(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
2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/048802 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 287/00* (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006201

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 19 日(19.10.2010)

(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 2009-244795 2009 年 10 月 23 日(23.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラレメディカル株式会社(KURARAY MEDICAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木憲司 (SUZUKI, Kenji) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５－１クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満４丁目３番２５号梅田プラザビル別館８階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/048802 A1

(54) **Title**: POLYMERIZABLE COMPOSITION AND DENTAL MATERIAL

(54) 発明の名称 : 重合性組成物及び歯科材料

(57) **Abstract**: Disclosed is a polymerizable composition, which is suitable as an implant temporary cement and a mobile tooth fixing material. The polymerizable composition comprises: an acrylic block copolymer (a) that has at least one polymer block (A) mainly composed of a (meth)acrylic acid ester unit and capable of acting as a hard segment and at least one polymer block (B) mainly composed of an acrylic acid ester unit and capable of acting as a soft segment; a polymerizable monomer (b); and a polymerization initiator (c).

(57) 要約: 本発明は、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に好適な重合性組成物を提供する。本発明は、（メタ）アクリル酸エステル単位を主として含み、ハードセグメントとして機能する重合体ブロックＡを少なくとも１個と、アクリル酸エステル単位を主として含み、ソフトセグメントとして機能する重合体ブロックＢを少なくとも１個有するアクリル系ブロック共重合体（ａ）、重合性単量体（ｂ）、及び重合開始剤（ｃ）を含有してなる重合性組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 重合性組成物及び歯科材料

技術分野

[0001] 本発明は、生体組織用途に好適な、特にインプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に好適な重合性組成物、並びにそれを用いた歯科材料に関する。

背景技術

[0002] 歯牙、骨等の修復治療のために、接着材料や充填材料が使用されている。これら接着材料や充填材料としては、重合性単量体、重合開始剤及びフィラーなどからなる重合性組成物が汎用されている。歯牙、骨等の修復治療のための重合性組成物としては、硬化後の硬さの面で２種類に大別することができる。その一つは、仮封材、義歯床用のリベース、人工軟骨等のように生体組織との粘着材、衝撃吸収材などに用いられ、硬化物が柔軟である軟質系材料である。そして近年の歯科医療の発達により、新たな軟質系材料が必要となってきている。

[0003] 例えば、近年、歯科治療において、高齢などにより歯を喪失した患者に対し、インプラントの埋入による治療が普及している。インプラントは顎骨に直接埋め込まれる人工歯根部と上部の歯冠部及び人工歯根部と歯冠部を連結するアバットメントと呼ばれる歯台部から構成され、これらを接着させて使用される。この接着には、仮着セメントが使用されるが、インプラントは洗浄等のメンテナンスのために取り外すことがあるため、接着部には可徹性が必要とされる。そのため、仮着セメントには、その硬化物が柔軟性に優れることが要求されている。また、硬化前の粘度と賦形性が適切で操作性に優れることが要求されている。さらに、金属及びセラミックに対して良好な接着性を有することが要求されている。

[0004] また、同じく高齢などにより、歯周病の増加に伴い歯肉の退食が起こり、歯を充分に支えることが困難になり、歯がぐらつき脱落し易くなる。このぐ

らついた歯は動揺歯と呼ばれている。動揺歯の治療には、動揺歯固定材を用いて動揺歯を健全な歯に固定する方法が取られている。動揺歯固定材は、治癒後に取り除く必要があるため、可徹性が必要とされる。また、治癒までの固定中に曲げ歪みがかかるが、歪みによって破壊しないことが必要である。このため、動揺歯固定材には、その硬化物が柔軟性に優れることが要求されている。また、硬化前の粘度と賦形性が適切で操作性に優れることが要求されている。さらに、歯質に対して良好な接着性を有することも要求されている。さらにまた、審美性の観点から、硬化物が透明性及び色調安定性に優れることも要求されている。

[0005] 重合性組成物に柔軟性を付与する方法として、エラストマーを配合することが知られている。例えば、特許文献１では、歯科用接着性金属色遮蔽材セットに、ブタジエンーメチルメタクリレートースチレン共重合体粉末を配合して、柔軟化することによって耐衝撃性を改良した例が報告されている。また、特許文献２～４では、義歯床等に使用する歯科用組成物にスチレンージエン系ブロック共重合体を配合して柔軟化することによって、応力緩和性及び義歯床との接着性を改良した例が報告されている。さらに、特許文献５では、歯科用コーティング材組成物にスチレン系熱可塑性エラストマー又はメチルメタクリレートーブチルアクリレート共重合体を配合することによって、長期の変着色、吸水性を改良した例が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００２－２２６３１６号公報

特許文献2：特開平９－６７２２３号公報

特許文献3：特開平１０－１３９６１３公報

特許文献4：特開平１０－１８２３２９号公報

特許文献5：特開２００１－８９６９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１の歯科用接着性金属色遮蔽材セットは、エラストマーを粉体で含有しているため、各成分の分散性及び混和性に劣ることから、透明性をはじめ、上記のインプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に要求される諸特性を満足できていない。

[0008] 特許文献２～４の歯科用組成物では、スチレンージエン系ブロック共重合体と（メタ）アクリレート系モノマーの極性が異なるため、これらの混和性に問題があり、混和性が低いと、上記のインプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に要求される諸特性に悪影響を及ぼす。

[0009] 特許文献５の歯科用コーティング材組成物では、スチレン系熱可塑性エラストマーを用いた場合には、同様に（メタ）アクリレート系モノマーとの混和性に問題があり、メチルメタクリレートーブチルアクリレート共重合体については、ブロック共重合体の例示はない。

[0010] そこで本発明は、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に好適な重合性組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、当該重合性組成物を用いた歯科材料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

[0011] 上記目的を達成した本発明は、（メタ）アクリル酸エステル単位を主として含み、ハードセグメントとして機能する重合体ブロックＡを少なくとも１個と、アクリル酸エステル単位を主として含み、ソフトセグメントとして機能する重合体ブロックＢを少なくとも１個有するアクリル系ブロック共重合体（ａ）、

重合性単量体（ｂ）、及び

重合開始剤（ｃ）を含有してなる重合性組成物である。

[0012] 前記アクリル系ブロック共重合体（ａ）の分子量分布Ｍｗ／Ｍｎは、１．０～１．５であることが好ましい。前記アクリル系ブロック共重合体（ａ）は、前記重合性単量体（ｂ）の重合性基に対して不活性であることが好ましい。

[0013] 前記重合性単量体（ｂ）は、（メタ）アクリレート系重合性単量体であることが好ましい。

[0014] 本発明の重合性組成物は、重合促進剤（ｄ）をさらに含むことが好ましい。また、本発明の重合性組成物は、フィラー（ｅ）をさらに含むことが好ましい。

[0015] 本発明の重合性組成物は、生体組織用途に好適である。

[0016] 本発明はまた、上記の重合性組成物を用いた歯科用セメントである。当該歯科用セメントは、最適には、インプラント用仮着セメントである。

[0017] 本発明はまた、上記の重合性組成物を用いた動揺歯固定材である。

[0018] 本発明はまた、上記の重合性組成物を用いた歯科用コンポジットレジンである。

発明の効果

[0019] 本発明の重合性組成物は、硬化前の粘度と賦形性が両立され操作性に優れる。また、歯質、骨及び金属対して良好な接着性を発揮する。そして、硬化物が柔軟性、透明性及び色調安定性に優れている。従って、本発明の重合性組成物は、生体組織（歯、骨等、特に歯）に対して好適に適用できる。具体的な用途としては、本発明の重合性組成物は、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に最適であり、また、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジンにも好適である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の重合性組成物は、（メタ）アクリル酸エステル単位を主として含み、ハードセグメントとして機能する重合体ブロックＡを少なくとも１個と、アクリル酸エステル単位を主として含み、ソフトセグメントとして機能する重合体ブロックＢを少なくとも１個有するアクリル系ブロック共重合体（ａ）、重合性単量体（ｂ）、及び重合開始剤（ｃ）を含有してなる。

[0021] アクリル系ブロック共重合体（ａ）

本発明で用いるアクリルブロック共重合体（ａ）は、（メタ）アクリル酸エステル単位を主として含み、ハードセグメントとして機能する重合体ブロ

ックＡ［以下単に「重合体ブロックＡ」という］を少なくとも１個と、アクリル酸エステル単位を主として含み、ソフトセグメントとして機能する重合体ブロックＢ［以下単に「重合体ブロックＢ」という］を少なくとも１個有する。従って、アクリルブロック共重合体（ａ）は、エラストマーとして機能する。

