

(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
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006637 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 6/02 (2006.01) A61K 6/083 (2006.01)
A61C 13/00 (2006.01) A61L 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069699
- (22) 国際出願日: 2015年7月8日(08.07.2015)
- (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 2014-143677 2014年7月11日(11.07.2014) 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: 長谷川 在(HASEGAWA, Akira); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 土谷 穂史(TSUCHIYA, Yasufumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小島 甲也(KOJIMA, Koya); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 岡崎 光樹(OKAZAKI, Koju); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 浅野 陽介(ASANO, Yohsuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤井 謙一(FUJII, Kenichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 林 孝暁(HAYASHI, Takaaki); 〒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: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DENTAL PROSTHESIS

(54) 発明の名称: 歯科用補綴物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a dental material, and in particular a dental prosthesis, that has excellent hydrophilicity and that has excellent anti-fouling properties and the like. This dental prosthesis has a single-layer film that is obtained by curing a composition that includes: a compound (I) that has at least one hydrophilic group selected from an anionic hydrophilic group and a cationic hydrophilic group, and that has at least one functional group that has a polymerizable carbon-carbon double bond; a compound (II) that has two or more functional groups that have a polymerizable carbon-carbon double bond (provided that there is no anionic hydrophilic group and no cationic hydrophilic group); and a surfactant (III) that has a hydrophobic part that comprises an organic residue, and that has a hydrophilic part that has an anionic hydrophilic group, a cationic hydrophilic group, or two or more hydroxyl groups (provided that there is no polymerizable carbon-carbon double bond).

(57) 要約: 本発明は、親水性に優れ、防汚性に優れた歯科材料、特に歯科用補綴物を提供することを目的とする。本発明の歯科用補綴物は、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基から選ばれる少なくとも一つの親水基と、重合性炭素-炭素二重結合を有する少なくとも一つの官能基とを有する化合物(I); 重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を2つ以上有する化合物(II) (ただし、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基はいずれも有さない。); および、アニオン性親水基、カチオン性親水基、または2つ以上の水酸基を有する親水部、および有機残基からなる疎水部を有する界面活性剤(III) (ただし、重合性炭素-炭素二重結合を有さない。)を含む組成物を硬化して得られる単層膜を有する。

WO 2016/006637 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用補綴物

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用補綴物に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラスチックなどの有機材料、及びガラスなどの無機材料から形成される基材の曇り、汚れに対する改善要求が高まってきている。

[0003] 曇りの問題を解決する方法として、反応性界面活性剤、アクリル系オリゴマーを含む防曇塗料により、親水性、吸水性を向上する方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。また、汚れの問題を解決する手段として、材料表面の親水性を向上させることによって、外壁等に付着した外気疎水性物質などの汚れを散水又は降雨により浮き上がらせて除去する方法が提案されている（例えば、非特許文献2及び3参照。）。

[0004] また、基材の表面に架橋重合性モノマー組成物を塗布し紫外線照射量をコントロールして不完全に重合した架橋ポリマーを形成させ、次いで親水性モノマーを塗布し再び紫外線を照射する事により親水モノマーを架橋ポリマーの表面にブロック又はグラフト重合させる親水性材料が提案されている（特許文献1および特許文献2）。

[0005] しかしながら、上記の単純な基材表面に親水性モノマーをブロック又はグラフト重合させる方法は、親水性基が表面にしか存在しないため、耐久性が低く長期間の使用に耐えない問題を抱えていた。

[0006] 本発明者らは、上記問題を解決する手段として、特定のアニオン性親水基が膜内部から膜表面へ傾斜（偏析）し、表面付近にアニオン性親水基が高濃度で存在する単層膜を先に提案している（特許文献3および特許文献4）。

[0007] 一方、特許文献5には、親水性基を有する単量体単位を含む主鎖を有し、該主鎖の両末端にそれぞれフルオロアルキル基を含む末端基を有する鎖状重合体からなるフッ素化合物、重合性単量体、および重合開始剤を含有する歯

科用重合性組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2001-98007号公報
特許文献2：特開2011-229734号公報
特許文献3：国際公開第2007/064003号公報
特許文献4：国際公開第2012/014829号公報
特許文献5：特許第4673310号

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：東亜合成研究年報、T R E N D 1 9 9 9 年 2月号、39～44頁
非特許文献2：高分子、44（5）、307頁
非特許文献3：未来材料、2（1）、36～41頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、親水性に優れ、防汚性に優れた歯科材料、特に歯科用補綴物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、特定の親水基と重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を2つ以上有する化合物に加えて、さらに特定の界面活性剤を含ませた組成物から、歯科用補綴物などの歯科材料として好適な、親水性に優れ、防汚性に優れた硬化物、特に、単層膜が得られること、並びに、そのような単層膜を用いることにより、親水性に優れ、防汚性に優れた歯科用補綴物が得られることを見出し、本発明に到達した。

- [0012] 即ち、本発明は、次の[1]～[9]に関する。

[0013] [1]

アニオン性親水基、およびカチオン性親水基から選ばれる少なくとも一つの親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも一つの官能基とを有する化合物 (I) ;

重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を2つ以上有する化合物 (II) (ただし、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基はいずれも有さない。) ; および

アニオン性親水基、カチオン性親水基、または2つ以上の水酸基を有する親水部、および有機残基からなる疎水部を有する界面活性剤 (III) (ただし、重合性炭素－炭素二重結合を有さない。)

を含む組成物を硬化して得られる単層膜を有する、歯科用補綴物。

[0014] [2]

アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも一つの親水基の、

表面濃度 (S_a) と、

単層膜の膜厚 1 / 2 地点における濃度 (D_a) と

から求められる傾斜度 (S_a / D_a) が 1. 1 以上である前記 [1] に記載の歯科用補綴物。

[0015] [3]

前記単層膜の水接触角が 30° 以下である、前記 [1] または [2] に記載の歯科用補綴物。

[0016] [4]

前記単層膜の膜厚が、0. 1 ~ 100 μm である、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の歯科用補綴物。

[0017] [5]

前記単層膜が、前記化合物 (I)、化合物 (II)、化合物 (III) および溶剤を含む組成物を基材に塗布し、次いで溶剤を除去し、その後硬化することによって得られたものである、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載

の歯科用補綴物。

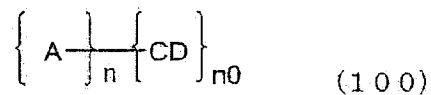
[0018] [6]

前記塗布工程が、ディップ方法である前記 [5] 記載の歯科用補綴物。

[0019] [7]

上記化合物 (1) が下記一般式 (100) で表される化合物である前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の歯科用補綴物。

[0020] [化1]



[0021] (上記式 (100) 中、

A は、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を 1 ~ 5 個有する炭素数 2 ~ 100 の有機基を表し、

CD は、下記一般式 (101)、(102) および (112) から選ばれる、少なくとも 1 つの親水基を含む基を表し、

n は、CD に結合する A の数であり、1 または 2 を表し、

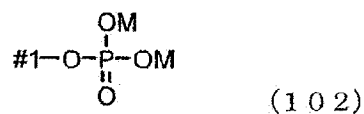
n0 は、A に結合する CD の数であり、1 ~ 5 の整数を表す。)

[0022] [化2]



[0023] (上記式 (101) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1 は式 (100) の A に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

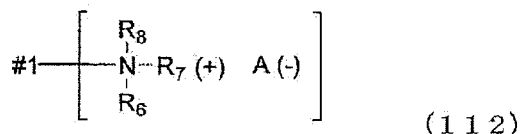
[0024] [化3]



[0025] (上記式 (102) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカ

リ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[0026] [化4]

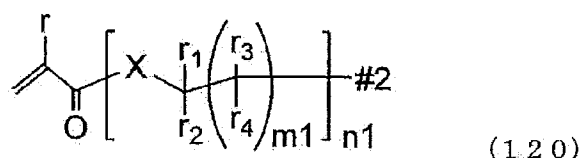


[0027] (上記式(112)中、A(−)は、ハロゲンイオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、燐酸イオン、または燐酸水素イオンを表し、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[8]

上記一般式(100)中のAが、下記一般式(120)、(123)および(124)から選ばれる少なくとも1つの官能基である前記[7]に記載の歯科用補綴物。

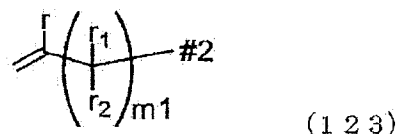
[0028] [化5]



[0029] (上記式(120)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3-$ を表し、 r は水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 $m1$ は0~10の整数を表し、 $n1$ は0~100の整数を表し、#2は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

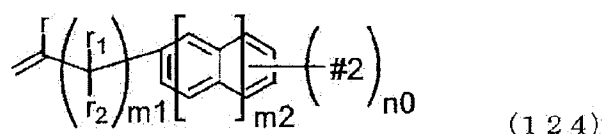
[0030]

[化6]



[0031] (上記式 (1 2 3) 中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は 0～10 の整数を表し、 $\#2$ は上記一般式 (1 0 1)、(1 0 2) および (1 1 2) で表される基から選ばれる少なくとも 1 つの基に含まれる $\#1$ に結合する結合手を表す。)

[0032] [化7]

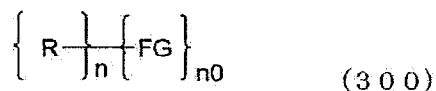


[0033] (上記式 (1 2 4) 中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は 0～10 の整数を表し、 m_2 は 0～5 の整数を表し、 n_0 は 1～5 の整数を表し、 $\#2$ は上記一般式 (1 0 1)、(1 0 2) および (1 1 2) で表される基から選ばれる少なくとも 1 つの基に含まれる $\#1$ に結合する結合手を表す。)

[9]

界面活性剤が下記一般式 (3 0 0) で表される化合物である前記 [1] ～ [8] のいずれかに記載の歯科用補綴物。

[0034] [化8]



[0035] (上記式 (3 0 0) 中、

R は、炭素数 4～100 の有機残基を表し、

FG は、下記一般式 (3 0 1)、(3 0 2)、(3 1 2) および (3 1

8) から選ばれる親水基を少なくとも 1 つ含む基を表し、

n は、F G に結合する R の数であり、1 または 2 を表し、

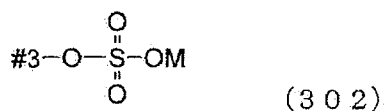
n_0 は、R に結合する F G の数であり、1 ～ 5 の整数を表し、F G が水酸基を 1 つ含む基である場合には n_0 は 2 ～ 5 の整数を表す。)

[0036] [化9]



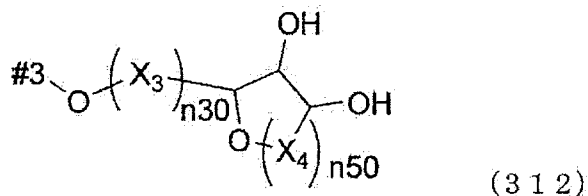
[0037] (上記式 (301) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、# 3 は式 (300) の R に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[0038] [化10]



[0039] (上記式 (302) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、# 3 は式 (300) の R に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

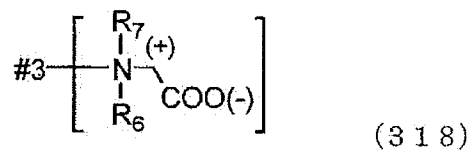
[0040] [化11]



[0041] 上記式 (312) 中、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、または $-\text{CO}-$ を表し、 n_{30} は 0 ～ 3 の整数を表し、 n_{50} は 0 ～ 5 の整数を表し、 n_{30} が 2 以上の場合、 X_3 同士は同一でも異なってもよく、 n_{50} が 2 以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なっても良く、# 3 は式 (300) の R に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0042]

[化12]



[0043] (上記式(318)中、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

発明の効果

[0044] 本発明の組成物によれば、歯科材料、例えば、歯科用補綴物として有用な、親水性に優れ、防汚性に優れた硬化物、特に単層膜を提供することができる。このような単層膜を有する歯科用補綴物は、親水性に優れ、防汚性に優れる。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]図1は、実施例において、親水基濃度（アニオン濃度）の傾斜度（ $S a / D a$ ）を測定するための試料調製の方法を示す略図である。

[図2]図2は、実施例において、重合性組成物から溶剤を除去する方法を示す略図である。

発明を実施するための形態

[0046] 以下、本発明について説明する。

[0047] [組成物]

本発明で用いられる組成物は、下記化合物(Ⅰ)、下記化合物(ⅠⅠ)、および下記界面活性剤(ⅠⅠⅠ)を含む。なお、本明細書において、説明の便宜上、この組成物は、「本発明の歯科用組成物」または「本発明の組成物」と呼ばれる場合がある。

[0048] <化合物(Ⅰ)>

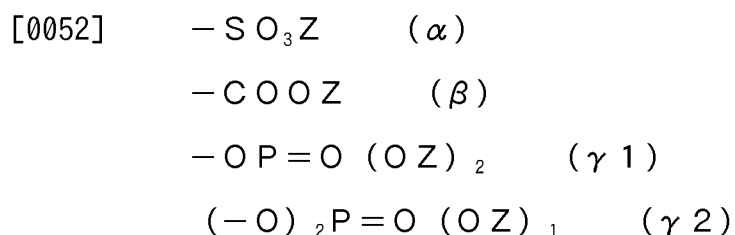
本発明の歯科用組成物に含まれる化合物（１）は、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基から選ばれる少なくとも１つの親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも１つの官能基とを有する。すなわち、本発明において、化合物（１）は、親水基として、必ず、アニオン性親水基、カチオン性親水基、あるいは、アニオン性親水基とカチオン性親水基との両方を有するのである。このような親水基と炭素－炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物が含まれる組成物を重合することにより、得られる硬化物に親水性が付与され得、親水性に優れる歯科用補綴物を得ることができる。なお、化合物（１）は、親水基として、アニオン性親水基および／またはカチオン性親水基に加えて、水酸基を有していても有していなくてもよい。

[0049] 親水基

上記アニオン性親水基としては、例えば、スルホ基、カルボキシル基、リン酸基、Ｏ－硫酸基（ $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ）、およびＮ－硫酸基（ $-\text{NH}-\text{SO}_3^-$ ）などが挙げられる。これらアニオン性親水基の中でも、スルホ基、カルボキシル基、およびリン酸基が好ましい。ここで、本発明においては、これらのアニオン性親水基のうち、スルホ基、及びリン酸基が特に好ましい。

[0050] ここで、化合物（１）において、上記アニオン性親水基は、遊離酸の形態を有していてもよいし、あるいは、適当なカチオンとの塩の形態を有していてもよい。

[0051] したがって、典型的には、スルホ基は下記式（ α ）、カルボキシル基は下記式（ β ）、リン酸基は、下記式（ $\gamma 1$ ）または（ $\gamma 2$ ）の形で化合物（１）に含まれていればよい。ここで、本発明においては、化合物（１）がリン酸基を含む場合、このリン酸基は、下記式（ $\gamma 1$ ）の形で化合物（１）に含まれていることが好ましい。



上記式 (α) ~ (γ 2) 中、Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、及び 1 / 2 原子のアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのカチオンである。

- [0053] なお、本発明でいうアンモニウムイオンとは、アンモニア、1 級アミン、2 級アミン又は 3 級アミンに水素イオンが結合してできた陽イオンである。上記アンモニウムイオンとしては、親水性の観点からは、アンモニア及び炭素数の少ないアミンに水素イオンが結合した陽イオンが好ましく、アンモニアに水素イオンが結合して形成されるアンモニウムイオン、メチルアンモニウムがより好ましい。
- [0054] また、本発明でいう上記アルカリ金属は、周期表 1 族の金属を意味し、そのような金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどが挙げられる。
- [0055] また、本発明でいう上記アルカリ土類金属は、周期表 2 族の金属を意味し、そのような金属としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。
- [0056] 上記 Z となり得るカチオンの中でもアルカリ金属イオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びルビジウムイオンがより好ましい。
- [0057] 上記カチオン性親水基としては、例えば、4 級アンモニウム基、ベタイン基、およびアミンオキシド基などが挙げられる。これらカチオン性親水基の中でも、4 級アンモニウム基およびベタイン基が好ましく、本発明においては、4 級アンモニウム基が特に好ましい。
- [0058] 上記水酸基としては、本発明の効果を奏する限り、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基のいずれであってもよいが、アルコール性水酸基が好ましい。なお、上記アニオン性親水基の中には、スルホ基、リン酸基およびカルボキシル基などのように形式上『-OH』で表される部分構造が含まれる場合があるが、本発明においては、このように上記アニオン性親水基の一部となっている『-OH』は、『水酸基』とは見なさない。
- [0059] 上記化合物 (I) が有する親水基としては、アニオン性親水基が好ましい

。

[0060] なお、化合物（１）が、親水基を２以上有する場合、これらの親水基は、同一であっても良く、あるいは、互いに異なってもよい。

[0061] 重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基

重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基としては、その官能基がラジカル重合またはイオン重合可能であれば特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルチオ基、メタクリロイルチオ基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基、ビニル基、イソプロペニル基、マレイル基（ $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ ）、イタコニル基（ $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ ）、およびスチリル基などが挙げられる。なお、本明細書中、アクリロイルとメタクリロイルとを総称して（メタ）アクリロイル、アクリロイルオキシとメタクリロイルオキシとを総称して（メタ）アクリロイルオキシ、アクリロイルチオとメタクリロイルチオとを総称して（メタ）アクリロイルチオ、アクリルアミドとメタクリルアミドとを総称して（メタ）アクリルアミドと称することもある。

[0062] なお、化合物（１）が、『重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基』を２以上有する場合、これらの官能基は、同一であっても良く、あるいは、互いに異なってもよい。

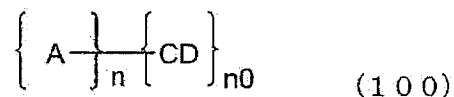
[0063] 化合物（１）の好適な態様

本発明で用いられる化合物（１）は、上述したような親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を有する化合物であり、化合物（１）に含まれる「親水基」及び「重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基」の数は、いずれも、１つであっても良く、２以上であっても良い。

[0064] ここで、本発明においては、上記化合物（１）が下記一般式（１００）で表される化合物であることが好ましい。

[0065]

[化13]



[0066] 上記式(100)中、

Aは、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を1～5個有する炭素数2～100の有機基を表し、

CDは、下記一般式(101)、(102)および(112)から選ばれる、少なくとも1つの親水基を含む基を表し、

nは、CDに結合するAの数であり、1または2を表し、

n0は、Aに結合するCDの数であり、1～5の整数を表す。

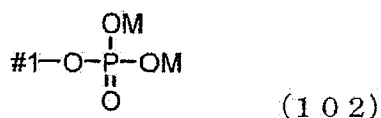
[0067] 上記CDとなる、アニオン性親水基を含む基としては、例えば、下記一般式(101)および(102)で表される親水基が挙げられる。

[0068] [化14]



[0069] 上記式(101)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

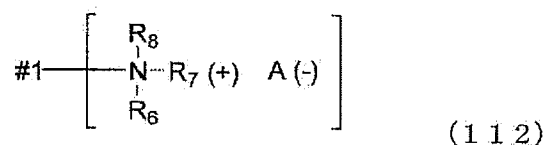
[0070] [化15]



[0071] 上記式(102)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0072] 上記CDとなる、カチオン性親水基を含む基としては、例えば、下記一般式(112)で表される親水基が挙げられる。

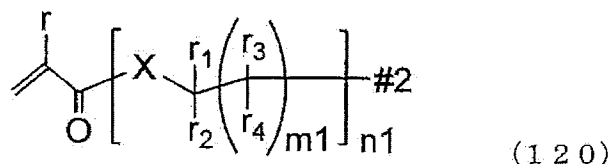
[0073] [化16]



[0074] 上記式(112)中、A(−)は、ハロゲンイオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、磷酸イオン、または磷酸水素イオンを表し、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

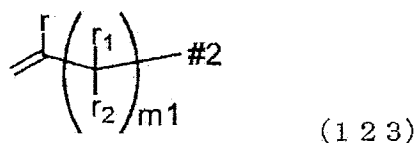
[0075] 上記式(100)中の、Aとしては、下記一般式(120)、(123)および(124)から選ばれる、少なくとも1つの重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基であることが好ましく、その中でも、炭素数2～100の有機基がより好ましい。すなわち、Aとして好適に用いられる官能基は、下記一般式(120)、(123)および(124)から選ばれる少なくとも1つである。

[0076] [化17]



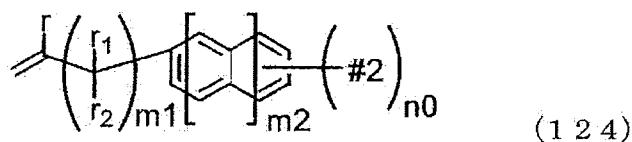
[0077] 上記式(120)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3$ を表し、 r は水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 $m1$ は0～10の整数を表し、 $n1$ は0～100の整数を表し、#2は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。

[0078] [化18]



[0079] 上記式(123)中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は0～10の整数を表し、 #2 は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる #1 に結合する結合手を表す。

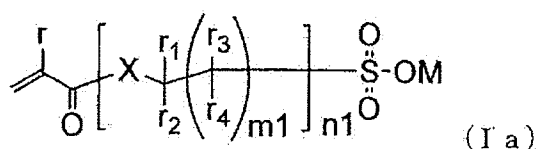
[0080] [化19]



[0081] 上記式(124)中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は0～10の整数、 m_2 は、独立して、0～5の整数を表し、 n_0 は1～5の整数を表し、 #2 は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる #1 に結合する結合手を表す。

[0082] 上記化合物(1)となるアニオン性親水基を有する化合物としては、下記一般式(1a)、(1c)、(1d)および(11)のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0083] [化20]

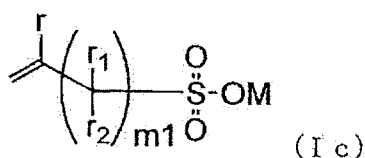


[0084] 上記式(1a)中、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NCH}_3-$ を表し、 r は水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して

、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は 0 ～ 10 の整数を表し、 n_1 は 0 ～ 100 の整数を表し、 M は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1 / 2 原子のアルカリ土類金属イオンを表す。

