

(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3月23日(23.03.2023)



(10) 国際公開番号  
**WO 2023/042715 A1**

(51) 国際特許分類:  
*C08F 20/56* (2006.01)    *A61K 6/887* (2020.01)    DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
*A61K 6/30* (2020.01)    *C07C 233/38* (2006.01)    LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
*A61K 6/60* (2020.01)    *C08L 33/26* (2006.01)    SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号:                    PCT/JP2022/033483

添付公開書類:

(22) 国際出願日:                    2022年9月6日(06.09.2022)

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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 2021-152359    2021年9月17日(17.09.2021) JP  
特願 2021-152360    2021年9月17日(17.09.2021) 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: 柿沼直志 (KAKINUMA, Naoyuki); 〒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, 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, 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, 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,

(54) Title: (METH)ACRYLAMIDE COMPOUND, MONOMER COMPOSITION, COMPOSITION FOR DENTAL MATERIAL, AND DENTAL MATERIAL

(54) 発明の名称: (メタ) アクリルアミド化合物、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 includes a (meth)acrylamide compound (A) including a cyclic structure and a (meth)acrylamide group.

(57) 要約: 環状構造と(メタ)アクリルアミド基とを含む(メタ)アクリルアミド化合物(A)を含有する歯科材料用モノマー組成物。



WO 2023/042715 A1

## 明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリルアミド化合物、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、(メタ) アクリルアミド化合物、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] (メタ) アクリレート化合物は、硬化性組成物におけるモノマーとして広く利用されている。

例えば、特許文献1には、高い靱性と剛性が両立された硬化物を与え得るモノマーとして、(メタ) アクリレート(D)が開示されている。同文献における(メタ) アクリレート(D)は、メルカプト基を2つ以上有するチオール化合物(A)と、イソ(チオ)シアネート基を2つ以上有するイソ(チオ)シアネート化合物(B)と、重合性基を1つ以上有するヒドロキシ(メタ) アクリレート化合物(C)と、の反応生成物である。同文献には、(メタ) アクリレート(D)を含有する組成物も開示されている。

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/107323号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] (メタ) アクリレート化合物は、歯科材料用モノマー組成物に含まれるモノマーとして用いられることがある。歯科材料用モノマー組成物は、コンポジットレジン等の歯科修復剤として用いられる場合がある。

歯科材料用モノマー組成物は、湿度の高い口腔内で用いられるため得られる硬化物が吸水する傾向がある。硬化物の吸水率が高い場合に、硬化物の機械物性などが低下する場合がある。

そのため、硬化物の吸水率の上昇を抑制することが求められている。

[0005] (メタ) アクリレート化合物は、重合性を示すモノマーとして知られている。例えば、(メタ) アクリレート化合物は、歯科材料用のモノマー組成物に含まれるモノマーとして用いられることがある。

(メタ) アクリレート化合物は、様々な用途に用いられるモノマーであり、従来知られていない新規な構造を有する化合物の検討が求められている。

[0006] 本開示の実施形態Aが解決しようとする課題は、吸水率の上昇が抑制された硬化物を得ることができる(メタ) アクリルアミド化合物、上記(メタ) アクリルアミド化合物を含むモノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料を提供することである。

[0007] 本開示の実施形態A-1が解決しようとする課題は、新規な構造を有する(メタ) アクリルアミド化合物、上記(メタ) アクリルアミド化合物を含むモノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

なお、本開示の実施形態Aの態様は、下記<1>~<15>を含む。その中でも、下記<6>~<15>は、本開示の実施形態A-1の態様にも含まれる。

<1> 環状構造と(メタ) アクリルアミド基とを含む(メタ) アクリルアミド化合物(A)。

<2> 前記(メタ) アクリルアミド化合物(A)は、(メタ) アクリル酸及び(メタ) アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である(メタ) アクリル化合物(X)と、2つのアミノ基及び環状構造を含む第1級アミン化合物(Y)と、の反応生成物である<1>に記載の(メタ) アクリルアミド化合物(A)。

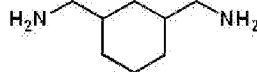
<3> 前記第1級アミン化合物(Y)が、下記式(1-1)~下記式(1-7)のいずれか1つで表される化合物を含む<2>に(メタ) アクリルアミド化合物(A)。

[0009]

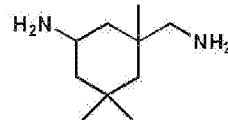
[化1]



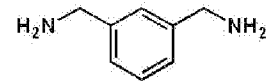
(1-1)



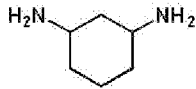
(1-2)



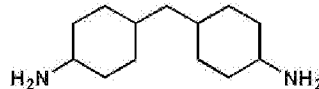
(1-3)



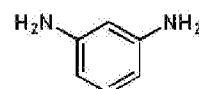
(1-4)



(1-5)



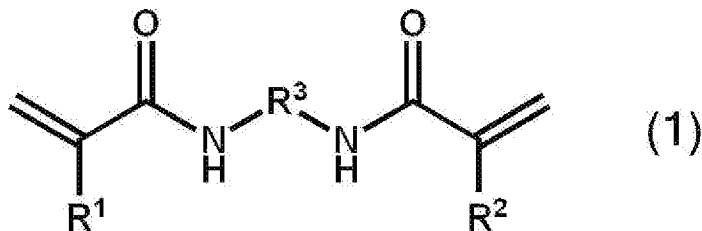
(1-6)



(1-7)

[0010] <4> 下記式(1)で表される化合物である<1>~<3>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[0011] [化2]

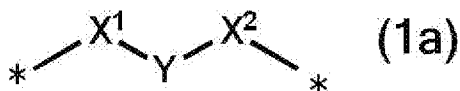


(1)

[0012] 式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R<sup>3</sup>は、環状構造を含む2価の基である。

<5> 前記式(1)における前記R<sup>3</sup>が、下記式(1a)で表される基である<4>に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[0013] [化3]



(1a)

[0014] 式(1a)中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基であり、Yは、脂環式構造又は芳香族構造を含む炭素数6~13の2価の連結基であり、2つの\*は、それぞれ、結合位置を表す。

<6> 2つの(メタ)アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、

前記2つの(メタ)アクリルアミド基における窒素原子は、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している、<1>に記載

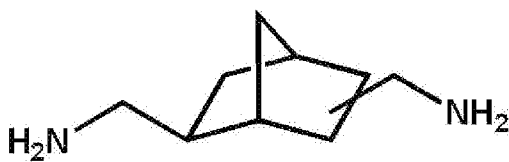
の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

<7> （メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である（メタ）アクリル化合物（X）と

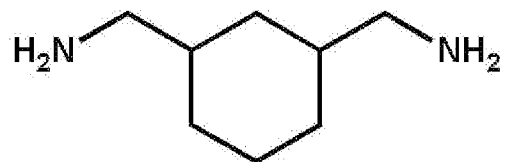
、  
2つのアミノ基及び前記2価の脂環式炭化水素基を含み、前記2つのアミノ基における窒素原子が、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している第1級アミン化合物（Y1）と、の反応生成物である<6>に記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

<8> 前記第1級アミン化合物（Y1）が、以下の式（1-1）又は（1-2）で表される化合物を含む<7>に記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

[0015] [化4]



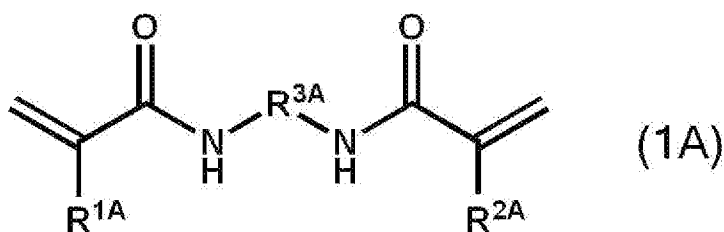
(1-1)



(1-2)

[0016] <9> 下記式（1A）で表される化合物である<6>~<8>のいずれか1つに記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

[0017] [化5]

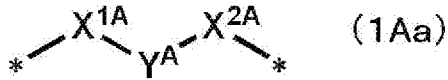


(1A)

[0018] 式（1A）中、 $R^{1A}$ 及び $R^{2A}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^{3A}$ は、メチレン基と2価の脂環式炭化水素基とメチレン基とがこの順に連結してなる2価の基である。

<10> 前記式（1A）における前記 $R^{3A}$ が、下記式（1Aa）で表される基である<9>に記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

[0019] [化6]



[0020] 式(1Aa)中、 $X^{1A}$ 及び $X^{2A}$ は、それぞれ独立に、メチレン基であり、 $Y^A$ は、炭素数6～9の2価の脂環式炭化水素基であり、2つの\*は、それぞれ、結合位置を表す。

<11> 分子量が150～500である、<1>～<10>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

<12> <1>～<11>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)を含むモノマー組成物。

<13> 歯科材料用である、<12>に記載のモノマー組成物。

<14> <12>又は<13>に記載のモノマー組成物と、重合開始剤と、を含む歯科材料用組成物。

<15> <14>に記載の歯科材料用組成物の硬化物を含む歯科材料。

### 発明の効果

[0021] 本開示の実施形態Aによれば、吸水率の上昇が抑制された硬化物を得ることができる(メタ)アクリルアミド化合物、上記(メタ)アクリルアミド化合物を含むモノマー組成物、歯科材料用組成物及び歯科材料を提供することができる。

[0022] 本開示の実施形態A-1によれば、新規な構造を有する(メタ)アクリルアミド化合物、上記(メタ)アクリルアミド化合物を含むモノマー組成物、歯科材料用組成物、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

[0023] 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、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

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上記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、「光」は、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を包含する概念である。

本開示において、「(メタ)アクリル化合物」とはアクリル化合物又はメタクリル化合物を意味し、「(メタ)アクリロイル基」とはアクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、「(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し、「(メタ)アクリル酸」とはアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

本開示において、「イソ(チオ)シアネート」とはイソシアネート又はイソチオシアネートを意味する。

[0024] 本開示は、例えば、実施形態Aを含み、実施形態Aの特定の実施形態である実施形態A-1も含む。

以下、実施形態A及び実施形態A-1について詳細に説明する。

[0025] [実施形態A]

<(メタ)アクリルアミド化合物(A)>

(メタ)アクリルアミド化合物(A)は、環状構造と(メタ)アクリルアミド基とを含む。

(メタ)アクリルアミド化合物(A)は、例えば、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である(メタ)アクリル化合物(X)と、2つのアミノ基及び環状構造を含む第1級アミン化合物(Y)と、を反応させて製造することができる。

[0026] (メタ) アクリルアミド化合物 (A) は、(メタ) アクリル酸及び(メタ) アクリル酸のハロゲン化物のからなる群から選択される少なくとも1種である(メタ) アクリル化合物(X)と、2つのアミノ基及び環状構造を含む第1級アミン化合物(Y)と、の反応生成物であることが好ましい。

[0027] 第1級アミン化合物(Y)において、環状構造に特に制限はない。

例えば、環状構造は、脂環式構造であってもよく、芳香族構造であってもよいが、脂環式構造であることが好ましい。

環状構造の炭素数は、4~15であることが好ましく、6~13であることがより好ましい。なお、「環状構造の炭素数」には、環を形成する炭素原子に結合する水素原子が炭素原子に置換されている場合、置換されている炭素原子の数も「環状構造の炭素数」に含まれる。