[0022] 本発明において、「主として含む」とは、重合体ブロックの全モノマー単位（繰り返し単位）において、該当するモノマー単位が、５０重量%以上、好ましくは８０重量%以上、より好ましくは９０重量%以上含まれることをいう。

[0023] 重合体ブロックＡを構成する（メタ）アクリル酸エステル単位は、重合体ブロックＡがエラストマーのハードセグメントとして機能する限り特に制限はない。（メタ）アクリル酸エステルとしては、メタアクリル酸エステルが好ましく、例として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｓ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。これらの中で、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソボルニル及びメタクリル酸ｔ－ブチルを用いた場合には、重合体ブロックＡのガラス転移温度が高くなり、重合体ブロックＡが高い凝集力を発現して、本発明の重合性組成物の硬化物が優れた強度を発現するため好ましい。重合体ブロックＡに、２種以上の（メタ）アクリル酸エステル単位が含まれていてもよい。

[0024] アクリル系ブロック共重合体（ａ）における重合体ブロックＡの含有量は、１～７５重量%の範囲内が好ましく、１．５～６０重量%の範囲内であることがより好ましく、３～５０重量%の範囲内であることがさらに好ましい。重合体ブロックＡの含有量が１～７５重量%の範囲内にある場合、重合性組成物の硬化物に適切な柔軟性が付与される。

[0025] 重合体ブロックＢを構成するアクリル酸エステル単位としては、重合体ブ

ロックＢがエラストマーのソフトセグメントとして機能する限り特に制限はない。従って、重合体ブロックＡがアクリル酸エステル単位を主に含む場合でも、該アクリル酸エステル単位は、重合体ブロックＢが主に含むアクリル酸エステル単位とは異なる。アクリル酸エステルの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｓ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２－メトキシエチル、アクリル酸２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル）等が挙げられる。これらの中で、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシルを用いた場合には、重合体ブロックＢのガラス転移温度が低くなり、本発明の重合性組成物の硬化物が優れた柔軟性を発現するため好ましい。重合体ブロックＢに、２種以上のアクリル酸エステル単位が含まれていてもよい。

[0026] アクリル系ブロック共重合体（ａ）における重合体ブロックＢの含有量は、２５～９９重量%の範囲内が好ましく、４０～９８．５重量%の範囲内であることがより好ましく、５０～９７重量%の範囲内であることがさらに好ましい。重合体ブロックＡの含有量が２５～９９重量%の範囲内にある場合、重合性組成物の硬化物に適切な柔軟性が付与される。

[0027] 重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢについて、本発明の効果を損なわない範囲で、重合体ブロックＡに重合体ブロックＢを構成するアクリル酸エステル単位が含まれていてもよく、同様に、重合体ブロックＢに重合体ブロックＡを構成する（メタ）アクリル酸エステル単位が含まれてもよい。さらに、これらの重合体ブロックには、本発明の効果を損なわない範囲で、他のモノマー単位が含まれてもよい。他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－アミノエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、

マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有するビニル系モノマー；（メタ）アクリルアミド；スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン等の芳香族ビニルモノマー；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系モノマー；エチレン、プロピレン等のオレフィン系モノマー；ε－カプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系モノマー等が挙げられる。

[0028] アクリル系ブロック共重合体（ａ）は、重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとが結合している限り、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれらの２つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらの中でも、重合体ブロックＡと重合体ブロックＢの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては、重合体ブロックＡを「Ａ」、重合体ブロックＢを「Ｂ」としたときに、Ａ－Ｂで示されるジブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａで示されるトリブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂで示されるテトラブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａで示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。それらの中でも、アクリル系ブロック共重合体の製造（ａ）の容易性、重合性組成物の硬化物の柔軟性に優れる点から、ジブロック共重合体（Ａ－Ｂ）、トリブロック共重合体（Ａ－Ｂ－Ａ）が好ましく用いられ、トリブロック共重合体（Ａ－Ｂ－Ａ）がさらに好ましく用いられる。

[0029] 本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（ａ）の重量均分子量（Ｍｗ）は、アクリル系ブロック共重合体（ａ）の重合性単量体（ｂ）に対する溶解性、重合性組成物の硬化物の柔軟性の観点から、５０００～５００００の範囲内であることが好ましく、１００００～２００００の範囲内であることがより好ましく、３００００～１５００００の範囲内であることがさらに好ましい。なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0030] 本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（ａ）の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量：Ｍｗ／Ｍｎ）は、組成物の適切な粘度と賦形性及

び硬化物の高い柔軟性を得やすいことから、１．０～１．５であることが好ましく、１．０～１．４であることがより好ましく、１．０～１．３であることがさらに好ましい。

[0031] 本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（ａ）の製造方法は、化学構造に関する本発明の条件を満足する共重合体が得られる限りにおいて、特に限定されることはなく、公知の手法に準じた方法を採用することができる。狭い分子量分布のブロック共重合体を得る方法としては、構成単位となるモノマーをリビング重合する方法が採用される。リビング重合によれば、分子量分布が１．０～１．３のブロック共重合体を得ることも可能である。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機希土類錯体を重合開始剤として重合する方法、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩等の鉱酸塩存在下でアニオン重合する方法、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）法等が挙げられる。

[0032] 上記の製造方法の中で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤に用いた有機アルミニウム化合物存在下でのアニオン重合法によれば、より狭い分子量分布のブロック共重合体を製造することが可能で、重合率が高く、また、比較的緩和な温度条件下でリビング重合が可能であることから、本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（ａ）は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤に用いた有機アルミニウム化合物の存在下でのアニオン重合法で製造されることが好ましい。

[0033] 上記の有機アルカリ金属化合物を重合開始剤に用いた有機アルミニウム化合物存在下でのアニオン重合法としては、例えば、ＷＯ２００７／０２９７８３に記載されているように、有機リチウム化合物、及び下記の一般式：

ＡｌＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}

（式中、Ｒ^{1}は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を示し、Ｒ^{2}及びＲ^{3}はそ

れぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリールオキシ基を示すか又はR^2とR^3が結合して置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基を形成していてもよい。）

で表される有機アルミニウム化合物存在下に、必要に応じてＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’ーペンタメチルジエチレントリアミンやその他の３級アミン；１，２ージメトキシエタンや１２ークラウンー４等のクラウンエーテル等のエーテルをさらに用いて、アクリル系ブロック共重合体（ａ）中の各重合体ブロックを形成する（メタ）アクリル酸エステル及びアクリル酸エステルを逐次重合させる方法などを採用することができる。

[0034] アクリル系ブロック共重合体（ａ）の製造に用い得る前記した有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、ｎーブチルリチウム、ｓｅｃーブチルリチウム、ｔーブチルリチウム等のアルキルリチウム類；１，１ージフェニルヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム等のアラルキルリチウム類；フェニルリチウム、トリメチルシロキシリチウムなどを挙げることができる。

[0035] また、前記一般式で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチル（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウム、ジエチル（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウム、ジイソブチル（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウム、エチルビス（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチルビス（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、イソブチルビス（２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノキシ）アルミニウムが、重合中における副反応の抑制、取り扱いの容易さ等の観点から好ましく用いられる。

[0036] なお、本発明に用いられるアクリル系ブロック共重合体（ａ）は、好適にはリビング重合法によって製造されるが、重合性組成物に使用される際には、副反応防止の観点から、アクリル系ブロック共重合体（ａ）の重合末端は停止していることが好ましい。従って、アクリル系ブロック共重合体（ａ）は、重合性単量体（ｂ）の重合性基に対して不活性であることが好ましい。なお、重合性基に対して不活性とは、重合性基に対して重合開始反応やカップリング反応等の化学反応を起こさないことを意味する。

[0037] 重合性単量体（ｂ）

本発明の重合性組成物に用いられる重合性単量体（ｂ）には、ラジカル重合性単量体が好適に用いられる。重合性単量体（ｂ）におけるラジカル重合性単量体の具体例としては、α－シアノアクリル酸、（メタ）アクリル酸、α－ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ－Ｎ－ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。重合性単量体（ｂ）としては、アクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性の観点から（メタ）アクリレート系重合性単量体が好ましい。

[0038] 本発明における重合性単量体（ｂ）として、重合性基を１個有する単官能性単量体、及び重合性基を複数有する多官能性単量体が例示される。

[0039] 単官能性単量体の例としては、２－ヒドロキシエチル（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、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ、Ｎ－（ジヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピ

ル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、２，３－ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、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、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性、重合性組成物の硬化物の柔軟性が優れる点で、メチルメタクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）メタクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、及びイソボルニル（メタ）アクリレートが好ましく、さらに重合性組成物の硬化物の靭性が優れる点で、メチルメタクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート及びイソボルニルメタクリレートがさらに好ましい。

