルサルファイト、ベンジリエチルサルファイト等が挙げられる。

[0030] 無機塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸カリウム、硝酸カリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム等が挙げられる。

[0031] チオ尿素としては、例えば、アセチルチオ尿素、フェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素等が挙げられる。

[0032] 本開示の重合促進剤がホスホナイト化合物とその他の重合促進剤とからなる場合、ホスホナイト化合物の含有量は、重合促進剤の全量に対して、50質量%~99質量%であってもよく、60質量%~98質量%であってもよく、70質量%~97質量%であってもよい。

[0033] 本開示の重合促進剤がホスホナイト化合物とその他の重合促進剤とからなる場合、その他の重合促進剤の含有量は、重合促進剤の全量に対して、0.5質量%~30質量%であってもよく、1質量%~20質量%であってもよ

く、1.5質量%～10質量%であってもよい。

[0034] ≪重合開始剤≫

本開示の重合開始剤は、前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤と、酸化剤と、還元剤と、を含む。本開示の重合開始剤は、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である。

[0035] 本開示の重合開始剤に含まれるホスホナイト化合物又は重合促進剤の好ましい態様は、前述の通りである。本開示の重合開始剤において、ホスホナイト化合物の含有量又は重合促進剤の含有量は、重合開始剤100質量部に対して、1質量部～40質量部であることが好ましく、3質量部～30質量部であることがより好ましく、5質量部～20質量部であることがさらに好ましい。

[0036] <酸化剤>

本開示の重合開始剤は、酸化剤を含む。酸化剤としては、レドックス系の重合開始剤に使用可能な酸化剤であれば特に限定されず、例えば、過酸化物が挙げられる。

[0037] 過酸化物としては、有機過酸化物及び無機過酸化物が挙げられ、本開示における過酸化物は有機過酸化物を含むことが好ましい。

[0038] (有機過酸化物)

有機過酸化物は、特に制限されることなく公知のものが使用できる。代表的な有機過酸化物として、ヒドロパーオキサイド、パーオキシエステル、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、硬化性組成物を分包型として提供して長期保存しても操作可能時間の変動が小さいことから、ヒドロパーオキサイドが好ましい。有機過酸化物は、1種単独で用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

[0039] より具体的には、ヒドロパーオキサイドとしては、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、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベン

ゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、*t*-アミルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0040] パーオキシエステルとしては、パーオキシ基（-O-O-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）を含む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、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシ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*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ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、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*m*-トルオイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス（*t*-ブチルパーオキシ）イソフタレート等が例示される。これらは単独で又は2種以上を適宜組合せて用いることができる。

[0041] ケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メ

チルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等が挙げられる。

[0042] パーオキシケタールとしては、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、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ノン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロデカン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン等が挙げられる。

[0043] ジアルキルパーオキシドとしては、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン-3等が挙げられる。

[0044] ジアシルパーオキシドとしては、イソブチリルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、スクシニックアシッドパーオキシド、m-トルオイルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド類が挙げられる。

[0045] パーオキシジカーボネートとしては、ジ-n-プロピ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、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-2-エトキシエチル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、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0046] (無機過酸化物)

無機過酸化物としては、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、これらの中でも、硬化性の観点から、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、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] 上記のペルオキシ二硫酸塩は、1種単独で用いてもよく、複数種類を併用してもよい。上記のペルオキシ二硫酸塩の中でも、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、及びペルオキシ二硫酸アンモニウムが好ましい。

[0048] 本開示の重合開始剤において、酸化剤の含有量は、重合開始剤100質量部に対して、20質量部～90質量部であることが好ましく、30質量部～80質量部であることがより好ましく、40質量部～70質量部であることがさらに好ましい。

[0049] <還元剤>

本開示の重合開始剤は、還元剤を含む。還元剤としては、レドックス系の重合開始剤に使用可能な還元剤であれば特に限定されず、例えば、アスコルビン酸類、スルフィン酸類、アミン化合物、遷移金属化合物等が挙げられる。

[0050] (アスコルビン酸類)

還元剤であるアスコルビン酸類としては、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、それらの塩等が挙げられる。得られる硬化物の接着性を向上させる観点から、アスコルビン酸誘導体又はその塩を用いることが好ましい。

[0051] アスコルビン酸の塩としては、アスコルビン酸のアルカリ金属塩、アスコルビン酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられ、より具体的には、アスコルビン酸のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。

[0052] アスコルビン酸誘導体としては、アスコルビン酸骨格の一部の構造が置換

された化合物が挙げられ、アスコルビン酸に対して置換基の導入、酸化、還元、原子の置き換え等がなされた化合物が挙げられる。アスコルビン酸誘導体は、アスコルビン酸に含まれる4つの水酸基のうち、少なくとも1つが他の基に置換された化合物であってもよい。

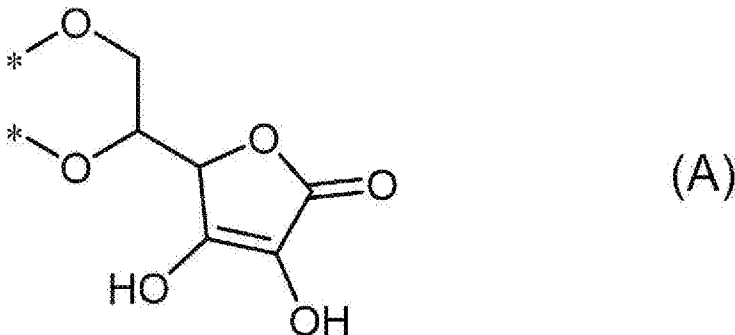
[0053] アスコルビン酸誘導体は、アスコルビン酸に含まれる水酸基のうち、少なくとも1つが炭素原子と結合したエーテル結合に置換された構造を含むことが好ましい。

[0054] アスコルビン酸誘導体の塩としては、アスコルビン酸誘導体のアルカリ金属塩、アスコルビン酸誘導体のアルカリ土類金属塩等が挙げられ、より具体的には、アスコルビン酸誘導体のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。中でも、重合性と接着性とのバランスの観点から、カルシウム塩が好ましい。