[0085] 上記一般式 (I a) で表される化合物としては、例えば、1- (メタ) アクリロイルオキシメチルスルホン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルスルホン酸、2- (メタ) アクリロイルチオエチルスルホン酸、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-1-スルホン酸、4- (メタ) アクリロイルオキシブチルスルホン酸、5- (メタ) アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、5- (メタ) アクリロイルオキシ-3-チアペンチルスルホン酸、6- (メタ) アクリロイルオキシヘキシルスルホン酸、8- (メタ) アクリロイルオキシ-3, 6-ジオキサオクチルスルホン酸、(メタ) アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ) アクリルチオメチルスルホン酸、2- (メタ) アクリルチオエチルスルホン酸、3- (メタ) アクリルチオプロピルスルホン酸、(メタ) アクリルアミドメチルスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミドエチルスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド-N-メチル-エチルスルホン酸、3- (メタ) アクリルアミドプロピル-1-スルホン酸、2- (メタ) アクリルアミドプロピル-1-スルホン酸、および 2- (メタ) アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸 ((メタ) アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸)、並びに、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

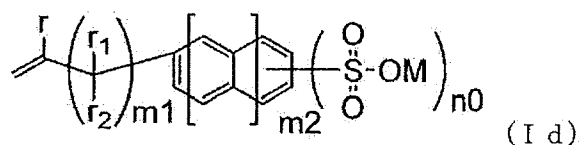
[0086] [化21]



[0087] 上記式 (I c) 中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は 0 ～ 10 の整数を表し、 M は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンを表し、 n_1 は 1 ～ 10 の整数を表す。

[0088] 上記一般式 (I c) で表される化合物としては、例えば、ビニルスルホン酸、イソプロペニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、および 5, 6-ヘキセニル-1-スルホン酸、並びに、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0089] [化22]



[0090] 上記式 (I d) 中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は 0 ～ 10 の整数、 m_2 は 0 ～ 5 の整数を表し、 n_0 は 1 ～ 5 の整数を表し、 M は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンを表し、 n_1 は 1 ～ 10 の整数を表す。

[0091] 上記一般式 (I d) で表される化合物としては、例えば、

スチレンスルホン酸、イソプロペニルベンゼンスルホン酸、アリルベンゼンスルホン酸、メタリルベンゼンスルホン酸、ビニルナフタレンスルホン酸、イソプロペニルナフタレンスルホン酸、アリルナフタレンスルホン酸、メタリルナフタレンスルホン酸、ビニルアントラセンスルホン酸、イソプロペニルアントラセンスルホン酸、アリルアントラセンスルホン酸、メタリルアントラセンスルホン酸、ビニルフェナントレンスルホン酸、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸、アリルフェナントレンスルホン酸、およびメタ

リルフェナントレンスルホン酸、並びに、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；

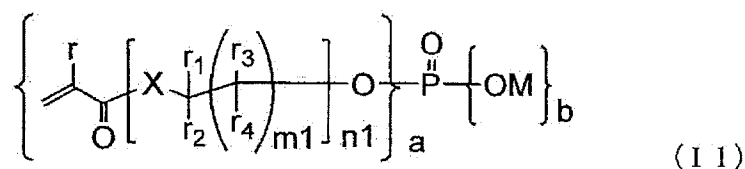
スチレンジスルホン酸、並びに、これらのジリチウム塩、ジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジルビジウム塩、ジアンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；

イソプロペニルベンゼンジスルホン酸、並びに、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；

ビルナフタレントリスルホン酸、並びに、これらのトリリチウム塩、トリナトリウム塩、トリカリウム塩、トリルビジウム塩、トリアンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；並びに、

イソプロペニルナフタレントリスルホン酸、並びに、これらのジリチウム塩、ジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジルビジウム塩、ジアンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩
などが挙げられる。

[0092] [化23]



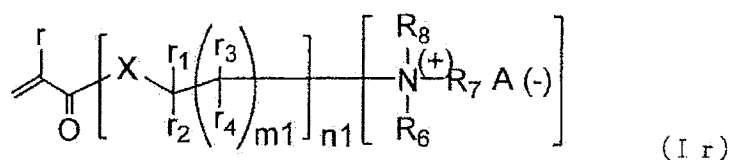
[0093] 上記式 (I1) 中、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NCH}_3-$ を表し、rは水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、m1は0～10の整数を表し、n1は0～100の整数を表し、Mは、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。aは1且つbは2であり、M同士は互いに同一でも異なってもよい。

[0094] 上記一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、

(メタ) アクリロイルオキシメチルリン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸、2-(メタ) アクリロイルオキープロピルリン酸、3-(メタ) アクリロイルオキープロピルリン酸、4-(メタ) アクリロイルオキープチルリン酸、6-(メタ) アクリロイルオキシーヘキシルリン酸、5-(メタ) アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルリン酸、および8-(メタ) アクリロイルオキシ-3, 6-ジオキサオクチルリン酸、並びに、これらのリチウム塩、ジリチウム塩、ナトリウム塩、ジナトリウム塩、カリウム塩、ジカリウム塩、アンモニウム塩、ジアンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0095] 上記化合物 (I) となるカチオン性親水基を有する化合物としては、下記一般式 (I_r) で表される化合物が好ましい。

[0096] [化24]



[0097] 上記式 (I_r) 中、Xは、-O-, -S-, -NH-, または-NCH₃-を表し、r₁~r₄は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表す。m₁は0~10の整数を表し、n₁は0~100の整数を表し、n₁が2以上の場合は、r₁同士~r₄同士、およびX同士は、互いに同一でも異なってもよく、A⁽⁻⁾は、ハロゲンイオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、磷酸イオン、または磷酸水素イオンを表し、R₆~R₈は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表す。

[0098] 上記一般式 (I_r) で表される化合物としては、例えば、

N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノプロピル-2-（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノプロピル-3-（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノブチル-4-（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノヘキシル-6-（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノオクチル-8-（メタ）アクリレート、
N, N-ジメチルアミノ-3-オキサペンチル-5-（メタ）アクリレー
ト、

N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、
N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、
3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-1-トリエ
チルアンモニウム、

N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、
N, N-ジメチルアミノプロピル-2-（メタ）アクリルアミド、
N, N-ジメチルアミノプロピル-3-（メタ）アクリルアミド、およ
び

N, N-ジメチルアミノブチル-4-（メタ）アクリルアミド、
の各塩酸塩、臭化水素塩、硫酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、およびリン酸塩などが
挙げられる。

[0099] 上記化合物（I）の分子量は、通常72～18,000、好ましくは72～
3,000、より好ましくは72～1000である。

[0100] 上記化合物（I）は1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いて
もよい。

[0101] なお、本発明の組成物には上記化合物（I）が含まれるが、上記化合物（
I）の少なくとも一部が反応してオリゴマーの形になって上記組成物に含ま
れていてもよい。なお、ここでいうオリゴマーとは上記化合物（I）から形
成される繰り返し単位を通常2～20含むものである。

[0102] 上記化合物（I）は公知の方法又は公知に準ずる方法により製造できる。

また、上記化合物（１）は市販品としても入手できる。

[0103] <化合物（１１）>

本発明の歯科用組成物に含まれる化合物（１１）は、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を２個以上有する。ただし、化合物（１１）は、水酸基を有していてもよいが、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基はいずれも有さず、化合物（１）とは異なる。このような化合物が含まれた組成物を硬化することにより、十分に架橋した硬化物が得られ得る。

[0104] ここで、本発明において化合物（１１）を構成する「重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基」として、上記化合物（１）を構成する重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基と同様のものが挙げられる。ただ、本発明における典型的な態様においては、化合物（１１）を構成する「重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基」として、（メタ）アクリロイル基が好適に用いられる。なお、（メタ）アクリロイルは、アクリロイルとメタクリロイルの総称である。

[0105] 上記（メタ）アクリロイル基としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルチオ基、および（メタ）アクリルアミド基等が挙げられる。これら（メタ）アクリロイル基の中でも、（メタ）アクリロイルオキシ基および（メタ）アクリロイルチオ基が好ましい。

[0106] 上記化合物（１１）の中でも、１個以上の水酸基と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物、エーテル結合およびチオエーテル結合から選ばれる１個以上の結合と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物、１個以上のエステル結合（ただし、（メタ）アクリロイル基と直接結合した部分のエステル結合を除く。）と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物、脂環族基および芳香族基から選ばれる１個以上の基と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物、１個以上のヘテロ環と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物が好ましい。

[0107] 上記化合物（１１）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－

プロパンジオールジ（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、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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2－メチル－1，8－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2－ブチル－2－エチル－1，3－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1，2－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルオキシ} エタン、1，2－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルオキシ} プロパン、1，3－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルオキシ} プロパン、1，4－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルオキシ} ブタン、1，6－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルオキシ} ヘキサン；ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジ（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、1，2－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピル} エーテル、1，2－ポリプロピレングリコール－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピル} エーテル；1，2－ポリプロピレングリコール－ビス {（メタ）アクリロイル－ポリ（オキシエチレン）} エーテル；1，3－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ポリブチレングリコール－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピル} エーテルなどが挙げられる。

[0108] また上記化合物（11）としては、例えば、ビス {2－（メタ）アクリロイルチオ－エチル} スルフィド、ビス {5－（メタ）アクリロイルチオ－3－チアペンチル} スルフィド；シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレ

ート、ビス { (メタ) アクリロイルオキシ—メチル } シクロヘキサン、ビス { 7— (メタ) アクリロイルオキシ—2, 5—ジオキサヘプチル } シクロヘキサン、ビス { (メタ) アクリロイルオキシ—ポリ (エチレンオキシ)—メチル } シクロヘキサン; トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート; 2—プロペノイックアシッド { 2— (1, 1, —ジメチル—2— { (1—オキソ—2—プロペニル) オキシ } エチル) —5—エチル—1, 3—ジオキサ—5—イル } メチルエステル (日本化薬社製, 商品名「KAYARAD R-604」); N, N', N''—トリス { 2— (メタ) アクリロイルオキシ—エチル } イソシアヌレート; キシリレンジオールジ (メタ) アクリレート、ビス { 7— (メタ) アクリロイルオキシ—2, 5—ジオキサヘプチル } ベンゼン、ビス { (メタ) アクリロイルオキシ—ポリ (エチレンオキシ)—メチル } ベンゼン; ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ビス { (メタ) アクリロイル—オキシエチル } ビスフェノールA、ビス { (メタ) アクリロイル—オキシプロピル } ビスフェノールA、ビス { (メタ) アクリロイル—ポリ (オキシエチレン) } ビスフェノールA、ビス { (メタ) アクリロイル—ポリ (オキシ—1, 2—プロピレン) } ビスフェノールA、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル } ビスフェノールA、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル—オキシエチル } ビスフェノールA、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル—オキシプロピル } ビスフェノールA、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル—ポリ (オキシエチレン) } ビスフェノールA、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル—ポリ (オキシ—1, 2—プロピレン) } ビスフェノールA; ビス { (メタ) アクリロイル—オキシエチル—オキシプロピル } ビスフェノールA、ビス { (メタ) アクリロイル—ポリ (オキシエチレン)—ポリ (オキシ—1, 2—プロピレン) } ビスフェノールA; ナフタレンジオールジ (メタ) アクリレート、ビス { 3— (メタ) アクリロイルオキシ—2—ヒドロキシープロピル—オキシ } ナフタレン; 9, 9—フルオレ

ンジオールジ（メタ）アクリレート、9，9－ビス {4－（2－（メタ）アクリロイルオキシ－エチルーオキシ）} フルオレン、9，9－ビス {3－フェニルー4－（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）} フルオレン；などが挙げられる。

[0109] さらに上記化合物（I I）としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート（新中村化学製，商品名「NKオリゴ EA－6320，EA－7120，EA－7420」）；グリセリン－1，3－ジ（メタ）アクリレート、1－アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－3－メタクリロイルオキシ－プロパン、2，6，10－トリヒドロキシ－4，8－ジオキサウンデカン－1，11－ジ（メタ）アクリレート、1，3－ビス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルーオキシ} －2－ヒドロキシプロパン、1，2，3－トリス {3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシ－プロピルーオキシ} プロパン、1，2，3－トリス {2－（メタ）アクリロイルオキシ－エチルーオキシ} プロパン、1，2，3－トリス {2－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピルーオキシ} プロパン、1，2，3－トリス {（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（1，2－エチレンオキシ）} プロパン、1，2，3－トリス {（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（1，2－プロピレンオキシ）} プロパン、1，2，3－トリス {（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（1，3－プロピレンオキシ）} プロパン；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリス {（メタ）アクリロイルオキシ－エチルーオキシ} エーテル、トリメチロールプロパントリス {2－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピルーオキシ} エーテル、トリメチロールプロパントリス {（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）} エーテル、トリメチロールプロパントリス {（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（1，2－プロピレンオキシ）} エーテル、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、ペンタエリスリトール－テトラキス {（メタ）アクリロイルオキシ－エチルーオキシ} エーテル、

ペンタエリスリトールーテトラキス {2- (メタ) アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ} エーテル、ペンタエリスリトールーテトラキス { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (エチレンオキシ) } エーテル、ペンタエリスリトールーテトラキス { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (1, 2-プロピレンオキシ) } エーテル; ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンーテトラキス { (メタ) アクリロイルオキシ-エチル-オキシ} エーテル、ジトリメチロールプロパンーテトラキス {2- (メタ) アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ} エーテル、ジトリメチロールプロパンーテトラキス { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (エチレンオキシ) } エーテル、ジトリメチロールプロパンーテトラキス { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (1, 2-プロピレンオキシ) } エーテル、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールーヘキサ { (メタ) アクリロイルオキシ-エチル-オキシ} エーテル、ジペンタエリスリトールーヘキサ {2- (メタ) アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ} エーテル、ジペンタエリスリトールーヘキサ { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (エチレンオキシ) } エーテル、ジペンタエリスリトールーヘキサ { (メタ) アクリロイルオキシ-ポリ (1, 2-プロピレンオキシ) } エーテル; 等が挙げられる。

[0110] 加えて、上記化合物 (11) としては、例えば、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、または4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとのウレタン反応物; 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、または4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートとイソホロンジイソシアナートとのウレタン反応物; 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、または4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとビス（イソシアナトメチル）ノルボルナンとのウレタン反応物；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、または4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとノルビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタンとのウレタン反応物；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、または4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートと1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンとのウレタン反応物；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、または4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとm-キシリレンジイソシアナートとのウレタン反応物；等が挙げられる。

[0111] 上記化合物（I I）は1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また、これら化合物（I I）は、公知の方法、または公知の方法に準ずる方法により製造できるが、市販品として入手することもできる。

[0112] 化合物（I）および化合物（I I）の配合比率は、化合物（I）および化合物（I I）の重量に対して、化合物（I）が0. 1～50重量%、化合物（I I）が99. 9～50重量%含まれていることが好ましく、化合物（I）が0. 3～30重量%、化合物（I I）が99. 7～70重量%含まれていることがより好ましく、化合物（I）が0. 5～20重量%、化合物（I I）が99. 5～80重量%含まれていることがさらに好ましい。

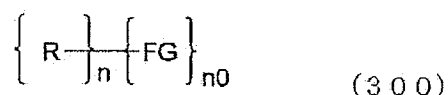
[0113] <界面活性剤（I I I）>

本発明の歯科用組成物には、上記化合物（I）および化合物（I I）に加えて、界面活性剤（I I I）も含まれる。ここで、本発明の歯科用組成物を構成する界面活性剤（I I I）は、アニオン性親水基、カチオン性親水基、または2つ以上の水酸基を有する親水部、および有機残基からなる疎水部を有するが、重合性炭素-炭素二重結合を有さない。このような界面活性剤（

ⅠⅠⅠ)を含む組成物を硬化することにより、得られる硬化物の表面に上記化合物(Ⅰ)に由来する親水基が濃縮されやすくなり、例えば硬化物が単層膜である場合には、その表面に親水基が傾斜しやすくなる。

[0114] 上記界面活性剤の中でも、下記一般式(300)で表される化合物が好ましい。

[0115] [化25]



[0116] 上記式(300)中、

Rは、炭素数4～100の有機残基を表し、

FGは、アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも1つの基を含む親水基を表し、

nは、FGに結合するRの数であり、1または2を表し、

n0は、Rに結合するFGの数であり、1～5の整数を表し、FGが水酸基を1つ含む基である場合にはn0は2～5の整数を表す。

[0117] このように、FGは、アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる親水基を少なくとも1つ含む。

[0118] 上記FGとなる、アニオン性親水基を含む基としては、例えば、下記一般式(301)および(302)のいずれかで表される親水基が挙げられる。

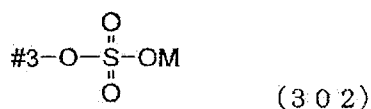
[0119] [化26]



[0120] 上記式(301)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1/2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0121]

[化27]



[0122] 上記式(302)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0123] FGが上記一般式(301)で表される界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸系界面活性剤、アルケニルスルホン酸系界面活性剤（ただし、その界面活性剤に含まれるアルケニル基は重合性ではない。）、アルキル酢酸スルホン酸系界面活性剤、N－アシル化スルホン酸系界面活性剤、ヒドロキシアルカンスルホン酸系界面活性剤、アリールスルホン酸系界面活性剤、スルホコハク酸エステル系界面活性剤などが挙げられる。

[0124] アルキルスルホン酸系界面活性剤としては、例えば、ブチルスルホン酸、ペンチルスルホン酸、ヘキシルスルホン酸、ヘプチルスルホン酸、オクチルスルホン酸、ノニルスルホン酸、デシルスルホン酸、ウンデシルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、トリデシルスルホン酸、テトラデシルスルホン酸、ペンタデシルスルホン酸、ヘキサデシルスルホン酸、ヘプタデシルスルホン酸、オクタデシルスルホン酸、ノナデシルスルホン酸、およびイコサニルスルホン酸、並びに、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0125] アルケニルスルホン酸系界面活性剤としては、例えば、ブチニルスルホン酸、ヘキシニルスルホン酸、オクチニルスルホン酸、デシニルスルホン酸、ドデシニルスルホン酸、テトラデシニルスルホン酸、ヘキサデシニルスルホン酸、オクタデシニルスルホン酸、イコサニニルスルホン酸、ブチニルオキシルスルホン酸、ヘキシニルオキシルスルホン酸、オクチニルオキシルスルホン酸、デシニルオキシルスルホン酸、ドデシニルオキシルスルホン酸、テトラデシニルオキシルスルホン酸、ヘキサデシニルオキシルスルホン酸、オクタデシニルオ

キシスルホン酸、イコサニルオキシスルホン酸、ブチニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、ヘキシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、オクチニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、デシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、ドデシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、テトラデシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、ヘキサデシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、オクタデシニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、イコサニルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸、ブチニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、ヘキシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、オクチニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、デシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、ドデシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、テトラデシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、ヘキサデシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、オクタデシニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、イコサニルオキシ-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、ブチニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、ヘキシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、オクチニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、デシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、ドデシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、テトラデシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、ヘキサデシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、オクタデシニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、およびイコサニルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルスルホン酸、並びに、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0126] アルキル酢酸スルホン酸系界面活性剤としては、例えば、 α -スルホ酢酸エチル、 α -スルホ酢酸プロピル、 α -スルホ酢酸ブチル、 α -スルホ酢酸ペンチル、 α -スルホ酢酸ヘキシル、 α -スルホ酢酸ヘプチル、 α -スルホ

酢酸オクチル、 α -スルホ酢酸ノニル、 α -スルホ酢酸デシル、 α -スルホ酢酸ドデシル、 α -スルホ酢酸テトラデシル、 α -スルホ酢酸ヘキサデシル、 α -スルホ酢酸オクタデシル、および α -スルホ酢酸イコシル、並びに、それらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0127] N-アシル化スルホン酸系界面活性剤としては、例えば、2-ヘキシル酸アミド-エタンスルホン酸、2-オクチル酸アミド-エタンスルホン酸、2-ラウリン酸アミド-エタンスルホン酸、2-ミリスチン酸アミド-エタンスルホン酸、2-バルミチン酸アミド-エタンスルホン酸、2-ステアリン酸アミド-エタンスルホン酸、2-オレイン酸アミド-エタンスルホン酸、2-ベヘニン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-ヘキシル酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-オクチル酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-ラウリン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-ミリスチン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-バルミチン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-ステアリン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-オレイン酸アミド-エタンスルホン酸、N-メチル-2-ベヘニン酸アミド-エタンスルホン酸、3-ヘキシル酸アミド-プロパンスルホン酸、3-オクチル酸アミド-プロパンスルホン酸、3-ラウリン酸アミド-プロパンスルホン酸、3-ミリスチン酸アミド-プロパンスルホン酸、3-バルミチン酸アミド-プロパンスルホン酸、3-ステアリン酸アミド-プロパンスルホン酸、3-オレイン酸アミド-プロパンスルホン酸、および3-ベヘニン酸アミド-プロパンスルホン酸、並びに、それらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0128] ヒドロキシアルカンスルホン酸系界面活性剤としては、例えば、2-ヒドロキシブチルスルホン酸、2-ヒドロキシペンチルスルホン酸、2-ヒドロキシヘキシルスルホン酸、2-ヒドロキシヘプチルスルホン酸、2-ヒドロキシオクチルスルホン酸、2-ヒドロキシノニルスルホン酸、2-ヒドロキシ

シデシルスルホン酸、2-ヒドロキシウンデシルスルホン酸、2-ヒドロキシドデシルスルホン酸、2-ヒドロキシトリデシルスルホン酸、2-ヒドロキシテトラデシルスルホン酸、2-ヒドロキシペンタデシルスルホン酸、2-ヒドロキシヘキサデシルスルホン酸、2-ヒドロキシヘプタデシルスルホン酸、2-ヒドロキシオクタデシルスルホン酸、2-ヒドロキシノナデシルスルホン酸、2-ヒドロキシイコサニルスルホン酸、3-ヒドロキシブチルスルホン酸、3-ヒドロキシペンチルスルホン酸、3-ヒドロキシヘキシルスルホン酸、3-ヒドロキシヘプチルスルホン酸、3-ヒドロキシオクチルスルホン酸、3-ヒドロキシノニルスルホン酸、3-ヒドロキシデシルスルホン酸、3-ヒドロキシウンデシルスルホン酸、3-ヒドロキシドデシルスルホン酸、3-ヒドロキシトリデシルスルホン酸、3-ヒドロキシテトラデシルスルホン酸、3-ヒドロキシペンタデシルスルホン酸、3-ヒドロキシヘキサデシルスルホン酸、3-ヒドロキシヘプタデシルスルホン酸、3-ヒドロキシオクタデシルスルホン酸、3-ヒドロキシノナデシルスルホン酸、3-ヒドロキシイコサニルスルホン酸、4-ヒドロキシブチルスルホン酸、4-ヒドロキシペンチルスルホン酸、4-ヒドロキシヘキシルスルホン酸、4-ヒドロキシヘプチルスルホン酸、4-ヒドロキシオクチルスルホン酸、4-ヒドロキシノニルスルホン酸、4-ヒドロキシデシルスルホン酸、4-ヒドロキシウンデシルスルホン酸、4-ヒドロキシドデシルスルホン酸、4-ヒドロキシトリデシルスルホン酸、4-ヒドロキシテトラデシルスルホン酸、4-ヒドロキシペンタデシルスルホン酸、4-ヒドロキシヘキサデシルスルホン酸、4-ヒドロキシヘプタデシルスルホン酸、4-ヒドロキシオクタデシルスルホン酸、4-ヒドロキシノナデシルスルホン酸、および4-ヒドロキシイコサニルスルホン酸、並びに、それらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0129] アリールスルホン酸系界面活性剤としては、例えば、フェニルスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼ

ンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、ヘプタデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸、ノナデシルベンゼンスルホン酸、イコサニルベンゼンスルホン酸、ジ（メチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（エチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（プロピル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ブチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ペンチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ヘキシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ヘプチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（オクチル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ノニル）ベンゼンスルホン酸、ジ（デシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ウンデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ドデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（トリデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（テトラデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ペンタデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ヘキサデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ヘプタデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（オクタデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（ノナデシル）ベンゼンスルホン酸、ジ（イコサニル）ベンゼンスルホン酸、トリ（メチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（エチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（プロピル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ブチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ペンチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ヘキシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ヘプチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（オクチル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ノニル）ベンゼンスルホン酸、トリ（デシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ウンデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ドデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（トリデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（テトラデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ペンタデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ヘキサデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ヘプタデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（オクタデシル）ベンゼンスルホン酸、トリ（ノナデシル）ベンゼンスルホ

ン酸、トリ（イコサニル）ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、ヘプチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸、デシルナフタレンスルホン酸、ウンデシルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、トリデシルナフタレンスルホン酸、テトラデシルナフタレンスルホン酸、ペンタデシルナフタレンスルホン酸、ヘキサデシルナフタレンスルホン酸、ヘプタデシルナフタレンスルホン酸、オクタデシルナフタレンスルホン酸（ステアリルナフタレンスルホン酸）、ノナデシルナフタレンスルホン酸、イコサニルナフタレンスルホン酸、ジ（メチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（エチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（プロピル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ブチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ペンチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ヘキシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ヘプチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（オクチル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ノニル）ナフタレンスルホン酸、ジ（デシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ウンデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ドデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（トリデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（テトラデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ペンタデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ヘキサデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ヘプタデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（オクタデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（ノナデシル）ナフタレンスルホン酸、ジ（イコサニル）ナフタレンスルホン酸、トリ（メチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（エチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（プロピル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ブチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ペンチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ヘキシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ヘプチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（オクチル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ノニル）ナフタレンスルホン酸、トリ（デシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ウンデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ドデシル）ナフタレンスルホン酸、

トリ（トリデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（テトラデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ペンタデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ヘキサデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ヘプタデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（オクタデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（ノナデシル）ナフタレンスルホン酸、トリ（イコサニル）ナフタレンスルホン酸、
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、エチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、プロピルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ペンチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ヘキシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ヘプチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、オクチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ノニルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、デシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ウンデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ドデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、テトラデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ペンタデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ヘキサデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ヘプタデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、オクタデシルナフタレンスルホン酸（ステアリルナフタレンスルホン酸）ホルマリン縮合物、ノナデシルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、イコサニルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（メチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（エチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（プロピル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ブチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ペンチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ヘキシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ヘプチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（オクチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ノニル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（デシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ウンデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリ

ン縮合物、ジ（ドデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（トリデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（テトラデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ペンタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ヘキサデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ヘプタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（オクタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（ノナデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジ（イコサニル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（メチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（エチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（プロピル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ブチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ペンチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ヘキシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ヘプチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（オクチル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ノニル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（デシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ウンデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ドデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（トリデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（テトラデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ペンタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ヘキサデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ヘプタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（オクタデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（ノナデシル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、トリ（イコサニル）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジフェニルエーテルスルホン酸、メチルジフェニルエーテルスルホン酸、エチルジフェニルエーテルスルホン酸、プロピルジフェニルエーテルスルホン酸、ブチルジフェニルエーテルスルホン酸、ペンチルジフェニルエーテルスルホン酸、ヘキシルジフェニルエーテルスルホン酸、ヘプチルジフェニルエーテルスルホン酸、オクチルジフ

エニルエーテルスルホン酸、ノニルジフェニルエーテルスルホン酸、デシルジフェニルエーテルスルホン酸、ウンデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸、トリデシルジフェニルエーテルスルホン酸、テトラデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ペンタデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ヘキサデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ヘプタデシルジフェニルエーテルスルホン酸、オクタデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ノナデシルジフェニルエーテルスルホン酸、イコサニルジフェニルエーテルスルホン酸、ジフェニルエーテルジスルホン酸、メチルジフェニルエーテルジスルホン酸、エチルジフェニルエーテルジスルホン酸、プロピルジフェニルエーテルジスルホン酸、ブチルジフェニルエーテルジスルホン酸、ペンチルジフェニルエーテルジスルホン酸、ヘキシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ヘプチルジフェニルエーテルジスルホン酸、オクチルジフェニルエーテルジスルホン酸、ノニルジフェニルエーテルジスルホン酸、デシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ウンデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、トリデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、テトラデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ペンタデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ヘキサデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ヘプタデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、オクタデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ノナデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、およびイコサニルジフェニルエーテルジスルホン酸、並びに、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0130] スルホコハク酸エステル系界面活性剤としては、例えば、

モノ（メチル）スルホコハク酸エステル、モノ（エチル）スルホコハク酸エステル、モノ（プロピル）スルホコハク酸エステル、モノ（ブチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ペンチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘキシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘプチル）スルホコハク酸エステル、モノ（オクチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ノニル）スルホコハ

ク酸エステル、モノ（デシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ウンデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ドデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（トリデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（テトラデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ペンタデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘキサデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘプタデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（オクタデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（ノナデシル）スルホコハク酸エステル、モノ（イコサニル）スルホコハク酸エステル、モノ（ベンジル）スルホコハク酸エステル、モノ（ブトキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘキシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（オクチロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ノニロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（デシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ウンデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ドデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（トリデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（テトラデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ペンタデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘキサデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ヘプタデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（オクタデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、モノ（ノナデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、およびモノ（イサコノロキシエチル）スルホコハク酸エステル、並びに、これらのナトリウム塩、ジナトリウム塩、カリウム塩、ジカリウム塩、アンモニウム塩、ジアンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；

ジ（メチル）スルホコハク酸エステル、ジ（エチル）スルホコハク酸エステル、ジ（プロピル）スルホコハク酸エステル、ジ（ブチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ペンチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘキシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘプチル）スルホコハク酸エステル、ジ（オクチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ノニル）スルホコハク酸エステル、ジ（デシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ウンデシル）スルホコハク酸エステル

ル、ジ（ドデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（トリデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（テトラデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ペンタデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘキサデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘキサデシル）スルホコハク酸エステル・カリウム、ジ（ヘキサデシル）スルホコハク酸エステル・アンモニウム、ジ（ヘプタデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（オクタデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（ノナデシル）スルホコハク酸エステル、ジ（イコサニル）スルホコハク酸エステル、ジベンジルスルホコハク酸エステル、ジ（ブトキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘキシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（オクチロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ノニロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（デシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ウンデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ドデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（トリデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（テトラデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ペンタデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、ジ（ヘキサデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、およびジ（オクタデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル、並びに、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩；並びに、

（ノナデシロキシエチル）スルホコハク酸エステル・ナトリウム、（イサコノロキシエチル）スルホコハク酸エステル・ナトリウムなどが挙げられる。

[0131] F Gが一般式（301）で表される界面活性剤の中では、炭素数6～10の有機残基を有する化合物が好ましく、炭素数8～60の有機残基を有する化合物であればより好ましく、炭素数10～40の有機残基を有する化合物であればさらに好ましい。また、上記界面活性剤の中では、スルホコハク酸エステル系界面活性剤が比較的好ましい。

[0132] F Gが上記一般式（302）で表される界面活性剤としては、例えば、ア

ルコール硫酸エステル塩系界面活性剤、アリール硫酸エステル塩系界面活性剤、アルケニル硫酸塩系界面活性剤（ただし、その界面活性剤に含まれるアルケニル基は重合性ではない。）などが挙げられる。

- [0133] アルコール硫酸エステル塩系界面活性剤としては、例えば、ブチル硫酸エステル、ペンチル硫酸エステル、ヘキシル硫酸エステル、ヘプチル硫酸エステル、オクチル硫酸エステル、ノニル硫酸エステル、デシル硫酸エステル、ウンデシル硫酸エステル、ドデシル硫酸エステル、トリデシル硫酸エステル、テトラデシル硫酸エステル、ペンタデシル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ヘプタデシル硫酸エステル、オクタデシル硫酸エステル、ノナデシル硫酸エステル、イコサニル硫酸エステル、3-ラウリン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、3-ミリスチン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、3-バルミチン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、3-ステアリン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、3-オレイン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、3-ベヘニン酸-2-ヒドロキシプロピル硫酸エステル、エチレングリコールモノ（オクチルフェニル）エーテル硫酸エステル、ジエチレングリコールモノ（オクチルフェニル）エーテル硫酸エステル、トリエチレングリコールモノ（オクチルフェニル）エーテル硫酸エステル、テトラエチレングリコールモノ（オクチルフェニル）エーテル硫酸エステル、ポリエチレングリコールモノ（オクチルフェニル）エーテル硫酸エステル、エチレングリコールモノ（ノニルフェニル）エーテル硫酸エステル、ジエチレングリコールモノ（ノニルフェニル）エーテル硫酸エステル、トリエチレングリコールモノ（ノニルフェニル）エーテル硫酸エステル、テトラエチレングリコールモノ（ノニルフェニル）エーテル硫酸エステル、ポリエチレングリコールモノ（ノニルフェニル）エーテル硫酸エステル、ブチルオキシエチル硫酸エステル、イソブチルオキシエチル硫酸エステル、t-ブチルオキシエチル硫酸エステル、ペンチルオキシエチル硫酸エステル、ヘキシルオキシエチル硫酸エステル、ヘプチルオキシエチル硫酸エステル、オクチルオ

キシエチル硫酸エステル、ノニルオキシエチル硫酸エステル、デシルオキシエチル硫酸エステル、ウンデシルオキシエチル硫酸エステル、ドデシルオキシエチル硫酸エステル・（ラウリルオキシエチル硫酸エステル）、トリデシルオキシエチル硫酸エステル、テトラデシルオキシエチル硫酸エステル、ペンタデシルオキシエチル硫酸エステル、ヘキサデシルオキシエチル硫酸エステル、ヘプタデシルオキシエチル硫酸エステル、オクタデシルオキシエチル硫酸エステル、ノナデシルオキシエチル硫酸エステル、イコサニルオキシエチル硫酸エステル、ブチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、イソブチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、*t*-ブチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ペンチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ヘキシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ヘプチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、オクチルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ノニルオキシプロピル-2-硫酸エステル、デシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ウンデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ドデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル（ラウリルオキシプロピル-2-硫酸エステル）、トリデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、テトラデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ペンタデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ヘキサデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ヘプタデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、オクタデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ノナデシルオキシプロピル-2-硫酸エステル、イコサニルオキシプロピル-2-硫酸エステル、ブチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、イソブチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、*t*-ブチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ペンチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ヘキシルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ヘプチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、オクチルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ノニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、デシルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ウンデシルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ドデシルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル（ラウリルオキシ

ー３－オキサペンチル硫酸エステル)、トリデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、テトラデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、ペンタデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、ヘキサデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、ヘプタデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、オクタデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、ノナデシルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、イコサニルオキシー３－オキサペンチル硫酸エステル、ブチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、イソブチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ｔ－ブチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ペンチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘキシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘプチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、オクチルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ノニルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、デシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ウンデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ドデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル(ラウリルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル)、トリデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、テトラデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ペンタデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘキサデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘプタデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、オクタデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、ノナデシルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、およびイコサニルオキシー３，６－ジオキサオクチル硫酸エステル、並びに、これらのトリエタノールアミン塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0134] アリール硫酸エステル塩系界面活性剤としては、例えば、フェニル硫酸エステル・ナトリウム、メチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、エチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、プロピルベンゼン硫酸エステル・ナトリ

ウム、ブチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ペンチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ヘキシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ヘプチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、オクチルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ノニルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、デシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ウンデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、テトラデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ペンタデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ヘキサデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ヘプタデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、オクタデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ノナデシルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、イコサニルベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、7-エチル-2-メチル-ウンデカン-4-硫酸エステル・ナトリウム、ジ（メチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（エチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（プロピル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ブチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ペンチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘキシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘプチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（オクチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ノニル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（デシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ウンデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ドデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（トリデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（テトラデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ペンタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘキサデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘプタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（オクタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ノナデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（イコサニル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（メチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（エチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（プロピル）ベンゼン

ン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ブチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ペンチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘキシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘプチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（オクチル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ノニル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（デシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ウンデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ドデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（トリデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（テトラデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ペンタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘキサデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘプタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（オクタデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ノナデシル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（イコサニル）ベンゼン硫酸エステル・ナトリウム、ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、メチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、エチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、プロピルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ブチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ペンチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ヘキシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ヘプチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、オクチルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ノニルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、デシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ウンデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、テトラデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ペンタデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ヘキサデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ヘプタデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、オクタデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ノナデシルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、イコサニルナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（メチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（エチル）ナフタレン

硫酸エステル・ナトリウム、ジ（プロピル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ブチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ペンチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘキシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘプチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（オクチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ノニル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（デシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ウンデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ドデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（トリデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（テトラデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ペンタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘキサデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ヘプタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（オクタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（ノナデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、ジ（イコサニル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（メチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（エチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（プロピル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ブチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ペンチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘキシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘプチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（オクチル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ノニル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（デシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ウンデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ドデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（トリデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（テトラデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ペンタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘキサデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（ヘプタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（オクタデシル）ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ（

ノナデシル) ナフタレン硫酸エステル・ナトリウム、トリ (イコサニル) ナフタレン硫酸エステル・ナトリウムなどが挙げられる。

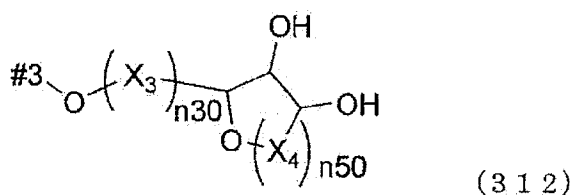
[0135] アルケニル硫酸塩系界面活性剤としては、例えば、ブチニル硫酸エステル、ヘキシニル硫酸エステル、オクチニル硫酸エステル、デシニル硫酸エステル、ドデシニル硫酸エステル、テトラデシニル硫酸エステル、ヘキサデシニル硫酸エステル、オクタデシニル硫酸エステル、イコサニル硫酸エステル、ブチニルオキシ硫酸エステル、ヘキシニルオキシ硫酸エステル、オクチニルオキシ硫酸エステル、デシニルオキシ硫酸エステル、ドデシニルオキシ硫酸エステル、テトラデシニルオキシ硫酸エステル、ヘキサデシニルオキシ硫酸エステル、オクタデシニルオキシ硫酸エステル、イコサニルオキシ硫酸エステル、ブチニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ヘキシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、オクチニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、デシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ドデシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、テトラデシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ヘキサデシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、オクタデシニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、イコサニルオキシ-3-オキサペンチル硫酸エステル、ブチニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘキシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、オクチニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、デシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、ドデシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、テトラデシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、ヘキサデシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、オクタデシニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、イコサニルオキシ-3, 6-ジオキサオクチル硫酸エステル、ブチニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、ヘキシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、オクチニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、デシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸

酸エステル、ドデシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、テトラデシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、ヘキサデシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、オクタデシニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、およびイコサニルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシル硫酸エステル、ならびに、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、マグネシウム塩、およびカルシウム塩などが挙げられる。

[0136] FGが一般式(302)で表される界面活性剤の中では、炭素数6~100の有機残基を有する化合物が好ましく、炭素数8~60の有機残基を有する化合物であればより好ましく、炭素数10~40の有機残基を有する化合物であればさらに好ましい。また上記界面活性剤の中では、アルコール硫酸エステル塩系界面活性剤が比較的好ましい。

[0137] 上記FGとなる、水酸基を含む基としては、例えば、下記一般式(312)で表される親水基が挙げられる。

[0138] [化28]



[0139] 上記式(312)中、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、または $-\text{CO}-$ を表し、 n_{30} は0~3の整数を表し、 n_{50} は0~5の整数を表し、 n_{30} が2以上の場合、 X_3 同士は同一でも異なってもよく、 n_{50} が2以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なってもよく、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0140] FGが上記一般式(312)で表される界面活性剤としては、例えば、酪酸リボース、吉草酸リボース、カプロン酸リボース、カプリル酸リボース、カプリン酸リボース、ラウリン酸リボース、ミリスチン酸リボース、バルミ

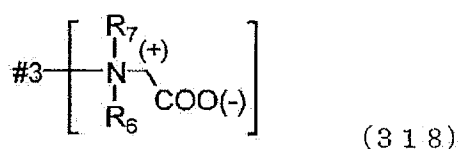
チン酸リボース、ステアリン酸リボース、イソステアリン酸リボース、オレイン酸リボース、ベヘニン酸リボース、シクロヘキサンカルボン酸リボース、フェニル酢酸リボース、酪酸アスコルビン酸、吉草酸アスコルビン酸、カプロン酸アスコルビン酸、カプリル酸アスコルビン酸、カプリン酸アスコルビン酸、ラウリン酸アスコルビン酸、ミリスチン酸アスコルビン酸、バルミチン酸アスコルビン酸、ステアリン酸アスコルビン酸、イソステアリン酸アスコルビン酸、オレイン酸アスコルビン酸、ベヘニン酸アスコルビン酸、シクロヘキサンカルボン酸アスコルビン酸、フェニル酢酸アスコルビン酸、酪酸キシロール、吉草酸キシロール、カプロン酸キシロール、カプリル酸キシロール、カプリン酸キシロール、ラウリン酸キシロール、ミリスチン酸キシロール、バルミチン酸キシロール、ステアリン酸キシロール、イソステアリン酸キシロール、オレイン酸キシロール、ベヘニン酸キシロール、シクロヘキサンカルボン酸キシロール、フェニル酢酸キシロール、酪酸ソルビタン、吉草酸ソルビタン、カプロン酸ソルビタン、カプリル酸ソルビタン、カプリン酸ソルビタン、ラウリン酸ソルビタン、ミリスチン酸ソルビタン、バルミチン酸ソルビタン、ステアリン酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン、オレイン酸ソルビタン、ベヘニン酸ソルビタン、シクロヘキサンカルボン酸ソルビタン、フェニル酢酸ソルビタン、酪酸グルコース、吉草酸グルコース、カプロン酸グルコース、カプリル酸グルコース、カプリン酸グルコース、ラウリン酸グルコース、ミリスチン酸グルコース、バルミチン酸グルコース、ステアリン酸グルコース、イソステアリン酸グルコース、オレイン酸グルコース、ベヘニン酸グルコース、シクロヘキサンカルボン酸グルコース、フェニル酢酸グルコース、酪酸グルコノー1, 5-ラクトン、吉草酸グルコノー1, 5-ラクトン、カプロン酸グルコノー1, 5-ラクトン、カプリル酸グルコノー1, 5-ラクトン、カプリン酸グルコノー1, 5-ラクトン、ラウリン酸グルコノー1, 5-ラクトン、ミリスチン酸グルコノー1, 5-ラクトン、バルミチン酸グルコノー1, 5-ラクトン、ステアリン酸グルコノー1, 5-ラクトン、イソステアリン酸グルコノー1, 5-ラクトン、オ

レイン酸グルコノール、5-ラクトン、ベヘニン酸グルコノール、5-ラクトン、シクロヘキサンカルボン酸グルコノール、5-ラクトン、フェニル酢酸グルコノール、5-ラクトン、ならびにこれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ブチロラクトン付加物、およびこれらを脱水縮合した多量体などが挙げられる。

[0141] 上記一般式(312)で表される界面活性剤の中では、炭素数6~100の有機残基を有する化合物が好ましく、炭素数8~60の有機残基を有する化合物であればより好ましく、炭素数10~40の有機残基を有する化合物であればさらに好ましい。

[0142] 上記FGとなる、カチオン性親水基を含む基としては、例えば、下記一般式(318)で表される親水基が挙げられる。

[0143] [化29]



[0144] 上記式(318)中、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#3は式(300)のR(に含まれる炭素原子)に結合する結合手を表す。

[0145] FGが上記一般式(318)で表される界面活性剤としては、例えば、ブチルジメチルベタイン、ペンチルジメチルベタイン、ヘキシルジメチルベタイン、ヘプチルジメチルベタイン、オクチルジメチルベタイン、ノニルジメチルベタイン、デシルジメチルベタイン、ウンデシルジメチルベタイン、ドデシルジメチルベタイン、テトラデシルジメチルベタイン、トリデシルジメチルベタイン、ペンタデシルジメチルベタイン、ヘキサデシルジメチルベタイン、ヘプタデシルジメチルベタイン、オクタデシルジメチルベタイン、ノナデシルジメチルベタイン、イコサニル