[0040] また、本発明の重合性組成物は、歯牙や骨、金属に対する接着強さが良好であることから、重合性単量体（ｂ）として、酸性基含有重合性単量体を含んでもよい。このような酸性基含有重合性単量体としては、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、且つ重合性基を有するラジカル重合性単量体が挙げられる。

[0041] リン酸基を有する重合性単量体の例としては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、４－（メタ）アクリロイルオ

キシブチルジハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイドロジェンホスフェート、２０－（メタ）アクリロイルオキシイコシルジ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エチル〕ハイ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〕ハイ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〕ハイ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、アンモニウム塩等が例示される。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。

[0042] 上記の酸性基含有重合性単量体の中でも、重合性組成物の歯牙や骨、金属に対する接着強さが良好である点及びアクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性に優れる点から、酸性基含有重合性単量体はリン酸基又はホスホン酸基を有することが好ましく、リン酸基を有することがより好ましい。中で

も、分子内に主鎖の炭素数が６～２０のアルキル基又はアルキレン基を有することが好ましく、１０－（メタ）ア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等のように分子内に主鎖の炭素数が８～１２のアルキレン基を有することがより好ましい。

[0043] 多官能性単量体としては、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体等が挙げられる。

[0044] 芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、２，２－ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス〔４－（３－（メタ）アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジトリエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ピロメリテート等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性、重合性組成物

の硬化物強度が優れる点で、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）プロパンが好ましい。中でも、エトキシ基の平均付加モル数が２．６である化合物（通称「Ｄ２．６Ｅ」）が好ましい。

[0045] 脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、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、１，４－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、２－エチル－１，６－ヘキサンジオールジ（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、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称「ＵＤＭＡ」）等が挙げられる。これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性、得られる重合性組成物の取り扱い性が優れる点で、グリセロールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（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、２－エチル－１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート及び１，１０－デカンオールジ（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）ジメタクリレートが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してよい。

[0046] 三官能性以上の重合性単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、

トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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。これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（ａ）との混和性に優れる点で、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0047] 上記の重合性単量体（ｂ）は１種単独で用いてもよいが、重合性組成物の硬化性、並びにその硬化物の靭性及び柔軟性の観点から、二官能性重合性単量体と単官能性単量体を併用することが好ましく、それらを併用する場合の比率は特に限定されないが、重合性単量体（ｂ）の総量を１００重量%とした場合に、二官能性重合性単量体の配合量が１～７５重量%であることが好ましく、２．５～５０重量%であることがより好ましく、５～２５重量%であることがさらに好ましい。二官能性重合性単量体の配合量が７５重量%以下であると、重合性組成物の硬化物の靭性が高くなり破壊しにくくなる。なお、本明細書において、「重合性単量体（ｂ）の総量」とは、組成物全体に含有される重合性単量体の総量のことを意味し、例えば、本発明の組成物が２剤型の形態をとる場合、各剤に含有される重合性単量体の重量を合計したものを意味する。

[0048] また、酸性基含有重合性単量体の配合量は特に限定されないが、重合性単量体（ｂ）の総量を１００重量%とした場合、１～５０重量%であることが好ましく、１．５～２５重量%であることがより好ましく、２．５～１５重量%であることがさらに好ましい。酸性基含有重合性単量体の配合量が１重量%以上であると、良好な接着強さが得られ、また、酸性基含有重合性単量体の配合量が５０重量%以下であると、重合性組成物の混和性が適度に保たれる。

[0049] アクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の使用量については、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）５～５００重量部が好ましく、１０～２５０重量部がより好ましい。

[0050] 重合開始剤（ｃ）

本発明に用いられる重合開始剤（ｃ）は、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられる。特に、光重合開始剤（ｃ－１）及び化学重合開始剤（ｃ－２）が、単独で又は２種以上適宜組み合わせて使用される。

[0051] 光重合開始剤（ｃ－１）としては、（ビス）アシルホスフィンオキサイド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第４級アンモニウム塩、ケタール類、α－ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物類、α－アミノケトン系化合物などが挙げられる。

[0052] これらの光重合開始剤の中でも、（ビス）アシルホスフィンオキサイド類及びその塩、並びにα－ジケトン類からなる群から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード（ＬＥＤ）、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す組成物が得られる。

[0053] 上記光重合開始剤として用いられる（ビス）アシルホスフィンオキサイド類のうち、アシルホスフィンオキサイド類としては、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、２，３，５，６－テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ－（２，６－ジメチルフェニル）ホスホネートなどが挙げられる。ビスアシルホスフィンオキサイド類としては、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキ

サイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、（２，５，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドカリウム塩、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドのアンモニウム塩などが挙げられる。さらに、特開２０００－１５９６２１号公報に記載されている化合物も挙げられる。

[0054] これら（ビス）アシルホスフィンオキサイド類の中でも、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、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サイド及び２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩が特に好ましい。

[0055] 上記光重合開始剤として用いられるα－ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファーキノン、２，３－ペンタジオン、２，３－オクタジオン、９，１０－フェナンスレンキノン、４，４’－オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、カンファーキノンが特に好ましい。

[0056] 本発明に用いられる重合開始剤（ｃ）のうち化学重合開始剤（ｃ－２）としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。化学重合開始剤に使用される

有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0057] 上記化学重合開始剤として用いられるケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。

[0058] 上記化学重合開始剤として用いられるハイドロパーオキサイドとしては、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイ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、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド及び１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0059] 上記化学重合開始剤として用いられるジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

[0060] 上記化学重合開始剤として用いられるジアルキルパーオキサイドとしては、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン及び２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３－ヘキシン等が挙げられる。

[0061] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシケタールとしては、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）

オクタン及び４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレリックアシッド－ｎ－ブチルエステル等が挙げられる。

[0062] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシエステルとしては、α－クミルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、２，２，４－トリメチルペンチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－アミルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタラート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，３，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート及びｔ－ブチルパーオキシマレリックアシッド等が挙げられる。

[0063] 上記化学重合開始剤として用いられるパーオキシジカーボネートとしては、ジ－３－メトキシパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0064] これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドが特に好ましく用いられる。

[0065] 本発明に用いられる重合開始剤（ｃ）の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対して、重合開始剤（ｃ）が０．００１～３０重量部含有されることが好ましい。重合開始剤（ｃ）の配合量が０．００１重量部未満の場合、重合が十分に進行せず、べとつきを招くおそれがあり、より好適には０．０５重量部以上、さらに好適には０．１重量部以上である。一方、重合開始剤（ｃ）の配合量が３０重量部を超える場合、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、組成物からの析出を招くおそれがあるため、より好適には２０重

量部以下、さらに好適には１５重量部以下、最も好適には１０重量部以下である。

[0066] 本発明の重合性組成物は、上記アクリル系ブロック共重合体（ａ）、重合性単量体（ｂ）及び重合開始剤（ｃ）含有していれば特に限定はなく、当業者に公知の方法により、容易に製造することができる。

[0067] 重合促進剤（ｄ）

本発明の重合性組成物は、重合促進剤（ｄ）を含むことが好ましい。重合促進剤（ｄ）としては、アミン類、スルフィン酸及びその塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、アルデヒド類、チオ尿素化合物、有機リン化合物、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物チオール化合物などが挙げられる。

[0068] 重合促進剤（ｄ）として用いられるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、ｎ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン等の第１級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン等の第２級脂肪族アミン；Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－ｎ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ－ラウリルジエタノールアミン、２－（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、Ｎ－メチルジエタノールアミンジメタクリレート、Ｎ－エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第３級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第３級脂肪族アミンが好ましく、その中でもＮ－メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

[0069] また、芳香族アミンとしては、例えば、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－３，５－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）

－ｐ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－３，４－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－４－エチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－４－イソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－４－ｔ－ブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－３，５－ジ－イソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｍ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３，５－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３，４－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－エチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－イソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－ｔ－ブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリン、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸ｎ－ブトキシエチルエステル、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸２－（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンゾフェノン、４－ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、Ｎ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）－ｐ－トルイジン、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸ｎ－ブトキシエチルエステル及び４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンゾフェノンからなる群から選択される少なくとも１種が好ましく用いられる。

[0070] 重合促進剤（ｄ）として用いられるスルフィン酸及びその塩としては、例えば、ｐ－トルエンスルフィン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸カリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸リチウム、ｐ－トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリメチル

ベンゼンスルフィン酸、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが特に好ましい。

[0071] 重合促進剤（ｄ）として用いられる亜硫酸塩及び亜硫酸水素塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム、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。これらの中でも、硬化性の観点から、亜硫酸ナトリウムが好ましく用いられる。

[0072] 重合促進剤（ｄ）として用いられるアルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、ｐ－メチルオキシベンズアルデヒド、ｐ－エチルオキシベンズアルデヒド、ｐ－n－オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、ｐ－n－オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。

[0073] 重合促進剤（ｄ）として用いられるチオ尿素化合物としては、１－（２－ピリジル）－２－チオ尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジメチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジエチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジ

ーｎーブロピルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’ージシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリーｎーブロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラーｎーブロピルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素等が挙げられる。

[0074] 重合促進剤（ｄ）として用いられる有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィン、２ーメチルトリフェニルホスフィン、４ーメチルトリフェニルホスフィン、２ーメトキシトリフェニルホスフィン、４ーメトキシトリフェニルホスフィン、トリｎーブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリｔーブチルホスフィン等が挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、トリフェニルホスフィン、２ーメチルトリフェニルホスフィンが好ましく用いられる。

[0075] 本発明に用いられる重合促進剤（ｄ）の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対して、重合促進剤（ｄ）を０．００１～３０重量部含有してなることが好ましい。重合促進剤（ｄ）の配合量が０．００１重量部未満の場合、重合が十分に進行せず、べとつきを招くおそれがあり、より好適には０．０５重量部以上、さらに好適には０．１重量部以上である。一方、重合促進剤（ｄ）の配合量が３０重量部を超える場合、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、組成物からの析出を招くおそれがあるため、より好適には２０重量部以下、さらに好適には１０重量部以下である。

[0076] また、本発明においては、化学重合開始剤（ｃ－２）及び重合促進剤（ｄ）を組み合わせてレドックス重合開始剤としてもよい。このとき、保存安定性の観点から、前記の化学重合開始剤（ｃ－２）と重合促進剤（ｄ）とを、それぞれ別々の容器に保存する。従って、歯科用重合性組成物は、少なくとも、化学重合開始剤（ｃ－２）を含有する第１剤と重合促進剤（ｄ）を含有する第２剤とを含むものとして提供され、好ましくは、前記第１剤と第２剤からなる、２剤型の形態で用いられるキットとして提供され、さらに好まし

くは、前記２剤がいずれもペースト状である、２ペースト型の形態で用いられるキットとして提供される。２ペースト型の形態で用いられる場合、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て化学重合を進行させ、光重合開始剤をさらに含有する場合には、化学重合及び光重合を進行させて、硬化させることが好ましい。

[0077] フィラー（ｅ）

本発明の重合性組成物には、硬化前の重合性組成物のペースト性状を調整するために、また硬化物の機械的強度を高めるために、フィラー（ｅ）をさらに配合することができる。このようなフィラーとして、有機フィラー、無機フィラー、及び有機－無機複合フィラー等が挙げられる。

[0078] 有機フィラーの素材としては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル－メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合体等が挙げられ、これらは単独で又は２種以上の混合物として用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。

[0079] 無機フィラーの素材としては、石英、シリカ、アルミナ、シリカ－チタニア、シリカ－チタニア－酸化バリウム、シリカ－ジルコニア、シリカ－アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラ

ス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。これらもまた、単独で又は２種以上を混合して用いることができる。無機フィラーの形状は特に限定されず、不定形フィラー及び球状フィラーなどを適宜選択して使用することができる。

[0080] 前記無機フィラーは、重合性単量体（ｂ）との混和性を調整するため、必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（β－メトキシエトキシ）シラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、１１－メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0081] 表面処理の方法としては、公知の方法を特に限定されずに用いることができ、例えば、無機フィラーを激しく攪拌しながら上記表面処理剤をスプレー添加する方法、適当な溶媒へ無機フィラーと上記表面処理剤とを分散又は溶解させた後、溶媒を除去する方法、あるいは水溶液中で上記表面処理剤のアルコキシ基を酸触媒により加水分解してシラノール基へ変換し、該水溶液中で無機フィラー表面に付着させた後、水を除去する方法などがあり、いずれの方法においても、通常５０～１５０℃の範囲で加熱することにより、無機フィラー表面と上記表面処理剤との反応を完結させ、表面処理を行うことができる。

[0082] 有機－無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーにモノマー化合物を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉砕することにより得られるものである。有機－無機複合フィラーとしては、例えば、ＴＭＰＴフィラー（トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉砕したもの）などを用いることができる。前記有機－無機複合フィ

ラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。

[0083] フィラー（ｅ）の平均粒子径は、得られる重合性組成物の取り扱い性及びその硬化物の機械的強度などの観点から、０．００１～５０μｍであることが好ましく、０．００１～１０μｍであることがより好ましい。なお、本明細書において、フィラーの平均粒子径は、当業者に公知の任意の方法により測定され得、例えば、下記実施例に記載のレーザー回折型粒度分布測定装置により容易に測定され得る。

[0084] フィラー（ｅ）の配合量は特に限定されないが、得られる重合性組成物の取り扱い性及びその硬化物の機械的強度の観点から、アクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対して５００重量部以下であることが好ましく、２５０重量部以下であることがより好ましく、１００重量部以下であることがさらに好ましい。フィラー（ｅ）の含有量が５００重量部以下であると硬化物の柔軟性が良好に保たれる。

[0085] 本発明の重合性組成物には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、柔軟性、流動性などの改質を目的として他の重合体、例えば天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴム及びその水素添加物、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、アクリルゴム、イソプレンーイソブチレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、スチレン系エラストマー〔例、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエンーポリ（α－メチルスチレン）ブロック共重合体、ポリ（ｐ－メチルスチレン）－ポリブタジエンーポリ（ｐ－メチルスチレン）ブロック共重合体、又はこれらの水素添加物等〕などを添加することができる。

[0086] 本発明の重合性組成物は、必要に応じて軟化剤を含有することができる。軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル等

の石油系軟化剤、パラフィン、落花生油、ロジン等の植物油系軟化剤などが挙げられる。これらの軟化剤は単独で、あるいは２種以上を混合して用いることができる。軟化剤の含有量には、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、アクリル系ブロック共重合体（ａ）及び重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対して３００重量部以下であり、好ましくは１００重量部以下である。

[0087] また、本発明の重合性組成物には、性能を低下させない範囲内で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、有機溶媒、増粘剤等が挙げられる。

[0088] 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、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン等が挙げられる。重合禁止剤の含有量は、アクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対して０．００１～１．０重量部が好ましい。

[0089] 本発明の重合性組成物は、硬化前の粘度と賦形性が両立され操作性に優れる。また、歯質、骨及び金属対して良好な接着性を発揮する。そして、硬化物が柔軟性、透明性及び色調安定性に優れている。従って、本発明の歯科用重合性組成物は、このような利点が生かされる用途に適用でき、特に、生体組織（歯、骨等、特に歯）に対して好適に適用できる。具体的な用途としては、本発明の重合性組成物は、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に最適であり、また、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジンにも好適である。

[0090] 歯科用セメントの好適な構成の一例を示す。歯科用セメントは、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を５～５００重量部、重合開始剤（ｃ）を０．０５～１５重量部、重合促進剤（ｄ）を０．０５～２０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（

ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～５００重量部含むことが好ましく、重合性単量体（ｂ）１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を１０～２５０重量部、重合開始剤（ｃ）を０．１～１０重量部、重合促進剤（ｄ）を０．１～１０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を１０～２５０重量部含むことがより好ましい。

[0091] インプラント用仮着セメントの好適な構成の一例を示す。インプラント用仮着セメントは、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を５～５００重量部、重合開始剤（ｃ）を、０．０５～１５重量部、重合促進剤（ｄ）を０．０５～２０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～２５０重量部含むことが好ましく、重合性単量体（ｂ）１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を１０～２５０重量部、重合開始剤（ｃ）を、０．１～１０重量部、重合促進剤（ｄ）を０．１～１０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～１００重量部含むことがより好ましい。

[0092] 動揺歯固定材の好適な構成の一例を示す。動揺歯固定材は、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を５～５００重量部、重合開始剤（ｃ）を０．０５～１５重量部、重合促進剤（ｄ）を０．０５～２０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～２５０重量部含むことが好ましく、重合性単量体（ｂ）１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を１０～２５０重量部、重合開始剤（ｃ）を０．１～１０重量部、重合促進剤（ｄ）を０．１～１０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～１００重量部含むことがより好ましい。