[0055] アスコルビン酸誘導体又はその塩は、アスコルビン酸に含まれる4つの水酸基のうちの少なくとも1つが炭素原子と結合したエーテル結合に置換された構造を含んでいればよい。アスコルビン酸に含まれる4つの水酸基のうちの2つの水酸基が炭素原子と結合したエーテル結合に置換された構造を含むことが好ましい。

[0056] アスコルビン酸誘導体は以下の一般式（A）で表される構造を含むことが好ましい。

[0057] [化5]

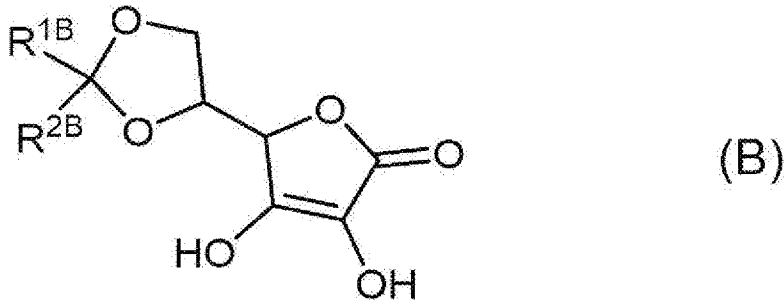


[0058] 一般式（A）中、\*は炭素原子との結合位置を示す。一般式（A）中の2つの\*は同一の炭素原子に結合して1, 3-ジオキサラン骨格を形成しても

よい。

[0059] アスコルビン酸誘導体は以下の一般式 (B) で表される化合物を含むことが好ましい。

[0060] [化6]



[0061] 一般式 (B) 中、 $R^{1B}$  及び  $R^{2B}$  は、それぞれ独立に水素原子又は 1 価の有機基である。

$R^{1B}$  及び  $R^{2B}$  の少なくとも一方は、1 価の有機基であることが好ましい。

$R^{1B}$  及び  $R^{2B}$  における 1 価の有機基は、炭素数 1 ~ 12 の有機基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の有機基であることがより好ましく、炭素数 3 ~ 10 の有機基であることがさらに好ましい。

[0062] 一般式 (B) 中、 $R^{1B}$  又は  $R^{2B}$  の一方は水素原子であり、かつ  $R^{1B}$  又は  $R^{2B}$  の他方は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基であってもよい。

[0063]  $R^{1B}$  及び  $R^{2B}$  における 1 価の有機基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などを含む有機基であってもよく、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが結合した炭化水素基であってもよく、炭化水素基であってもよい。

[0064] アスコルビン酸誘導体の塩は、一般式 (B) で表される化合物の塩であってもよく、一般式 (B) で表される化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であってもよく、重合性と接着性とのバランスの観点から、一般式 (B) で表される化合物のカルシウム塩が好ましい。

[0065] アスコルビン酸誘導体の塩が一般式 (B) で表される化合物の塩である場合、 $R^{1B}$  及び  $R^{2B}$  は、それぞれ独立に水素原子又は 1 価の有機基であることが好ましい。さらに、 $R^{1B}$  又は  $R^{2B}$  の一方は水素原子であり、かつ  $R^{1B}$  又は  $R^{2B}$  の他方は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基であるか、あるいは、 $R^{1B}$  及び

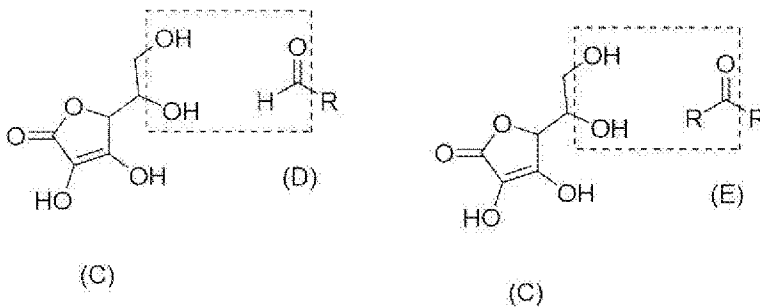
$R^{2B}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10の1価の有機基であることが好ましい。

$R^{1B}$ 又は $R^{2B}$ の一方は水素原子であり、かつ $R^{1B}$ 又は $R^{2B}$ の他方は炭素数1～10の1価の有機基である場合、 $R^{1B}$ 又は $R^{2B}$ の他方は、炭素数1～5の1価の有機基であることが好ましく、炭素数1～3の1価の有機基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であることがさらに好ましく、イソプロピル基であることが特に好ましい。

$R^{1B}$ 及び $R^{2B}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10の1価の有機基である場合、 $R^{1B}$ 及び $R^{2B}$ は、それぞれ独立に炭素数1～5の1価の有機基であることが好ましく、炭素数1～3の1価の有機基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であることがさらに好ましく、共にメチル基であることが特に好ましい。

[0066] アスコルビン酸誘導体の製造方法の一例としては、下記一般式(C)で示されるアスコルビン酸と、下記一般式(D)で示されるアルデヒド化合物又は下記一般式(E)で示されるケトン化合物とをアセタール化反応(破線参照)させる方法が挙げられる。

[0067] [化7]



[0068] 上記一般式(D)におけるRは、前述の一般式(B)における $R^{1B}$ 又は $R^{2B}$ と同様である。

上記一般式(E)における2つのRは、前述の一般式(B)における $R^{1B}$ 及び $R^{2B}$ と同様である。上記一般式(E)における2つのRは、同じであってもよく、異なってもよい。

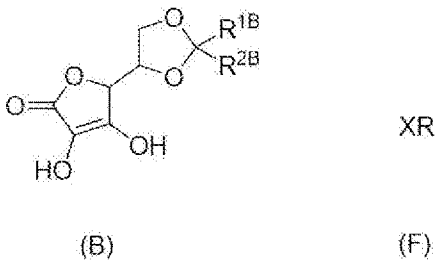
上記一般式(D)で示されるアルデヒド化合物として、例えば、ブタナー

ル、イソブタナール、ヘキサナール、オクタナール、ドデカナールなどが挙げられる。上記一般式 (E) で示されるケトン化合物として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