ージメチルベタイン、ブチルーベンジルメチルベタイン、ペンチルーベンジルメチルベタイン、ヘキシルーベンジルメチルベタイン、ヘプチルーベンジルメチルベタイン、オクチルーベンジルメチルベタイン、ノニルーベンジルメチルベタイン、デシルーベンジルメチルベタイン、ウンデシルーベンジルメチルベタイン、ドデシルーベンジルメチルベタイン、トリデシルベンジルメチルベタイン、テトラデシルベンジルメチルベタイン、ペンタデシルーベンジルメチルベタイン、ヘキサデシルーベンジルメチルベタイン、ヘプタデシルーベンジルメチルベタイン、オクタデシルーベンジルメチルベタイン、ノナデシルーベンジルメチルベタイン、イコサニルーベンジルメチルベタイン、ブチルーシクロヘキシルメチルベタイン、ペンチルーシクロヘキシルメチルベタイン、ヘキシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ヘプチルーシクロヘキシルメチルベタイン、オクチルーシクロヘキシルメチルベタイン、ノニルーシクロヘキシルメチルベタイン、デシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ウンデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ドデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、トリデシルシクロヘキシルメチルベタイン、テトラデシルシクロヘキシルメチルベタイン、ペンタデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ヘキサデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ヘプタデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、オクタデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、ノナデシルーシクロヘキシルメチルベタイン、イコサニルーシクロヘキシルメチルベタイン、ブチルドデシルメチルベタイン、ペンチルドデシルメチルベタイン、ヘキシルドデシルメチルベタイン、ヘプチルドデシルメチルベタイン、オクチルドデシルメチルベタイン、ノニルドデシルメチルベタイン、デシルドデシルメチルベタイン、ウンデシルドデシルメチルベタイン、ドデシルドデシルメチルベタイン、トリデシルドデシルメチルベタイン、テトラデシルドデシルメチルベタイン、ペンタデシルドデシルメチルベタイン、ヘキサデシルドデシルメチルベタイン、ヘプタデシルドデシルメチルベタイン、オクタデシルドデシルメチルベタイン、ノナデシルドデシルメチルベタイン、イコサニルドデシルメチルベタ

イン、ならびにこれらのハロゲン化水素付加物、カルボン付加物、アンモニア付加物、アミン付加物、アルカリ金属水酸化物付加物、およびアルカリ土類金属水酸化物付加物などが挙げられる。

[0146] F Gが一般式(318)で表される界面活性剤の中では、炭素数6～100の有機残基を有する化合物が好ましく、炭素数8～60の有機残基を有する化合物であればより好ましく、炭素数10～40の有機残基を有する化合物であればさらに好ましい。

[0147] 本発明の組成物中、上記化合物(111)は、化合物(1)及び化合物(11)の合計に対して、通常0.0001～50重量%の範囲で含まれ、好ましくは0.001～20重量%の範囲、より好ましくは0.01～10重量%の範囲で含まれる。このような範囲で化合物(111)が含まれた組成物を硬化することにより、上記化合物(1)に由来する親水基が硬化物の表面に濃縮されやすくなり、例えば硬化物が単層膜である場合には、その表面に親水基が傾斜しやすくなる。

[0148] <その他の成分>

本発明の歯科用組成物には、さらに必要に応じて、その他の成分が含まれていてもよい。

[0149] その他の成分としては、例えば、重合開始剤、重合促進剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、溶剤、フィラー、酸化防止剤、重合禁止剤、色素、抗菌剤、X線造影剤、増粘剤、蛍光剤などが挙げられる。

[0150] 重合開始剤

本発明の歯科用組成物から後述する本発明の歯科用硬化物(歯科用親水性硬化物)を製造する際には、その組成物を硬化させ、例えば単層膜の形態とする。ここで、重合開始剤は、歯科分野で用いられる一般的な重合開始剤を使用することができ、通常、重合性モノマーの重合性と重合条件を考慮して選択される。

[0151] 本発明の歯科用組成物の硬化を常温で行う場合には、たとえば、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適である。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、酸化剤と還元剤が別々に包装された形態をとり、使用する直前に両者を混合する必要がある。

[0152] 酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類およびハイドロパーオキサイド類などの有機過酸化物を挙げることができる。上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾ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およびm-トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシエステル類；ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイドおよびラウロイルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；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のパーオキシケタール類；メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；t-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類などが挙げられる。

[0153] また、還元剤としては、特に限定されないが、通常第三級アミンが用いられる。第三級アミンとしては、例えば、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-i-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、N, N-ビス（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, 5-ジメチルアニリン、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-*i*-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-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-*i*-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、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸 *n*-ブトキシエチル、4-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、トリメチルアミン、トリエチルアミン、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、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N,N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-メチルアミン、N,N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-メタクリロイルオキシエチルアミン、N,N-ビス(メタクリロイルオキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリス(メタアクリロイルオキシエチル)アミンなどが挙げられる。

[0154] 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サイド／チオ尿素系、アスコルビン酸／Cu²⁺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、有機スルフィン酸なども好適に用いられる。

[0155] また、本発明の歯科用組成物を、放射線、例えば、紫外線により硬化させる場合には、光重合開始剤を混合物に添加する。また、熱により硬化させる場合には、熱重合開始剤を添加する。

[0156] 光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、および光アニオン重合開始剤等が挙げられるが、これら光重合開始剤の中でも、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0157] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー127(チ

バ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー651(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー184(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー1173(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イルガキュアー500(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー2959(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー907(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー369(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー1300(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー819(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、Speedcure CPTX(LAMBSON社製)、Speedcure DETX(LAMBSON社製)、Speedcure CTX(LAMBSON社製)、Speedcure ITX(LAMBSON社製)、イルガキュアー379EG(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー1800(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアーTPO(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製;(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド)、ダロキュアー4265(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアーOXE01(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアーOXE02(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアーKT55(ランベルティー社製)、エサキュアーONE(ランベルティー社製)、エサキュアーKIP150(ランベルティー社製)、エサキュアーKIP100F(ランベルティー社製)、エサキュアーKT37(ランベルティー社製)、エサキュアーKTO46(ランベルティー社製)、エサキュアー1001M(ランベルティー社製)、エサキュアーKIP/EM(ランベルティー社製)、エサキュアーDP250(ランベルティー社製)、エサキュアーKB1(ランベルティー社製)、カンファーキノン、2-エチルアントラキノン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、ベンジル、2,3-ペンタンジオン、ベン

ジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、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, 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、ベンゾイルビス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、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、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-チエノイルクマリン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブromoメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

[0158] これら光重合開始剤の中でも、イルガキュアー127 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー184 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー1173 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー500 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー819 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアーTPO (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアーONE (ランベルティー社製)、エサキュアーKIP1000F (ランベルティー社製)、エサキュアーKT37 (ランベルティー社製) およびエサキュアーKTO46 (ランベルティー社製)、カンファークノンなどが好ましい。

[0159] 上記光カチオン重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー250 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー784 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアー1064 (ランベルティー社製)、CYRAURE UV16990 (ユニオンカーバイト日本社製)、アデカオプトマーSP-172 (旭電化社製)、アデカオプトマーSP-170 (旭電化社製)、アデカオプトマーSP-152 (旭電化社製)、

アデカオプトマーSP-150（旭電化社製）等が挙げられる。

[0160] なお、光重合開始剤を用いる場合、光硬化性を促進させるために、光重合開始剤と還元剤とを併用することができる。

[0161] 還元剤としては、主として、第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物などが挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0162] 第3級アミン類の例としては、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕-N-メチルアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0163] アルデヒド類の例としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。

[0164] チオール基を有する化合物の例としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸などが挙げられる。

[0165] また、上記光重合開始剤を使用する場合には、光重合促進剤を併用してもよい。光重合促進剤としては、例えば、2，2-ビス（2-クロロフェニル）-4，5'-テトラフェニル-2'H-＜1，2'＞ビイミダゾリル、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタン、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、カンファーキノン等が挙げられる。

[0166] 上記熱重合開始剤としては、例えば、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；イソブチリルパーオキシド、o-クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；

トリス（t-ブチルパーオキシ）トリアジン、t-ブチルクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類；

2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；

α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 4, 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*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート等のアルキルパーエステル類；

ジ-3-メトキシブチ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、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジエチレングリコールビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)等のパーカーボネート類等が挙げられる。

[0167] 上記光重合開始剤および熱重合開始剤は、いずれも、それぞれ1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0168] 上記光重合開始剤および熱重合開始剤の使用量は、化合物(Ⅰ)および(ⅠⅠ)の合計に対して、好ましくは0.01~20重量%の範囲、より好ましくは0.05~10重量%の範囲、さらに好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

[0169] 紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤

本発明の歯科用親水性硬化物、例えば歯科用単層膜を、例えば防汚材料などとして使用し、長期間外部に曝されても変質しないようにするためには、本発明の組成物に、さらに紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤を添加した耐候処方組成物とすることが望ましい。このことは、この歯科用単層膜を有する歯科用補綴物を得る際にも同様である。

[0170] 上記紫外線吸収剤は特に限定はされず、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、プロパノジオック酸エステル系紫外線吸収剤、オキサニリド系紫外線吸収剤等の種々の紫外線吸収剤を用いることができ

る。

[0171] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-ブチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-オン-4-オキサードデシル)-6-tert-ブチルフェノール、2-{5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル}-4-(3-オン-4-オキサードデシル)-6-tert-ブチルフェノール、2-{5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル}-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-{5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル}-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-n-ドデシルフェノール、メチル-3-{3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル}プロピオネート/ポリエチレングリコール300の反応性生物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-(4-フェノキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オキサヘキサデシロキシ)-4,6-ジ(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オキサヘプタデシロキシ)-4,6-ジ(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-iso-オクチロキシフェニル)-4,6-ジ(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン

、商品名チヌビン４００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４０５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４６０（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４７９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）等のトリアジン系紫外線吸収剤；２－ヒドロキシ－４－*n*－オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル－３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤；プロパンジオック酸－{（４－メトキシフェニル）－メチレン}－ジメチルエステル、商品名ホスタビンPR－２５（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンB－CAP（クラリアント・ジャパン株式会社製）等のプロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤；２－エチル－２’－エトキシ－オキサニリド、商品名Sanduvor VSU（クラリアント・ジャパン株式会社製）等のオキサニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。これら紫外線吸収剤の中でもトリアジン系紫外線吸収剤が好ましい傾向にある。

[0172] 上記ヒンダードアミン系光安定剤（Hindered Amin Light Stabilizers：略称HALS）は、通常、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン骨格を有する化合物の総称であり、分子量により、低分子量HALS、中分子量HALS、高分子量HALS及び反応型HALSに大別される。ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、商品名チヌビン１１１FDL（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、ビス（１－オクチロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート（商品名チヌビン１２３（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製））、商品名チヌビン１４４（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン２９２（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン７６５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン７７０（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、N，N’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジア

ミン-2, 4-ビス [N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物 (商品名 CHIMASSORB 119 FL (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製))、商品名 CHIMASSORB 2020 FDL (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物 (商品名 CHIMASSORB 622 LD (チバ・スペシャリ・ティー・ケミカルズ株式会社製))、ポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチル-ブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル } { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチルラウリル-4-ピペリジル) イミノ }] (商品名 CHIMASSORB 944 FD (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製))、商品名 Sanduvor 3050 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名 Sanduvor 3052 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名 Sanduvor 3058 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名 Sanduvor 3051 Powder. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名 Sanduvor 3070 Powder. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名 VP Sanduvor PR-31 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン N20 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン N24 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン N30 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン N321 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン PR-31 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ホスタビン 845 (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名ナイロスタップ S-EE D (クラリアント・ジャパン株式会社製) 等が挙げられる。

[0173] 上記紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤の添加量は、特に限定はされないが、化合物 (I) および (II) の合計に対して、紫外線吸収

剤は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、ヒンダードアミン系光安定剤は、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、より好ましくは1～3重量%の範囲である。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲内である場合には、本発明の組成物から得られる硬化物、例えば単層膜の耐候性改良効果が大きくなる。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲未満である場合には、得られる硬化物、例えば単層膜の耐候性の改良効果が小さくなる傾向にある。一方、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲を超える場合には、本発明の歯科用組成物の硬化に際して、上記化合物（I）と上記化合物（II）との共重合反応が不十分な場合がある。

[0174] 溶剤

本発明の組成物は、化合物（I）および化合物（II）に加え化合物（III）を含むため、その組成物に溶剤を含まない場合でも、親水基が表面に偏析した硬化物が得られる。しかし、組成物から硬化物、例えば単層膜を作製する際の作業性などを考慮すると、本発明の組成物には溶剤を含んでいてもよい。

[0175] 上記溶剤としては、表面が親水性の硬化物が得られる限り特に制限はないが、本発明で用いる単量体組成物に含まれる構成成分に対して反応したり、該構成成分と塩を形成したりするなど相互作用の強すぎる溶剤、および沸点が高すぎる溶剤、例えば沸点が200℃を超える溶剤は好ましくない。例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルーエタノールアミン、N-（2-エチルヘキシル）エタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-ヘキシルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、N-セチルジエタノールアミンなどのヒドロキシエチルアミノ構造を有するエタノールアミン系化合物〔NR^a R^b（CH₂CH₂OH）： R^aおよびR^bは独立して、水素、炭素数1～15のアルキル基、またはCH₂CH₂OH基である。〕は、化合物（I）に含まれる親水基と相互作用、例えばスルホ基に代表されるアニオン性親水基とは

塩または塩に近い形を形成しやすく、また蒸発しにくいいため、塗布した混合物から溶剤を除去しようとしても、外気に接する表面へ移動しにくく内部に残留する傾向にある。したがって、化合物（Ⅰ）に含まれる親水基が、塗布物の外気に接する表面への傾斜（集中化）起こりにくい傾向にある。そのため、上記エタノールアミン系化合物は溶剤としては望ましくない。

[0176] 上述のような溶剤を除き、化合物（Ⅰ）、化合物（ⅠⅠ）、および化合物（ⅠⅠⅠ）の溶解性などを考慮して、適切な溶剤を使用することができる。

[0177] 例えば、従来の組成物では比較的極性の高い溶剤、例えば溶解度パラメーター（S P 値） σ が、 $9.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の溶剤が好ましく用いられていたが、本発明の組成物では、S P 値が9.3未満の溶剤を用いた場合であっても、その組成物から親水基が表面に偏析した硬化物が得られる。

[0178] なお、比較的多くの溶剤を含む状態（低固形分）で、本発明の組成物を使用する場合は、低極性の溶剤のみを大量に用いると、化合物（Ⅰ）または化合物（ⅠⅠ）が分離して、均一な組成の組成物が作製できない場合があり、その状態の組成物を基材に塗布すると、均一な組成の塗布物（例えば、塗膜）が得られない場合がある。従って、溶解性の観点から、本発明の組成物には、高極性の溶剤が少なくとも1種含まれていた方が好ましい傾向にある。このような高極性の溶剤としては、溶解度パラメーター（S P 値） σ で9.0 $\text{(cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の溶剤が好ましい。

[0179] 上記好ましいS P 値の範囲にある溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール（IPA）、1-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール（1-アミルアルコール）、イソペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール（メトキシプロパノール）、2-メトキシ-1-プロパノール、2-メトキシ-1-エタノール（メトキシエタノール）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、アセトニトリル、アセトンおよび水等が挙げられる。これら溶剤の中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール（1-アミルアルコール

）などの、S P値で9.0 (cal/cm³)^{1/2}以上の1級アルコール、および1-メトキシ-2-プロパノール（メトキシプロパノール）、2-メトキシ-1-エタノール（メトキシエタノール）、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のS P値で9.0 (cal/cm³)^{1/2}以上のアルコキシアアルコールがより好ましい。

[0180] ここでいう溶解パラメーター（S P値）は以下に示す簡易計算法によって容易に計算することができる。

[0181] 溶解パラメーター σ の計算式

1) 1 mol 当たりの蒸発潜熱

$$H_b = 21 \times (273 + T_b) \quad (\text{単位: cal/mol}), \quad T_b: \text{沸点 (}^\circ\text{C)}$$

2) 25℃での1 mol 当たりの蒸発潜熱

$$H_{25} = H_b \times \{1 + 0.175 \times (T_b - 25) / 100\} \quad (\text{単位: cal/mol}), \quad T_b: \text{沸点 (}^\circ\text{C)}$$

3) 分子間結合エネルギー $E = H_{25} - 596$ (単位: cal/mol)

4) 溶剤1 ml (cm³) 当たりの分子間結合エネルギー

$$E_1 = E \times D / M_w \quad (\text{単位: cal/cm}^3), \quad D: \text{密度 (g/cm}^3), \quad M_w: \text{分子量}$$

5) 溶解パラメーター（S P値） $\sigma = (E_1)^{1/2}$ (単位: cal/cm³)^{1/2}

ただ、本発明の歯科用組成物は、歯科材料に用いられることを考慮すると、溶剤は、常圧での沸点が40～180℃の範囲内にある液体であることが好ましい。例えば、水や、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール系、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル

などのエステル系、エーテル系などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのうち、塗布後に比較的容易に蒸発させることができる溶剤、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）、2-メトキシ-1-エタノール（EGM）、アセトンなどが好ましい。これらの溶剤は、1種単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0182] 本発明の組成物に含まれる溶剤の量は、本発明により得られる硬化物、例えば単層膜の物性、経済性等を考慮して適宜決定できる。

[0183] 溶剤の使用量は、上記組成物に含有される固形分（化合物（I）～（III）および「その他の成分」のうち、溶剤を除く構成成分の合計量）の濃度（固形分／（固形分＋溶剤）×100）で、通常1重量%以上、好ましくは10～90重量%、より好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%の範囲である。

[0184] フィラー

本発明の歯科用組成物には、歯科用コンポジットレジンを調製する場合など必要により、フィラーを含んでいても良い。ここで、フィラーは、歯科分野で用いられる一般的なフィラーを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。

[0185] 有機フィラーとしては、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、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびスチレン-ブタジエン共重合体；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリトリフルオロ塩化エチレン（PCTFE）などのフッ素樹脂などの微粉末が挙げられる。

[0186] 無機フィラーとしては、例えば、各種ガラス類（二酸化珪素（石英、石英

ガラス、シリカゲルなど）、アルミナ、珪素を主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素および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等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（キンブルレイソープT3000、ショット8235、ショットGM27884およびショットGM39923など）、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス（レイソープT4000、ショットG018-093およびショットGM32087など）、ランタンガラス（ショットGM31684など）、フルオロアルミノシリケートガラス（ショットG018-091およびショットG018-117など）、ジルコニウムおよび／またはセシウム含有のボロアルミノシリケートガラス（ショットG018-307、G018-308およびG018-310など）が挙げられる。

[0187] また、これら無機フィラーに重合性モノマーを予め添加し、ペースト状にした後、重合硬化させ、粉碎して得られる有機無機複合フィラーを用いても差し支えない。

[0188] また、歯科組成物において、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のマイクロフィラーが配合された組成物は、歯科用コンポジットレジンに好適な態様の一つである。かかる粒径の小さなフィラーの材質としては、シリカ（例えば、商品名アエロジル）、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどが好ましい。このような粒径の小さい無機フィラーの配合は、コンポジットレジンの硬化物の研磨滑沢性を得る上で有利である。

[0189] これらのフィラーに対しては、目的に応じて、シランカップリング剤などにより表面処理が施される場合がある。かかる表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤、例えば、 γ -メタクリルオキシアルキルトリメトキシシラン（メタクリルオキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3～12）、

γ-メタクリルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリルオキシ基と珪素原子との間の炭素数：3～12）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン等の有機珪素化合物が使用される。表面処理剤の濃度は、フィラー100重量%に対して、通常0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%の範囲で使用される。

[0190] また、硬化後の表面からフッ素イオン徐放性を期待する場合、フルオロアルミノシリケートガラスフィラー、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、モノフルオロリン酸ナトリウムなどのフッ素イオン徐放性フィラーを添加することもできる。

[0191] これらのフィラーは1種単独で又は2種類以上を組み合わせで適宜用いられる。フィラーの配合量は、コンポジットレジンペーストの操作性（粘稠度）やその硬化物の機械的物性を考慮して適宜決定すればよく、歯科組成物中に含まれるフィラー以外の全成分100重量部に対して、通常10～2000重量部、好ましくは50～1000重量部、より好ましくは100～600重量部である。

[0192] その他の添加剤

本発明の歯科用組成物には、その他、以下の成分も含むことができる。

[0193] 抗菌性を期待する場合は、例えば、セチルピリジニウムクロライド、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイドなどの抗菌活性を有する界面活性剤や光触媒性酸化チタンを添加することができる。

[0194] X線造影性を付与する場合は、バリウム、イッテルビウム、ストロンチウム、ランタンなどの重金属元素を含むガラスフィラー（例えば、バリウムボロアルミノシリケートガラスなど）、フッ化イッテルビウム、硫酸バリウムなどの微粉を添加することができる。

[0195] 粘性や塗布性を調整する場合には、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴムなどの増粘剤や、平均粒径が0.1 μm以下のマイクロフィラーシリカ〔例えば、日本アエロジル（株）製、商品名：アエロジル〕を添加することができる。

[0196] <調製方法>

本発明の歯科用組成物は、上記化合物（Ⅰ）、上記化合物（ⅠⅠ）、上記界面活性剤（ⅠⅠⅠ）、並びに、必要に応じて、上記「その他の成分」を混合することにより得ることができる。

[0197] ここで、本発明の歯科用組成物は、これらの成分を一度に混合することによって得ることができるし、あるいは、一旦、上記化合物（Ⅰ）および上記化合物（ⅠⅠ）を含むが、上記界面活性剤（ⅠⅠⅠ）および上記重合開始剤を含まない重合性組成物を調製し、この重合性組成物に対して、上記界面活性剤（ⅠⅠⅠ）、および、必要により上記重合開始剤などその他の成分を配合することにより得ることもできる。

[0198] なお、溶剤をほとんどまたは全く含まない歯科用組成物は、はじめから溶剤を用いることなく上記化合物（Ⅰ）、上記化合物（ⅠⅠ）、上記界面活性剤（ⅠⅠⅠ）等を混合することによって得ても良いし、あるいは、一旦、上記溶剤を含む希釈歯科用組成物を製造しておき、その後、この希釈歯科用組成物について、上記化合物（Ⅰ）および上記化合物（ⅠⅠ）が反応を引き起こさない適当な条件下で溶剤除去を行うことによって得てもよい。

[0199] [歯科用硬化物]

本発明の歯科用硬化物は、上述した本発明の歯科用組成物を硬化して得られる。ここで、本発明の歯科用硬化物は、一定の親水性を有することから、本明細書において、「歯科用親水性硬化物」または「親水性硬化物」と呼ぶ場合がある。また、本明細書の文脈上、本発明の歯科用硬化物を指すことが明らかな場合には、便宜上「硬化物」と呼ぶ場合もある。

[0200] ここで、本発明の歯科用硬化物（歯科用親水性硬化物）が取りうる形態は特に限定されないものの、本発明の好適且つ典型的な態様においては、単層膜の形態を有する。このような単層膜を、本発明では、「歯科用単層膜」と呼ぶことがある。