[0093] 歯科用コンポジットレジンの好適な構成の一例を示す。歯科用コンポジットレジンは、重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を５～２５０重量部、重合開始剤（ｃ）を０．０５～１５重量部、重合促進剤（ｄ）を０．０５～２０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を０～５００重量部含むことが好ましく、重合性単量体（ｂ）１００重量部に対し、アクリル系ブロック共重合体（ａ）を１０～２５０重量部、重合開始剤（ｃ）を０．１～１５重量部、重合促進剤（ｄ）を０．１～１０重量部含み、かつアクリル系ブロック共重合体（ａ）と重合性単量体（ｂ）の総量１００重量部に対してフィラー（ｅ）を５０～２５０重量部含むことがより好ましい。

実施例

[0094] 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。

[0095] 以下の参考例において、サンプリングした重合体（ブロックを形成する重合体）及びアクリル系ブロック共重合体（最終的な重合体）の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下ＧＰＣと表す）のポリスチレン換算により求めた。ＧＰＣ測定に用いた装置及び条件は以下のとおりである。

〔ＧＰＣ測定の装置及び条件〕

・装置：東ソー株式会社製ＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８０２０」

・分離カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ」、「Ｇ４０００ＨＸＬ」及び「Ｇ５０００ＨＸＬ」を直列に連結

・溶離液：テトラヒドロフラン

・溶離液流量：１．０ｍｌ／分

・検出方法：示差屈折率（ＲＩ）

ＵＶ吸収率（参考例４）

[0096] また、以下の参考例において、アクリル系ブロック共重合体における各重

合体ブロックの構成割合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によって求めた。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に用いた装置及び条件は次のとおりである。

〔^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の装置及び条件〕

・装置：日本電子株式会社製の核磁気共鳴装置「ＪＮＭ－ＬＡ４００」

・重溶媒：重水素化クロロホルム

[0097] 本実施例で用いたアクリル系ブロック共重合体は、次のようにして製造した。

[0098] 参考例１　アクリル系ブロック共重合体（ａ）－１の製造

（１）１リットルの三口フラスコに三方コックを付け内部を脱気し、窒素で置換した後、室温にてトルエン３９０ｇ、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン１．４ｍｌ、及びイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウム１１ｍｍｏｌを含有するトルエン溶液１８ｍｌを加え、さらに、ｓｅｃ－ブチルリチウム２．２ｍｍｏｌを含有するシクロヘキサンとｎ－ヘキサンの混合溶液１．７ｍｌを加えた。これにメタクリル酸メチル１４ｍｌを加え、室温で１時間反応させた。この時点で反応液１ｇを採取してサンプリング試料１とした。引き続き、重合液の内部温度を－１５℃に冷却し、アクリル酸ｎ－ブチル１２０ｍｌを６時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液１ｇを採取してサンプリング試料２とした。続いてメタクリル酸メチル１４ｍｌを加えて反応液を室温に昇温して、約１０時間撹拌した。この反応液にメタノール１ｇを添加して重合を停止した。この重合停止後の反応液を大量のメタノールと水の混合溶液（メタノール９０質量%）に注ぎ、析出した白色沈殿物を回収してサンプリング試料３とした。

[0099] （２）上記（１）の採取又は回収したサンプリング試料１～３について、上記した方法でＧＰＣ測定、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行って、その結果に基づいて、各重合段階で得られた重合体及びブロック共重合体のＭｗ（重量平均分子量）、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）、メタクリル酸メチル重合体（ＰＭＭＡ）ブロックとアクリル酸－ｎ－ブチル重合体（ＰｎＢＡ）ブロックの質量比を求

めたところ、上記の（１）で最終的に得られた白色沈殿物は、ＰＭＭＡ－ＰｎＢＡ－ＰＭＭＡからなるトリブロック共重合体であり、その全体のＭｗは８５，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．１３、各重合体ブロックの割合はＰＭＭＡ（１０質量%）－ＰｎＢＡ（８０質量%）－ＰＭＭＡ（１０質量%）であること（ＰＭＭＡの合計２０質量%）が判明した。また、試料１は、ＰＭＭＡであって、そのＭｗは７，３００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０６であり；試料２はＰＭＭＡ－ＰｎＢＡのジブロック共重合体であって、そのＭｗは７７，０００，Ｍｗ／Ｍｎは１．１６であった。

[0100] 参考例２　アクリル系ブロック共重合体（ａ）－２の製造

（１）１リットルの三口フラスコに三方コックを付け内部を脱気し、窒素で置換した後、室温にてトルエン３９０ｇ、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン１．４ｍｌ、及びイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウム１１ｍｍｏｌを含有するトルエン溶液１８ｍｌを加え、さらに、ｓｅｃ－ブチルリチウム２．２ｍｍｏｌを含有するシクロヘキサンとｎ－ヘキサンの混合溶液１．７ｍｌを加えた。これにメタクリル酸メチル３５ｍｌを加え、室温で１時間反応させた。この時点で反応液１ｇを採取してサンプリング試料１とした。引き続き、重合液の内部温度を－１５℃に冷却し、アクリル酸ｎ－ブチル７５ｍｌを５時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液１ｇを採取してサンプリング試料２とした。続いてメタクリル酸メチル３５ｍｌを加えて反応液を室温に昇温して、約１０時間撹拌した。この反応液にメタノール１ｇを添加して重合を停止した。この重合停止後の反応液を大量のメタノールと水の混合溶液（メタノール９０質量%）に注ぎ、析出した白色沈殿物を回収してサンプリング試料３とした。

[0101] （２）上記（１）の採取又は回収したサンプリング試料１～３について、上記した方法でＧＰＣ測定、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行って、その結果に基づいて、各重合段階で得られた重合体及びブロック共重合体のＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎ、メタクリル酸メチル重合体（ＰＭＭＡ）ブロックとアクリル酸－ｎ－ブチル重

合体（ＰｎＢＡ）ブロックの質量比を求めたところ、上記の（１）で最終的に得られた白色沈殿物は、ＰＭＭＡ－ＰｎＢＡ－ＰＭＭＡからなるトリブロック共重合体であり、その全体のＭｗは８５，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０３、各重合体ブロックの割合はＰＭＭＡ（２５質量%）－ＰｎＢＡ（５０質量%）－ＰＭＭＡ（２５質量%）であること（ＰＭＭＡの合計５０質量%）が判明した。また、試料１は、ＰＭＭＡであって、そのＭｗは１８，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０５であり；試料２はＰＭＭＡ－ＰｎＢＡのジブロック共重合体であって、そのＭｗは６７，０００，Ｍｗ／Ｍｎは１．１４であった。

[0102] 参考例３　アクリル系ブロック共重合体（ａ）－３の製造

（１）１リットルの三口フラスコに三方コックを付け内部を脱気し、窒素で置換した後、室温にてトルエン３９０ｇ、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン０．９５ｍｌ、及びイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウム１１ｍｍｏｌを含有するトルエン溶液１２ｍｌを加え、さらに、ｓｅｃ－ブチルリチウム２．２ｍｍｏｌを含有するシクロヘキサンとｎ－ヘキサンの混合溶液１．１ｍｌを加えた。これにメタクリル酸メチル５ｍｌを加え、室温で１時間反応させた。この時点で反応液１ｇを採取してサンプリング試料１とした。引き続き、重合液の内部温度を－１５℃に冷却し、アクリル酸ｎ－ブチル９７ｍｌを５時間かけて滴下した。滴下終了後、この反応液にメタノール１ｇを添加して重合を停止した。この重合停止後の反応液を大量のメタノールと水の混合溶液（メタノール９０質量%）に注ぎ、析出した白色の液状沈殿物を回収してサンプリング試料２とした。

[0103] （２）上記（１）の採取又は回収したサンプリング試料１及び２について、上記した方法でＧＰＣ測定、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行って、その結果に基づいて、各重合段階で得られた重合体及びブロック共重合体のＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎ、メタクリル酸メチル重合体（ＰＭＭＡ）ブロックとアクリル酸－ｎ－ブチル重合体（ＰｎＢＡ）ブロックの質量比を求めたところ、上記の（１）で最終

的に得られた白色の液状沈殿物は、ＰＭＭＡ－ＰｎＢＡからなるジブロック共重合体であり、その全体のＭｗは１２５，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０６、各重合体ブロックの割合はＰＭＭＡ（５質量%）－ＰｎＢＡ（９５質量%）であることが判明した。また、試料１は、ＰＭＭＡであって、そのＭｗは６，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０８であった。