これら化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0069] 上記アスコルビン酸誘導体の塩であるアスコルビン酸誘導体のアルカリ金属塩の製造方法の一例としては、下記一般式 (B) で示されるアスコルビン酸誘導体と、下記一般式 (F) で示すアルカリ金属塩とを、反応させる方法 (アルカリ金属化反応) が挙げられる。

[0070] [化8]



XR

(F)

[0071] 一般式 (F) 中、Xはアルカリ金属を示し、Rは、例えば、炭酸基、水酸基などを示す。

上記一般式 (F) で示されるアルカリ金属塩としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。これらを、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0072] 前述のアセタール化反応及びアルカリ金属化反応については、反応条件を適宜調整すればよい。

[0073] (スルフィン酸類)

還元剤であるスルフィン酸類としては、例えば、スルフィン酸化合物又はその塩等が挙げられる。

[0074] スルフィン酸化合物又はその塩としては、例えば、アルカンスルフィン酸又はその塩、脂環族スルフィン酸又はその塩、芳香族スルフィン酸又はその塩が挙げられる。

スルフィン酸化合物の塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム

塩、ルビジウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉄塩、亜鉛塩、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などが例示される。

[0075] アルカンスルフィン酸としては、メタンスルフィン酸などが例示される。

脂環族スルフィン酸としては、シクロヘキサンスルフィン酸、シクロオクタンスルフィン酸などが例示される。

芳香族スルフィン酸としては、ベンゼンスルフィン酸、*p*-トルエンスルフィン酸、*o*-トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシ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、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、クロルベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などが例示される。

[0076] (アミン化合物)

還元剤であるアミン化合物としては、例えば、芳香族アミン化合物、脂肪族アミン化合物、複素環式アミン化合物等が挙げられる。

重合性が向上する観点から、アミン化合物は、芳香族アミン化合物を含むことが好ましい。

芳香族アミン化合物は、構造中に芳香族炭化水素基を含む。また、本開示における芳香族アミン化合物には、複素環式芳香族化合物は含まれない。

[0077] 芳香族アミン化合物としては、例えば、アニリン、トルイジン等の芳香族第1級アミン化合物；

N-メチルアニリン、N-メチル-*p*-トルイジン、N-フェニルグリシン (NPG)、N-トリルグリシン (NTG)、N,N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニルグリシン (NPG-GMA) 等の芳香族置換グリシン又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩などに代表される芳香族置換アミノ酸化合物又はその塩等の芳香族第2級アミン化合物；

N,N-ジメチルアニリン (DMA)、N,N-ジベンジルアニリン、N,

N-ジメチル-p-トルイジン (DMPT)、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン (DEPT)、N, N-ジメチル-p-エチルアニリン、N, N-ジメチル-p-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-p-tert-ブチルアニリン、N, N-ジメチルアニシジン、N, N-ジメチルキシリジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-p-クロルアニリン、N, N-ジメチル-p-フルオロアニリン等の芳香族第3級アミン化合物又はこれらの塩が挙げられる。

[0078] 脂肪族アミン化合物としては、第一級、第二級及び第三級アミノ基からなる群から選択される少なくとも1つを含む脂肪族アミン化合物が好ましく、第三級アミノ基のみを含む脂肪族アミン化合物がより好ましい。

複素環式アミン化合物としては、第一級、第二級及び第三級アミノ基からなる群から選択される少なくとも1つを含む複素環式アミン化合物が好ましく、第三級アミノ基のみを含む複素環式アミン化合物がより好ましい。

[0079] 脂肪族アミン化合物としては、例えば、EDTA系(エチレンジアミン四酢酸)、NTA系(ニトリロ四酢酸)、DTPA系(ジエレントリアミン五酢酸)、HEDTA系(ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸)、TTHA系(トリエチレンテトラミン六酢酸)、PDTA系(1, 3-プロパンジアミン四酢酸)、DPTA-OH系(1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸)、HIDA系(ヒドロキシエチルイミノ二酢酸)、DHEG系(ジヒドロキシエチルグリシン)、GEDTA系(グリコールエーテルジアミン四酢酸)、CMGA系(ジアルボキシメチルグルタミン酸)、EDDS系((S, S)-エチレンジアミンジコハク酸)及びEDTMP系(エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸))、N, N-ジメチル-N', N'-ビス(2-ジメチルアミノエチル)エチレンジアミン(Me6TREN)、N, N'-ジメチル-1, 2-フェニレンジアミン、2-(メチルアミノ)フェノール、3-(メチルアミノ)-2-ブタノール、N, N'

ービス（1，1-ジメチルエチル）-1，2-エタンジアミン又はN，N，N'，N''，N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）又はこれらの塩等が挙げられる。

[0080] 複素環式アミン化合物としては、例えば、単座、二座又は三座ヘテロ環式電子供与配位子として機能できる複素環式アミン化合物が挙げられる。

具体的には、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビピリジン、ピコリルイミン、 $\gamma$ -ピラン、 $\gamma$ -チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマリン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス-チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビキノリン、イソキノリン、ビイソキノリン、アクリジン、クロマン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビスミダゾール及びビスオキサゾリン等の非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導された複素環式アミン化合物又はこれらの塩などが挙げられる。