[0201] <歯科用単層膜>

本発明の歯科用単層膜は、上述した歯科用組成物を硬化することにより得

られる架橋樹脂、すなわち、歯科用親水性硬化物から形成される。すなわち、本発明の歯科用単層膜は、歯科用親水性硬化物からなる単層膜である。

[0202] なお、本明細書においては、このような歯科用単層膜のことを便宜上「単層膜」と呼ぶ場合もある。

[0203] 本発明において、この単層膜のアニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも一つの親水基の表面濃度（ S_a ）と単層膜の膜厚 1 / 2 地点における親水基の濃度（深部濃度）（ D_a ）から求められる親水基濃度の傾斜度（アニオン濃度比）（ S_a / D_a ）は、1.1 以上であり、好ましくは 1.2 以上、より好ましくは 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.5 以上である。

[0204] 本発明の単層膜は、通常、歯面や歯科用補綴物等の少なくとも片面上に設けられ上記親水基を有する被膜として設けられている。そしてこの単層膜中では、上記親水基が、歯面や歯科用補綴物等の存在する側の膜深部から表面まで分布し、特に単層膜が外気と接する最表面に多く分布するように濃度差（傾斜度（親水基濃度比）（ S_a / D_a ））を有している。

[0205] これは、下記「形成方法」で後述するように、上記歯科用組成物を、歯面や歯科用補綴物等に塗布して、熱、放射線等により硬化すると、アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも 1 種の親水基が外気に接する表面に偏析（傾斜化）した後、上記歯科用組成物の硬化物からなる単層膜が形成されるためであると考えられる。

[0206] このように、本発明の歯科材料を構成する単層膜は、その表面に上記親水基が高濃度で存在するので、防汚性またはセルフクリーニング性等に優れる。

[0207] 上記傾斜度（親水基濃度比）は、所定の単層膜サンプルを斜めに切断し、単層膜の外気に接していた表面と、単層膜の膜厚 1 / 2 地点とにおける、アニオン性親水基（例えば、スルホ基、カルボキシル基、リン酸基など）、カチオン性親水基（例えば、4 級アンモニウム基など）、および水酸基を有する基の濃度を、飛行時間型 2 次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）を

用いてフラグメントイオン強度としてそれぞれ測定して、その値（相対強度）から求める。

[0208] 例えば、図1に示す試料調製の通りサンプルを斜めに切断し、飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、スルホ基、カルボキシル基、リン酸基、4級アンモニウム基、および水酸基などの親水基を有する親水性化合物のフラグメントイオンについて、その親水性化合物に由来する外表面のフラグメントイオン濃度(S_a)と上記中間地点とのフラグメントイオン濃度(D_a)とを測定する。そして、これらの値から外気に接する膜の外表面と膜の内表面と外表面との中間地点の親水性化合物に由来する親水基の濃度の比、すなわち親水基濃度の傾斜度(S_a/D_a)を求めることができる。

[0209] 本発明の歯科材料を構成する単層膜の水接触角は通常50°以下であり、好ましくは30°以下である。

[0210] 水接触角が上記数値以下の単層膜は、親水性が高く、水となじみ（濡れ）やすく親水性材料として優れる。そのため、例えば、防汚材料、防汚被膜またはセルフクリーニングコート等に有用である。たとえば、セルフクリーニングコートとして用いると水が汚れとコーティング面の間に入り込み汚れを浮かせて除去することができるため防汚効果に優れている。さらに親水性の単層膜は、水が広がることにより蒸発面積が拡大し、蒸発速度が向上して乾燥が早くなる。

[0211] 上記水接触角が上記上限値以下である場合は、本発明の単層膜は、防汚材料として特に好ましく用いられる。なお、上記水接触角は通常0°以上である。

[0212] 化合物(III)を含む組成物を硬化することにより、溶剤なしで化合物(I)に由来する親水基が、単層膜の表面へ偏析（傾斜化）することが可能となり、より幅広い条件で高親水性の硬化物が得られるようになるとともに、化合物(I)と化合物(III)の分離を抑制する相溶効果と思われる効果により、硬化物の透明性も相対的に高められる。また、極性溶剤の蒸発に伴伴

させて表面に偏析（傾斜化）させる従来の方法（例えば、国際公開2007／064003号公報）では傾斜化できなかった一般的な親水性の重合性化合物（例えば、国際公開2007／064003号公報で請求項に記載された範囲の化合物を除く親水性重合性化合物）を含む組成物からも、化合物(111)を含むことにより、親水基が表面に偏在（傾斜化）した親水性の硬化物が得られるようになる。また、上記公報の記載の親水性化合物を含む組成物からは、より表面に親水基が偏析（傾斜化）した、より高い親水性の硬化物、例えば単層膜が得られる傾向になる。さらに、従来では傾斜化が困難だった溶解パラメーター（SP値）が9.3未満の低極性溶剤を使用しても、比較的容易に表面に親水基が偏析（傾斜化）した親水性の硬化物が得られるようになる。したがって、これらの硬化物からなる高い親水性と透明性を有する単層膜が従来よりも容易に幅広い材料で得られるようになり、歯科材料への応用も可能となった。

[0213] 本発明の単層膜の膜厚は、通常0.0001～500 μ m、好ましくは0.05～500 μ m、より好ましくは0.1～300 μ m、より好ましくは、0.1～100 μ m、さらに好ましくは0.5～100 μ m、さらにより好ましくは1～50 μ m、特に好ましくは2～30 μ mの範囲である。

[0214] <形成方法>

本発明の歯科用硬化物、例えば上記単層膜の形成方法、には特に制限はないが、例えば、重合性組成物である上記歯科用組成物を基材の表面に塗布し、必要に応じて該重合性組成物に含まれている溶剤を除去した後、重合性組成物を硬化させる方法が挙げられる。この方法によれば、上記単層膜を好適に形成することができる。

[0215] ここで、上記塗布は、筆による塗布、またはディップコートやスプレーコート、スピコート、バーコート等の常法に従って行うことができる。後述する本発明に係る歯科用補綴物を製造する場合、上記塗布は、例えば、後述する実施例で示すようにディップコートによって好適に行うことができる。

[0216] また、上述の従来公知の塗工方法でポリマーフィルム上に単層膜を形成し

、当該フィルムを貼り合わせることで本発明の歯科用補綴物を得ることもできる。

[0217] 基材

ここで、本発明の歯科用組成物による塗布の対象となる基材は、歯または歯科用補綴物である。基材として用いられる歯科用補綴物の例としては、インレー、クラウン、ブリッジ、部分義歯、総義歯、インプラント等が挙げられる。さらに本発明において補綴物は、歯科用修復材料、マウスピース、歯科矯正具、口腔内装具であってもよい。さらに人工歯ないし天然歯であってもよい。これらの材料として、具体的には、歯質、並びに、歯科用補綴物として通常用いる各種の金属、セラミック、樹脂（レジン）、およびコンポジットレジンなどが挙げられる。ここで、本発明で上記基材として用いるセラミックとして、例えば、ガラス、シリカ、金属酸化物等が挙げられ、上記無機フィラーと同様ののものであってもよい。また、本発明で上記基材として用いる樹脂として、ポリアクリル酸エステルおよびポリメチルメタクリレート（PMMA）などのポリメタクリル酸エステル等の各種アクリル樹脂、アクリル酸エステルと各種モノマーとの共重合材料、メチルメタクリレート（MMA）などのメタクリル酸エステルと各種モノマーとの共重合材料、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリエーテルケトン（PEK）樹脂、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン（PEEKK）樹脂、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（PEKEKK）樹脂、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニルスルホン（PPSU）、および上記樹脂を含む各種ポリマーアロイ材料等が挙げられ、上記有機フィラーと同様ののものであってもよい。また、コンポジットレジンとして、上記有機無機複合フィラーと同様の材質のものを用いてもよい。

[0218] ここで、本発明の歯科用組成物を、歯面や歯科用補綴物へのコーティング

剤として用いる場合、表面との密着性を増強するために、歯面や歯科用補綴物に対して種々の前処理を施すことができる。例えば、口腔内で天然歯牙に塗布する場合には、リン酸水溶液、シュウ酸水溶液、クエン酸水溶液、酒石酸水溶液、塩化第二鉄水溶液によりエッチング処理を施したり、歯質に接着性を有する機能性モノマーが配合された接着性のプライマーやボンディング剤をあらかじめ塗布することもできる。

[0219] また、歯科用補綴物として用いる基材がセラミックス、コンポジットレジン、金属などの場合には、サンドブラスト処理や、シランカップリング剤やリン酸モノマーを含むプライマー処理を施すこともできる。また、義歯床レジンのように、基材がポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリカーボネートなどのようなレジンの場合には、塩化メチレンやアセトン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を塗布して基材処理を施すこともできる。

[0220] また、本発明で用いられる上記基材の表面は必要に応じて、基材表面を活性化することを目的に、コロナ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等による酸化処理、火炎処理等の物理的または化学的処理を施すこともできる。またこれら処理に替えてあるいはこれら処理に加えてプライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理を施してもよい。

[0221] 上記プライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理に用いるコート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂またはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂をビヒクルの主成分とするコート剤を用いることができる。上記コート剤としては、溶剤型コート剤、水性型コート剤のいずれであってもよい。

[0222] これらコート剤の中でも、変性ポリオレフィン系コート剤、エチルビニルアルコール系コート剤、ポリエチレンイミン系コート剤、ポリブタジエン系コート剤、ポリウレタン系コート剤；ポリエステル系ポリウレタンエマルジ

ョンコート剤、ポリ塩化ビニルエマルジョンコート剤、レタンアクリルエマルジョンコート剤、シリコンアクリルエマルジョンコート剤、酢酸ビニルアクリルエマルジョンコート剤、アクリルエマルジョンコート剤；スチレンーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、アクリルニトリルーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、クロロプレンラテックスコート剤、ポリブタジエンラテックスのゴム系ラテックスコート剤、ポリアクリル酸エステルラテックスコート剤、ポリ塩化ビニリデンラテックスコート剤、ポリブタジエンラテックスコート剤、あるいはこれらラテックスコート剤に含まれる樹脂のカルボン酸変性物ラテックスもしくはディスパージョンからなるコート剤が好ましい。

[0223] これらコート剤は、例えば、グラビアコート法、リバースロールコート法、ナイフコート法、キスコート法などにより塗布することができ、基材への塗布量は、乾燥状態で、通常 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。

[0224] これらコート剤の中では、ポリウレタン系コート剤がより好ましい。ポリウレタン系のコート剤は、そのコート剤に含まれる樹脂の主鎖あるいは側鎖にウレタン結合を有するものである。ポリウレタン系コート剤は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはアクリルポリオールなどのポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタンを含むコート剤である。

[0225] これらポリウレタン系コート剤の中でも、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオールとトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物とを混合して得られるポリウレタン系コート剤が、密着性に優れているため好ましい。

[0226] ポリオール化合物とイソシアネート化合物とを混合する方法は、特に限定されない。また配合比も特に制限されないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良を引き起こす場合があるためポリオール化合物のOH基と

イソシアネート化合物のNCO基が当量換算で2/1～1/40の範囲であることが好適である。

[0227] 本発明における基材では、上記表面活性化処理された基材面を含んでもよい。

[0228] このようにして基材表面に本発明の親水性硬化物からなる単層膜を形成したものは、基材と単層膜とを含む積層体として用いることができる。

[0229] なお、本明細書において、基材として用いられる上記歯科用補綴物は、後述する本発明に係る歯科用補綴物との区別のため「基材補綴物」と呼ばれることがある。後述するように、「基材補綴物」表面に本発明の親水性硬化物からなる単層膜を形成して得られるものは、後述する本発明に係る歯科用補綴物として用いることができる。

[0230] 溶剤除去

本発明の歯科用組成物については、当該組成物が上記溶剤を含む場合には、歯面や歯科用修復材料等に組成物を塗布後、後述する硬化を行う前に、加熱等により溶剤を充分除去することが好ましい。上記組成物からの溶剤の除去が不十分な場合、化合物(1)に由来する親水基(アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも一つの親水基)が、塗布物の外気に接する表面への移動がより少なくなるため、得られる単層膜の親水性等がより小さくなる傾向にある。また、塗布物の外気に接する表面に上記親水基が移動した場合であっても、上記組成物中に溶剤が残存すると、外気に接する表面に存在する大気(疎水性)との反発する相互作用が働き、塗布物の内部へその親水基がより移動しやすくなる傾向にある。そのため、得られる単層膜の親水基の外気に接する表面への傾斜が不十分になる場合があり、また親水性が低下する場合があり、さらに歯面や歯科用修復材料等との密着性も低下する傾向にある。したがって、上記組成物中の硬化直前の残存溶剤はより少ない方が好ましい傾向にあり、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下である。

[0231] 溶剤除去の際の温度は適時決められるが、通常室温～200℃の範囲、好ましくは30～150℃の範囲、さらに好ましくは40～120℃の範囲である。

[0232] 上記組成物からの溶剤除去のための時間は適時決定すればよいが、生産性を考慮した場合、短時間の方が好ましい傾向にある。例えば、通常30分以下、好ましくは10分以下、好ましくは5分以下の時間で乾燥すればよい。溶剤除去の際の雰囲気は大気でも窒素等の不活性ガスでも構わないが、雰囲気の湿度が低い方が、得られる単層膜の外観が悪化（ゆず肌、透明性低下など）しないなど好ましい傾向にある。具体的には、雰囲気の湿度は80%以下が好ましく、65%以下がより好ましく、55%以下がさらに好ましい。

[0233] 風を伴い溶剤を除去する場合の風速は、好ましくは30m/秒以下、より好ましくは0.1～30m/秒の範囲、さらに好ましくは0.2～20m/秒の範囲、特に好ましくは0.3～10m/秒の範囲である。

[0234] 溶剤除去の際の圧力は特に限定されず、常圧または減圧が比較的に好ましいが、微加圧であってもよい。

[0235] 硬化

本発明の歯科用親水性硬化物は、上記歯科用組成物を上記基材等に塗布した後、硬化することにより得られる。ここで、上記歯科用組成物が上記溶剤を含む場合、硬化は、上記基材等に塗布した後、必要により、さらに上記溶剤除去を行ってから行うことができる。

[0236] ここで、上記歯科用組成物の硬化は、上記化合物（I）と上記化合物（II）が、上記界面活性剤（III）の存在下で共重合することにより行われる。

[0237] 上記硬化方法には特に制限はなく、例えば、熱または放射線を用いて、あるいは両者を併用して硬化することができる。

[0238] 本発明の歯科用組成物は、前述の重合開始剤の重合方式にあわせ適切な条件で硬化することができる。

[0239] 上記硬化は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガス雰囲気下で

行った場合は硬化時間を短縮できる点で好ましい。

[0240] 熱を用いて硬化する場合、通常、上記歯科用組成物に有機過酸化物等の熱ラジカル発生剤を加え室温から300℃以下の範囲で加熱する。

[0241] 放射線を用いて硬化する場合、放射線としては波長領域が0.0001～800nm範囲のエネルギー線を用いることができる。上記放射線は、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線、可視光等に分類されており、上記混合物の組成に応じて適宜選択して使用できる。これら放射線の中でも紫外線が好ましく、紫外線の出力ピークは、好ましくは200～450nmの範囲、より好ましくは230～445nmの範囲、さらに好ましくは240～430nm範囲、特に好ましくは250～400nmの範囲である。上記出力ピークの範囲の紫外線を用いた場合には、硬化時の黄変及び熱変形等の不具合が少なく、且つ紫外線吸収剤を添加した場合も比較的に短時間で硬化を完結できる。

[0242] また、上記組成物中に紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系安定剤が添加されている場合には、出力ピークが250～280nmまたは370～430nmの範囲の紫外線を用いることが好ましい。

[0243] 一方、上記組成物中に、カンファーキノンやダロキュアーTPOなど可視光を吸収する光重合開始剤が添加されている場合には、硬化に用いる放射線として可視光を用いることもできる。この場合、出力ピークが400～500nmの範囲の光を用いることが好ましい。

[0244] 放射線により上記組成物の重合を行う場合には、酸素による重合阻害を回避する目的で、上記組成物を基材等に塗布して、必要に応じて乾燥を行った後、該塗布層を被覆材（フィルム等）で被覆し放射線を照射して重合してもよい。被覆材で該塗布層を被覆する際には、該塗布層と被覆材との間に空気（酸素）を含まないように密着することが望ましい。

[0245] 酸素を遮断することにより、例えば、（光）重合開始剤量および放射線照射量を減らせる場合がある。

[0246] 上記被覆材としては、酸素が遮断される材料であれば如何なる材料および

形態でも構わないが、操作性の面からフィルムが好ましく、それらフィルム中でも放射線重合が容易な透明フィルムが好ましい。フィルムの厚さは通常 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であり、それらの中でも $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であればさらに好ましい。

[0247] 上記被覆材として好ましく用いられるフィルムの材質としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスチレン（PS）、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）が挙げられる。

[0248] なお、装置は高価だが、 $0.01 \sim 0.002 \text{ nm}$ の範囲の電子線を放射線として用いると、短時間で重合が完結できるため好ましい。

[0249] 例えば、可視光照射による光重合開始剤を含有している本発明の歯科用組成物の場合は、該歯科用組成物を所定の形状に加工したのち、公知の光照射装置を用いて所定の時間可視光を照射することにより、所望の硬化物を得ることができる。照射強度、照射強度等の条件は、歯科用組成物の硬化性に合わせて適切に変更することができる。また、可視光をはじめとした、光照射により硬化した硬化物を、さらに適切な条件で熱処理をすることにより、硬化物の機械的物性を向上させることもできる。

[0250] なお、操作の簡便性の観点から、光照射により歯科用組成物を硬化させる方法が好ましい。

[0251] [歯科用組成物および歯科用硬化物の用途]

上述した本発明の歯科用組成物は、上記歯科用硬化物の形で、歯科材料として好適に用いることができる。ここで、本発明において、この歯科材料の好適な例として、上記歯科用単層膜を有する歯科用補綴物が挙げられる。

[0252] この本発明に係る歯科用補綴物は、上述した本発明の歯科用組成物を硬化して得られる単層膜を有している。本発明に係る歯科用補綴物は、具体的には、上記「基材」の項で上述した歯科用補綴物（すなわち、「基材補綴物」

）と、上述した本発明の歯科用組成物を硬化して得られる単層膜とを含む。本発明の典型的な態様において、前記単層膜は、前記基材補綴物の表面の一部または全部を覆う態様で位置している。このような本発明に係る歯科用補綴物は、上記「基材」の項で上述した歯科用補綴物（すなわち、「基材補綴物」）を基材として採用し、この基材補綴物に対して、上記「形成方法」に記載された方法を適用することにより得られる。

[0253] 本発明の歯科用組成物の用途の具体例としては、歯科用複合充填材料、歯冠用材料、合着用材料などの歯科用コンポジットレジン、歯列矯正用接着剤、窩洞塗布用接着剤および歯牙裂溝封鎖材などの歯科用接着剤、義歯床用材料、義歯床用粘膜調整材、フィッシャーシーラント、歯面や歯科用補綴物へのコーティング剤、表面滑沢剤などが挙げられるが、上述のように溶剤を含む場合には、硬化後に硬質の薄い被膜を生成させることができるので、各種のコーティング用途、例えば、フィッシャーシーラント、歯面や歯科用補綴物への歯科用コーティング剤や表面ステインや表面滑沢剤、知覚過敏抑制剤、歯科用マニキュアなどとして好適に用いることができる。

[0254] 本発明の歯科用硬化物の使用方法は、歯科材料の使用法として一般に知られているものであれば、特に制限されない。例えば、本発明の歯科用組成物の場合を齲蝕窩洞充填用コンポジットレジンとして使用する場合は、口腔内の窩洞に該歯科用組成物を充填した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させることにより、目的を達成できる。また、歯冠用コンポジットレジンとして使用する場合は、適切な形状に加工した後、公知の光照射装置を用いて光硬化させ、さらに所定の条件で熱処理を行うことで、所望の歯冠材料を得ることができる。

実施例

[0255] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0256] ここで、本明細書における以下の記載において、「固形分濃度」は、組成物全体の量に占める、溶剤以外の成分の合計量の割合を意味する。

[0257] なお、本発明において被膜の物性評価は、下記のようにして行った。

[0258] <アニオン濃度比の測定>

図1に示す試料調製の通りサンプルを斜めに切断し、飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、上記外表面のアニオン濃度(S_a)と上記中間地点とのアニオン濃度(D_a)とを測定し、その値から外気に接する膜の外表面と膜の内表面と外表面との中間地点のアニオン濃度の比、すなわちアニオン濃度の傾斜度(S_a/D_a)を求めた。

[0259] (分析装置と測定条件)

TOF-SIMS: ION・TOF社製 TOF, SIMS 5

1次イオン: Bi_3^{2+} (加速電圧25 kV)

測定面積: $350-500 \mu m^2$

測定には帯電補正用中和銃を使用

(試料調製等)

図1に示す通りに、基材10の表面にコート層20が設けられたサンプルを切削方向30に向かって、精密斜め切削を行った後、 $10 \times 10 mm^2$ 程度の大きさに切り出し、測定面にメッシュを当て、サンプルホルダーに固定し、外気と接するコート層表面40および膜の内部であるコート層内部50(膜厚1/2の地点、基材10に接するコート層の内表面)で飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いてアニオン濃度を測定した。

[0260] (評価)

評価は以下の計算式で行った。尚、各測定点のイオン濃度は、相対強度(トータル検出イオンに対する)を用いた。

[0261] S_a/D_a (アニオン濃度比、傾斜度) = コート層表面40でのアニオン濃度 / コート層20の膜厚1/2の地点でのアニオン濃度

<水接触角の測定>

協和界面科学社製の水接触角測定装置CA-V型を用いて、1サンプルについて3箇所測定し、これら値の平均値を水接触角の値とした。

[0262] <色差の測定>

コーティング試験片（サイズ：20mm×70mm×2mm厚）を親油性着色剤（大塚食品(株)ボンカレーGold中辛（具除去））に浸し、40℃で6時間保持した。流水洗浄後、試験体片を蒸留水に浸し、室温で12～18時間保持した。これを6回繰り返し、7回目の流水洗浄後、試験片の測色値を分光測色計（コニカミノルタ製：CM-2500d、C光源、測色視野2度）で測定した。着色剤浸漬前の測色値を基準として、浸漬後の色差 ΔE^*_{ab} を求めた。 ΔE^*_{ab} の数値が大きいほど、耐汚染性が劣ることを意味する。

[0263] ここで、色差 ΔE^*_{ab} は、 $L^*a^*b^*$ 表色系で表したときの、着色剤浸漬前における測色値（ L^*_0 , a^*_0 , b^*_0 ）および着色剤浸漬後における測色値（ L^*_1 , a^*_1 , b^*_1 ）を用いて、下記式

$$\Delta E^*_{ab} = [(L^*_1 - L^*_0)^2 + (a^*_1 - a^*_0)^2 + (b^*_1 - b^*_0)^2]^{1/2}$$