環を形成する炭素原子に結合する水素原子が炭素原子に置換されている場合とは、例えば、環を形成する炭素原子にメチル基が結合している場合などが挙げられる。

第1級アミン化合物(Y)は、環状構造を1つのみ含んでもよく、2つ以上含んでもよい。

第1級アミン化合物(Y)は、環状構造と2つのアミノ基とが、直接結合していてもよく、2価の連結基を介して結合していてもよい。

上記2価の連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基等が挙げられ、メチレン基が好ましい。

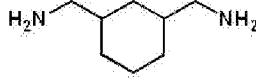
[0028] 第1級アミン化合物(Y)が、下記式(1-1)~下記式(1-7)のいずれか1つで表される化合物を含むことが好ましい。

[0029]

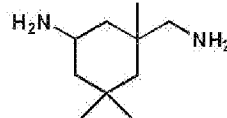
[化7]



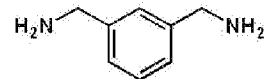
(1-1)



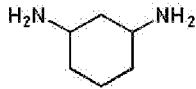
(1-2)



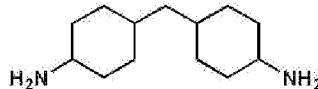
(1-3)



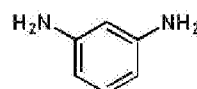
(1-4)



(1-5)



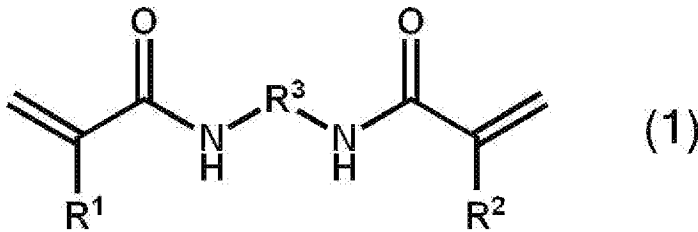
(1-6)



(1-7)

[0030] (メタ) アクリルアミド化合物 (A) は、下記式 (1) で表される化合物であることが好ましい。

[0031] [化8]

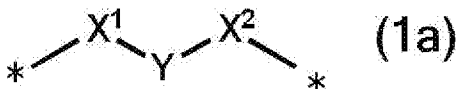


(1)

[0032] 式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^3$  は、環状構造を含む 2 価の基である。

[0033] 実施形態 A の歯科材料用モノマー組成物は、式 (1) における  $R^3$  が、下記式 (1a) で表される基であることが好ましい。

[0034] [化9]



(1a)

[0035] 式 (1a) 中、 $X^1$  及び  $X^2$  は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基であり、 $Y$  は、脂環式構造又は芳香族構造を含む炭素数 6 ~ 13 の 2 価の連結基であり、2 つの \* は、それぞれ、結合位置を表す。

[0036] 式 (1a) 中、 $Y$  における 2 価の連結基は、炭素数が 6 ~ 10 であることが好ましく、6 ~ 8 であることがより好ましい。

[0037] (メタ) アクリルアミド化合物 (A) は、分子量が、150 ~ 500 であることが好ましく、200 ~ 400 であることがより好ましく、200 ~ 3

50であることがさらに好ましい。

[0038] <<歯科材料用モノマー組成物>>

実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物は、環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）を含有する。

[0039] 実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物は、（メタ）アクリルアミド化合物（A）を含むことで、吸水率の上昇が抑制された硬化物を得ることができる。その結果、口腔内でも機械物性が維持された硬化物を得ることができるため、歯科材料に適している。

実施形態Aにおける硬化物は、特に、曲げ強度に優れるため、例えば、硬化物の弾性率及び破断強度を良好に維持することができる。

また、一般に、歯科材料用モノマー組成物を用いて得られる硬化物は、接着強度を向上させるためのモノマーを含む場合は吸水率が高くなる傾向があり、吸水率が上昇することにより機械物性が低下する場合がある。

これに対し、実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物は、環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）をモノマーとして用いることで、得られる硬化物の歯質に対する接着強度を高めながら、かつ、吸水率の上昇を抑制することもできる。

つまり、実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物は、吸水率の上昇が抑制され、かつ、歯質に対する接着強度に優れる硬化物を得ることができる。

[0040] 実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物は、（メタ）アクリルアミド化合物（A）以外の成分を含んでいてもよいが、実質的に、（メタ）アクリルアミド化合物（A）以外の成分を含まないことが好ましい。

これによって、重合を開始する時期を調整することができる。つまり、歯科材料用モノマー組成物が、実質的に（メタ）アクリルアミド化合物（A）以外の成分を含まない場合には硬化は開始されず、所望の時期に重合開始剤を添加することで重合を開始させることができる。

[0041] 上記の観点から、例えば、（メタ）アクリルアミド化合物（A）の含有量が、歯科材料用モノマー組成物の全質量に対して、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。また、(メタ)アクリルアミド化合物(A)の含有量が、歯科材料用モノマー組成物の全質量に対して、99質量%以下であってもよい。

[0042] <歯科材料用組成物>

実施形態Aの歯科材料用組成物は、実施形態Aの歯科材料用モノマー組成物と、重合開始剤と、を含む。

[0043] 歯科材料用モノマー組成物の含有量は、特に限定されないが、歯科材料用組成物の全質量に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、歯科材料用モノマー組成物の含有量が、歯科材料用組成物の全質量に対して、30質量%以下であることが好ましい。

[0044] <重合開始剤>

実施形態Aの歯科材料用組成物は、重合開始剤を含む。

実施形態Aの歯科材料用組成物が重合開始剤を含む場合、含まれる重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

実施形態Aの歯科材料用組成物が重合開始剤を含む場合には、歯科材料用組成物を硬化させる過程において、モノマー(即ち、(メタ)アクリルアミド化合物(A)及び必要に応じて含有されるその他のモノマー。以下同じ。)の重合をより促進させることができる。

[0045] モノマーの重合として常温重合を行う場合の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、例えば、別々に包装された形態の酸化剤と還元剤とを準備し、使用する直前に両者を混合してもよい。

[0046] 酸化剤としては、特に限定されず、例えば、ジアシルパーオキシド類(ベンゾイルパーオキシド等)、パーオキシエステル類(t-ブチルパーオキシベンゾエート等)、ジアルキルパーオキシド類(ジクミルパーオキシド等)、パーオキシケタール類(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等)、ケトンパーオキシド類(

メチルエチルケトンパーオキシド等)、ヒドロパーオキシド類等の有機過酸化物(t-ブチルヒドロパーオキシド等)が挙げられる。

[0047] 還元剤としては、特に限定されず、通常第三級アミン(N,N-ジメチルアニリン等)が用いられる。

[0048] これら有機過酸化物/アミン系の他には、クメンヒドロパーオキシド/チオ尿素系、アスコルビン酸/Cu<sup>2+</sup>塩系、有機過酸化物/アミン/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、有機スルフィン酸等も好適に用いられる。

[0049] モノマーの重合として加熱による熱重合を行う場合、重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系化合物等が好ましい。

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。

[0050] モノマーの重合として可視光線照射による光重合を行う場合の重合開始剤(以下、「光重合開始剤」ともいう)としては、 $\alpha$ -ジケトン/第三級アミン、 $\alpha$ -ジケトン/アルデヒド、 $\alpha$ -ジケトン/メルカプタン等のレドックス系開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、 $\alpha$ -ジケトン/還元剤、ケタール/還元剤、チオキサントン/還元剤等が挙げられる。

$\alpha$ -ジケトンとしては、例えば、カンファーキノン等が挙げられる。

ケタールとしては、例えば、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

チオキサントンとしては、例えば、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

還元剤としては、例えば、第三級アミン(ミヒラーケトン等)、アルデヒド類(シトロネラル等)、チオール基を有する化合物(2-メルカプトベ

ンゾオキサゾール等) ;

などを挙げるができる。

更に、これらのレドックス系開始剤に有機過酸化物を添加した $\alpha$ -ジケトン/有機過酸化物/還元剤等の系の開始剤も好適に用いられる。

[0051] 紫外線照射による光重合を行う場合には、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等の光重合開始剤が好ましい。また、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤も好適に用いられる。

[0052] (ビス)アシルフォスフィンオキサイド類としては、アシルフォスフィンオキサイド類(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等)、ビスアシルフォスフィンオキサイド類(ビス-(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド等)などが挙げられる。

これら(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、単独で使用、又は各種アミン類、アルデヒド類、メルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用しても

よい。

これら(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類の光重合開始剤は、上記可視光線の光重合開始剤とも併用してもよい。

[0053] 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、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル(EDBともいう。)、4-(ジメチルアミノ)安息香酸2-ブトキシエチル(DMBEともいう。)等のアミン化合物、シトロネラル、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してもよい。

[0054] 例えば、国際公開第2019/107323号、国際公開第2020/040141号等を参照して重合開始剤を使用してもよい。

[0055] 重合開始剤の含有量は、歯科材料用組成物に含まれるモノマーの全量に対

し、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。

[0056] <他のモノマー>

実施形態Aの歯科材料用組成物は、歯科材料モノマー組成物に含まれるモノマー（主に、（メタ）アクリルアミド化合物（A））以外の他のモノマーを含んでいてもよい。

他のモノマーとしては、例えば、下記の（メタ）アクリレート化合物（B）が挙げられる。

[0057] <（メタ）アクリレート化合物（B）>

実施形態Aの歯科材料用組成物は、（メタ）アクリルアミド化合物（A）以外の（メタ）アクリレート化合物（B）をさらに含むことが好ましい。

[0058] （メタ）アクリレート化合物（B）は、（メタ）アクリルアミド化合物（A）以外の（メタ）アクリレート化合物であれば、特に制限なく用いることができる。

具体的には、（メタ）アクリレート化合物（B）は、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物、1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物等を含む。

以下に、（メタ）アクリレート化合物（B）の具体例について説明する。

[0059] （2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物）

（メタ）アクリレート化合物（B）は、2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物を含んでもよい。

[0060] 2つ以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては、二官能（メタ）アクリレート化合物、及び三官能以上の（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

二官能（メタ）アクリレート化合物としては、芳香族化合物系の二官能（メタ）アクリレート化合物、脂肪族化合物系の二官能（メタ）アクリレート化合物、2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物、2つ

以上のチオウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0061] 芳香族化合物系の二官能（メタ）アクリレート化合物の例としては、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ルポキシフェニル）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）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（Bis-GMAともいう。）、及び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）プロパンからなる群から選択される少なくとも1つが好ましい。

[0062] 脂肪族化合物系の二官能（メタ）アクリレート化合物の例としては、ウレタン結合及びチオウレタン結合を含まない脂肪族化合物系の二官能（メタ）アクリレートと、2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物と、2つ以上のチオウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物と、が挙げられる。

[0063] ウレタン結合及びチオウレタン結合を含まない脂肪族化合物系の二官能（メタ）アクリレートの例としては、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（3Gともいう。）、ノナ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、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、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート（HexDMAともいう。）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NPGともいう。）、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）エタンからなる群から選択される少なくとも1つが好ましい。

[0064] 2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物は、例えば、イソ（チオ）シアネート基を2つ以上含むイソ（チオ）シアネート化合物と、後述のヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物と、の反応生成物として製造することができる。

2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物において、ウレタン結合の数は2つであることが好ましい。

2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物としては、特に限定されない。例えば、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ともいう。）等が挙げられる。