[0081] 脂肪族アミン化合物又は複素環式アミン化合物としては、好ましくはN，N-ジメチル-N'，N'-ビス（2-ジメチルアミノエチル）エチレンジアミン、2，2'-ビピリジン、N-ブチル-2-ピリジルメタンイミン、4，4'-ジ-tert-ブチル-2，2'-ジピリジン、4，4'-ジメチル-2，2'-ジピリジン、4，4'-ジノニル-2，2'-ジピリジン、N-ドデシル-N-（2-ピリジルメチレン）アミン、1，1，4，7，10，10-ヘキサメチル-トリエチレントトラミン、N-オクタデシル-N-（2-ピリジルメチレン）アミン、N-オクチル-2-ピリジルメタンイミン、N，N，N'，N''，N'''-ペンタメチル-ジエチレントリアミン、1，4，8，11-テトラシクロテトラデカン、N，N，N'，N'-テトラキス（2-ピリジルメチル）エチレンジアミン、1，4，8，11-テトラメチル-1，4，8，11-テトラアザシクロテトラデカン、トリス〔2-（ジエチルアミノ）エチル〕アミン又はトリス（2-メチルピリジル）

アミンであり、より好ましくはN, N-ジメチル-N', N'-ビス(2-ジメチルアミノエチル)エチレンジアミン(Me 6 TREN)である。

[0082] (遷移金属化合物)

還元剤である遷移金属化合物としては、銅化合物、バナジウム化合物、モリブデン化合物、スカンジウム化合物、チタン化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物等が挙げられる。

上記の中でも、遷移金属化合物が、銅化合物及びバナジウム化合物の少なくとも一方を含むことが好ましく、銅化合物を含むことがより好ましい。

[0083] 銅化合物としては、カルボン酸銅として、酢酸銅、イソ酪酸銅、グルコン酸銅、クエン酸銅、フタル酸銅、酒石酸銅、オレイン酸銅、オクチル酸銅、オクテン酸銅、ナフテン酸銅、メタクリル酸銅、4-シクロヘキシル酪酸銅； $\beta$ -ジケトン銅として、アセチルアセトン銅、トリフルオロアセチルアセトン銅、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト銅、ベンゾイルアセトン銅； $\beta$ -ケトエステル銅として、アセト酢酸エチル銅；銅アルコキシドとして、銅メトキシド、銅エトキシド、銅イソプロポキシド、銅2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシド、銅2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド；ジチオカルバミン酸銅として、ジメチルジチオカルバミン酸銅；銅と無機酸の塩として、硝酸銅；及び塩化銅が挙げられる。

これらの内でも、モノマーに対する溶解性及び反応性の観点から、カルボン酸銅、 $\beta$ -ジケトン銅、 $\beta$ -ケトエステル銅が好ましく、酢酸銅、アセチルアセトン銅がより好ましい。

[0084] バナジウム化合物としては、バナジルアセチルアセトナート、ナフテン酸バナジウム(III)、バナジルステアレート、バナジウムベンゾイルアセトネート、ビス(マルトラート)オキソバナジウム(IV)、オキソビス(1-フェニル-1, 3-ブタンジオネート)バナジウム(IV)等が挙げられる。

[0085] 本開示の重合開始剤において、還元剤の含有量は、重合開始剤100質量

部に対して、10質量部～60質量部であることが好ましく、15質量部～55質量部であることがより好ましく、20質量部～50質量部であることがさらに好ましい。

[0086] 本開示の重合開始剤が還元剤としてアスコルビン酸類を含む場合、本開示の重合開始剤において、アスコルビン酸類の含有量は、重合開始剤100質量部に対して、10質量部～60質量部であることが好ましく、15質量部～55質量部であることがより好ましく、20質量部～50質量部であることがさらに好ましい。

本開示の重合開始剤が還元剤として遷移金属化合物を含む場合、本開示の重合開始剤において、遷移金属化合物の含有量は、重合開始剤100質量部に対して、0.001質量部～1.0質量部であることが好ましく、0.005質量部～0.8質量部であることがより好ましく、0.01質量部～0.7質量部であることがさらに好ましい。

[0087] <<硬化性組成物調製用キット>>

本開示の硬化性組成物調製用キットは、モノマー（A）を含む第1剤と、モノマー（B）を含む第2剤と、を備え、第1剤及び第2剤の少なくとも一方は、前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤、酸化剤及び還元剤を、それぞれ独立に含む。

[0088] <モノマー>

本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、第1剤はモノマー（A）を含み、第2剤はモノマー（B）を含む。

モノマー（A）とモノマー（B）とは、同一のモノマーであってもよく、異なるモノマーであってもよい。

モノマー（A）及びモノマー（B）としては、公知のモノマーを用いることができる。

モノマー（A）及びモノマー（B）は、酸性基を含まないモノマーであってもよく、酸性基を含むモノマー（以下、「酸性基含有モノマー」ともいう。）であってもよい。

モノマー（A）及びモノマー（B）は、酸性基を含まないモノマーを含むことが好ましい。

[0089] モノマーは、前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤、酸化剤及び還元剤の作用によりラジカル重合反応が進行して高分子化するモノマーである。

本開示におけるモノマーを構成するモノマーは1種に限定されず2種以上でもよい。酸性基を含まないモノマーとして、酸性基を含まない（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。酸性基を含まない（メタ）アクリレートモノマーとしては、単官能モノマー、二官能モノマー、三官能以上のモノマーが挙げられる。

[0090] 本開示において、モノマーの含有量（すなわち、調製される硬化性組成物中のモノマー（A）とモノマー（B）との総量）は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～75質量%であることがより好ましく、30質量%～60質量%であることがさらに好ましい。

[0091] 単官能モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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）アクリレートが例示される。これらの中でも、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）が好ましい。

[0092] 芳香族化合物系の二官能モノマーの例としては、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、2,2-ビス〔4-（3-（メタ）アクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、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ポリプロポキシフェニル）プロパン、等が挙げられる。

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(通称「Bis-GMA」)、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)プロパンが好ましい。

[0093] 脂肪族化合物系の二官能モノマーの例としては、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、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(UDMA)、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(TEGDMA)、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート(HexDMA)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート(NPG)、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)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。

[0094] 三官能以上のモノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メ

タ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (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-オキシヘプタン等が挙げられる。

[0095] 上記のモノマーは、いずれも1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。

[0096] 上述の酸性基を含まないモノマーの配合量としては、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量100質量部に対して、10質量部~100質量部の範囲が好ましく、20質量部~100質量部の範囲がより好ましく、50質量部~100質量部の範囲がさらに好ましい。