に基づき算出される。

[0264] [調製例1]

（重合性組成物1の調製）

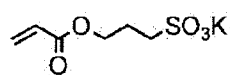
表1の配合比に従い、固形分濃度80wt%の均一な重合性組成物1を調製した。なお、表1に記載の記号で示される化合物は下記化学式で示される化合物である。

[0265] [表1]

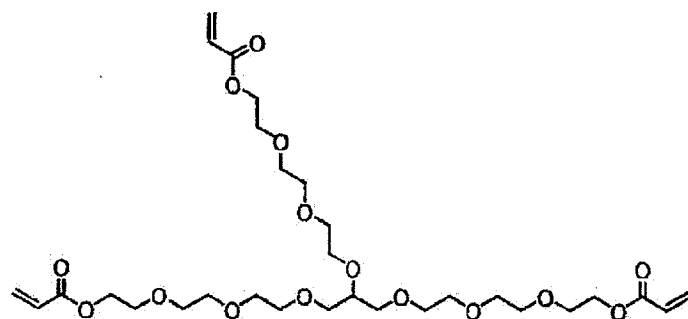
表1: 重合性組成物1の配合組成			
品名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備考
SPA-K	1.50	1.18	化合物(I)
A-GLY-9E	20.00	15.75	化合物(II)
A-9530	80.00	62.99	化合物(II)
S-EED	0.10	0.08	安定剤
メタノール	25.40	20.00	溶剤
合計	127.00	100.00	
固形分濃度(wt%)		80	

[0266]

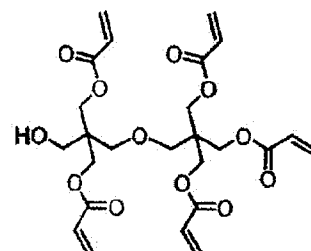
[化30]



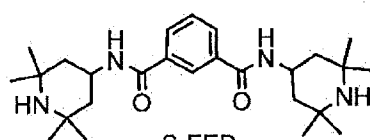
SPA-K



A-GLY-9E



A-9530



S-EED

[0267] [調製例 2]

(重合性組成物 2 の調製)

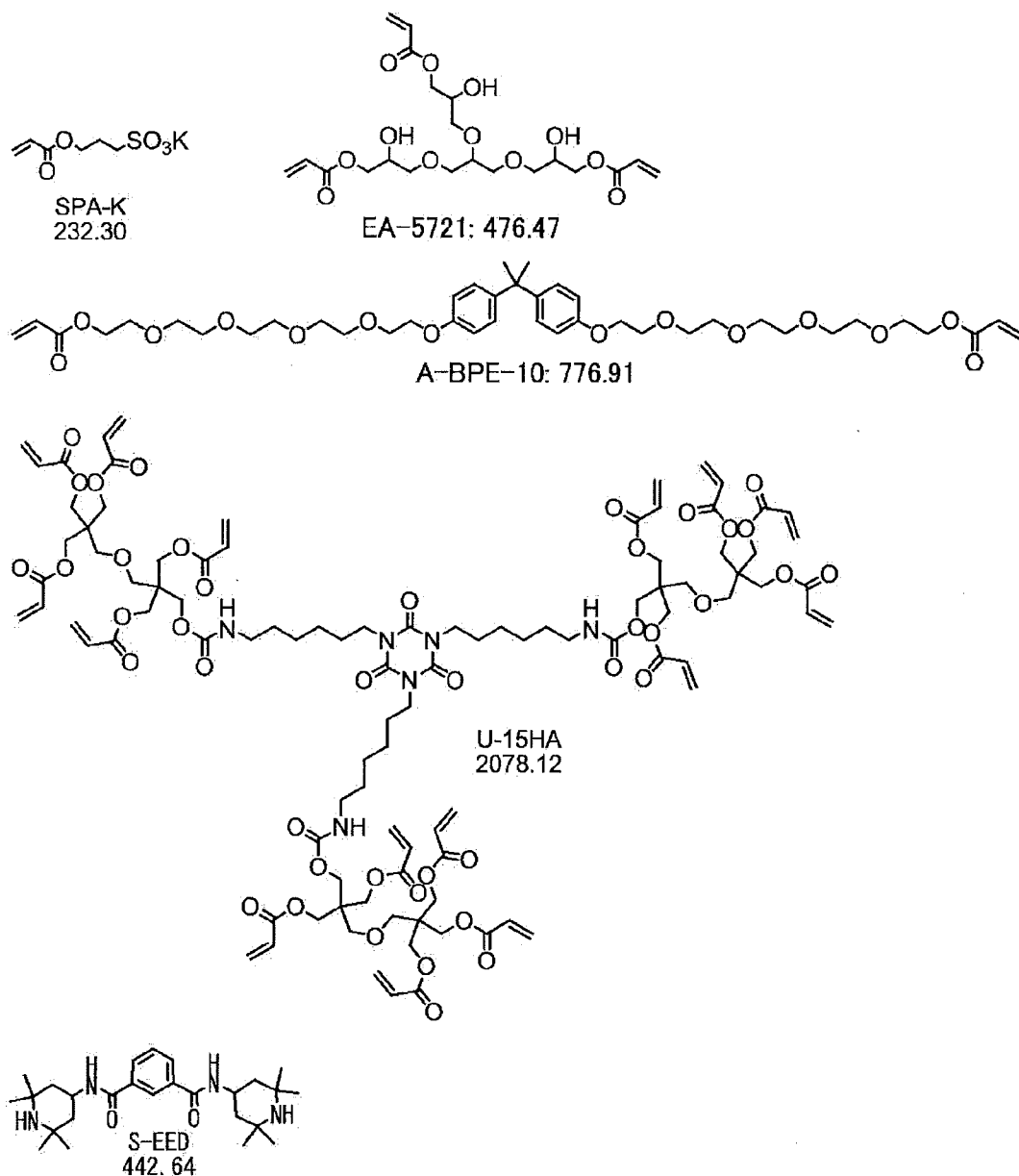
表 2 の配合比に従い、固形分濃度 80 wt % の均一な重合性組成物 2 を調製した。なお、表 2 に記載の記号で示される化合物は下記化学式で示される化合物である。

[0268] [表 2]

表 2: 重合性組成物 2 の配合組成			
品 名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備考
SPA-K	1.70	1.34	化合物(I)
EA5721	20.00	15.72	化合物(II)
A-BPE-10	10.00	7.86	化合物(II)
U-15HA	70.00	55.03	化合物(II)
S-EED	0.10	0.08	安定剤
メタノール	25.40	19.97	溶剤
合計	127.20	100.00	
固形分濃度(wt%)		80	

[0269]

[化31]



[0270] [調製例3]

(重合性組成物3の調製)

表3の配合比に従い、固形分濃度80wt%の均一な重合性組成物3を調製した。なお、表3に記載の記号で示される化合物は下記化学式で示される化合物である。

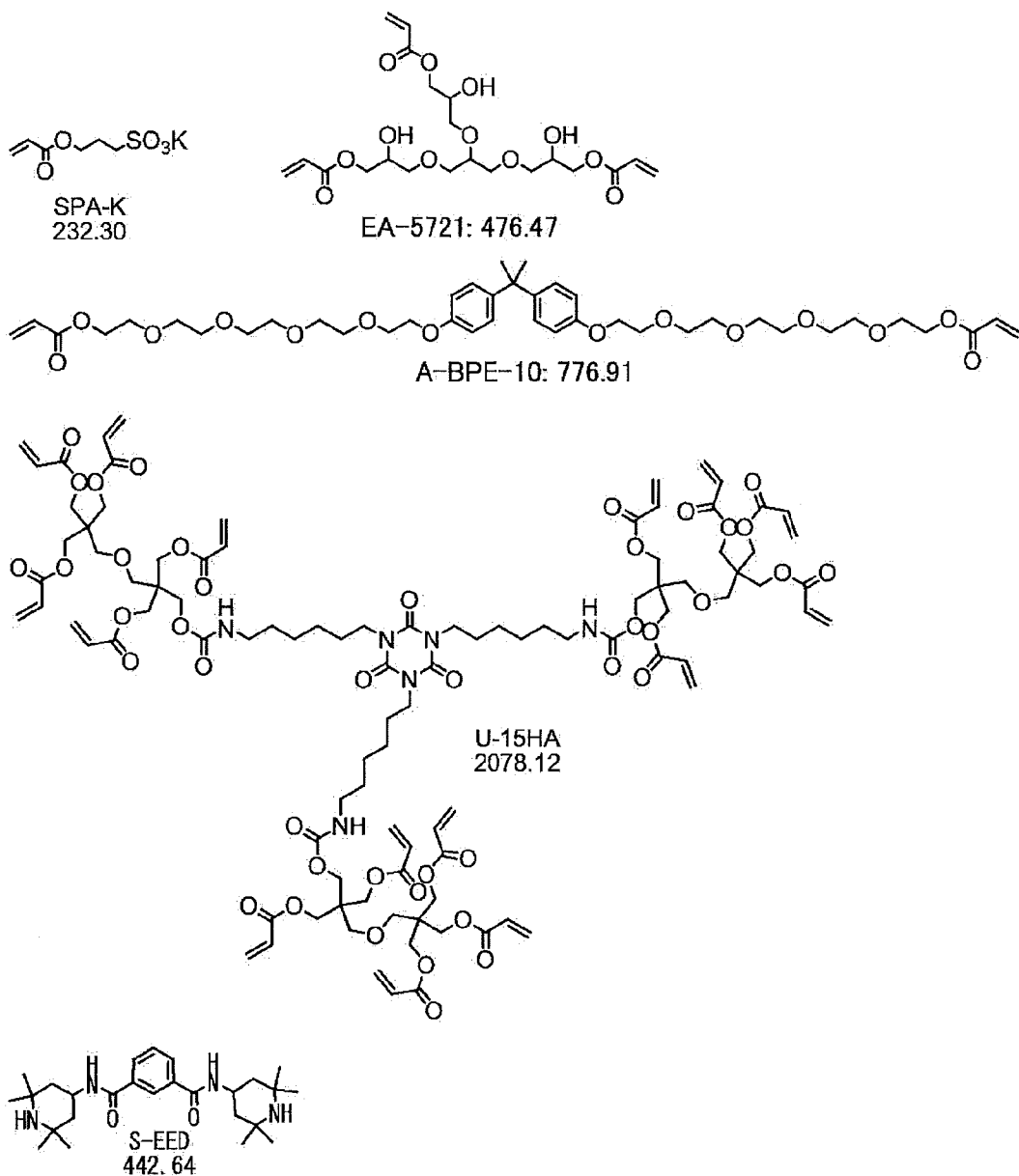
[0271]

[表3]

表3: 重合性組成物3の配合組成

品 名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備考
SPA-K	1.70	1.33	化合物(I)
EA5721	20.00	15.70	化合物(II)
A-BPE-10	10.00	7.85	化合物(II)
U-15HA	70.00	54.97	化合物(II)
S-EED	0.10	0.08	安定剤
水	2.55	2.00	溶剤
99.8% エタノール	23.00	18.06	溶剤
合計	127.35	100.00	
固形分濃度(wt%)		80	

[0272] [化32]

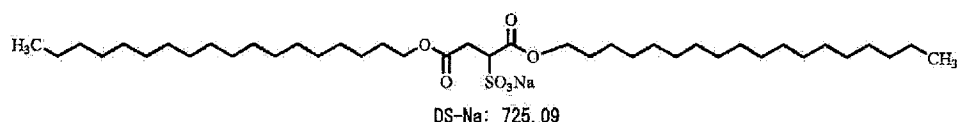


[0273] [調製例 4-1]

(化合物 (I I I) 溶液の調製 : DS-Na-1)

下記化学式で表されるジステアリルスルホコハク酸ナトリウム (以下 DS-Na と略す) 10 g、水 30 g、および 1-メトキシ-2-プロパノール (以下 PGM と略す) 60 g をホモキサー (プライミクス株式会社, ロボミックス (登録商標) S-model) を用いて 15000 rpm で 3 分間かき混ぜ、固形分濃度 10 wt % の DS-Na 混合液を調製した。

[0274] [化33]



[0275] [調製例 4-2]

(化合物 (I I I) 溶液の調製 : DS-Na-2)

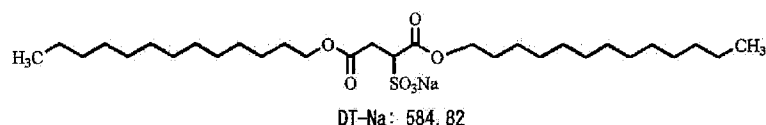
ジステアリルスルホコハク酸ナトリウム (以下 DS-Na と略す) 10 g、エタノール 64 g、および水 26 g をホモキサー (プライミクス株式会社, ロボミックス (登録商標) S-model) を用いて 15000 rpm で 3 分間かき混ぜ、固形分濃度 10 wt % の DS-Na 混合液を調製した。

[0276] [調製例 4-3]

(化合物 (I I I) 溶液の調製 : DT-Na)

調製例 4-2 の DS-Na を、下記化学式で表されるジトリデカニルスルホコハク酸ナトリウム (以下 DT-Na と略す) に変更して、固形分濃度 10 wt % の DT-Na 混合液を調製した。

[0277] [化34]

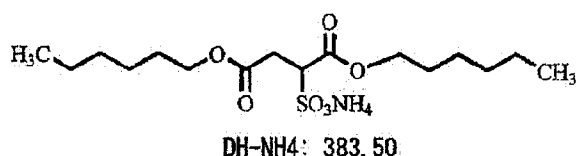


[0278] [調製例 4-4]

(化合物 (I I I) 溶液の調製 : DH-NH4)

下記化学式で表されるジヘキシルスルホコハク酸アンモニウム（以下DH-NH₄と略す）10g、エタノール70g、および水20gをホモミキサー（プライミクス株式会社、ロボミックス（登録商標）S-model）を用いて15000rpmで3分間かき混ぜ、固形分濃度10wt%のDH-NH₄混合液を調製した。

[0279] [化35]

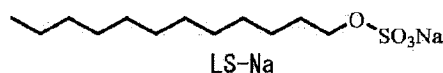


[0280] [調製例4-5]

（化合物（111）溶液の調製：LS-Na）

調製例4-2のDS-Naを、下記化学式で表されるドデシル硫酸ナトリウム（ラウリル硫酸ナトリウムともいう。以下LS-Naと略す）に変更して、固形分濃度10wt%のLS-Na混合液を調製した。

[0281] [化36]



[0282] <基材の前処理>

コート用基材として使用する透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）は、あらかじめ以下のように前処理して使用した。

[0283] アセトンとIPA（イソプロピルアルコール）の混合液（重量比で1：1）に、使用基材を5分間浸漬後、取り出してエアブローを行った。次いで、40℃の送風乾燥機で5分間乾燥した基材をコーティングに使用した。

[0284] （基材へのコートと評価）

[実施例1]

調製例1で得られた固形分濃度80wt%の重合性組成物1：100gと調製例4-1で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-1溶液（

化合物（ⅠⅠⅠ）溶液） 0.8 g（化合物（Ⅰ）と化合物（ⅠⅠ）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてメタノール 62 g、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製） 2.4 g（化合物（Ⅰ）と化合物（ⅠⅠ）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して固形分濃度50 wt %のコーティング溶液を調製した。この溶液に、上記「基材の前処理」に記載の方法によりあらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を浸漬し、1 mm/secで引き上げることで、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0285] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンベアー（高圧水銀ランプ，160 W/cm，高さ19 cm，コンベアー速度5 m/分，照度200 mW/cm²，積算光量600 mJ/cm²，ウシオ電機 U1T-150にて測定）内に入れて通過させることによりUV照射し、透明アクリル板上に膜厚3.5 μmの親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-1に掲載する。

[0286] [実施例2]

実施例1の希釈溶剤をメタノール 41.3 gとプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM） 20.7 gの混合溶剤に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50 wt %のコーティング溶液を、実施例1と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、透明アクリル板上に膜厚4 μmの単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-1に掲載する。

[0287] [実施例3]

実施例1の希釈溶剤をエタノール 55.8 gと蒸留水 6.2 gの混合溶剤に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50 wt %のコーティング溶液を、実施例1と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、透明アクリル板上に膜厚3.5 μm

の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-1に掲載する。

[0288] 〔実施例4〕

（界面活性剤の添加と溶剤の除去）

アルミホイルで遮光された図2に示す下記実験装置に、調製例1の重合性組成物1： 125gと、調製例4-1の固形分濃度10wt%のDS-Na-1混合液 1gを装入し、液中に乾燥空気（露点-30℃以下）をバブリングさせながら減圧下（＜100mmHg）で3日間保持（室温）して脱溶剤したところ、薄く乳白濁した重合性の高粘調液体を得た。この高粘調液体をGC（内部標準物質法）にて分析したところ、残溶剤（メタノール）は＜0.1wt%であった。GC条件を以下に記載する。

[0289] GC分析条件

GC機種名： 島津製作所，GC-2010

カラム： J&W Science，DB-624， ϕ 0.53mm×75m（膜厚3 μ m）

キャリアーガス： He 100cm/秒

Inj.： 240℃

Det.： FID，260℃

サンプルの調製

IS（内部標準物質）： 2-メトキシ-1-エタノール 50mg

サンプル： 重合性組成物 100mg

希釈溶剤： ジクロロメタン 10ml

注入量： 1 μ l

（コーティング溶液の調製）

上記で得られた重合性の高粘調液体（溶剤含有量＜0.1wt%） 10.0gに、重合開始剤としてダロキュアー1173（BASF） 0.3gを添加し、攪拌棒を用いて丹念にかき混ぜることにより、固形分濃度100wt%のコーティング溶液を得た。

[0290] (基材へのコーティング、UV照射)

透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）に、上記コーティング溶液をバーコーター#10で塗布し、室温（23℃-27%RH）で30分間静置後、UV照射（無電極放電ランプ，Hバルブ 240W/cm，照度200mW/cm²，積算光量150mJ/cm²，ウシオUIT-150にて測定）して、PC板上に14μmの親水性表面を有する架橋樹脂からなる単層膜を形成させた。最後に、膜表面を流水洗浄し、エアガンで乾燥して評価用サンプルとした。評価結果を表4-1に掲載する。

[0291] [実施例5]

調製例2で得られた固形分濃度80wt%の重合性組成物2：100gと調製例4-1で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-1溶液（化合物（I）溶液）0.8g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてメタノール113.3gとPGM56.7gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）2.4g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して固形分濃度30wt%のコーティング溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を浸漬し、1mm/secで引き上げるにより、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0292] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンベアー（高圧水銀ランプ，160W/cm，高さ19cm，コンベアー速度5m/分，照度200mW/cm²，積算光量600mJ/cm²，ウシオ電機UIT-150にて測定）内に入れて通過させることによりUV照射し、透明アクリル板上に膜厚0.5μmの親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-1に掲載する。

[0293] [実施例6]

実施例5の希釈溶剤をメタノール41.3gとPGM20.7gの混

合溶剤に変更する以外は、実施例 5 と同様の操作を行った。調製した固形分濃度 50 w t % のコーティング溶液を、実施例 5 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV 照射を行い、透明アクリル板上に膜厚 4 μ m の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表 4 - 1 に掲載する。

[0294] [実施例 7]

実施例 5 の希釈溶剤をメタノール 23.3 g と PGM 11.7 g の混合溶剤に変更する以外は、実施例 5 と同様の操作を行った。調製した固形分濃度 60 w t % のコーティング溶液を、実施例 5 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV 照射を行い、透明アクリル板上に膜厚 7 μ m の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表 4 - 1 に掲載する。

[0295] [比較例 1]

透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。この比較例 1 は、基板としての透明アクリル板を、本発明の歯科用組成物による塗布及び硬化のいずれも行いうことなく、そのまま用いた場合に相当する。

[0296] 結果を表 4 - 1，4 - 2，5，7 に掲載する。

[0297] [比較例 2]

歯科材料として使用されるアクロン（ジーシー）の透明アクリル板を作製し、流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。義歯床用材料として市販されている樹脂を、本発明の歯科用組成物による塗布及び硬化のいずれも行いうことなく、そのまま用いた場合に相当する。

[0298] 結果を表 4 - 1，4 - 2，5，7 に掲載する。

[0299]

[表4-1]

表4-1

No.	基本組成物	希釈溶剤	濃度 (wt%)	界面活性剤	外観	水接触角 (°)	色差 ΔE^*_{ab}
実施例1	組成物1	メタノール	50	DS-Na-1 0.1%	透明	7	0.9
実施例2	組成物1	メタノール／PGM	50	DS-Na-1 0.1%	透明	6	1.1
実施例3	組成物1	エタノール／水	50	DS-Na-1 0.1%	透明	9	1.3
実施例4	組成物1	無し	100	DS-Na-1 0.1%	透明	10	1.9
実施例5	組成物2	メタノール／PGM	30	DS-Na-1 0.1%	透明	11	0.6
実施例6	組成物2	メタノール／PGM	50	DS-Na-1 0.1%	透明	7	0.5
実施例7	組成物2	メタノール／PGM	60	DS-Na-1 0.1%	透明	8	0.6
比較例1	—	—	—	—	透明	75	6.0
比較例2	—	—	—	—	透明	80	6.6

[0300] [実施例8]

調製例3で得られた固形分濃度80wt%重合性組成物3：100gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液（化合物（I）溶液）0.8g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてメタノール41.3gとPGM20.7gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）2.4g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を浸漬し、1mm/secで引き上げるにより、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0301] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンペアー（高圧水銀ランプ，1

60W/cm, 高さ19cm, コンベアー速度5m/分, 照度200mW/cm², 積算光量600mJ/cm², ウシオ電機 U I T-150にて測定) 内に入れて通過させることによりUV照射し、透明アクリル板上に親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-2に掲載する。

[0302] 〔実施例9〕

調製例3で得られた固形分濃度80wt%重合性組成物3: 100gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液(化合物(III)溶液) 0.8g(化合物(I)と化合物(II)の合計重量に対して0.1重量%)、希釈溶剤としてエタノール 55.8gと蒸留水 6.2gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 2.4g(化合物(I)と化合物(II)の合計重量に対して3.0重量%)とを混合して固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ前処理した透明アクリル板(日東樹脂工業製, CLAREX-001)を浸漬し、1mm/secで引き上げることにより、基材表面に溶液を塗布した。50~60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0303] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンベアー(高圧水銀ランプ, 160W/cm, 高さ19cm, コンベアー速度5m/分, 照度200mW/cm², 積算光量600mJ/cm², ウシオ電機 U I T-150にて測定) 内に入れて通過させることによりUV照射し、透明アクリル板上に親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表4-2に掲載する。