[0104] 参考例４　スチレン系ブロック共重合体１の製造

（１）窒素置換した撹拌装置付き耐圧容器に、α－メチルスチレン１４４ｇ、シクロヘキサン２５１ｇ、メチルシクロヘキサン４７．３ｇ及びテトラヒドロフラン６．８ｇを加えた。この混合溶液にｓｅｃ－ブチルリチウム（１．３Ｍシクロヘキサン溶液）１５．０ｍｌを添加し、－１０℃で５時間重合させた。重合開始３時間後のポリα－メチルスチレン（重合体ブロックＡ）の重量平均分子量は７８００であり、α－メチルスチレンの重合転化率は９０%であった。次いで、この反応液にブタジエン４０．５ｇを添加し、－１０℃で３０分間撹拌して、ブタジエンを重合（ブロックＢ１を形成）した後、シクロヘキサン１６８０ｇを加えた。この時点でα－メチルスチレンの重合転化率は９０%であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定から求めたポリブタジエンブロック（Ｂ１）の１，４－結合量は１９モル%であった。次にこの反応液にさらにブタジエン２３０ｇを加え、５０℃で２時間重合した。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体（構造：Ａ－Ｂ１－Ｂ２）のポリブタジエンブロック（Ｂ２）の重量平均分子量は３３０００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定から求めた１，４－結合量は６０モル%であった。

[0105] （２）続いて、特開２００７－１２６５２７に記載の方法に従い、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン１．２ｇをシクロヘキサン３０ｍｌに溶解させた溶液を、５０℃で１時間撹拌し、ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体（ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）トリブロック共重合体：Ａ－Ｂ１－Ｂ２－Ｘ－Ｂ２－Ｂ１－Ａ）と未反応ブロック共重合体（ポリ

（α－メチルスチレン）－ポリブタジエンブロック共重合体：Ａ－Ｂ１－Ｂ２）のＧＰＣにおけるＵＶ吸収の面積比から算出すると９７％であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果、ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）トリブロック共重合体中のα－メチルスチレン重合体ブロック含有量は３３重量％であり、ブタジエンブロック全体の（すなわち、ブロックＢ１＋Ｂ２）の１，４－結合量は５３モル％であった。

[0106] （３）上記（２）で得られた重合反応溶液の中に、オクチル酸ニッケル及びトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラー系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力０．８ＭＰａ、８０℃で５時間の水素添加反応を行うことにより、ポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）トリブロック共重合体の水素添加物［以下、これをスチレン系ブロック共重合体１と略称する］を得た。得られたスチレン系ブロック共重合体１をＧＰＣ測定した結果、主成分はＭｔ（平均分子量のピークトップ）＝７９０００、Ｍｎ（数平均分子量）＝７７０００、Ｍｗ（重量平均分子量）＝７８０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０３であるポリ（α－メチルスチレン）－ポリブタジエン－ポリ（α－メチルスチレン）トリブロック共重合体の水素添加物であり、ＧＰＣにおけるＵＶ（２５４ｎｍ）吸収の面積比から、カップリング体は９７％含まれることが判明した。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により、ブロックＢ１及びブロックＢ２から構成されるブタジエンブロックＢの水素添加率は９９％であった。

[0107] 次に、実施例及び比較例の重合性組成物の成分を略号と共に以下に記す。

[0108] ［重合性単量体（ｂ）］

３Ｇ：トリエチレングリコールジメタクリレート

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

ＴＢＭ：ｔ－ブチルメタクリレート

ＩＢＭ：イソボルニルメタクリレート

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

ＤＤ：１，１０－デカンジオールジメタクリレート

[0109] ［光重合開始剤（ｃ－１）］

ＣＱ：カンファーキノン

ＢＡＰＯ：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サイド

[0110] ［化学重合開始剤（ｃ－２）］

ＢＰＯ：ベンゾイルパーオキサイド

[0111] ［重合促進剤（ｄ）］

ＰＤＥ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

ＤＥＰＴ：Ｎ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）－ｐ－トルイジン

ＴＥＡ：トリエタノールアミン

ＴＰＢＳＳ：２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム

[0112] ［フィラー（ｅ）］

フィラー（ｅ）－１及び（ｅ）－２は、以下の製造方法に従って得られる。

[0113] フィラー（ｅ）－１：３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理シリカ粉

シリカ粉（日本触媒社製「ＫＥ－Ｐ２５０」）を振動ボールミルで粉砕し、シリカ粉を得た。得られたシリカ粉１００ｇ、３－アミノプロピルトリエトキシシラン０．５ｇ及びトルエン２００ｍｌを５００ｍｌの一口ナスフラスコに入れ、室温で２時間撹拌した。続いて、減圧下トルエンを留去した後、４０℃で１６時間真空乾燥し、さらに９０℃で３時間真空乾燥し、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理シリカ粉（フィラー（ｅ）－１）を得た。フィラー（ｅ）－１の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、型式「ＳＡＬＤ－２１００」）を用いて測定したところ、２．４μｍであった。

[0114] フィラー（ｅ）－２：３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ

ン処理コロイドシリカ粉

コロイドシリカ粉（日本アエロジル社製「アエロジルＯＸ５０」）１００ｇ、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン０．５ｇ及びトルエン２００ｍｌを５００ｍｌの一口ナスフラスコに入れ、室温で２時間撹拌した。続いて、減圧下トルエンを留去した後、４０℃で１６時間真空乾燥し、さらに９０℃で３時間真空乾燥し、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理コロイドシリカ粉（フィラー（ｅ）－２）を得た。

[0115] ［重合禁止剤］

ＢＨＴ：３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン

[0116] 実施例及び比較例において得られた重合性組成物の粘度、賦形性、並びに該組成物の硬化物の曲げ弾性率、靱性、透明性、色調安定性、歯質、金属及びセラミックスとの接着性は、以下のようにして測定又は評価した。

[0117] 試験例１　粘度：

レオメータ（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、ＡＲ２０００）に重合性組成物を載せ、直径２０ｍｍのパラレルプレートを用い、２５℃に保持しながら剪断速度１．０ｓｅｃ$^{-1}$でプレートを一定方向に回転させて、粘度を測定した。この測定での粘度が５０Ｐａ．ｓ以下のものは流動性が高過ぎ、１０００Ｐａ．ｓ以上のものは流動性がなく操作性が悪い。

[0118] 試験例２　賦形性：

縦５９ｍｍ×横８３ｍｍの歯科用練和紙に直径３ｍｍの円を描いておき、その円内に重合性組成物を０．３ｇ載せ、３５℃の恒温器内に垂直に立て、その状態で３分間静置して重合性組成物の円内からの移動距離を測定した。この試験を３回行い、３回の測定値の平均値を垂れ距離（ｍｍ）とした。垂れ距離が大きいほど重合性組成物が流れやすいことを示す。この試験での垂れ距離が３ｍｍ以上のものは、賦形性がなく、操作性が悪い。

[0119] 試験例３　曲げ弾性率：

ＩＳＯ４０４９に準拠して曲げ試験により評価した。すなわち、以下の例

で作製した重合性組成物をＳＵＳ製の金型（縦２ｍｍ×厚さ２ｍｍ×長さ２５ｍｍ）に充填し、上下をスライドガラスで圧接し、歯科用可視光照射器（株式会社モリタ製、ジェットライト３０００）で、２０秒間ずつ片面５箇所で裏表に光照射して重合性組成物を硬化させた。得られた硬化物について、万能試験機（株式会社島津製、オートグラフＡＧ－１００ｋＮＩ）を用いて、クロスヘッドスピード２ｍｍ／ｍｉｎで曲げ試験を実施し、曲げ弾性率を測定した。なお、優れた柔軟性を確保するために、曲げ弾性率は１０００ＭＰａ以下であることが好ましい。

[0120] 試験例４　靭性：

前述の曲げ弾性率の測定において、降伏点に達するまで、又は破壊するまで試験を継続した。破壊しなかったものを○、破壊したものを×とした。試験片が破壊しなかった場合は靭性に優れ、試験片が破壊した場合は靭性が低く脆いと判定した。

[0121] 試験例５　透明性：

重合性組成物をＳＵＳ製の金型（寸法２ｍｍ×２０ｍｍφ）に充填後、上下をスライドガラスで圧接し、歯科用可視光照射器（株式会社モリタ製、ジェットライト３０００）で、２０秒間ずつ片面６箇所で裏表に光照射して重合性組成物を硬化させた。得られた硬化物について、分光測色計（ミノルタ製、ＣＭ－３６１０ｄ、Ｄ６５光源）を用いて、透明性（ΔＬ）を測定した。なお、高い審美性を確保するために、透明性（ΔＬ）が２５以上である必要がある。