また、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分が後述の酸性基含有モノマーを含む場合、酸性基を含まないモノマーの配合量は、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量100質量部に対して、10質量部~99質量部であることが好ましく、30質量部~97質量部であることがより好ましく、50質量部~95質量部であることがさらに好ましい。

[0097] モノマー (A) 及びモノマー (B) は、分子量が100~5000である (メタ) アクリルモノマー (C) を含むことが好ましい。

(メタ) アクリルモノマー (C) の分子量としては、120~3000であることがより好ましく、150~2000であることがさらに好ましく、200~1000であることが特に好ましい。

[0098] モノマー (A) 及びモノマー (B) の総含有量に対する (メタ) アクリルモノマー (C) の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0099] (酸性基含有モノマー)

本開示の硬化性組成物調製用キットでは、第1剤におけるモノマー(A)又は第2剤におけるモノマー(B)のいずれか一方は、酸性基含有モノマーを含むことが好ましい。

第1剤及び第2剤の少なくとも一方が酸性基含有モノマーを含むことで、例えば本開示の硬化性組成物調製用キットが歯科用途に用いられる場合に、良好な歯質、及び歯科用補綴材料に対する高い接着性を付与することができる。

[0100] アスコルビン酸類又はホスホナイト化合物と、酸性基含有モノマーとの反応を抑制する観点から、第1剤におけるモノマー(A)は酸性基含有モノマーを含み、第2剤はアスコルビン酸類及びホスホナイト化合物を含むことが好ましく、

第1剤におけるモノマー(A)は酸性基含有モノマーを含み、第2剤は酸性基含有モノマーを含まず、かつアスコルビン酸類及びホスホナイト化合物を含むことがより好ましい。

[0101] 酸性基含有モノマーとしては、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、且つアクリロイル基、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個含むモノマーが挙げられる。

酸性基含有モノマーは、被着体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する。

[0102] リン酸基含有モノマーとしては、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(MDP)等の(メタ)アクリロイルオキシアルキ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] ハイ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] ハイ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] ハイ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ハイ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フェニルハイ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-ブロモエチルハイ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] ハイ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、アンモニウム塩が例示される。

[0103] ピロリン酸基含有モノマーとしては、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] 及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

[0104] チオリン酸基含有モノマーとしては、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジハイ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、アンモニウム塩が例示される。

[0105] ホスホン酸基含有モノマーとしては、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-ホスホプロピオネート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

[0106] スルホン酸基含有モノマーとしては、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) アクリレートが例示される。

[0107] カルボン酸基含有モノマーとしては、分子内に1つのカルボキシ基を含むモノマーと、分子内に複数のカルボキシ基を含むモノマーとが挙げられる。

[0108] 分子内に1つのカルボキシ基を含むモノマーとしては、(メタ) アクリル酸、N- (メタ) アクリロイルグリシン、N- (メタ) アクリロイルアスパ

ラギン酸、O-(メタ)アクリロイルチロシン、N-(メタ)アクリロイルチロシン、N-(メタ)アクリロイルフェニルアラニン、N-(メタ)アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-o-アミノ安息香酸、p-ビニル安息香酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸、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が例示される。

[0109] 分子内に複数のカルボキシ基を含むモノマーとしては、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、ジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメート及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物が例示される。

[0110] 上記の酸性基含有モノマーの中でも、被着体に対する接着強度が大きい点で、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(MDP)、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、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、及びジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメートが好ましい。

上記の酸性基含有モノマーは、1種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

[0111] 酸性基含有モノマーの配合量は、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量100質量部に対して、1質量部～50質量部であることが好ましく、3質量部～40質量部であることがより好ましく、5質量部～30質量部であることがさらに好ましい。

酸性基含有モノマーの配合量が1質量部以上であると、各種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、酸性基含有モノマーの配合量が50質量部以下であると、重合性と接着性のバランスを保ちやすい。なお、モノマー成分の総量とは、酸性基含有モノマーと、上述の酸性基を含まないモノマーの合計量を意味する。

[0112] 本開示におけるモノマーについては、例えば、国際公開2012/157566号、国際公開第2015/015220号、国際公開第2015/015221号、特開2016-094482号等の公知の文献に記載のモノマーを使用することができる。

[0113] 本開示の硬化性組成物調製用キットでは、第1剤及び第2剤の少なくとも一方が、前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤、酸化剤及び還元剤を、それぞれ独立に含む。硬化性組成物調製用キットにて使用される前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤、酸化剤及び還元剤の好ましい態様は、前述の通りである。

[0114] 本開示の硬化性組成物調製用キットでは、重合性が向上する観点から、酸

化剤は、有機過酸化物を含むことが好ましく、還元剤は、アスコルビン酸類と、遷移金属化合物とを含むことが好ましい。

[0115] 本開示の硬化性組成物調製用キットでは、保存安定性の観点から、第1剤は遷移金属化合物、及び有機過酸化物を含むことが好ましく、第2剤はアスコルビン酸類及びホスホナイト化合物を含むことが好ましい。

[0116] 第1剤及び第2剤に含まれるホスホナイト化合物の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.1質量%~5質量%であることが好ましく、0.2質量%~3質量%であることがより好ましく、0.3質量%~1質量%であることがさらに好ましい。

[0117] 第1剤及び第2剤に含まれるホスホナイト化合物の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.1質量%~1.5質量%であることが好ましく、0.1質量%~1質量%であることがより好ましく、0.2質量%~0.5質量%であることがさらに好ましい。

[0118] 第1剤及び第2剤に含まれる酸化剤の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.1質量%~10質量%であることが好ましく、0.3質量%~5質量%であることがより好ましく、0.5質量%~3質量%であることがさらに好ましい。

[0119] 第1剤及び第2剤に含まれる還元剤の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.2質量%~5質量%であることが好ましく、0.3質量%~2質量%であることがより好ましく、0.5質量%~1.5質量%であることがさらに好ましい。