[0304] 〔実施例10〕

実施例9において、化合物(III)溶液を、調製例4-3で得られた固形分濃度10wt%のDT-Na溶液に変更する以外は、実施例9と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50wt%のコーティング溶液を、実施例9と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、単

層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表４－２に掲載する。

[0305] 〔実施例１１〕

実施例９において、化合物（ⅠⅠⅠ）溶液を、調製例４－４で得られた固形分濃度１０ｗｔ％のＤＨ－ＮＨ４溶液に変更する以外は、実施例９と同様の操作を行った。調製した固形分濃度５０ｗｔ％のコーティング溶液を、実施例９と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、ＵＶ照射を行い、単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表４－２に掲載する。

[0306] 〔実施例１２〕

実施例９において、化合物（ⅠⅠⅠ）溶液を、調製例４－５で得られた固形分濃度１０ｗｔ％のＬＳ－Ｎａ溶液に変更する以外は、実施例９と同様の操作を行った。調製した固形分濃度５０ｗｔ％のコーティング溶液を、実施例９と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、ＵＶ照射を行い、単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表４－２に掲載する。

[0307]

[表4-2]

表4-2	No.	基本 組成物	希釈溶剤	濃度 (wt%)	界面活性 剤	外観	水接触角 ($^{\circ}$)	色差 ΔE^{*ab}
	実施例8	組成物3	メタノール/ PGM	50	DS-Na-2 0.1%	透明	8	0.7
	実施例9	組成物3	エタノール/水	50	DS-Na-2 0.1%	透明	7	0.8
	実施例10	組成物3	エタノール/水	50	DT-Na 0.1%	透明	8	1.1
	実施例11	組成物3	エタノール/水	50	DH-NH4 0.1%	透明	10	1.5
	実施例12	組成物3	エタノール/水	50	LS-Na 0.1%	透明	17	2.0
	比較例1	—	—	—	—	透明	75	6.0
	比較例2	—	—	—	—	透明	80	6.6

[0308] (単層膜の膜厚方向のアニオン濃度の傾斜度の分析)

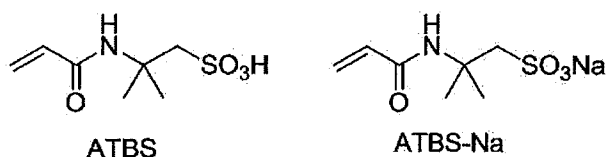
実施例1～9で得られた単層膜について、その外表面のアニオン濃度 (S_a) と膜厚方向の中間地点 (膜の外表面と膜の内表面との中間地点) のアニオン濃度 (D_a) とを測定し、これらの値からアニオン濃度の傾斜度 (S_a / D_a) を求めたところ、いずれも傾斜度1.1以上であった。

[0309] [調製例5]

(化合物(1)溶液の調製：ATBS-Na)

2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸（以下ATBSと略す。）を水酸化ナトリウムで中和・乾燥して得られた2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸ナトリウム（以下ATBS-Naと略す。） 10gに水 30gを加えて超音波で混合溶解し、次いで1-メトキシ-2-プロパノール（以下PGMと略す。） 60gを加えて激しく混合攪拌し、固形分10wt%のATBS-Na混合液を調製した。

[0310] [化37]



[0311] [実施例13]

(コーティング溶液の調製)

化合物(1)として10wt%のATBS-Na混合液（調製例5） 50g、化合物(11)としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート（以下A-9530と略す。） 100g、化合物(111)として10wt%のDS-Na-1混合液（調製例4-1） 1.1g、重合開始剤としてダロキュアー1173 3g、および希釈溶剤として2-メトキシ-1-エタノール（以下EGMと略す。）を62g加えて混合溶解し、固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を浸漬し、1mm/secで引き上げるにより、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0312] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンベアー（高圧水銀ランプ，160W/cm，高さ19cm，コンベアー速度5m/分，照度200mW/cm²，積算光量600mJ/cm²，ウシオ電機 U1T-150にて測定）内に入れて通過させることによりUV照射し、透明アクリル板上に親水性

の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表5に掲載する。

[0313] 〔実施例14〕

実施例13において、化合物(III)溶液を10wt%のDS-Na-1混合液(調製例4-1) 2.2gに変更し、希釈溶剤をEGM61gに変更する以外は、実施例13と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50wt%のコーティング溶液を、実施例13と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、透明アクリル板上に単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表5に掲載する。

[0314] 〔実施例15〕

実施例13において、化合物(III)溶液を10wt%のDS-Na-1混合液(調製例4-1) 5.5gに変更し、希釈溶剤をEGM58gに変更する以外は、実施例13と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50wt%のコーティング溶液を、実施例13と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、透明アクリル板上に単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表5に掲載する。

[0315] 〔実施例16〕

実施例13において、化合物(III)溶液を10wt%のDS-Na-1混合液(調製例4-1) 11gに変更し、希釈溶剤をEGM54gに変更する以外は、実施例13と同様の操作を行った。調製した固形分濃度50wt%のコーティング溶液を、実施例13と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV照射を行い、透明アクリル板上に単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表5に掲載する。

[0316]

[表5]

表5

No.	化合物(I)	化合物(II)	化合物(III)	外観	水接触角(°)	色差 ΔE^*_{ab}
実施例13	ATBS-Na	A-9530	DS-Na-1 0.1%	薄白化	21	2.0
実施例14	ATBS-Na	A-9530	DS-Na-1 0.2%	透明	18	1.5
実施例15	ATBS-Na	A-9530	DS-Na-1 0.5%	薄白化	20	2.2
実施例16	ATBS-Na	A-9530	DS-Na-1 1.0%	薄白化	25	2.5
比較例1	—	—	—	透明	75	6.0
比較例2	—	—	—	透明	80	6.6

[0317] 〔実施例17～19, 21および参考例20〕

(重合性組成物の調製)

表6の配合比に従い、それぞれ重合性組成物5A～5Eを調製した。なお、表6に記載の記号で示される化合物は下記化学式で示される化合物である。

。

[0318]

[表6]

表6: 重合性組成物5A~5Eの配合組成										
品名	重合性組成物5A		重合性組成物5B		重合性組成物5C		重合性組成物5D		重合性組成物5E	
	配合量 (g)	濃度 (wt%)	配合量 (g)	濃度 (wt%)	配合量 (g)	濃度 (wt%)	配合量 (g)	濃度 (wt%)	配合量 (g)	濃度 (wt%)
VS-Na	5.00	2.35								
STS-Na			5.00	2.35						
P1A-Na					5.00	2.34				
HEA							5.00	2.34		
DMA-HCl									5.00	2.34
A-9530	100.00	46.90			100.00	46.88	100.00	46.88	100.00	46.84
EA-5721			100.00	46.90						
DS-Na	0.22	0.10	0.22	0.10						
LB					0.33	0.15	0.33	0.15		
SSE									0.55	0.26
EGM	61.00	28.61	61.00	28.61	60.00	28.13	60.00	28.13	58.00	27.17
PGM	31.32	14.69	31.32	14.69	31.98	14.99	31.98	14.99	33.30	15.60
水	15.66	7.35	15.66	7.35	15.99	7.50	15.99	7.50	16.65	7.80
合計	213.20	100.00	213.20	100.00	213.30	100.00	213.30	100.00	213.50	100.00
固形分濃度(%)	49.35		49.35		49.38		49.38		49.38	
										49.44

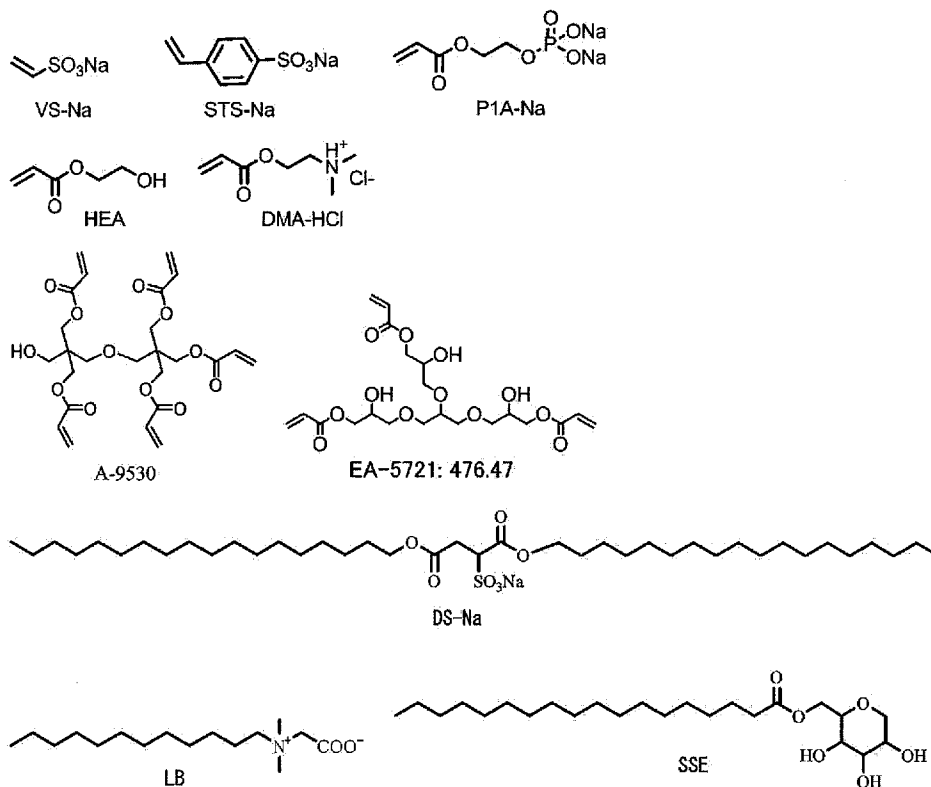
化合物(I)

化合物(II)

化合物(III)

溶剤

[0319] [化38]



[0320] [実施例 17]

(基材へのコートと評価)

重合性組成物 5 A に、重合開始剤としてダロキュアー 1173 3 g を加え、固形分濃度 50 wt % のコーティング溶液を調製した。この溶液に、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を浸漬し、1 mm/sec で引き上げることで、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃ 温風乾燥機に 5 分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0321] 溶剤が十分に除去されたサンプルを UV コンベアー（高圧水銀ランプ，160 W/cm，高さ 19 cm，コンベアー速度 5 m/分，照度 200 mW/cm²，積算光量 600 mJ/cm²，ウシオ電機 U1T-150 にて測定）内に入れて通過させることで UV 照射し、透明アクリル板上に親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルを評価した。結果を表 7 に掲載する。

[0322] [実施例 18, 19, 21 および参考例 20]

実施例 17 において、重合性組成物 5 A を重合性組成物 5 B ~ 5 E に変更する以外は、実施例 17 と同様の操作を行った。それぞれの結果を表 7 に掲載する。

[0323] [表7]

表7

No.	化合物(I)	化合物(II)	化合物(III)	外観	水接触角(°)	色差 ΔE^*_{ab}
実施例17	VS-Na	A-9530	DS-Na-1 0.2%	白化	15	1.8
実施例18	STS-Na	EA-5721	DS-Na-1 0.2%	透明	28	2.5
実施例19	P1A-Na	A-9530	LB 0.3%	薄白化	10	1.7
参考例20	HEA	A-9530	LB 0.3%	透明	40	2.8
実施例21	DMA-HCl	A-9530	SSE 0.5%	透明	30	2.9
比較例1	—	—	—	透明	75	6.0
比較例2	—	—	—	透明	80	6.6

[0324] <義歯の作製>

(ワックス製の義歯の作製)

患者の上顎及び下顎の概形印象を採り、その概形印象から患者に合った形のトレーを作製し、得られたトレーを用いて患者の精密印象を採得した。採得された精密印象に基づき、患者に合った形の、上下別個の石膏模型を作製した。

[0325] 次に、石膏模型の上下を連結し、上下の咬み合わせを再現するための、ベースプレートとワックスとからなる咬合床を作製した。

[0326] 次に、患者の口腔を見て顎運動の様子を観察し、その顎運動を上記咬合床で再現して咬合状態を三次元的に採得して咬合位置を決定し、ワックス製の

義歯床（上顎用義歯床と下顎用義歯床とのセット）を作製した。

[0327] 得られたワックス製の義歯床に、人工歯を並べ、次いで試適及び調整を行うことにより、ワックス製の義歯（上顎用義歯と下顎用義歯とのセット）が完成した。

[0328] （義歯用の石膏型の作製）

まず、フラスコ下型とフラスコ上型とから構成される義歯作製用フラスコを準備した。

[0329] 次に、ワックス製の義歯と上述の石膏模型とを組み合わせた状態でフラスコ下型の中に入れ、そこに所定量の水と混ぜ合わせた石膏デンタルブラスターを一杯まで流し込んでしばらく放置した。石膏が固まった後に、上述の分離剤を石膏の上に垂らし、筆を用いて全体に塗布した。その後、上記フラスコ下型の上にフラスコ上型を乗せ、そこに石膏を杓一杯まで流し込み、蓋をして石膏が完全に固まるまで放置した。

[0330] 石膏が固まった後、フラスコ上型とフラスコ下型とを分離し、お湯で温めてワックスを溶かし出しベースプレートを取り外した。

[0331] 以上により、石膏型上型と石膏型下型とからなる、義歯用の石膏型を得た。

[0332] 次いで、石膏型上型及び石膏型下型の石膏面全体に上記分離剤を塗布した。

[0333] （義歯の作製）

上記義歯用の石膏型が作製された義歯作製用フラスコを用い、石膏型内でMMAを重合させることにより、PMMAからなる義歯を得た後、研磨を行った。詳細な操作を以下に示す。

[0334] まず、床用レジン材料アクロンクリアNo. 5（ジーシー社製）を用意し、その粉材12gと液材5gとを容器に量り取り、混ぜ合わせた。得られた混合物をしばらく放置して餅状になったところで、餅状になった混合物を、フラスコ下型内に作製された石膏型下型の窪みの上に多めに載せて形を整えた。

[0335] 次に、このフラスコ下型の上に、内部に石膏型上型が作製されたフラスコ上型を載せ、プレス機で圧力を掛けた。次に、このフラスコ上型を外し、窪みからはみ出た餅状床用レジン材料を取り除き、再び上記フラスコ上型を載せ、プレス機で圧力を掛けた。その後、フラスコクランプで、フラスコ（上記フラスコ上型と上記フラスコ下型とが組み合わさったフラスコ）を固定した。

[0336] このフラスコを水の入った鍋に入れ、ガスレンジで100℃迄30分以上かけてゆっくり加熱した。100℃に達してから30～40分加熱した後、加熱を終了し30℃まで冷却した。

[0337] 次いでフラスコ下型とフラスコ上型とを分離し、次いで石膏型を割り、出来上がった義歯（PMMA製）を取り出した後、仕上げの研磨を実施した。

[0338] <義歯の前処理>

研磨後の義歯を、アセトンとIPA（イソプロピルアルコール）の混合液（重量比で1：1）に、使用基材を5分間浸漬後、取り出してエアブローを行った。次いで、40℃の送風乾燥機で5分間乾燥した義歯をコーティングに使用した。

[0339] [実施例22]

調製例1で得られた固形分濃度80wt%重合性組成物1：300gと調製例4-1で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-1溶液（化合物（I）溶液）2.4g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてメタノール186g、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）7.2g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して、実施例1と同様の固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。この溶液に、上記「義歯の前処理」に従ってあらかじめ前処理した義歯を浸漬し、1mm/secで引き上げるにより、基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0340] 溶剤が十分に除去されたサンプルをUVコンベアー（高圧水銀ランプ、160W/cm、高さ19cm、コンベアー速度5m/分、照度200mW/cm²、積算光量600mJ/cm²、ウシオ電機 U I T - 1 5 0にて測定）内に入れて通過させ、裏返して再度通過させることによりUV照射し、義歯表面上に親水性の単層膜を形成した。

[0341] [実施例23]

調製例2で得られた固形分濃度80wt%重合性組成物2：300gと調製例4-1で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-1溶液（化合物（I I I）溶液）2.4g（化合物（I）と化合物（I I）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてメタノール123.9gとPGM62.1gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製）7.2g（化合物（I）と化合物（I I）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して、実施例6と同様の固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。次いで、実施例22と同様にディップコート、乾燥、UV照射を行い、義歯表面上に親水性の単層膜を形成した。

[0342] [実施例24]

調製例3で得られた固形分濃度80wt%重合性組成物3：300gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液（化合物（I I I）溶液）2.4g（化合物（I）と化合物（I I）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてエタノール167.4gと蒸留水18.6gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製）7.2g（化合物（I）と化合物（I I）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して、実施例9と同様の固形分濃度50wt%のコーティング溶液を調製した。次いで、実施例22と同様にディップコート、乾燥、UV照射を行い、義歯表面上に親水性の単層膜を形成した。

[0343] [比較例3]

前記義歯について、本発明の歯科用組成物の塗布を行うことなく、そのまま下記の評価に供した。

[0344] <耐汚染性の評価 1>

実施例 22～24 で作製したコーティング済みの義歯、および比較例 3 のコーティングしていない義歯を、それぞれ、水洗、乾燥後、ゼブラ（株）製の油性マーカー「マッキー極細」（黒，品番M0-120-MC-BK）でマークし、流水洗浄を行った。実施例 22～24 で作製したコーティング済みの義歯は、いずれもマークの大部分が流れ落ちるか、軽くこすると除去できた。一方、比較例 3 のコーティングしていない義歯のマーカーはこすっても全く落ちなかった。

[0345] <耐汚染性の評価 2>

実施例 22～24 で作製したコーティング済みの義歯、および比較例 3 のコーティングしていない義歯を、親油性着色剤（大塚食品（株）ボンカレー Gold 中辛（具除去））に浸し、40℃で6時間保持した。流水洗浄後、試験体片を蒸留水に浸し、室温で12～18時間保持した。これを6回繰り返し、7回目の流水洗浄後、汚れの程度を目視で観察した。

[0346] 実施例 22～24 で作製したコーティング済みの義歯には油汚れの付着もなく、着色も見られなかった。一方、比較例 3 のコーティングしていない義歯には、表面や歯間に油汚れが付着していた。

[0347] <義歯の作製 2>

（ワックス製の義歯の作製）

患者の上顎及び下顎の概形印象を採り、その概形印象から患者に合った形のトレーを作製し、得られたトレーを用いて患者の精密印象を採得した。採得された精密印象に基づき、患者に合った形の、上下別個の石膏模型を作製した。

[0348] 次に、石膏模型の上下を連結し、上下の咬み合わせを再現するための、ベースプレートとワックスとからなる咬合床を作製した。

[0349] 次に、患者の口腔を見て顎運動の様子を観察し、その顎運動を上記咬合床

で再現して咬合状態を三次元的に採得して咬合位置を決定し、ワックス製の義歯床（上顎用義歯床と下顎用義歯床とのセット）を作製した。

[0350] 得られたワックス製の義歯床に、予めワックスパターン分離剤SEP（松風社製）を塗布しておいた人工歯（ヘレウスクルツァー社製e-Ha）を並べ、次いで試適及び調整を行うことにより、ワックス製の義歯（上顎用義歯と下顎用義歯とのセット）が完成した。

[0351] （義歯床用の石膏型の作製）

まず、フラスコ下型とフラスコ上型とから構成される義歯作製用フラスコを準備した。

[0352] 更に、上記ワックス製の義歯から人工歯を取り外し、ワックス製の義歯床を準備した。

[0353] 次に、ワックス製の義歯床と上述の石膏模型とを組み合わせた状態でフラスコ下型の中に入れ、そこに所定量の水と混ぜ合わせた石膏デンタルブラスターを一杯まで流し込んでしばらく放置した。石膏が固まった後に、上述の分離剤を石膏の上に垂らし、筆を用いて全体に塗布した。その後、上記フラスコ下型の上にフラスコ上型を乗せ、そこに石膏を砕一杯まで流し込み、蓋をして石膏が完全に固まるまで放置した。

[0354] 石膏が固まった後、フラスコ上型とフラスコ下型とを分離し、お湯で温めてワックスを溶かし出しベースプレートを取り外した。

[0355] 以上により、石膏型上型と石膏型下型とからなる、義歯床用の石膏型を得た。

[0356] ここで、石膏型上型はフラスコ上型内に作製され、石膏型下型はフラスコ下型内に作製された。石膏型上型及び石膏型下型は、この2つが組み合わさったときに、上記ワックス製の義歯床の形状の空間が形成されるようになっている。

[0357] 次いで、石膏型上型及び石膏型下型の石膏面全体に上記分離剤を塗布した。

[0358] （コンベンショナル義歯床の作製）

上記義歯床用の石膏型が作製された義歯作製用フラスコを用い、石膏型内でMMAを重合させることにより、コンベンショナル義歯床（上顎義歯床と下顎義歯床とのセット；材質はいずれもPMMA）を得た。詳細な操作を以下に示す。

[0359] まず、床用レジン材料アクロンクリアNo. 5（ジーシー社製）を用意し、その粉材6重量部と液材2.5重量部とを容器に量り取り、混ぜ合わせた。得られた混合物をしばらく放置して餅状になったところで、餅状になった混合物を、フラスコ下型内に作製された石膏型下型の窪みの上に多めに載せて形を整えた。

[0360] 次に、このフラスコ下型の上に、内部に石膏型上型が作製されたフラスコ上型を載せ、プレス機で圧力を掛けた。次に、このフラスコ上型を外し、窪みからはみ出た餅状床用レジン材料を取り除き、再び上記フラスコ上型を載せ、プレス機で圧力を掛けた。その後、フラスコランプで、フラスコ（上記フラスコ上型と上記フラスコ下型とが組み合わさったフラスコ）を固定した。

[0361] このフラスコを水の入った鍋に入れ、ガスレンジで100℃迄30分以上かけてゆっくり加熱した。100℃に達してから30～40分加熱した後、加熱を終了し30℃まで冷却した。

[0362] 次いでフラスコ下型とフラスコ上型とを分離し、次いで石膏型を割り、出来上がった義歯床（PMMA製）を取り出し研磨し、コンベンショナル義歯床を得た。

[0363] （CAD／CAM義歯床の作製）

上記で作製したコンベンショナル義歯床の3Dデータを、3Dスキャナを用いて取得した。

[0364] この3Dデータから、CAD／CAMソフトを用いて、義歯床用材料としてのPMMA樹脂ブロック（日東樹脂工業社製CL-000）を切削して義歯床を得るための切削プログラムを作成した。

[0365] この切削プログラムに従い、CNC切削機を用いて上記樹脂ブロックを切

削し、CAD/CAM義歯床を得た。

[0366] (CAD/CAM義歯の作製)

上記にて作製したCAD/CAM義歯床の全てのソケット部に対し、歯科アクリル系レジン（サンメディカル社製メタファスト）を接着剤として用いて、人工歯（ヘレウスクルツァー社製e-Ha）を接着し、CAD/CAM義歯を作製した。