[0065] 2つ以上のチオウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物は、例えば、チオール基を2つ以上含むチオール化合物（ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）等）と、イソ（チオ）シアネート基を2つ以上含むイソ（チオ）シアネート化合物と、ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物と、の反応生成物として製造することができる。

[0066] 実施形態Aにおいて、「2つ以上のウレタン結合を含む（メタ）アクリレ

ート化合物」は、2つ以上のチオウレタン結合を含まない。

実施形態Aにおいて、「2つ以上のチオウレタン結合を含む(メタ)アクリレート化合物」は、2つ以上のウレタン結合を有してもよい。

[0067] 三官能以上の(メタ)アクリレート化合物の例としては、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]テトラメタアクリレート、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。

[0068] (イソ(チオ)シアネート化合物)

2つ以上のウレタン結合又はチオウレタン結合を含む(メタ)アクリレート化合物の原料として使用可能なイソ(チオ)シアネート基を2つ以上含むイソ(チオ)シアネート化合物としては、例えば、下記のイソシアネート化合物及びイソチオシアネート化合物が挙げられる。

[0069] イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

イソシアネート化合物としては、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

[0070] イソチオシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソチオシアネート等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物；トリレンジイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物；2，5-ジイソチオシアネートチオフェン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物；などが挙げられる。

イソチオシアネート化合物としては、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

[0071] 上記の中でも、イソ（チオ）シアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、1，3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアネートシクロヘキシル）メタン、2，5-ビス（イソシアネートメチル）ビスクロー [2. 2. 1] -ヘプタン、2，6-ビス（イソシアネートメチル）ビスクロー [2. 2. 1] -ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、及び4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート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い。

[0072] （ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物）

2つ以上のウレタン結合又はチオウレタン結合を含む（メタ）アクリレート化合物の原料として使用可能なヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（HEMAともいう。）、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記の中でも、ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては

、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0073] （1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物）

実施形態Aの（メタ）アクリレート化合物（B）における1つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物、ヒドロキシ基を含まない（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記の中でも、ヒドロキシ基を含む（メタ）アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

ヒドロキシ基を含まない（メタ）アクリレート化合物としては、ドデシル（メタ）アクリレート（DMA）等のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0074] （酸性基を含む（メタ）アクリレート化合物）

（メタ）アクリレート化合物（B）は、酸性基を含む（メタ）アクリレート化合物を含んでもよい。

酸性基を含む（メタ）アクリレート化合物は、被着体との親和性を含むとともに、歯質に対しては脱灰作用を含む。

[0075] 酸性基としては、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、カルボン酸基等が挙げられる。

上記の中でも、酸性基が、リン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択

される少なくとも1つであることが好ましく、リン酸基であることがより好ましい。

[0076] リン酸基を含む(メタ)アクリレート化合物としては、10-(ホスホノオキシ)デシル-(メタ)アクリレート(MDPともいう。)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〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9-(メタ)アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ブromoエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシ-(1-ヒドロキシメチル)エチル〕ヒドロジェンホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

カルボン酸基を含む(メタ)アクリレート化合物としては、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ともいう。)及びその無水物等が挙げられる。

[0077] <フィラー>

実施形態A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。

[0078] 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。

[0079] 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。フィラーの含有量は、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。

[0080] <溶媒>

実施形態Aの歯科材料用組成物は、溶媒を含有することが好ましい。

溶媒としては、有機溶媒、水等が挙げられる。

実施形態Aの歯科材料用組成物は、有機溶媒及び水を含有することが好ましい。

[0081] 有機溶媒としては、エタノール、イソプルピルアルコール、アセトン等を用いることができる。

水としては、蒸留水、超純水等が挙げられる。

[0082] <歯科材料>

実施形態 A の歯科材料は、実施形態 A の歯科材料用組成物の硬化物を含む

。

実施形態 A の歯科材料用組成物は、歯科材料の用途に用いることができる

。

歯科材料としては、歯科修復材料、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料（レジンセメント、レジン添加型ガラスイオノマーセメント等）、歯科用接着材（歯列矯正用接着材、窩洞塗布用接着材等）、歯牙裂溝封鎖材、CAD/CAM用レジンブロック、テンポラリークラウン、人工歯材料等が挙げられる。

歯科修復材料としては、歯冠用コンポジットレジン、齶蝕窩洞充填用コンポジットレジン、支台築造用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン等が挙げられる。

[0083] 本開示の実施形態 A は下記の態様を含む。

<1> 環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）を含有する歯科材料用モノマー組成物。

<2> 前記（メタ）アクリルアミド化合物（A）は、（メタ）アクリル酸及び前記（メタ）アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも 1 種である（メタ）アクリル化合物（X）と、2 つのアミノ基及び環状構造を含む第 1 級アミン化合物（Y）と、の反応生成物である<1>に記載の歯科材料用モノマー組成物。

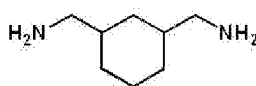
<3> 前記第 1 級アミン化合物（Y）が、下記式（1-1）～下記式（1-7）のいずれか 1 つで表される化合物を含む<2>に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[0084]

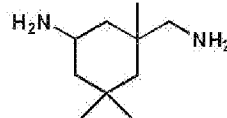
[化10]



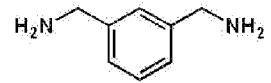
(1-1)



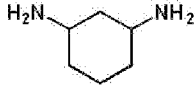
(1-2)



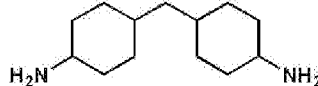
(1-3)



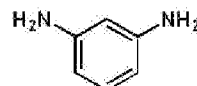
(1-4)



(1-5)



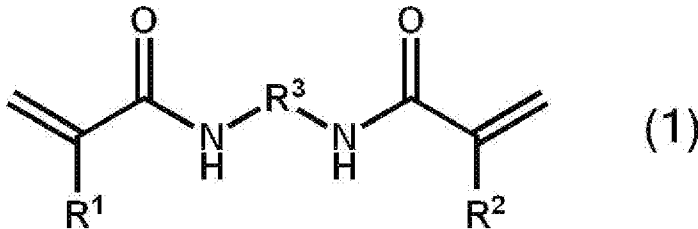
(1-6)



(1-7)

[0085] <4> 前記(メタ)アクリルアミド化合物(A)は、下記式(1)で表される化合物である<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。

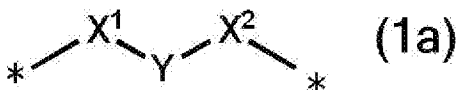
[0086] [化11]



[0087] 式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R<sup>3</sup>は、環状構造を含む2価の基である。

<5> 前記式(1)における前記R<sup>3</sup>が、下記式(1a)で表される基である<4>に記載の歯科材料用モノマー組成物。

[0088] [化12]



[0089] 式(1a)中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基であり、Yは、脂環式構造又は芳香族構造を含む炭素数6~13の2価の連結基であり、2つの\*は、それぞれ、結合位置を表す。

[0090] <6> 前記(メタ)アクリルアミド化合物(A)の含有量が、歯科材料用モノマー組成物の全質量に対して、90質量%以上である<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。

<7> <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と、重合開始剤と、を含む歯科材料用組成物。

<8> <7>に記載の歯科材料用組成物の硬化物を含む歯科材料。

[0091] [実施形態A-1]

《(メタ)アクリルアミド化合物(A)》

実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A)(本開示において、(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)ともいう)は、2つの(メタ)アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、2つの(メタ)アクリルアミド基における窒素原子は、両方ともメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合している。

[0092] 実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)は、新規な構造を有する。

また、実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)を重合させて得られる硬化物は、エナメル質等の歯質に対する接着強度に優れる。

また、実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)を重合させて得られる硬化物は、吸水率の上昇が抑制される。その結果、例えば、口腔内でも機械物性が維持されるため、歯科材料に適している。

実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)を重合させて得られる硬化物は、特に、曲げ強度が優れるため、例えば、硬化物の弾性率及び破断強度を良好に維持することができる。

また、一般に、歯科材料用モノマー組成物を用いて得られる硬化物は、接着強度を向上させるためのモノマーを含む場合は吸水率が高くなる傾向があり、吸水率が上昇することにより機械物性が低下する場合がある。

これに対し、実施形態A-1の歯科材料用モノマー組成物は、得られる硬化物の歯質に対する接着強度が優れるのみならず、吸水率の上昇を抑制することもできる。

[0093] 実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)は、例えば、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸のハロゲン化物からなる群から

選択される少なくとも1種である(メタ)アクリル化合物(X)と、2つのアミノ基及び2価の脂環式炭化水素基を含み、2つのアミノ基における窒素原子が、両方ともメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合している第1級アミン化合物(Y1)と、を反応させて製造することができる。

[0094] (メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である(メタ)アクリル化合物(X)と、2つのアミノ基及び2価の脂環式炭化水素基を含み、2つのアミノ基における窒素原子が、両方ともメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合している第1級アミン化合物(Y1)と、の反応生成物であることが好ましい。

[0095] 第1級アミン化合物(Y1)において、脂環式炭化水素基に特に制限はない。

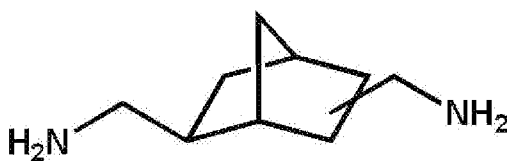
脂環式炭化水素基の炭素数は、4~15であることが好ましく、6~13であることがより好ましく、6~10であることがさらに好ましく、6~8であることが特に好ましい。なお、「脂環式炭化水素基の炭素数」には、環を形成する炭素原子に結合する水素原子が炭素原子に置換されている場合、置換されている炭素原子の数も「脂環式炭化水素基の炭素数」に含まれる。

環を形成する炭素原子に結合する水素原子が炭素原子に置換されている場合とは、例えば、環を形成する炭素原子にメチル基が結合している場合などが挙げられる。

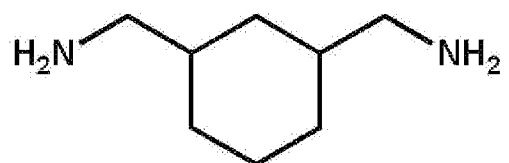
第1級アミン化合物(Y1)は、脂環式炭化水素基を1つのみ含んでもよく、2つ以上含んでもよい。

[0096] 第1級アミン化合物(Y1)が、以下の式(1-1)又は(1-2)で表される化合物を含むことが好ましい。

[0097] [化13]



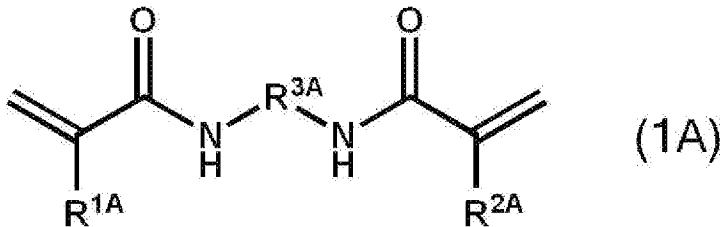
(1-1)



(1-2)

[0098] (メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) は、下記式 (1A) で表される化合物であることが好ましい。

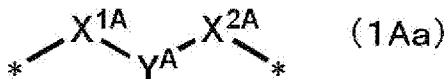
[0099] [化14]



[0100] 式 (1A) 中、 $R^{1A}$  及び  $R^{2A}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^{3A}$  は、メチレン基と 2 価の脂環式炭化水素基とメチレン基とがこの順に連結してなる 2 価の基である。