[0122] 試験例６　色調安定性：

試験例５で作製した試験片について、分光測色計（ミノルタ製、ＣＭ－３６１０ｄ、Ｄ６５光源）を用いて測色を行い、これを試験前の色度とした。次いで、蒸留水に試験片を７０℃で１０日間浸漬した後、再度測色を行い、これを試験後の色度とした。試験前の色度からの試験後の色度の変化をΔＥ値で評価した。ΔＥ値は下式で定義される。なお、色調安定性を確保するために、ΔＥ値が５以下である必要があり、本試験での色調安定性が高いほど

耐水性に優れる。

$\Delta E = \{(L^*1 - L^*2)^2 + (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2\}^{1/2}$

［式中、Ｌ＊１、ａ＊１、ｂ＊１、Ｌ＊２、ａ＊２、ｂ＊２は、分光測色計にて測定したＬ＊、ａ＊、ｂ＊表色系での色度（Ｌ＊、ａ＊、ｂ＊）を表す値であり、色度（Ｌ＊１、ａ＊１、ｂ＊１）は、７０℃水中に浸漬後の、色度（Ｌ＊２、ａ＊２、ｂ＊２）は、７０℃水中に浸漬前の色度である。

[0123] 試験例７　歯質（牛歯エナメル質／象牙質）との引張接着強さ

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて＃８０シリコン・カーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨してエナメル質の平坦面又は象牙質の平坦面を得た。各平坦面を流水下にて＃１０００のシリコン・カーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した後、表面の水を歯科用エアシリンジで吹き飛ばした。

[0124] 各平坦面に、直径３ｍｍの丸孔を有する厚さ約１５０μｍの粘着テープを貼付し、接着面積を規定した。丸孔内に下記の歯科用接着剤１を筆で塗布し、３０秒間放置した後、歯科用エアシリンジで、塗布した歯科用接着剤１の流動性がなくなるまで乾燥した。次いで、重合性組成物を丸孔内の歯科用接着剤１の塗付面上に充填し、丸孔から溢れた余剰分は、カミソリで表面が平滑になるように除去した後、歯科用可視光照射器（株式会社モリタ製、ジェットライト３０００）で、３０秒間光照射して重合性組成物を硬化させた。得られた重合性組成物の未重合層を残した硬化物に対して、市販の歯科用レジンセメント（クラレメディカル株式会社製、パナビア２１）を用いてステンレス製円柱棒（直径７ｍｍ、長さ２．５ｃｍ）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを３０分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計５個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、３７℃に保持した恒温器内に２４時間保管した。

[0125] 上記の接着試験供試サンプルの引張接着強度を、万能試験機（株式会社島津製、オートグラフＡＧ－１００ｋＮＩ）にて、クロスヘッドスピード２ｍ

ｍ／ｍｉｎで測定し、平均値を引張接着強さとした。

[0126] 歯科用接着剤１：

ｂｉｓ－ＧＭＡ（２，２－ビス〔４－（３－メタクリロイルキシー２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン）　５重量部、

＃８０１（１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシー２－ヒドロキシプロポキシ）エタン）　２５重量部

ＨＥＭＡ（２－ヒドロキシエチルメタクリレート）　２５重量部、

ＭＤＰ　１０重量部、

ＣＱ　　１．５重量部、

ＢＡＰＯ１．０重量部、

ＰＤＥ　１．０重量部、

ＤＥＰＴ１．５重量部、

ＢＨＴ　０．０５重量部、

蒸留水　１５．０重量部、

エタノール　１５．０重量部

からなる混合物

[0127] 試験例８　金属との接着性

縦横１０ｍｍ×厚さの５ｍｍチタン片（株式会社松風製、チタン１００、チタン含有率９９．５％以上）を流水下にて＃１０００シリコン・カーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して平滑面を得た後、表面の水を歯科用エアシリンジで吹き飛ばした。

[0128] チタン片の平滑面に、下記の歯科用接着剤２を塗布し、自然乾燥した後、直径５ｍｍの丸孔を有する厚さ１５０μｍの粘着テープを貼付して接着面積を規定した。次いで、重合性組成物を丸孔内の歯科用接着材２の塗付面上に充填し、丸孔から溢れた余剰分は、カミソリで表面が平滑になるように除去した後、歯科用可視光照射器（株式会社モリタ製、ジェットライト３０００）で、３０秒間光照射して重合性組成物を硬化させた。得られた重合性組成物の未重合層を残した硬化物に対して、市販の歯科用レジンセメント（クラ

レメディカル株式会社製、パナビア２１）を用いてステンレス製円柱棒（直径７ｍｍ、長さ２．５ｃｍ）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを３０分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計５個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、３７℃に保持した恒温器内に２４時間保管した。

[0129] 上記の接着試験供試サンプルの引張接着強度を、万能試験機（株式会社島津製、オートグラフＡＧ－１００ｋＮＩ）にて、クロスヘッドスピード２ｍｍ／ｍｉｎで測定し、平均値を引張接着強さとした。

[0130] 歯科用接着材２：

アセトン　９９．０％、

６－（４－ビニルベンジルーンープロピル）アミノ－１、３、５－トリアジンーニ、４－ジチオン　０．６％、

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　０．４％

からなる混合物

[0131] 試験例９　セラミックスとの接着性

試験例８のチタン１００をセラミックス片（ＶＩＴＡ社製、ビタ　セレイ）に変えたこと、及び歯科用接着材２を下記の歯科用接着材３に変えたこと以外、試験例８と同様にして試験した。

[0132] 歯科用接着材３：

エタノール　９５．０％、

３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン　５．０％、

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　１．０％

からなる混合物

[0133] 実施例１～１６及び比較例１～６（重合性組成物の調製）

表１～表４に示す原料を常温下で混合して、Ａペースト（及びＢペースト）を調製し、上記の試験例１～９の方法に従って特性を調べた。結果を表１～表４に示す。

[0134] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
原料	アクリル系ブロック共重合体 (a)-1	45	40	45	45						30	25
	アクリル系ブロック共重合体 (a)-2					30	30			10		
	アクリル系ブロック共重合体 (a)-3							70	60	30		
	スチレン系ブロック共重合体1										5	
	スチレン系ブロック共重合体2 1)											5
	3G (b)-1	15	10	15	15	15	10	15	15	15	10	10
	D2.6E (b)-2						5	5	5			
	TBM (b)-3	40	25	30	30	55	50			35	20	20
	IBM (b)-4		25					10	15		10	10
	MDP (b)-5			10	10		5		5	10	10	10
	DD (b-)6										5	5
	CQ (c-1)-1		1.0	0.5	0.5		1.5		1.5	1.0	0.5	0.5
	BAPO (c-1)-2	2.5	1.0	2.0	2.0	3.0	1.5	3.0	2.0	1.5	2.0	2.0
	PDE (d)-1		1.0	0.5	0.5		1.5		1.5	1.0	0.5	0.5
	フィラー (e)-1				25		10		50			
	フィラー (e)-2			10	5.0		3.0		5.0	5.0	10	10
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
特性	粘度 (Pa.s)	750	680	790	870	780	790	810	910	780	870	920
	賦形性 垂れ距離 (mm)	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
	曲げ弾性率 (MPa)	120	180	240	390	330	440	90	380	310	580	670
	軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	透明性⊿L	50	48	42	35	53	39	41	34	47	38	34
	色調安定性⊿E	1.6	1.7	1.4	1.9	1.4	1.7	2.4	2.1	1.4	1.8	1.5
	牛歯エナメル質 引張接着強さ(MPa)	9.5	8.2	10.3	11.3	9.2	9.5	7.8	8.1	9.3	8.9	8.3
	牛歯象牙質 引張接着強さ(MPa)	7.1	7.2	8.5	8.3	7.7	8.4	7.1	7.6	8.2	8.1	7.9
	チタン合金 引張接着強さ(MPa)	7.3	7.2	8.6	8.9	7.4	8.2	7.2	7.7	8.3	7.8	7.6
	セラミックス 引張接着強さ(MPa)	8.7	8.9	9.8	9.9	9.5	9.7	8.1	8.3	8.9	8.3	8.1

1）スチレン系ブロック共重合体2：ポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレン水素添加物（株式会社クラレ製、セプトン8007）

[0135]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3
原料	ｱｸﾘﾙ系重合体 1 2)		20	
	ｱｸﾘﾙ系共重合体 1 3)			10
	3G (b)-1	15	15	15
	TBM (b)-3	85	65	75
	CQ (c-1)	1.0	1.0	1.0
	BAPO (c-1)	1.0	1.0	1.0
	PDE (d)-1	1.0	1.0	1.0
	ﾌｨﾗｰ (e)-1	20		
	ﾌｨﾗｰ (e)-2	5		
	BHT	0.05	0.05	0.05
特性	粘度 (Pa.s)	260	4,800	7,300
	賦形性 垂れ距離 (mm)	18	0	0
	曲げ弾性率 (MPa)	2,800	1,800	2,200
	靭性	×	×	×
	透明性⊿L	37	18	13
	色調安定性⊿E	2.3	2.5	2.9
	牛歯ｴﾅﾒﾙ質 引張接着強さ(MPa)	2.4	2.8	2.9
	牛歯象牙質 引張接着強さ(MPa)	1.8	2.1	2.5
	ﾁﾀﾝ合金 引張接着強さ(MPa)	2.1	2.3	2.2
	ｾﾗﾐｯｸｽ 引張接着強さ(MPa)	2.5	2.3	2.6