[0120] 第1剤及び第2剤に含まれるアスコルビン酸の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.2質量%~5質量%であることが好ましく、0.3質量%~2質量%であることがより好ましく、0.5質量%~1.5質量%であることがさらに好ましい。

第1剤及び第2剤に含まれる遷移金属化合物の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.0001質量%~0.1質量%であることが好ましく、0.0002質量%~0.05質量%であることがより好ま

しく、0.0003質量%~0.02質量%であることがさらに好ましい。

[0121] <フィラー>

本開示の硬化性組成物調製用キットでは、第1剤及び第2剤の少なくとも一方はフィラーを含んでいてもよく、第1剤及び第2剤はフィラーを含むことが好ましい。

フィラーは、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせで配合してもよい。フィラーとしては、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。

[0122] 無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレイ、雲母、マイカ等のシリカを基材とする鉱物；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例示される。

ガラス類としては、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、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが好適に用いられる。

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、リン酸カルシウム、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も好適に用いられる。

具体的には、接着力、取り扱い性の点で、一次粒子径が $0.001\mu m$ ~ $0.1\mu m$ の微粒子シリカが好ましく使用される。市販品としては、「アエロジルOX50」、「アエロジル50」、「アエロジル200」、「アエロジル380」、「アエロジルR972」、「アエロジル130」（以上、いずれも日本アエロジル社製）が挙げられる。

[0123] 有機系フィラーとしては、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、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴ

ムが例示される。

[0124] 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例示される。

[0125] 硬化性、機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラーをシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。表面処理剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランが例示される。

[0126] フィラーの配合量は、本開示の硬化性組成物の全質量に基づいて、10質量%～80質量%の範囲が好ましく、30質量%～80質量%の範囲がより好ましく、50質量%～75質量%の範囲がさらに好ましい。

[0127] (非導電性フィラー)

本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、第1剤及び第2剤の少なくとも一方が、非導電性フィラーを含むことが好ましい。

非導電性フィラーとは、抵抗値が $1.00 \times 10^{-4} \Omega \text{m}$ 以上のフィラーを意味する。

非導電性フィラーの抵抗値の上限は特に限定されないが、例えば、 $1.00 \times 10^{20} \Omega \text{m}$ であってもよい。

非導電性フィラーの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機物；シリカ（ジメチルシリル化シリカ等）、シリケート（ボロシリケートガラス（バリウムボロシリケートガラス等）、アルミノシリケートガラス（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、バリウムアルミノシリケートガラス等））、セラミック、窒化ホウ素、窒化バリウム等の無機物などが

挙げられる。

[0128] 上記の中でも、非導電性フィラーの材料としては、シリカ及びシリケートが好ましく、ジメチルシリル化シリカ及びバリウムアルミノシリケートがより好ましい。

[0129] 第1剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第1剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。

非導電性フィラーが第2剤に含まれる場合に、第2剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第2剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。

本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、非導電性フィラーが第1剤に含まれる場合に、第1剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が10質量%以上であり、非導電性フィラーが第2剤に含まれる場合に、第2剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が10質量%以上であることが好ましい。

[0130] <添加剤>

本開示の硬化性組成物は、光重合開始剤、安定剤（重合禁止剤）、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含んでもよい。

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を用いることができ、例えば、カンファーキノン（CQ）、ジメチルアミノ安息香酸エチル（EDB）、4-（ジメチルアミノ）安息香酸2-ブトキシエチル（BEDB）等が挙げられる。

また、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合して

もよい。

本開示の硬化性組成物に、公知の染料、顔料を配合してもよい。

[0131] 本開示の硬化性組成物調製用キットは、歯科材料用であることが好ましい。

歯科材料用としては、特に限定されず、例えば、歯科用接着材、歯科用充填材料、歯科用シーラント（歯牙裂溝封鎖材）、支台築造材、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、歯冠補綴用レジン（歯冠用硬質レジン）、歯科用常温重合レジンなどが挙げられる。

本開示の硬化性組成物調製用キットは、特に、歯科用接着材として使用されるのが好ましい。

歯科用接着材としては、例えば、歯科用接着性レジンセメント、歯列矯正用接着材、動揺歯固定用接着材、窩洞塗布用接着材、歯科用ボンディング材などが挙げられ、歯科用接着性レジンセメントが好ましい。

歯科用充填材料としては、例えば、歯科用コンポジットレジン（歯科用自己接着性コンポジットレジンを含む）、根管充填材、仮封剤、裏層材などが挙げられる。

[0132] 本開示の硬化性組成物調製用キットを歯科治療に使用してもよい。

例えば、本開示の歯科治療方法は、本開示の硬化性組成物調製用キットにおける第1剤及び第2剤を混合して硬化性組成物を得る工程と、当該硬化性組成物を口腔内で重合させて硬化物を得る工程とを含んでいてもよい。当該方法において、第1剤及び第2剤を混合して硬化性組成物を得る工程は、口腔内で行われてもよく、口腔外で行われてもよい。口腔外で行われる場合、得られた硬化性組成物を口腔内に適用し、口腔内で重合させて硬化物を得ればよい。このように、口腔内で重合させて硬化物を得る工程含む方法は、例えば、硬化性組成物調製用キットを歯科用接着性レジンセメント、充填修復用コンポジットレジン等に用いる場合に適している。

[0133] 本開示の歯科治療方法は、本開示の硬化性組成物を口腔外で重合させて硬化物を得る工程と、硬化物を口腔内に適用する工程とを含んでいてもよい。

このように口腔外で重合させて硬化物を得る工程は、注型内で硬化性組成物を重合させて硬化物を得る工程であってもよい。口腔外で得られた硬化物は、必要に応じて加工してもよく、加工後の硬化物を口腔内に適用してもよい。口腔外で重合させて硬化物を得る方法は、例えば、硬化物をCAD/CAM用レジンプロック、テンポラリークラウン、人工歯等に用いる場合に適している。