[0101] 実施形態 A-1 の (メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) は、式 (1A) における  $R^{3A}$  が、下記式 (1Aa) で表される基であることが好ましい。

[0102] [化15]



[0103] 式 (1Aa) 中、 $X^{1A}$  及び  $X^{2A}$  は、それぞれ独立に、メチレン基であり、 $Y^A$  は、炭素数 6~9 の 2 価の脂環式炭化水素基であり、2 つの \* は、それぞれ、結合位置を表す。

[0104] 式 (1Aa) 中、 $Y^A$  における 2 価の連結基は、炭素数が 6~10 であることが好ましく、6~8 であることがより好ましい。

[0105] (メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) は、分子量が、150~500 であることが好ましく、200~400 であることがより好ましく、200~350 であることがさらに好ましい。

[0106] ≪モノマー組成物≫

実施形態 A-1 のモノマー組成物は、実施形態 A-1 の (メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) を含む。

[0107] 実施形態A-1のモノマー組成物は、(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)以外の成分を含んでいてもよいが、実質的に、(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)以外の成分を含まないことが好ましい。

これによって、重合を開始する時期を調整することができる。つまり、モノマー組成物が、実質的に(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)以外の成分を含まない場合には硬化は開始されず、所望の時期に重合開始剤を添加することで重合を開始させることができる。

[0108] 上記の観点から、例えば、(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)の含有量が、モノマー組成物の全質量に対して、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。また、(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)の含有量が、モノマー組成物の全質量に対して、99質量%以下であってもよい。

[0109] 実施形態A-1のモノマー組成物は、歯科材料用であることが好ましい。

実施形態A-1のモノマー組成物は、実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)を含むことで、吸水率の上昇が抑制された硬化物を得ることができる。その結果、機械物性が維持された硬化物を得ることができる。

実施形態A-1における硬化物は、特に、曲げ強度が良好に維持されるため、例えば、硬化物の弾性率及び破断強度を良好に維持することができる。

また、一般に、モノマー組成物を用いて得られる硬化物は、エナメル質、象牙質等の歯質に対する接着強度を高めた場合、吸水率が上昇することにより機械物性が低下する場合がある。

実施形態A-1の(メタ)アクリルアミド化合物(A-1)をモノマーとして用いることで、得られる硬化物の歯質に対する接着強度を高めることもできる。

つまり、実施形態A-1のモノマー組成物は、吸水率の上昇が抑制され、かつ、歯質に対する接着強度に優れる硬化物を得ることができる。

[0110] <歯科材料用組成物>

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、実施形態 A-1 のモノマー組成物と、重合開始剤と、を含む。

[0111] モノマー組成物の含有量は、特に限定されないが、歯科材料用組成物の全質量に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、モノマー組成物の含有量が、歯科材料用組成物の全質量に対して、30質量%以下であることが好ましい。

[0112] <重合開始剤>

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、重合開始剤を含む。

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物が重合開始剤を含む場合、含まれる重合開始剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物が重合開始剤を含む場合には、歯科材料用組成物を硬化させる過程において、モノマー（即ち、（メタ）アクリルアミド化合物（A-1）及び必要に応じて含有されるその他のモノマー。以下同じ。）の重合をより促進させることができる。

[0113] モノマーの重合として常温重合を行う場合の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、例えば、別々に包装された形態の酸化剤と還元剤とを準備し、使用する直前に両者を混合してもよい。

[0114] 重合開始剤の具体例、好ましい具体例、好ましい含有量、好ましい態様、助触媒成分等の詳細は、実施形態 A における重合開始剤の具体例、好ましい具体例、好ましい含有量、好ましい態様、助触媒成分等の詳細と同様である。

<他のモノマー>

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、歯科材料モノマー組成物に含まれるモノマー（主に、上述の（メタ）アクリルアミド化合物（A-1））以外の他のモノマーを含んでいてもよい。

他のモノマーとしては、例えば、下記の（メタ）アクリレート化合物（B）が挙げられる。

[0115] < (メタ) アクリレート化合物 (B) >

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、(メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) 以外の (メタ) アクリレート化合物 (B) をさらに含むことが好ましい。

[0116] (メタ) アクリレート化合物 (B) は、(メタ) アクリルアミド化合物 (A-1) 以外の (メタ) アクリレート化合物であれば、特に制限なく用いることができる。

具体的には、(メタ) アクリレート化合物 (B) は、2つ以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物、1つの (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物等を含む。

以下に、(メタ) アクリレート化合物 (B) の具体例について説明する。

(メタ) アクリレート化合物 (B) の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細は、実施形態 A における (メタ) アクリレート化合物 (B) の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細と同様である。

[0117] (2つ以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物)

2つ以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細は、実施形態 A における 2つ以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細と同様である。

[0118] (1つの (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物)

1つの (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細は、実施形態 A における 1つの (メタ) アクリロイルオキシ基を含む (メタ) アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細と同様である。

[0119] (酸性基を含む (メタ) アクリレート化合物)

(メタ) アクリレート化合物 (B) は、酸性基を含む (メタ) アクリレー

ト化合物を含んでもよい。

酸性基を含む（メタ）アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細は、実施形態 A における酸性基を含む（メタ）アクリレート化合物の具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細と同様である。

#### [0120] <フィラー>

実施形態 A-1 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。

フィラーの具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細は、実施形態 A におけるフィラーの具体例、好ましい具体例、好ましい態様等の詳細と同様である。

#### [0121] <溶媒>

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、溶媒を含有することが好ましい。

溶媒としては、有機溶媒、水等が挙げられる。

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、有機溶媒及び水を含有することが好ましい。

[0122] 有機溶媒としては、エタノール、イソプルピルアルコール、アセトン等を用いることができる。

水としては、蒸留水、超純水等が挙げられる。

#### [0123] <<硬化物>>

実施形態 A-1 の硬化物は、実施形態 A-1 の歯科材料用組成物の硬化物である。

実施形態 A-1 の硬化物は、エナメル質等の歯質に対する接着強度に優れる。

実施形態 A-1 の硬化物は、吸水率の上昇が抑制される。その結果、曲げ強度が維持される。

実施形態 A-1 の硬化物は、曲げ強度が良好に維持されるため、例えば、硬化物の弾性率及び破断強度を良好に維持することができる。

[0124] <歯科材料>

実施形態 A-1 の歯科材料は、実施形態 A-1 の歯科材料用組成物の硬化物を含む。

実施形態 A-1 の歯科材料用組成物は、歯科材料の用途に用いることができる。

歯科材料としては、歯科修復材料、義歯床用レジン、義歯床用裏装材、印象材、合着用材料（レジンセメント、レジン添加型ガラスイオノマーセメント等）、歯科用接着材（歯列矯正用接着材、窩洞塗布用接着材等）、歯牙裂溝封鎖材、CAD/CAM用レジンブロック、テンポラリークラウン、人工歯材料等が挙げられる。

歯科修復材料としては、歯冠用コンポジットレジン、齲蝕窩洞充填用コンポジットレジン、支台築造用コンポジットレジン、充填修復用コンポジットレジン等が挙げられる。

[0125] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 2つの（メタ）アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、前記2つの（メタ）アクリルアミド基における窒素原子は、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している（メタ）アクリルアミド化合物。

<2> （メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である（メタ）アクリル化合物（X）と、2つのアミノ基及び前記2価の脂環式炭化水素基を含み、前記2つのアミノ基における窒素原子が、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している第1級アミン化合物（Y1）と、の反応生成物である<1>に記載の（メタ）アクリルアミド化合物。

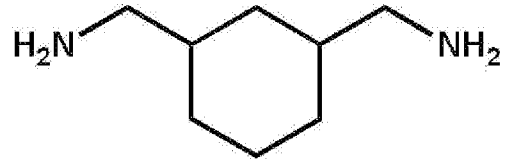
<3> 前記第1級アミン化合物（Y1）が、以下の式（1-1）又は（1

− 2) で表される化合物を含む< 2 >に記載の (メタ) アクリルアミド化合物。

[0126] [化16]



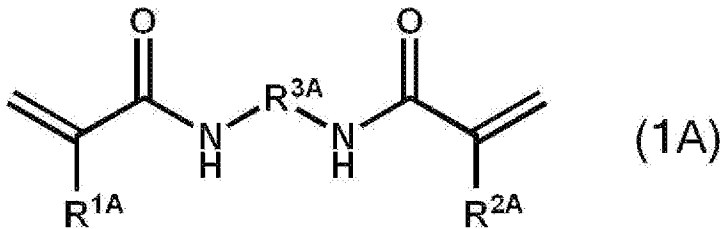
(1-1)



(1-2)

[0127] < 4 > 下記式 (1 A) で表される化合物である< 1 >~< 3 >のいずれか 1 つに記載の (メタ) アクリルアミド化合物。

[0128] [化17]

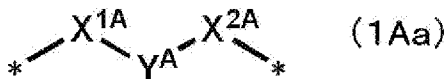


(1A)

[0129] 式 (1 A) 中、 $R^{1A}$  及び  $R^{2A}$  は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^{3A}$  は、メチレン基と 2 価の脂環式炭化水素基とメチレン基とがこの順に連結してなる 2 価の基である。

< 5 > 前記式 (1 A) における前記  $R^{3A}$  が、下記式 (1 A a) で表される基である< 4 >に記載の (メタ) アクリルアミド化合物。

[0130] [化18]



(1Aa)

[0131] 式 (1 A a) 中、 $X^{1A}$  及び  $X^{2A}$  は、それぞれ独立に、メチレン基であり、 $Y^A$  は、炭素数 6 ~ 9 の 2 価の脂環式炭化水素基であり、2 つの \* は、それぞれ、結合位置を表す。

[0132] < 6 > < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の (メタ) アクリルアミド化合物を含むモノマー組成物。