2）アクリル系重合体１：ポリブチルメタクリレート（根上工業株式会社製、ハイパールＭ－６００３、分子量２５０，０００～３５０，０００）

3）アクリル系共重合体１：ポリ（メチルメタクリレート／エチルメタクリレート）（根上工業株式会社製、ハイパールＭ－４５０１、分子量６５０，０００～１，０００，０００）

[0136]

[表3]

		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
原料	アクリル系ブロック共重合体 (a)-1	45	45	40	40										
	アクリル系ブロック共重合体 (a)-2					30	30	30	30					20	
	アクリル系ブロック共重合体 (a)-3									70	70	60	60		70
	3G (b)-1	15	15	15	15	15	15	15	10	15	15	20	20	15	5
	D2.6E (b)-2								5	10	10		10		15
	TBM (b)-3	40	40	25	25	55	55	45	55					55	
	IBM (b)-4			10	20					5	5	5	10		10
	MDP (b)-5			10				10				15		10	
	CQ (c-1)-1			0.25		0.25		0.5		0.25		0.5			
	BAPO (c-1)-2	2.5		1.5		1.5		1.5		1.0		1.5		2.0	
	BPO (c-2)	1.5		2.0		1.5		2.0		1.5		3.0		2.5	
	PDE (d)-1				0.5		0.5		0.5		0.25		0.5		
	DEPT (d)-2		1.0		1.5		1.0		1.5		1.0		1.0		1.5
	TEA (d)-3				0.1		0.25		0.25		0.1		0.1		
	TPBSS (d)-4				0.1		0.25		0.25		0.1		0.1		
	フィラー (e)-1			25	15			20	10			25	20		
	フィラー (e)-2			5	5			3	3			5	5	5	5
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
特性	粘度 (Pa.s)	760		860		870		930		790		920		810	
	賦形性 垂れ距離 (mm)	0		0		0		0		0		0		0	
	曲げ弾性率 (MPa)	150		320		290		420		110		190		260	
	靭性	○		○		○		○		○		○		○	
	透明性⊿L	50		36		51		41		42		30		38	
	色調安定性⊿E	2.5		2.7		2.3		2.4		2.9		2.7		2.8	
	牛歯エナメル質 引張接着強さ (MPa)	9.8		11.5		9.3		10.3		8.1		9.1		9.2	
	牛歯象牙質 引張接着強さ (MPa)	8.1		8.4		8.1		8.9		8.0		8.8		8.7	
	チタン合金 引張接着強さ (MPa)	8.6		8.8		7.7		9.1		8.2		8.9		8.6	
	セラミックス 引張接着強さ (MPa)	9.3		9.8		8.6		10.3		9.4		9.8		9.7	

[0137]

[表4]

		実施例19		実施例20		比較例4		比較例5		比較例6	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
原料	ｱｸﾘﾙ系ﾌﾞﾛｯｸ共重合体 (a)-1	45	25	45	25						
	ｱｸﾘﾙ系重合体 1 2)							20	20		
	ｱｸﾘﾙ系共重合体 1 3)									10	10
	ｽﾁﾚﾝ系ﾌﾞﾛｯｸ共重合体1		5								
	ｽﾁﾚﾝ系ﾌﾞﾛｯｸ共重合体2 1)				5						
	3G (b)-1	15	15	15	10	15	15	15	15	15	15
	TBM (b)-3	40	25	40	25	85	85	65	65	75	75
	IBM (b)-4		20		25						
	DD (b-)6		10		5						
	CQ (c-1)-1					0.25		0.25		0.25	
	BAPO (c-1)-2	2.5		2.5		1.5		1.5		1.5	
	BPO (c-2)	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5	
	PDE (d)-1						0.5		0.5		0.5
	DEPT (d)-2		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0
	TEA (d)-3						0.25		0.25		0.25
	TPBSS (d)-4						0.25		0.25		0.25
	ﾌｨﾗｰ (e)-1					20	20	20	20	20	20
	ﾌｨﾗｰ (e)-2			5	5	5	5	5	5	5	5
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
特性	粘度 (Pa.s)	800		920		280		5,200		7,600	
	賦形性 垂れ距離 (mm)	0		0		14		0		0	
	曲げ弾性率 (MPa)	230		290		2,900		1,310		2,400	
	靭性	○		○		×		×		×	
	透明性⊿L	47		45		28		19		16	
	色調安定性⊿E	2.8		2.7		2.1		2.8		3.1	
	牛歯ｴﾅﾒﾙ質 引張接着強さ(MPa)	9.0		9.3		2.6		3.1		2.8	
	牛歯象牙質 引張接着強さ(MPa)	8.3		8.4		2.0		2.2		2.3	
	ﾁﾀﾝ合金 引張接着強さ(MPa)	8.2		8.1		2.0		2.1		2.4	
	ｾﾗﾐｯｸｽ 引張接着強さ(MPa)	9.1		9.5		2.4		2.5		2.9	

1）表1に同じ

2）3）表2に同じ

[0138] 表１～表４の結果より、実施例のアクリル系ブロック共重合体を含有する重合性組成物は比較例のアクリル系ブロック共重合体を含有しない重合性組成物に比べて、粘度と賦形性が適切で硬化前の操作性に優れることが分かる。また、曲げ弾性率が低く、破壊が観られないことから、柔軟性に優れている。さらに、透明性が高く色調変化が小さく審美性に優れる。そして、歯質に対する接着性、チタン及びセラミックスに対する接着性を有しており、本発明のアクリル系ブロック共重合体を含有する重合性組成物は、生体組織に好適に適用でき、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に最適であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明の重合性組成物は、生体組織（歯、骨等、特に歯）に好適に適用でき、具体的には、インプラント用仮着セメント及び動揺歯固定材に最適であり、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジンとしても好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリル酸エステル単位を主として含み、ハードセグメントとして機能する重合体ブロックＡを少なくとも１個と、アクリル酸エステル単位を主として含み、ソフトセグメントとして機能する重合体ブロックＢを少なくとも１個有するアクリル系ブロック共重合体（ａ）、

重合性単量体（ｂ）、及び

重合開始剤（ｃ）を含有してなる重合性組成物。

[請求項2] 前記アクリル系ブロック共重合体（ａ）の分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．０～１．５である請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項3] 前記アクリル系ブロック共重合体（ａ）が、前記重合性単量体（ｂ）の重合性基に対して不活性である請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項4] 前記重合性単量体（ｂ）が、（メタ）アクリレート系重合性単量体である請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項5] 重合促進剤（ｄ）をさらに含む請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項6] フィラー（ｅ）をさらに含む請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項7] 生体組織用である請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項8] 請求項１に記載の重合性組成物を用いた歯科用セメント。

[請求項9] インプラント用仮着セメントである請求項８に記載の歯科用セメント。

[請求項10] 請求項１に記載の重合性組成物を用いた歯科用動揺歯固定材。

[請求項11] 請求項１に記載の重合性組成物を用いた歯科用コンポジットレジン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/006201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/44(2006.01)i, *A61K6/083*(2006.01)i, *C08F287/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F2/44, A61K6/083, C08F287/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-282714 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims 1, 5; paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-6 7-11
X A	JP 2002-40657 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claim 1; paragraphs [0029], [0036], [0043], [0044], [0052] (Family: none)	1-6 7-11
A	JP 9-67223 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), the entire specification (Family: none)	1-11

☐ 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
15 November, 2010 (15.11.10)	30 November, 2010 (30.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００６２０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i, C08F287/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44, A61K6/083, C08F287/00

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

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 2006-282714 A（株式会社クラレ）2006.10.19, 請求項 1,5,[0021],実施例 （ファミリーなし）	1-6 7-11
X A	JP 2002-40657 A（日立化成工業株式会社）2002.02.06, 請求項 1,[0029],[0036],[0043],[0044],[0052] (ファミリーなし)	1-6 7-11

続葉あり

☑　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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
１５．１１．２０１０	３０．１１．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９３４２
繁田　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 9-67223 A (株式会社クラレ) 1997.03.11, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-11