[0134] <硬化性組成物>

本開示の硬化性組成物は、前述のホスホナイト化合物又は本開示の重合促進剤と、酸化剤と、還元剤と、モノマーと、を含む。本開示の硬化性組成物が上記の構成を含むことで、重合性を良好に向上させることができる。

硬化性組成物におけるモノマーの具体例、好ましい態様等は、上述のモノマーと同様である。

本開示の硬化性組成物は、さらに、非導電性フィラーを含むことが好ましい。

硬化性組成物における非導電性フィラーの具体例、好ましい態様等は、上述の非導電性フィラーと同様である。

[0135] <硬化物>

本開示の硬化物は、本開示の硬化性組成物の硬化物、又は、本開示の硬化性組成物調製用キットを用いて得られる硬化物である。

本開示の硬化物は、歯科材料として好適に用いることができる。即ち、本開示の歯科材料は、本開示の硬化物を含むことが好ましい。

## 実施例

[0136] 以下、本開示の実施例を示す。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。

本実施例において使用した各成分について、以下に示す。

[0137] <重合促進剤>

PPP：テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）4，4'-ビフェニレンジ-ホスホナイト

T P P : トリフェニルホスファイト

P S : ジー n - プロピルサルファイト

N a C l : 塩化ナトリウム

<遷移金属化合物>

C u ( O A c ) <sub>2</sub> m o n o h y d r a t e : 酢酸銅・一水和物

<フィラー>

G M 2 7 8 8 4 : S c h o t t 製 GM27884、1.5 μm、シランカップリング剤処理量 2.3%

R 8 1 2 : E v o n i k 製 A E R O S I L ( R ) R 8 1 2

<アスコルビン酸類>

i s o C 4 A A A : 3,4-ジヒドロキシ-5-(2-イソプロピル-1,3-ジオキソラン-4-イル)フラン-2(5H)-オン (下記化学式参照)

<酸性基を含まないモノマー>

2-HBMA : 2-ヒドロキシブチルメタクリレート

T E G D M A : トリエチレングリコールジメタクリレート

U D M A : 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

<酸性基含有モノマー>

M D P : 10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート

<有機過酸化物>

T A H : t e r t - アミルヒドロパーオキシド

<光重合開始剤>

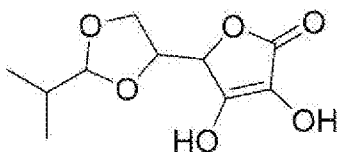
B E D B : 4-(ジメチルアミノ)安息香酸 2-ブトキシエチル

C Q : カンファークノン

<重合禁止剤>

B H T : 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

[0138] [化9]



isoC4AAA

[0139] <合成例1 (isoC4AAA : 3, 4-ジヒドロキシ-5-(2-イソプロピル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)フラン-2(5H)-オン)の合成>

300 mLのナス底フラスコ及びジムロート冷却管が接続された装置に、アスコルビン酸(50.0 g、284 mmol)と、溶剤としてジメチルアセトアミド(105 mL)とを装入し、60℃に昇温し、溶液を均一に攪拌した。

次いで、イソブタナール(20.2 g、284 mmol)を溶液に加え、溶液を均一に攪拌した。さらに、酸触媒であるp-トルエンスルホン酸・一水和物(5.7 g、28 mmol)を加え、溶液を均一に攪拌した。そして、20時間後に反応を止め、室温まで冷却した。

[0140] その後、得られた反応生成物を抽出した。具体的には、反応液に対し、等量の蒸留水を加え、次いで等量のジエチルエーテルを加え、分液ロートで抽出洗浄した。上記の抽出を3回繰り返した後、得られた有機層に等量の蒸留水を加え、分液ロートで洗浄した。上記の洗浄を3回繰り返した後、得られた有機層に硫酸ナトリウムを添加して乾燥させ、次いで、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物を、ヘキサン/酢酸エチル溶剤で洗浄し、ろ過にて分離精製した。

[0141] 以上により、3, 4-ジヒドロキシ-5-(2-イソプロピル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)フラン-2(5H)-オン(16 g、70 mmol、収率24.6%)を得た。isoC4AAAの<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD)による帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR : δ 0.39 (td, 6H, J = 4.5 Hz, 2.2 Hz)、

1. 19–1. 30 (m、1H)、3. 39–3. 79 (m、3H)、4. 10–4. 19 (m、2H)

[0142] 表1に示す通りに、各成分を用いて実施例1及び比較例1～3の第1剤及び第2剤を調製した。表1中、各成分欄の数字は、第1剤又は第2剤における各成分の量(質量部)を意味する。

[0143] <重合性評価>

第1剤と第2剤をそれぞれ100mg秤量し、20秒間混練した。速やかにアルミパンへ約100mg混練した組成物を充填し、NETZSCH製DSC Siriusを用い、測定を行った。ピークを解析し、peak top(ピークの最大値が得られた時間(分))及びHeight(mW/mg)を算出した。

peak top(分)は重合速度指標であり、Height(mW/mg)は重合度の指標である。これらの評価基準はそれぞれ以下の通りである。

—peak top(分)の評価基準—

- A 2.0以下
- B 2.0超2.4未満
- C 2.4以上3.0以下
- D 3.0超

—Height(mW/mg)の評価基準—

- A 1.6以上
- B 1.3超以上1.6未満
- C 0.6以上1.3以下
- D 0.6未満

[0144]

[表1]