< 7 > 前記 (メタ) アクリルアミド化合物の含有量が、モノマー組成物の

全質量に対して、90質量%以上である<6>に記載のモノマー組成物。

<8> 歯科材料用である<6>又は<7>に記載のモノマー組成物。

<9> <6>~<8>のいずれか1つに記載のモノマー組成物と、重合開始剤と、を含む歯科材料用組成物。

<10> <9>に記載の歯科材料用組成物の硬化物。

<11> <10>に記載の硬化物を含む歯科材料。

## 実施例

[0133] 以下、実施形態Aを実施例によりさらに具体的に説明するが、実施形態Aは以下の実施例に限定されるものではない。

実施形態Aの実施例に使用した化合物の略号を以下に示す。

EDC・HCl : 1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩

DCM : ジクロロメタン

NBDA : ビス(アミノメチル)ノルボルナン

H6XDA : 1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

IPDA : イソホロンジアミン

XDA : m-キシリレンジアミン

CHDA : 1,3-シクロヘキサンジアミン

H12MDA : 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)

mPDA : m-フェニレンジアミン

D-400 : JEFFAMINE (登録商標) D-400

D-2000 : JEFFAMINE (登録商標) D-2000

DODA : 1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン

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

HEMA : 2-ヒドロキエチルメタクリレート

MDP : 10-(ホスホノオキシ)デシルメタクリレート

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート

CQ : カンファークノン

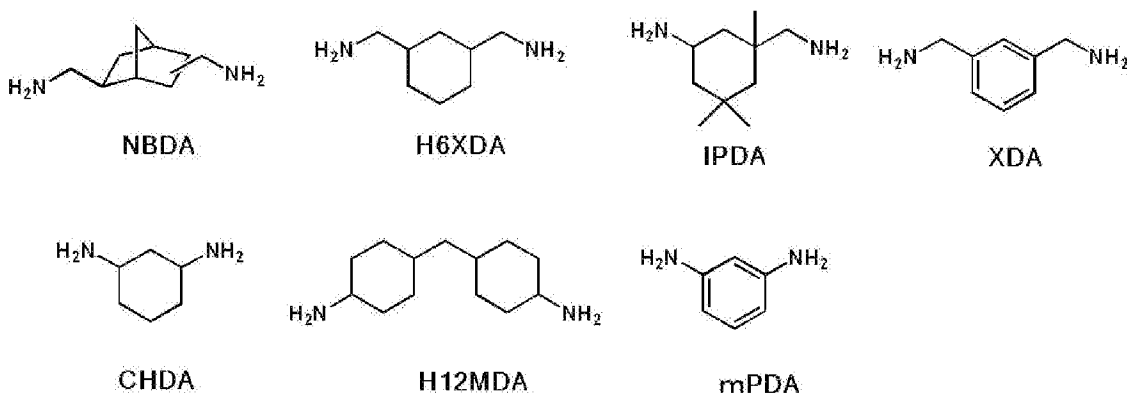
DMBE : 4 - (ジメチルアミノ) 安息香酸 2 - ブトキシエチル

EtOH : エタノール

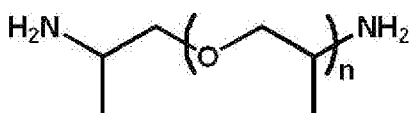
DW : 蒸留水

[0134] 上述のNBDA、H6XDA、IPDA、XDA、CHDA、H12MDA、mPDA、D-400、D-2000、及びDODAの構造式は以下の通りである。

[0135] [化19]



[0136] [化20]



D-400 :  $n = \sim 6.1$

D-2000 :  $n = \sim 33.1$



DODA

[0137] [HPLCの測定方法]

各実施例又は比較例で得られた(メタ)アクリルアミド化合物のHPLCチャートスペクトルを、株式会社島津製作所製、HPLC装置: LC-20ATを用いて測定した。

各実施例又は比較例で得られた（メタ）アクリルアミド化合物を $\text{CH}_3\text{CN}$ に溶解させた後、上記（メタ）アクリルアミド化合物について $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=90/10$ の溶離液にて測定を行った。

[0138] [接着強度試験の方法]

実施形態Aの実施例および比較例における接着強度試験の方法を、以下に示す。

[0139] （接着強度試験用試験片の作製）

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。この表面を#120、#400のエメリーペーパーを用いて湿式研磨し、唇面と平行になるようにエナメル質を削り出し、エナメル質被着体を作製した。

次に、この平面に圧縮空気を約1秒間吹き付けて乾燥した後、エナメル質の平面に作製した接着強度試験用組成物を塗布し、弱ブローの圧縮空気を吹き付けた。この表面に可視光照射装置（Translux 2Wave、ヘレウスクルツァー社製）を用いて20秒光照射した。更にこの上に直径2.38mmのプラスチック製モールド（ULTRADENT社製）を設置し、歯科用コンポジットレジン（Venus Diamond、ヘレウスクルツァー社製）を充填し、可視光照射装置を用いて20秒光照射し、硬化させた。その後、モールドを除去し、エナメル質用接着試料を作製した。

エナメル質に代え、象牙質を用いて象牙質被着体を作製した。この被着体を用いて象牙質用接着試料を作製した。

[0140] （接着強度試験の測定方法）

試料を37℃温水中24時間保管した後、汎用試験機（精密万能材料試験機210X、株式会社INTESCO製）を用いて、各種接着試料に平行、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、試料表面に柱状に形成させた組成物が表面から分離する時の剪断負荷から、剪断接着強度を求めた。

## [0141] [曲げ強度試験の方法]

実施形態Aの実施例および比較例における曲げ強度試験の方法を、以下に示す。

## [0142] (曲げ強度試験用試験片の作製)

曲げ強度試験用組成物を、 $2 \times 2 \times 25$  mmのステンレス製型に入れ、可視光照射装置（モリタ社製 アルファライトV）を用いて、片面3分間ずつ両面合わせて6分間光照射した。さらに型より取り出した試験片を、オーブン中において $130^{\circ}\text{C}$ 、2時間の条件で熱処理した。オーブンより取り出した試験片を室温まで冷却したのち、密閉できるサンプル瓶中で試験片を蒸留水に浸漬して、 $37^{\circ}\text{C}$ で24時間保持したものを試験片（曲げ強度試験用試験片）として使用した。

## [0143] (曲げ強度試験)

上記方法で作製した試験片を、試験機（島津製作所製 オートグラフEZ-S）を使用して、支点間距離 $20$  mm、クロスヘッドスピード $1$  mm/分で三点曲げ試験を行い、弾性率及び破断強度を測定した。

## [0144] [吸水試験の方法]

実施形態Aの実施例および比較例における吸水試験の方法を、以下に示す。

## [0145] (吸水試験用試験片の作製)

吸水試験用組成物は上記曲げ試験用組成物と同組成であり、JIS T 6514 : 2015及びISO 4049 : 2009に従って作製した。硬化には可視光照射装置（モリタ社製 アルファライトV）を用いた。

## [0146] (吸水試験)

吸水試験は、上記方法で作製した試験片を用いて、JIS T 6514 : 2015及びISO 4049 : 2009に従って測定した（ $N=5$ ）。各試験片の測定値を用いて算出した。

## [0147] [IRスペクトルの測定方法]

各製造例で得られた（メタ）アクリルアミド化合物のIRスペクトルを、

株式会社パーキンエルマージャパン製、フーリエ変換赤外分光分析装置、Spectrum Two/UATR (Universal Attenuated Total Reflectance) を用いて測定した。

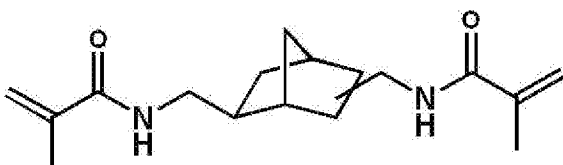
得られた(メタ)アクリルアミド化合物を20℃にて24時間静置した後、(メタ)アクリルアミド化合物について20℃で赤外線吸収スペクトルの測定を行った。

[0148] [製造例1：NBDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にNBDA 15.43質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、6時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(1) 21.0gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(1)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(1)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0149] [化21]



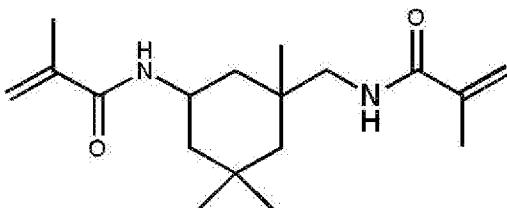
[0150] [製造例2：H6XDA+メタクリル酸縮合物の製造]



下後反応温度を30℃に保って、6.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(3) 21.9gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(3)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(3)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0153] [化23]

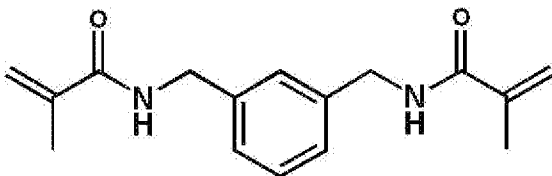


[0154] [製造例4：XDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC·HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にXDA 13.62質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(4) 21.1gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(4)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(4)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0155] [化24]

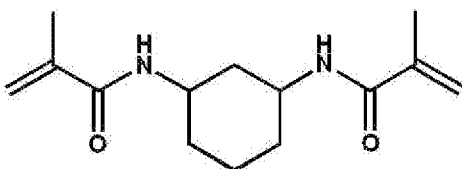


[0156] [製造例5：CHDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300 mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にCHDA 11.42質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、6.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(5) 18.4gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(5)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(5)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0157] [化25]

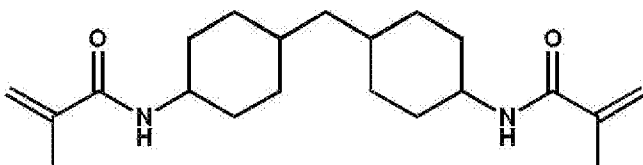


## [0158] [製造例6：H12MDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にH12MDA 21.03質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、7時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(6) 24.8gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(6)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(6)の構造は、以下の構造であることを確認した。

## [0159] [化26]



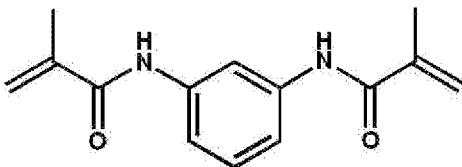
## [0160] [製造例7：mPDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均

一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にmPDA 10.81質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(7) 19.3gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(7)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(7)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0161] [化27]



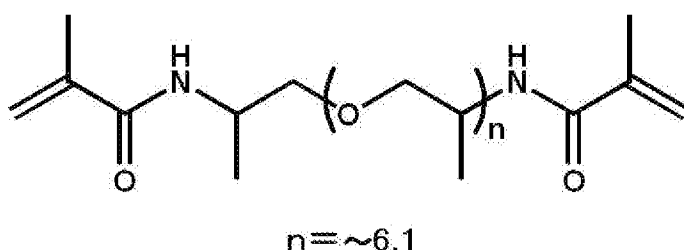
[0162] [製造例8：D-400+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 8.61質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC·HCL 19.17質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にD-400 20.00質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、6時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン

酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(8) 18.6gを無色液体として得た。

メタクリルアミド(8)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(8)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0163] [化28]

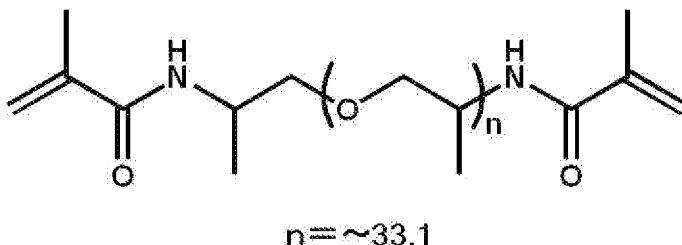


[0164] [製造例9：D-2000+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 1.72質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC·HCL 3.83質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。上記溶液にD-2000 20.00質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(9) 13.7gを褐色液体として得た。

メタクリルアミド（9）についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド（9）の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0165] [化29]



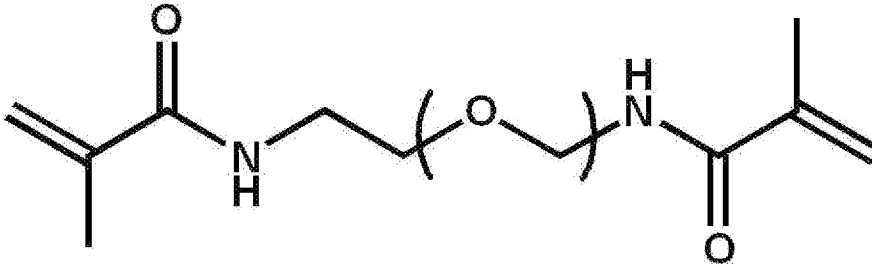
[0166] [製造例10：DODA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を $10^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、内温が $10^{\circ}\text{C}$ を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、 $10^{\circ}\text{C}$ で0.5時間反応させた。上記溶液にDODA 14.82質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、 $30^{\circ}\text{C}$ 以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を $30^{\circ}\text{C}$ に保って、6時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド（10）17.8gを淡黄色液体として得た。

メタクリルアミド（10）についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド（10）の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0167]

[化30]



[0168] [実施例1]

製造例1で得たメタクリルアミド(1) 0.79質量部、UDMA 2.38質量部、3G 0.79質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均1になるまで50℃で攪拌した。次いで、シリカガラス(Fuselex-X(株式会社 龍森))6質量部を配合し、乳鉢を用いて均1になるまで攪拌したのち、脱泡を行うことで曲げ強度試験用組成物を調製した。得られた曲げ強度試験用組成物から(吸水試験用試験片の作製)および(吸水試験)の項に記載の方法に従い、吸水試験を実施した。結果を表1に示す。

[0169] [実施例2~7、比較例1~3]

表1に示した組成を実施例1と同様にそれぞれ調製し、曲げ強度試験および吸水試験を実施した。結果を同様に表1に示す。

[0170] [参考例1]

UDMA 3.17質量部、3G 0.79質量部、CQ 0.02質量部、DMBE

0.02質量部を容器に入れ、均1になるまで50℃で攪拌した。次いで、シリカガラス(Fuselex-X(株式会社 龍森))6質量部を配合し、乳鉢を用いて均1になるまで攪拌したのち、脱泡を行うことで曲げ強度試験用組成物を調製した。得られた曲げ強度試験用組成物から(吸水試験用試験片の作製)および(吸水試験)の項に記載の方法に従い、吸水試験を実施した。結果を表1に示す。

[0171] [表1]

	モノマー合成		曲げ強度		吸水性	
	製造例	原料アミン	弾性率 [MPa]	破断強度 [MPa]	吸水率 [ $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ]	
実施例	1	製造例1	NBDA	5680	130	7.7
	2	製造例2	H6XDA	5230	132	8.2
	3	製造例3	IPDA	5630	128	10.1
	4	製造例4	XDA	5980	135	7.3
	5	製造例5	CHDA	5620	135	8.9
	6	製造例6	H12MDA	5580	127	9.1
	7	製造例7	mPDA	5790	132	9.4
比較例	1	製造例8	D-400	4320	118	18.6
	2	製造例9	D-2000	4160	114	22.5
	3	製造例10	DODA	4340	105	22.9
参考例	1	UDMA		5520	136	9.6

[0172] 表1に示す通り、環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）を含有する歯科材料用モノマー組成物を用いた実施例は、吸水率の上昇が抑制されており、曲げ強度が良好に維持されていた。

一方、環状構造を含まない（メタ）アクリルアミド化合物を用いた比較例1～比較例3は、吸水率の上昇を抑制することができなかった。その結果、曲げ強度が低下した。

また、実施例は、参考例1を基準として、同等程度に吸水率の上昇が抑制されており、曲げ強度が良好に維持されていた。

[0173] [実施例8]

製造例1で得たメタクリルアミド（1） 0.50質量部、UDMA 2

． 97質量部、HEMA 0.99質量部、MDP 0.50質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、EtOH：DW=3：2に調整した水溶液を5g加えて常温にて均一になるまで攪拌して接着強度試験用組成物を得た。得られた接着強度試験用組成物から（接着強度試験用試験片の作製）および（曲接着強度試験）の項に記載の方法に従い、接着強度試験を実施した。結果を表2に示す。

[0174] [実施例9～14、比較例4]

表2に示した組成を実施例8と同様にそれぞれ調製し、接着強度試験を実施した。結果を同様に表2に示す。

[0175] [参考例2]

UDMA 3.47質量部、HEMA 0.99質量部、MDP 0.50質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、EtOH：DW=3：2に調整した水溶液を5g加えて常温にて均一になるまで攪拌して接着強度試験用組成物を得た。得られた接着強度試験用組成物から（接着強度試験用試験片の作製）および（曲接着強度試験）の項に記載の方法に従い、接着強度試験を実施した。結果を表2に示す。

[0176]

[表2]

	モノマー合成		接着強度		
	製造例	原料アミン	エナメル質 [MPa]	象牙質 [MPa]	
実施例	8	製造例1	NBDA	16.4	12.3
	9	製造例2	H6XDA	15.8	13.2
	10	製造例3	IPDA	13.8	10.8
	11	製造例4	XDA	14.1	10.2
	12	製造例5	CHDA	14.1	10.4
	13	製造例6	H12MDA	12.4	9.6
	14	製造例7	mPDA	13.1	10.2
比較例	4	製造例9	D-2000	10.4	8.2
参考例	2	UDMA		12.2	8.6

[0177] 表2に示す通り、環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）を含有する歯科材料用モノマー組成物を用いた実施例は、参考例2を基準とした場合に、エナメル質及び象牙質に対する接着強度に優れていた。

一方、環状構造を含まない（メタ）アクリルアミド化合物を用いた比較例4は、参考例2を基準とした場合に、エナメル質及び象牙質に対する接着強度に劣っていた。

[0178] 以下、実施形態A-1を実施例によりさらに具体的に説明するが、実施形態A-1は以下の実施例に限定されるものではない。

実施形態A-1の実施例に使用した化合物の略号を以下に示す。

EDC・HCl：1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩

DCM：ジクロロメタン

NBDA : ビス (アミノメチル) ノルボルナン

H6XDA : 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン

IPDA : イソホロンジアミン

XDA : m-キシリレンジアミン

D-400 : JEFFAMINE (登録商標) D-400

D-2000 : JEFFAMINE (登録商標) D-2000

DODA : 1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン

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

HEMA : 2-ヒドロキエチルメタクリレート

MDP : 10- (ホスホノオキシ) デシル-メタクリレート

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート

CQ : カンファークノン

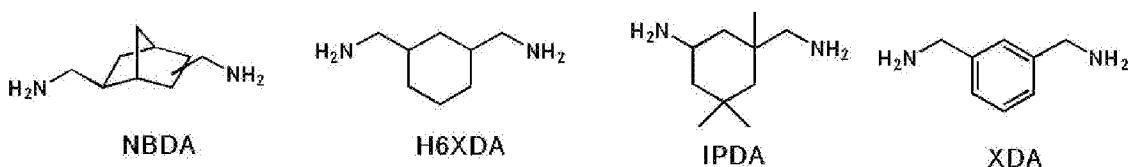
DMBE : 4- (ジメチルアミノ) 安息香酸 2-ブトキシエチル

EtOH : エタノール

DW : 蒸留水

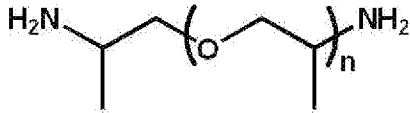
[0179] 上述のNBDA、H6XDA、IPDA、XDA、D-400、D-2000、及びDODAの構造式は以下の通りである。

[0180] [化31]



[0181]

[化32]



D-400:n=~6.1

D-2000:n=~33.1



DODA

[0182] [HPLCの測定方法]

実施形態A-1の実施例において、HPLCの測定方法は、実施形態Aの実施例における[HPLCの測定方法]に記載の方法と同様である。

[0183] [接着強度試験の方法]

実施形態A-1の実施例および比較例における接着強度試験の方法を、以下に示す。

[0184] (接着強度試験用試験片の作製)

実施形態A-1の実施例において、接着強度試験用試験片の作製は、実施形態Aの実施例における(接着強度試験用試験片の作製)に記載の方法と同様の方法で行う。

[0185] (接着強度試験の測定方法)

実施形態A-1の実施例において、接着強度試験の測定方法は、実施形態Aの実施例における(接着強度試験の測定方法)に記載の方法と同様である。

[0186] [曲げ強度試験の方法]

実施形態A-1の実施例および比較例における曲げ強度試験の方法を、以下に示す。

[0187] (曲げ強度試験用試験片の作製)

実施形態 A-1 の実施例において、曲げ強度試験用試験片の作製は、実施形態 A の実施例における（曲げ強度試験用試験片の作製）に記載の方法と同様の方法で行う。

[0188] （曲げ強度試験）

実施形態 A-1 の実施例において、曲げ強度試験は、実施形態 A の実施例における（曲げ強度試験）に記載の方法と同様の方法で行う。

[0189] [吸水試験の方法]

実施形態 A-1 の実施例および比較例における吸水試験の方法を、以下に示す。

[0190] （吸水試験用試験片の作製）

実施形態 A-1 の実施例において、吸水試験用試験片の作製は、実施形態 A の実施例における（吸水試験用試験片の作製）に記載の方法と同様の方法で行う。

[0191] （吸水試験）

実施形態 A-1 の実施例において、吸水試験は、実施形態 A の実施例における（吸水試験）に記載の方法と同様の方法で行う。

[0192] [IRスペクトルの測定方法]

実施形態 A-1 の実施例において、IRスペクトルの測定方法は、実施形態 A の実施例における [IRスペクトルの測定方法] に記載の方法と同様である。

[0193] [製造例 1 A : NBDA + メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた 300 mL 4 ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22 質量部、DCM 100 質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を 10℃ まで冷却し、内温が 10℃ を越えないように EDC·HCL 38.34 質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃ で 0.5 時間反応させた。当該溶液に NBDA 15.43 質量部を 0.5 時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃ 以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴

下後反応温度を30℃に保って、6時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(1) 21.0gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(1)についてIRスペクトルの測定を行い、3200 $\text{cm}^{-1}$ ~3500 $\text{cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(1)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0194] [化33]



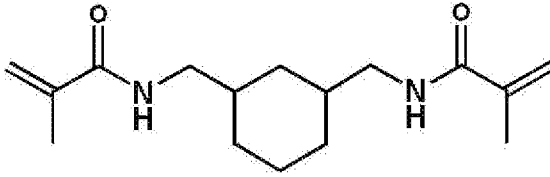
[0195] [製造例2A：H6XDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC·HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。当該溶液にH6XDA 14.23質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(2) 21.8gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(2)についてIRスペクトルの測定を行い、3200

$\text{cm}^{-1} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(2)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0196] [化34]

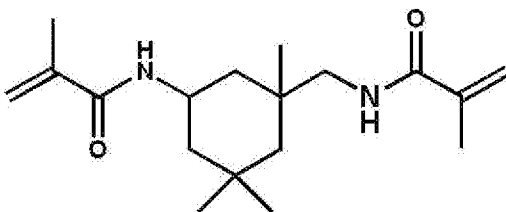


[0197] [製造例3A：IPDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300 mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。当該溶液にIPDA 17.03質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、6.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(3) 21.9gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(3)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200 \text{ cm}^{-1} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(3)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0198] [化35]

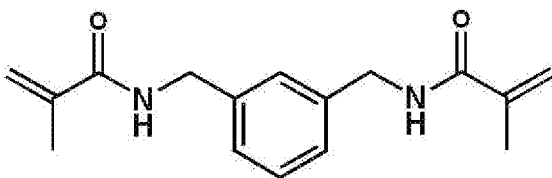


## [0199] [製造例4A：XDA+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 38.34質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。当該溶液にXDA 13.62質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(4) 21.1gを白色固体として得た。

メタクリルアミド(4)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(4)の構造は、以下の構造であることを確認した。