		実施例		比較例						
		i		1		2		3		
		第1割	第2割	第1割	第2割	第1割	第2割	第1割	第2割	
重合促進剤	PPP		0.500							
	TTPP				0.500					
	PS						0.500			
	NaCl		0.015		0.015		0.015			0.015
遷移金属化合物	Cu(OAc) <sub>2</sub> monohydrate	0.001		0.001		0.001			0.001	
フィラー	GM27884	57.237	65.067	57.237	65.067	57.237	65.067	57.237	65.400	
	RB12	1.321	1.481	1.321	1.481	1.321	1.481	1.321	1.489	
アスコルビン酸類	C4iso AAA		1.500		1.500		1.500		1.500	
酸性基を含まないモノマー	2-HBMA	1.761	1.974	1.761	1.974	1.761	1.974	1.761	1.984	
	TEGDMA	7.925	8.885	7.925	8.885	7.925	8.885	7.925	8.931	
	UDMA	17.710	20.328	17.710	20.328	17.710	20.328	17.710	20.431	
酸性基含有モノマー	MDP	10.000		10.000		10.000		10.000		
有機過酸化物	TAH	4.000		4.000		4.000		4.000		
光重合開始剤	BEDB		0.100		0.100		0.100		0.100	
	CQ		0.100		0.100		0.100		0.100	
重合禁止剤	BHT	0.045	0.050	0.045	0.050	0.045	0.050	0.045	0.050	
	合計	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
重合性	重合速度	A		C		D		C		
	重合度	A		C		D		C		

[0145] 表1に示すように、実施例1ではホスホナイト化合物を用いることで比較例1～3よりも重合性の評価が良好であった。

[0146] 2022年3月25日に出願された日本国特許出願2022-050803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。

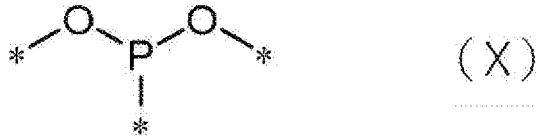
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1] ホスホナイト化合物を含む重合促進剤。

[請求項2] 前記ホスホナイト化合物は以下の一般式 (X) で示される構造を含む請求項1に記載の重合促進剤。

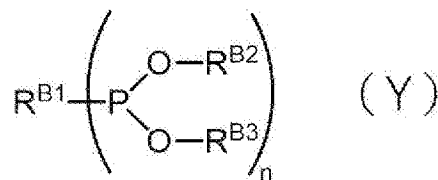
[化1]



(一般式 (X) 中は \* は炭素原子への結合位置を示す。)

[請求項3] 前記ホスホナイト化合物は以下の一般式 (Y) で示される化合物を含む請求項1又は請求項2に記載の重合促進剤。

[化2]



(一般式 (Y) 中、 $R^{B1}$  は、 $n$  価の炭化水素基であり、 $R^{B2}$  及び  $R^{B3}$  は、それぞれ独立に、1 価の炭化水素基であり、 $n$  は 1 又は 2 の整数である。)

[請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のホスホナイト化合物と、酸化剤と、還元剤と、を含む重合開始剤。

[請求項5] モノマー (1) を含む第1剤と、  
モノマー (2) を含む第2剤と、を備え、  
前記第1剤及び前記第2剤の少なくとも一方は、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のホスホナイト化合物、酸化剤及び還元剤を、それぞれ独立に含む硬化性組成物調製用キット。

[請求項6] 前記酸化剤は、有機過酸化物を含み、

前記還元剤は、アスコルビン酸類と、遷移金属化合物とを含む、請求項5に記載の硬化性組成物調製用キット。

- [請求項7] 前記第1剤は前記遷移金属化合物、及び前記有機過酸化物を含み、前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む請求項6に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項8] 前記第1剤における前記モノマー(1)又は前記第2剤における前記モノマー(2)のいずれか一方は酸性基含有モノマーを含む請求項5～請求項7のいずれか1項に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項9] 前記第1剤における前記モノマー(1)は酸性基含有モノマーを含み、  
前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む請求項6又は請求項7に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項10] 前記第2剤は前記アスコルビン酸類及び前記ホスホナイト化合物を含む請求項6～請求項9のいずれか1項に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項11] 前記第1剤及び前記第2剤はフィラーを含む請求項5～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項12] 前記第1剤及び前記第2剤に含まれる前記ホスホナイト化合物の総含有量は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、0.1質量%～1.5質量%である請求項5～請求項11のいずれか1項に記載の硬化性組成物調製用キット。
- [請求項13] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のホスホナイト化合物と、酸化剤と、還元剤と、モノマーと、を含む硬化性組成物。
- [請求項14] 請求項13に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項15] 請求項14に記載の硬化物を含む歯科材料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012011

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 4/40</i> (2006.01); <i>A61K 6/60</i> (2020.01); <i>C08F 2/44</i> (2006.01) FI: C08F4/40; A61K6/60; C08F2/44 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4/40; A61K6/60; C08F2/44		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2020-5969 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, paragraphs [0021], [0061]-[0063], [0097], [0098], [0107]-[0109]	1-5, 8, 11-14 6-7, 9-10, 15
X A	JP 2011-148747 A (KURARAY MEDICAL INC.) 04 August 2011 (2011-08-04) claims, paragraphs [0114]-[0118]	1-2 3-15
A	JP 57-105414 A (ASAHI DOW KK) 30 June 1982 (1982-06-30) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>06 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/012011**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-5969	A	16 January 2020	(Family: none)
JP 2011-148747	A	04 August 2011	(Family: none)
JP 57-105414	A	30 June 1982	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 4/40(2006.01)i; A61K 6/60(2020.01)i; C08F 2/44(2006.01)i FI: C08F4/40; A61K6/60; C08F2/44 A		
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）） C08F4/40; A61K6/60; C08F2/44 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2020-5969 A（三井化学株式会社）16.01.2020（2020-01-16） 特許請求の範囲，[0021]，[0061]-[0063]，[0097]-[0098]，[0107]-[0109]	1-5, 8, 11-14 6-7, 9-10, 15
X A	JP 2011-148747 A（クラレメディカル株式会社）04.08.2011（2011-08-04） 特許請求の範囲，[0114]-[0118]	1-2 3-15
A	JP 57-105414 A（旭ダウ株式会社）30.06.1982（1982-06-30） 全文	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	06.06.2023	国際調査報告の発送日 13.06.2023
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）  堀内 建吾 4J 7885  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2023/012011

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-5969 A	16.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 2011-148747 A	04.08.2011	(ファミリーなし)	
JP 57-105414 A	30.06.1982	(ファミリーなし)	