## [0200] [化36]



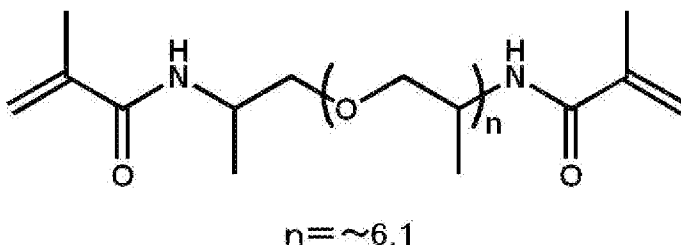
## [0201] [製造例5A：D-400+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 8.61質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC・HCL 19.17質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。当該溶液にD-400 20.00質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が

上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、6時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(5) 18.6gを無色液体として得た。

メタクリルアミド(5)についてIRスペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ~ $3500\text{ cm}^{-1}$ のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド(5)の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0202] [化37]



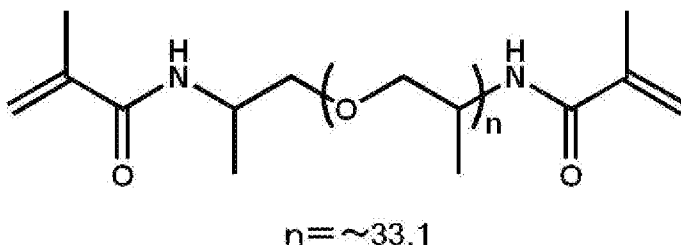
[0203] [製造例6A：D-2000+メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた300mL 4ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 1.72質量部、DCM 100質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を10℃まで冷却し、内温が10℃を越えないようにEDC·HCL 3.83質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、10℃で0.5時間反応させた。当該溶液にD-2000 20.00質量部を0.5時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したので、30℃以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を30℃に保って、5.5時間反応を行った。この際、HPLC分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに5%クエン酸水溶液を50質量部加え、10分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5%炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残ったDCM層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド(6

) 13.7 g を褐色液体として得た。

メタクリルアミド (6) について IR スペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$  ~  $3500\text{ cm}^{-1}$  のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド (6) の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0204] [化38]



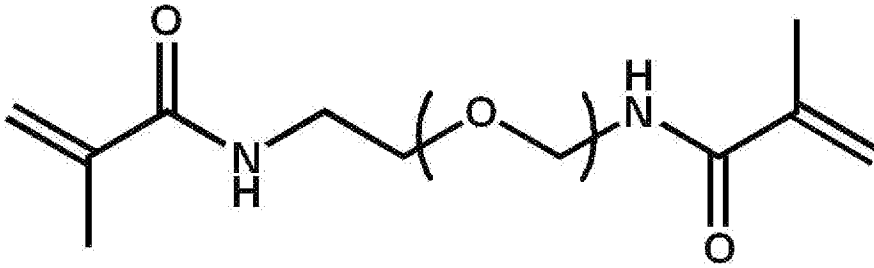
[0205] [製造例 7 A : DODA + メタクリル酸縮合物の製造]

十分に乾燥させた攪拌羽根、および温度計を備えた 300 mL 4 ツ口フラスコ内に、メタクリル酸 17.22 質量部、DCM 100 質量部を装入し、溶解させた。その後、溶液を  $10^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、内温が  $10^{\circ}\text{C}$  を越えないように EDC · HCL 38.34 質量部を分割装入した。溶解させて均一溶液とした後、 $10^{\circ}\text{C}$  で 0.5 時間反応させた。当該溶液に DODA 14.82 質量部を 0.5 時間かけて滴下した。滴下中に反応熱により内温が上昇したため、 $30^{\circ}\text{C}$  以下となるように滴下量をコントロールした。全量滴下後反応温度を  $30^{\circ}\text{C}$  に保って、6 時間反応を行った。この際、HPLC 分析で反応の進行を追跡して、反応の終点を確認した。フラスコに 5% クエン酸水溶液を 50 質量部加え、10 分間攪拌し、その後水層を排出した。同様の操作を蒸留水、5% 炭酸ナトリウム水、蒸留水の順で行った。残った DCM 層をエバポレーターにて留去することにより、メタクリルアミド (7) 17.8 g を淡黄色液体として得た。

メタクリルアミド (7) について IR スペクトルの測定を行い、 $3200\text{ cm}^{-1}$  ~  $3500\text{ cm}^{-1}$  のアミノ基のピーク強度の減衰を確認した。メタクリルアミド (7) の構造は、以下の構造であることを確認した。

[0206]

[化39]



[0207] [実施例1A]

製造例1Aで得たメタクリルアミド(1) 0.50質量部、UDMA 2.97質量部、HEMA 0.99質量部、MDP 0.50質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、EtOH:DW=3:2に調整した水溶液を5g加えて常温にて均一になるまで攪拌して接着強度試験用組成物を得た。得られた接着強度試験用組成物から(接着強度試験用試験片の作製)および(曲接着強度試験)の項に記載の方法に従い、接着強度試験を実施した。結果を表3に示す。

[0208] [実施例2A~実施例4A、比較例1A]

表3に示した組成を実施例1Aと同様にそれぞれ調製し、接着強度試験を実施した。結果を同様に表3に示す。

[0209] [参考例1A]

UDMA 3.47質量部、HEMA 0.99質量部、MDP 0.50質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、EtOH:DW=3:2に調整した水溶液を5g加えて常温にて均一になるまで攪拌して接着強度試験用組成物を得た。得られた接着強度試験用組成物から(接着強度試験用試験片の作製)および(曲接着強度試験)の項に記載の方法に従い、接着強度試験を実施した。結果を表3に示す。

[0210]

[表3]

		モノマー合成		接着強度	
		製造例	原料アミン	エナメル質 [MPa]	象牙質 [MPa]
実施例	1A	製造例1A	NBDA	16.4	12.3
	2A	製造例2A	H6XDA	15.8	13.2
	3A	製造例3A	IPDA	13.8	10.8
	4A	製造例4A	XDA	14.1	10.2
比較例	1A	製造例6A	D-2000	10.4	8.2
参考例	1A	UDMA		12.2	8.6

[0211] 表3に示す通り、2つの（メタ）アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、2つの（メタ）アクリルアミド基における窒素原子は、両方ともメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合している（メタ）アクリルアミド化合物（A-1）を用いた実施例1A及び実施例2Aは、実施例3A～実施例4A及び比較例1Aと比較して、エナメル質及び象牙質に対する接着強度に優れていた。

[0212] [実施例5A]

製造例1Aで得たメタクリルアミド（1） 0.79質量部、UDMA 2.38質量部、3G 0.79質量部、CQ 0.02質量部、DMBE 0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、シリカガラス（Fusel ex-X（株式会社 龍森））6質量部を配合し、乳鉢を用いて均一になるまで攪拌したのち、脱泡を行うことで曲げ強度試験用組成物（1）を調製した。得られた曲げ強度試験用組成物から（吸水試験用試験片の作製）および（吸水試験）の項に記載の方法に従い、吸水試験を実施した。結果を表4に示す。

[0213] [実施例6A～実施例8A、比較例2A～比較例4A]

表4に示した組成を実施例5Aと同様にそれぞれ調製し、曲げ強度試験および吸水試験を実施した。結果を同様に表4に示す。

[0214] [参考例2A]

UDMA 3.17質量部、3G 0.79質量部、CQ 0.02質量部、DMBE

0.02質量部を容器に入れ、均一になるまで50℃で攪拌した。次いで、シリカガラス（Fusellex-X（株式会社 龍森））6質量部を配合し、乳鉢を用いて均一になるまで攪拌したのち、脱泡を行うことで曲げ強度試験用組成物を調製した。得られた曲げ強度試験用組成物から（吸水試験用試験片の作製）および（吸水試験）の項に記載の方法に従い、吸水試験を実施した。結果を表4に示す。

[0215] [表4]

	モノマー合成		曲げ強度		吸水性	
	製造例	原料アミン	弾性率 [MPa]	破断強度 [MPa]	吸水率 [ $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ]	
実施例	5A	製造例1	NBDA	5680	130	7.7
	6A	製造例2	H6XDA	5230	132	8.2
	7A	製造例3	IPDA	5630	128	10.1
	8A	製造例4	XDA	5980	135	7.3
比較例	2A	製造例5	D-400	4320	118	18.6
	3A	製造例6	D-2000	4160	114	22.5
	4A	製造例7	DODA	4340	105	22.9
参考例	2A	UDMA		5520	136	9.6

[0216] 表4に示す通り、実施例5A～実施例8Aは、吸水率の上昇が抑制された硬化物を得ることができた。

中でも、表4に示す通り、2つの（メタ）アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、2つの（メタ）アクリルアミド基における窒素原子

は、両方ともメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合している（メタ）アクリルアミド化合物（A-1）を用いた実施例5 A及び実施例6 Aは、参考例2を基準とした場合に、吸水率の上昇が抑制されており、曲げ強度が良好に維持されていた。

また、実施例5 A及び実施例6 Aは、2つの（メタ）アクリルアミド基における窒素原子の1つがメチレン基を介して2価の脂環式炭化水素基と結合していない（メタ）アクリルアミド化合物を用いた実施例7 A、並びに、脂環式炭化水素基を含まない（メタ）アクリルアミド化合物を用いた実施例8 A、比較例2 A～比較例4 Aと比較しても、同程度以上、吸水率の上昇が抑制されており、曲げ強度が良好に維持されていた。

[0217] 2021年9月17日に出願された日本国特許出願2021-152359号、及び、2021年9月17日に出願された日本国特許出願2021-152360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。

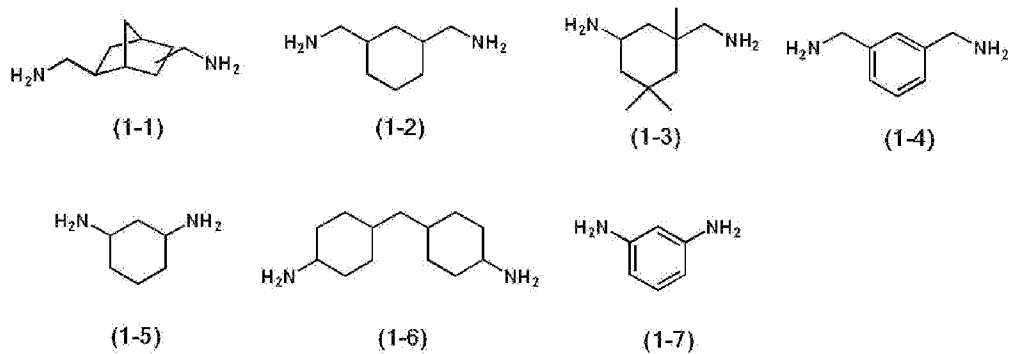
## 請求の範囲

[請求項1] 環状構造と（メタ）アクリルアミド基とを含む（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

[請求項2] 前記（メタ）アクリルアミド化合物（A）は、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である（メタ）アクリル化合物（X）と、2つのアミノ基及び環状構造を含む第1級アミン化合物（Y）と、の反応生成物である請求項1に記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

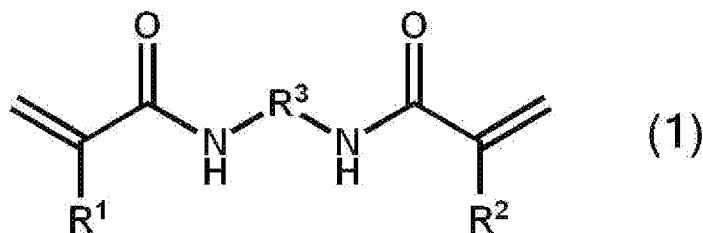
[請求項3] 前記第1級アミン化合物（Y）が、下記式（1-1）～下記式（1-7）のいずれか1つで表される化合物を含む請求項2に（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

[化1]



[請求項4] 下記式（1）で表される化合物である請求項1に記載の（メタ）アクリルアミド化合物（A）。

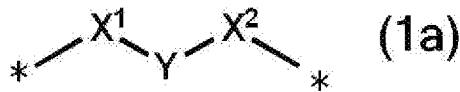
[化2]



式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^3$ は、環状構造を含む2価の基である。

[請求項5] 前記式(1)における前記R<sup>3</sup>が、下記式(1a)で表される基である請求項4に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[化3]



式(1a)中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基であり、Yは、脂環式構造又は芳香族構造を含む炭素数6～13の2価の連結基であり、2つの\*は、それぞれ、結合位置を表す。

[請求項6] 2つの(メタ)アクリルアミド基と2価の脂環式炭化水素基とを含み、

前記2つの(メタ)アクリルアミド基における窒素原子は、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している、請求項1に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[請求項7] (メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1種である(メタ)アクリル化合物(X)と、

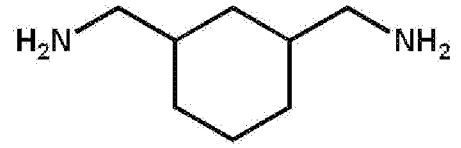
2つのアミノ基及び前記2価の脂環式炭化水素基を含み、前記2つのアミノ基における窒素原子が、両方ともメチレン基を介して前記2価の脂環式炭化水素基と結合している第1級アミン化合物(Y1)と、の反応生成物である請求項6に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[請求項8] 前記第1級アミン化合物(Y1)が、以下の式(1-1)又は(1-2)で表される化合物を含む請求項7に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[化4]



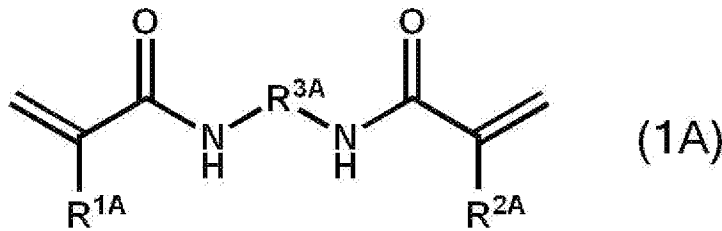
(1-1)



(1-2)

[請求項9] 下記式(1A)で表される化合物である請求項6に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[化5]

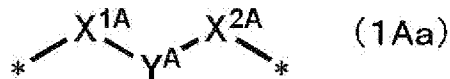


(1A)

式(1A)中、 $R^{1A}$ 及び $R^{2A}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 $R^{3A}$ は、メチレン基と2価の脂環式炭化水素基とメチレン基とがこの順に連結してなる2価の基である。

[請求項10] 前記式(1A)における前記 $R^{3A}$ が、下記式(1Aa)で表される基である請求項9に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[化6]



(1Aa)

式(1Aa)中、 $X^{1A}$ 及び $X^{2A}$ は、それぞれ独立に、メチレン基であり、 $Y^A$ は、炭素数6~9の2価の脂環式炭化水素基であり、2つの\*は、それぞれ、結合位置を表す。

[請求項11] 分子量が150~500である、請求項1に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)。

[請求項12] 請求項1に記載の(メタ)アクリルアミド化合物(A)を含むモノマー組成物。

[請求項13] 歯科材料用である、請求項12に記載のモノマー組成物。

[請求項14] 請求項12に記載のモノマー組成物と、重合開始剤と、を含む歯科材料用組成物。

[請求項15] 請求項14に記載の歯科材料用組成物の硬化物を含む歯科材料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033483

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 20/56</i> (2006.01)i; <i>A61K 6/30</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/60</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/887</i> (2020.01)i; <i>C07C 233/38</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/26</i> (2006.01)i FI: C08F20/56; C08L33/26; A61K6/30; A61K6/60; A61K6/887; C07C233/38		
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) C08F20/56; A61K6/30; A61K6/60; A61K6/887; C07C233/38; C08L33/26		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	EP 1956033 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM) 13 August 2008 (2008-08-13) paragraphs [0024], [0026], [0034], example 7, table 1	1-12
X	JP 54-21726 B2 (HOECHST AG) 01 August 1979 (1979-08-01) examples 2, 10	1-12
X	WO 2010/106356 A1 (FUJI-FILM MANUFACTURING EUROPE BV) 23 September 2010 (2010-09-23) p. 19, lines 10-18, table 2	1-5, 11, 12
X	WO 2020/135149 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 02 July 2020 (2020-07-02) claims, paragraph [0082]	1-7, 9-12
X	JP 2018-80278 A (CANON KK) 24 May 2018 (2018-05-24) paragraph [0031]	1-7, 9-12
X	JP 2018-80270 A (CANON KK) 24 May 2018 (2018-05-24) paragraphs [0012], [0014], examples, in particular, polymer 11, synthesis	1-7, 9-12
<input checked="" 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>21 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 November 2022</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

International application No.

PCT/JP2022/033483

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2858238 A1 (SALTWORKS TECHNOLOGIES INC.) 24 April 2014 (2014-04-24) claims, in particular, example 7	1, 3-7, 9-12
X	JP 49-18849 A (KURARAY CO., LTD.) 19 February 1974 (1974-02-19) example 4	1-7, 9-12
X	CN 108299583 A (XINJIANG TECHNICAL INST PHYSICS & CHEMISTRY CAS) 20 July 2018 (2018-07-20) paragraph [0036]	1-5, 11, 12
X	WO 2017/081125 A1 (L'OREAL) 18 May 2017 (2017-05-18) p. 10, tables	1-5, 11, 12
X	WO 2013/145621 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 03 October 2013 (2013-10-03) claims, examples, in particular, paragraph [0090]	1, 12-15
X	JP 2009-511615 A (DENTSPLY DE TREY GMBH) 19 March 2009 (2009-03-19) claims, paragraph [0044], examples	1, 12-15

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

International application No.

**PCT/JP2022/033483**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP	1956033	A1	13 August 2008	AT 504811	A
JP	54-21726	B2	01 August 1979	(Family: none)	
WO	2010/106356	A1	23 September 2010	US 2012/0024697	A1
				EP 2408544	A1
WO	2020/135149	A1	02 July 2020	US 2022/0025089	A1
				EP 3882284	A1
				CN 111363088	A
				KR 10-2021-0080499	A
				CA 3124893	A
				JP 2022-514677	A
JP	2018-80278	A	24 May 2018	(Family: none)	
JP	2018-80270	A	24 May 2018	(Family: none)	
CA	2858238	A1	24 April 2014	US 2015/0232627	A1
				WO 2014/059516	A1
				EP 2909168	A1
				AU 2013332203	A
				CN 104822654	A
JP	49-18849	A	19 February 1974	(Family: none)	
CN	108299583	A	20 July 2018	(Family: none)	
WO	2017/081125	A1	18 May 2017	FR 3043549	A
WO	2013/145621	A1	03 October 2013	US 2015/0094392	A1
				claims, examples, in particular, paragraph [0108]	
				EP 2835128	A1
				CN 104185468	A
				ES 2768298	T
JP	2009-511615	A	19 March 2009	US 2009/0043008	A1
				claims, paragraph [0044], examples	
				WO 2007/045303	A1
				EP 1776943	A1
				CA 2625732	A1
				AU 2006303625	A
				BR PI0617666	A
				AT 536854	T

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/56(2006.01)i; A61K 6/30(2020.01)i; A61K 6/60(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; C07C 233/38(2006.01)i; C08L 33/26(2006.01)i FI: C08F20/56; C08L33/26; A61K6/30; A61K6/60; A61K6/887; C07C233/38		
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）） C08F20/56; A61K6/30; A61K6/60; A61K6/887; C07C233/38; C08L33/26 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	EP 1956033 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM) 13.08.2008 (2008-08-13) [0024][0026][0034], 実施例7, 表1	1-12
X	JP 54-21726 B2 (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 01.08.1979 (1979-08-01) 例2, 例10	1-12
X	WO 2010/106356 A1 (FUJI-FILM MANUFACTURING EUROPE BV) 23.09.2010 (2010-09-23) Page19 Line10-18, Table 2	1-5, 11, 12
X	WO 2020/135149 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 02.07.2020 (2020-07-02) 特許請求の範囲, [0082]	1-7, 9-12
X	JP 2018-80278 A (キャノン株式会社) 24.05.2018 (2018-05-24) [0031]	1-7, 9-12
X	JP 2018-80270 A (キャノン株式会社) 24.05.2018 (2018-05-24) [0012][0014], 実施例、特に重合体11の合成	1-7, 9-12
<input checked="" 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、一般的な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	21.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022
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）  久保 道弘 4J 4514  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	CA 2858238 A1 (SALTWORKS TECHNOLOGIES INC.) 24.04.2014 (2014 - 04 - 24) CLAIMS, 特にExample 7	1,3-7,9-12
X	JP 49-18849 A (株式会社クラレ) 19.02.1974 (1974 - 02 - 19) 実施例 4	1-7,9-12
X	CN 108299583 A (XINJIANG TECHNICAL INST PHYSICS & CHEMISTRY CAS) 20.07.2018 (2018 - 07 - 20) [0036]	1-5,11,12
X	WO 2017/081125 A1 (L' OREAL) 18.05.2017 (2017 - 05 - 18) 第10頁表	1-5,11,12
X	WO 2013/145621 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 03.10.2013 (2013 - 10 - 03) 特許請求の範囲, 実施例、特に[0090]	1,12-15
X	JP 2009-511615 A (デンツプライ デトレイ ゲー. エム. ペー. ハー. ) 19.03.2009 (2009 - 03 - 19) 特許請求の範囲, [0044], 実施例	1,12-15

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/JP2022/033483

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
EP 1956033 A1	13.08.2008	AT 504811 A	
JP 54-21726 B2	01.08.1979	(ファミリーなし)	
WO 2010/106356 A1	23.09.2010	US 2012/0024697 A1	
		EP 2408544 A1	
WO 2020/135149 A1	02.07.2020	US 2022/0025089 A1	
		EP 3882284 A1	
		CN 111363088 A	
		KR 10-2021-0080499 A	
		CA 3124893 A	
		JP 2022-514677 A	
JP 2018-80278 A	24.05.2018	(ファミリーなし)	
JP 2018-80270 A	24.05.2018	(ファミリーなし)	
CA 2858238 A1	24.04.2014	US 2015/0232627 A1	
		WO 2014/059516 A1	
		EP 2909168 A1	
		AU 2013332203 A	
		CN 104822654 A	
JP 49-18849 A	19.02.1974	(ファミリーなし)	
CN 108299583 A	20.07.2018	(ファミリーなし)	
WO 2017/081125 A1	18.05.2017	FR 3043549 A	
WO 2013/145621 A1	03.10.2013	US 2015/0094392 A1	
		CLAIMS, EXAMPLE, 特に [0108]	
		EP 2835128 A1	
		CN 104185468 A	
		ES 2768298 T	
JP 2009-511615 A	19.03.2009	US 2009/0043008 A1	
		CLAIMS, [0044], EXAMPLES	
		WO 2007/045303 A1	
		EP 1776943 A1	
		CA 2625732 A1	
		AU 2006303625 A	
		BR PI0617666 A	
		AT 536854 T	