[0367] <義歯の前処理2>

上記「義歯の作製2」で作成したCAD/CAM義歯について、研磨後の義歯を、IPA（イソプロピルアルコール）に5分間浸漬後、取り出してエアブローを行った。次いで、40℃の送風乾燥機で5分間乾燥し、乾燥後の義歯をコーティングに使用した。

[0368] [実施例25]

調製例3で得られた固形分80wt%重合性組成物3：300gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液（化合物（I）溶液）2.4g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して0.1重量%）、希釈溶剤としてエタノール149.5gと蒸留水16.2gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）7.2g（化合物（I）と化合物（II）の合計重量に対して3.0重量%）とを混合して、固形分濃度52wt%のコーティング溶液を調製した。

[0369] この溶液に、上記「義歯の前処理2」に従ってあらかじめ前処理した義歯を浸漬し、1mm/secで引き上げることにより、義歯表面に溶液を塗布した。次いで、50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。乾燥後の義歯を、UVコンベアー（高圧水銀ランプ、160W/cm、高さ14cm、コンベアー速度5m/分、照度400mW/cm²、積算光量1200mJ/cm²、ウシオ電機UIT-250にて測定）内に入れて通過させ、裏返して再度通過させることにより全面をUV照射し、義歯表面上に親水性の単層膜を形成した。

[0370] 〔実施例 26～30〕

実施例 25 において、化合物（ⅠⅠⅠ）溶液の種類、および希釈溶剤におけるエタノールと蒸留水との配合量を表 8 に示すものに変更する以外は、実施例 25 と同様の操作を行い、それぞれ、表 8 に示す固形分濃度を有するコーティング溶液を得た。各実施例において、調製したコーティング溶液を、実施例 25 と同様に義歯表面へ塗布後、溶剤の除去、UV 照射を行い、それぞれ、義歯表面上に単層膜を形成した。

[0371] なお、表 8 中、化合物（ⅠⅠⅠ）溶液の項目で「DT-Na」とあるのは、化合物（ⅠⅠⅠ）溶液として、調製例 4-3 で得られた固形分濃度 10 wt % の DT-Na 溶液を採用したことを意味する。

[0372]

[表8]

表8 実施例25～30で調製したコーティング溶液の配合

	種類	実施例25						実施例26						実施例27						実施例28						実施例29						実施例30					
		重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3					
重合性組成物	量(g)	300						300						300						300						300						300					
	固形分濃度 (wt%)	80						80						80						80						80						80					
	[化合物(I)+化合物(II)] 合計濃度 (wt%)	79.85						79.85						79.85						79.85						79.85						79.85					
化合物(III)溶液	種類	DS-Na-2						DS-Na-2						DS-Na-2						DT-Na						DT-Na						DT-Na					
	量(g)	2.4						2.4						2.4						2.4						2.4						2.4					
	固形分濃度 (wt%)	10						10						10						10						10						10					
光重合開始剤	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合 (wt%)	0.10						0.10						0.10						0.10						0.10						0.10					
	種類	ダロキュアー						ダロキュアー						ダロキュアー						ダロキュアー						ダロキュアー						ダロキュアー					
	量(g)	1173						1173						1173						1173						1173						1173					
溶媒	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合 (wt%)	7.2						7.2						7.2						7.2						7.2						7.2					
	エタノール(g)	3.0						3.0						3.0						3.0						3.0						3.0					
	蒸留水(g)	149.5						205.3						277.8						149.5						205.3						277.8					
コーティング溶液	合計量(g)	16.2						22.4						30.4						16.2						22.4						30.4					
	固形分合計量(g)	475.3						537.3						617.8						475.3						537.3						617.8					
	固形分濃度 (wt%)	247.44						247.44						247.44						247.44						247.44						247.44					
		52						46						40						52						46						40					

[0373] <耐汚染性の評価3>

実施例25～30で作製したコーティング済みの義歯を水洗、乾燥後、ゼブラ（株）製の油性マーカー「マッキー極細」（黒，品番M0-120-MC-BK）でマークし、流水洗浄を行った。コーティング済みの義歯は、いずれもマークの大部分が流れ落ちるか、軽くこすると除去できた。

[0374] （可視光硬化）

〔実施例31〕

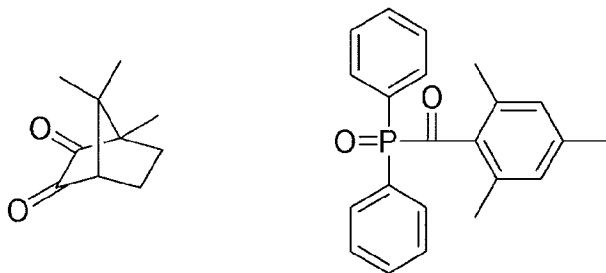
調製例3で得た固形分濃度80wt%の重合性組成物3： 1.26gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液（化合物（I11）溶液） 0.010g、希釈溶媒としてエタノール 0.85g、蒸留水 0.096gを混合し、光重合開始剤としてカンファークイノン（和光純薬製） 0.022g（合計重量に対して1.0wt%）を混合し、固形分濃度46wt%のコーティング溶液を調製した。

[0375] 上記「基材の前処理」と同様の方法に従ってあらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を基材として用い、このコーティング溶液をバーコーター#30により、この基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0376] 溶剤が十分に除去されたサンプルを可視光照射装置アルファライトV（MORITA製，LEDランプ，400～408nm、465～475nm：照度 60 mW/cm²，積算光量 3600 mJ/cm²，ウシオ電機 U1T-250（405nm）にて測定）の装置内に入れて、1分間照射させることにより、透明アクリル板上に膜厚18μmの親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表9-1に掲載する。

[0377]

[化39]



camphorquinone: 166.22

LUCIRIN TPO: 348.37

[0378] [実施例 3 2 ～ 4 2]

実施例 3 1 において、重合性組成物 3 の量、化合物 (111) 溶液の種類、並びに、重合開始剤の種類および量を、表 9-1 ～ 9-2 に記載のものに変更する以外は、実施例 3 1 と同様の操作を行い、それぞれ、表 9-1 ～ 9-2 に示す固形分濃度を有するコーティング溶液を得た。各実施例において、調製したコーティング溶液を、実施例 3 1 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、可視光照射を行い、それぞれ、透明アクリル板上に膜厚 $18\mu\text{m}$ の単層膜を形成した。その後、各単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表 9-1 ～ 9-2 に掲載する。

[0379] ここで、表 9-2 中、化合物 (111) 溶液の項目で「DT-Na」とあるのは、化合物 (111) 溶液として、調製例 4-3 で得られた固形分濃度 10wt% の DT-Na 溶液を採用したことを意味する。

[0380] また、表 9-1 および 9-2 中、重合開始剤の項目で「LUCIRIN TPO」とあるのは、重合開始剤として、カンファーキノンに代えて、LUCIRIN TPO (BASF 社製) を採用したことを意味する。

[0381]

[表9-1]

表9-1 実施例31～36で調製したコーティング溶液の配合

種類	実施例31						実施例32						実施例33						実施例34						実施例35						実施例36					
	重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3						重合性組成物3					
重合性組成物	量(g)						1.26						1.26						1.26						1.20						1.09					
	固形分濃度(wt%)						80						80						80						80						80					
	[化合物(I)+化合物(II)] 合計濃度(wt%)						79.85						79.85						79.85						79.85						79.85					
化合物(III)溶液	種類						DS-Na-2						DS-Na-2						DS-Na-2						DS-Na-2						DS-Na-2					
	量(g)						0.010						0.010						0.010						0.010						0.010					
	固形分濃度(wt%)						10						10						10						10						10					
重合開始剤	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合(wt%)						0.10						0.10						0.10						0.10						0.11					
	種類						カンファークイノン						カンファークイノン						カンファークイノン						LUCIRIN TPO						LUCIRIN TPO					
	量(g)						0.022						0.068						0.022						0.068						0.132					
溶媒	コーティング溶液の合 計重量に対する濃度 (wt%)						1.0						3.1						1.0						3.1						6.1					
	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合(wt%)						2.2						7.1						2.2						7.1						15.2					
	エタノール(g)						0.85						0.85						0.85						0.85						0.85					
コーティング溶液	蒸留水(g)						0.096						0.096						0.096						0.096						0.096					
	合計量(g)						2.238						2.224						2.238						2.224						2.238					
	固形分合計量(g)						1.031						1.029						1.031						1.029						1.005					
単層膜評価	固形分濃度(wt%)						46						46						46						46						46					
	外観						透明						透明						透明						透明						透明					
	水接触角(°)						13						11						16						10						10					

[0383] 〔実施例 4 3〕

調製例 3 で得た固形分濃度 8 0 w t % の重合性組成物 3 : 1 . 2 5 g と調製例 4 - 2 で得られた固形分濃度 1 0 w t % の D S - N a - 2 溶液 (化合物 (I I I) 溶液) 0 . 0 1 0 g 、希釈溶媒としてエタノール 0 . 8 5 g 、蒸留水 0 . 0 9 6 g を混合し、光重合開始剤としてカンファーキノン (東京化成製) 0 . 0 3 4 g (合計重量に対して 1 . 5 w t %) を混合し、固形分濃度 4 6 w t % のコーティング溶液を調製した。

[0384] 上記「基材の前処理」の方法に従って、あらかじめ前処理した透明アクリル板 (日東樹脂工業製, C L A R E X - 0 0 1) を基材として用い、このコーティング溶液をバーコーター # 3 0 により、この基材表面に溶液を塗布した。5 0 ~ 6 0 ° C 温風乾燥機に 5 分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0385] 溶剤が十分に除去されたサンプルを可視光照射装置アルファライト V (M O R I T A 製, L E D ランプ, 4 0 0 ~ 4 0 8 n m 、 4 6 5 ~ 4 7 5 n m : 照度 6 0 m W / c m ², 積算光量 3 6 0 0 m J / c m ², ウシオ電機 U I T - 2 5 0 (4 0 5 n m) にて測定) の装置内に入れて、1 分間照射させることにより、透明アクリル板上に膜厚 1 8 μ m の親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表 1 0 に掲載する。

[0386] 〔実施例 4 4 ~ 5 1〕

実施例 4 3 の重合開始剤を、表 1 0 に記載の開始剤 0 . 0 3 4 g (合計重量に対して 1 . 5 w t %) に変更する以外は、実施例 4 3 と同様の操作を行った。調製した固形分濃度 4 6 w t % のコーティング溶液を、実施例 4 3 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、可視光照射を行い、透明アクリル板上に膜厚 1 8 μ m の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表 1 0 に掲載する。

[0387] 〔実施例 5 2〕

調製例 3 で得た固形分濃度 80 wt % の重合性組成物 3 : 1.20 g と調製例 4-2 で得られた固形分濃度 10 wt % の DS-Na-2 溶液（化合物（I I I）溶液） 0.010 g、希釈溶媒としてエタノール 0.85 g、蒸留水 0.096 g を混合し、光重合開始剤としてカンファーキノン（和光純薬社製） 0.034 g（合計重量に対して 1.5 wt %）および N,N-ジメチル-p-トルイジン（和光純薬社製） 0.034 g（合計重量に対して 1.5 wt %）を混合し、固形分濃度 46 wt % のコーティング溶液を調製した。

[0388] 上記「基材の前処理」の方法に従って、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）を基材として用い、このコーティング溶液をバーコーター #30 により、この基材表面に溶液を塗布した。50～60℃温風乾燥機に 5 分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。

[0389] 溶剤が十分に除去されたサンプルを可視光照射装置アルファライト V（MORITA 製，LED ランプ，400～408 nm、465～475 nm：照度 60 mW/cm²，積算光量 3600 mJ/cm²，ウシオ電機 U I T-250（405 nm）にて測定）の装置内に入れて、1 分間照射させることにより、透明アクリル板上に膜厚 18 μm の親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表 10 に掲載する。

[0390] [実施例 53]

実施例 52 の重合開始剤を、2-エチルアントラキノン（山本化成社製） 0.034 g（合計重量に対して 1.5 wt %）および N,N-ジメチル-p-トルイジン（和光純薬社製） 0.034 g（合計重量に対して 1.5 wt %）に変更する以外は、実施例 52 と同様の操作を行った。調製した固形分濃度 46 wt % のコーティング溶液を、実施例 52 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、可視光照射を行い、透明アクリル板上に膜厚 18 μm の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した

後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表10に掲載する。

[0391] [表10]

表10 実施例43～53で調製したコーティング溶液の評価結果

	開始剤の種類	外観	水接触角(°)
実施例43	カンファーキノン	透明	16
実施例44	Speedcure CPTX	褐色	20
実施例45	Speedcure DETX	黄色	25
実施例46	Speedcure CTX	透明	30
実施例47	Speedcure ITX	黄色	27
実施例48	Irgacure 379EG	透明	26
実施例49	Irgacure 1800	透明	26
実施例50	2-エチルアントラキノン	透明	21
実施例51	LUCIRIN TPO	透明	12
実施例52	カンファーキノン N, N-ジメチル-p-トルイジン	黄色	19
実施例53	2-エチルアントラキノン N, N-ジメチル-p-トルイジン	赤色	23

[0392] [実施例54]

調製例3で得られた固形分80wt%重合性組成物3： 1.25gと調製例4-2で得られた固形分濃度10wt%のDS-Na-2溶液（化合物（I）溶液）0.010g、希釈溶剤としてエタノール 1.14gと蒸留水0.15gの混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製） 0.030g（化合物（I）と化合物（I）の合計重量に対して3.0重量%）を混合し、固形分濃度40wt%のコーティング溶液を調製した。

[0393] この溶液を、上記「基材の前処理」の方法に従って、あらかじめ前処理した透明アクリル板（日東樹脂工業製，CLAREX-001）に、歯科用の筆を用いて塗布し、次いで、50～60℃温風乾燥機に5分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。乾燥後のアクリル板を、UVコンベアー（高圧水銀ランプ，160W/cm，高さ14cm，コンベアー速度5m/分，照度400mW/cm²，積算光量1200mJ/cm²，ウシオ電機 U

1 T - 2 5 0 にて測定) 内に入れて通過させ、アクリル板上に親水性の単層膜を形成した。その後、単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観、水接触角を評価した。結果を表 1 1 に掲載する。

[0394] 〔実施例 5 5 ～ 5 7〕

実施例 5 4 において、化合物 (1 1 1) 溶液の種類、並びに、溶媒の種類を、表 1 1 に記載のものに変更する以外は、実施例 5 4 と同様の操作を行い、それぞれ、表 1 1 に示す固形分濃度を有するコーティング溶液を得た。各実施例において、調製したコーティング溶液を、実施例 5 4 と同様に透明アクリル板上へ塗布後、溶剤の除去、UV 照射を行い、それぞれ、透明アクリル板上に親水性の単層膜を形成した。その後、各単層膜表面を流水洗浄、乾燥した後、得られたサンプルの外観および水接触角を評価した。結果を表 1 1 に掲載する。

[0395] ここで、表 1 1 中、化合物 (1 1 1) 溶液の項目で「D T - N a」とあるのは、化合物 (1 1 1) 溶液として、調製例 4 - 3 で得られた固形分濃度 1 0 w t % の D T - N a 溶液を採用したことを意味する。

[0396]

[表11]

表11 実施例54～57で調製したコーティング溶液の配合

種類	実施例54				実施例55				実施例56				実施例57			
	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3
重合成性組成物	量(g)	1.25	80	79.85	1.25	80	79.85	1.25	80	79.85	1.25	80	1.25	80	1.25	80
化合物(III)溶液	固形分濃度(wt%)															
	[化合物(I)+化合物(II)] 合計濃度(wt%)															
	種類															
	量(g)															
光重合開始剤	固形分濃度(wt%)															
	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合(wt%)															
	種類															
	量(g)															
溶媒	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合(wt%)															
	エタノール(g)															
	IPA(g)															
	蒸留水(g)															
コーティング溶液	合計量(g)															
	固形分合計量(g)															
	固形分濃度(wt%)															
	種類															
基材	外観															
	水接触角(°)															
	単層膜評価															

[0397] <マウスピースの作製>

(印象および咬合の採得)

有歯顎患者の上顎及び下顎の精密印象を採得した。次にジョージ・ゲージを用い、患者の下顎最大前方位の70%の位置におけるバイトを採得した。採得

された精密印象に基づき、上型と下型からなる石膏模型を作製した。

[0398] (マウスピースの作製)

上記採得されたバイトにより上記石膏模型を固定し、咬合器にマウントした。バイトを取り外し、パラフィンワックス (FEED Bextmill社製) にて、石膏模型上のアンダーカット部をブロックアウトした。

[0399] 次にパラフィンワックスを用いて、上型の石膏模型上にガイドを作製した。いびき防止装置として使用されているISTアプライアンスのフィキシングパーツ (Scheu社製) を第一大臼歯及び第二大臼歯の間の位置において、ガイドの頬側に固定した。

[0400] 次に矯正用レジン材料オーソパレット (松風社製) にて、石膏模型上にふりかけ法によりレジンを築盛した。余分なレジンを取り除いた後、プレッシャーポット (東邦歯科産業社製) に入れ、0.2MPa、40~50℃温水中で、10分間加圧重合した。冷却後、プレッシャーポットから取り出し、石膏模型上型から上顎マウスピースを取り外し、歯牙と接触する面以外の形態修正、研磨を行った。

[0401] 石膏模型下型においても、同様にパラフィンワックスによりガイドを作製、作製した上顎マウスピースとともに再び咬合器にマウントした。ISTフィキシングパーツのポジショニングサポート (Scheu社製) を用いて、上顎マウスピースのISTフィキシングパーツより前方に、下顎マウスピースのISTフィキシングパーツの位置を決定し、ガイドの頬側に固定した。上顎マウスピースと咬合するように下顎のレジン築盛を行った。プレッシャーポットにて上顎と同条件で加圧重合を行った後、形態修正、研磨を行った。

[0402] <マウスピースの前処理>

上記「マウスピースの作製」で得られた研磨後のマウスピースを、IPA (イソプロピルアルコール) に5分間浸漬後、取り出してエアブローを行った。次いで、40℃の送風乾燥機で5分間乾燥したマウスピースをコーティングに使用した。

[0403] [実施例58]

調製例 3 で得られた固形分 80 wt % 重合性組成物 3 : 300 g と調製例 4-2 で得られた固形分濃度 10 wt % の DS-Na-2 溶液 (化合物 (111) 溶液) 2.4 g (化合物 (1) と化合物 (11) の合計重量に対して 0.1 重量%)、希釈溶剤としてエタノール 149.5 g と蒸留水 16.2 g の混合溶剤、光重合開始剤としてダロキュアー 1173 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 7.2 g (化合物 (1) と化合物 (11) の合計重量に対して 3.0 重量%) とを混合して、固形分濃度 52 wt % のコーティング溶液を調製した。

[0404] この溶液に、上記「マウスピースの前処理」の方法に従って、あらかじめ前処理したマウスピースを浸漬し、1 mm/sec で引き上げるにより、マウスピース表面に溶液を塗布した。次いで、50~60℃ 温風乾燥機に 5 分間入れて、塗布物中に含まれる溶剤を除去した。乾燥後のマウスピースを、UV コンベアー (高圧水銀ランプ、160 W/cm, 高さ 14 cm, コンベアー速度 5 m/分, 照度 400 mW/cm², 積算光量 1200 mJ/cm², ウシオ電機 U1T-250 にて測定) 内に入れて通過させ、裏返して再度通過させることにより全面を UV 照射し、マウスピース表面上に親水性の単層膜を形成した。

[0405] [実施例 59~63]

実施例 58 において、化合物 (111) 溶液の種類、および希釈溶剤におけるエタノールと蒸留水との配合量を、表 12 の実施例 59~63 に示すものに変更する以外は、実施例 58 と同様の操作を行い、それぞれ、表 12 に示す固形分濃度を有するコーティング溶液を得た。各実施例において、調製したコーティング溶液を、実施例 58 と同様にマウスピース表面へ塗布後、溶剤の除去、UV 照射を行い、それぞれ、マウスピース表面上に単層膜を形成した。

[0406] なお、表 12 中、化合物 (111) 溶液の項目で「DT-Na」とあるのは、化合物 (111) 溶液として、調製例 4-3 で得られた固形分濃度 10 wt % の DT-Na 溶液を採用したことを意味する。

[0407] 〔比較例 4〕

前記マウスピースについて、本発明の歯科材料用組成物の塗布を行うことなく、そのまま下記の評価に供した。

[0408] ＜耐汚染性の評価 4＞

実施例 58～63 で作製したコーティング済みのマウスピース、および比較例 4 のコーティングしていないマウスピースを、それぞれ、水洗、乾燥後、ゼブラ（株）製の油性マーカー「マッキー極細」（黒，品番 M0-120-MC-BK）で臼歯部の咬合面に長さ約 3 c m マークし、3 分間経過後に流水洗浄を行った。実施例 58～63 で作製したコーティング済みのマウスピースは、マークの大部分が流れ落ち、軽くこすると除去できた。

[0409] 一方、比較例 4 で作製したコーティングしていないマウスピースは、こすってもマークが全く落ちなかった。

[0410]

[表12]

表12 実施例58～63で調製したコーティング溶液の配合

種類	実施例58		実施例59		実施例60		実施例61		実施例62		実施例63	
	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3	重合性組成物3
重合性組成物	量(g)	300	80	80	300	80	300	80	300	80	300	80
	固形分濃度 (wt%)											
	[化合物(I)+化合物(II)] 合計濃度 (wt%)		79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85
化合物(III)溶液	種類	DS-Na-2	DS-Na-2	DS-Na-2	DS-Na-2	DS-Na-2	DT-Na	DT-Na	DT-Na	DT-Na	DT-Na	DT-Na
	量(g)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	固形分濃度 (wt%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光重合開始剤	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合 (wt%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	種類	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー	ダロキュアー
	量(g)	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173
溶媒	[化合物(I)+化合物(II)] に対する割合 (wt%)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
	エタノール(g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	蒸留水(g)	149.5	205.3	205.3	277.8	277.8	149.5	149.5	205.3	205.3	277.8	277.8
コーティング溶液	合計量(g)	16.2	22.4	22.4	30.4	30.4	16.2	16.2	22.4	22.4	30.4	30.4
	固形分合計量(g)	475.3	537.3	537.3	617.8	617.8	475.3	475.3	537.3	537.3	617.8	617.8
	固形分濃度 (wt%)	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44	247.44
		52	46	46	40	40	52	52	46	46	40	40

産業上の利用可能性

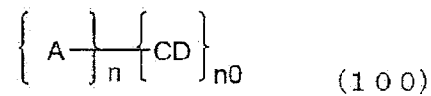
[0411] 本発明の歯科用組成物から得られる硬化物、例えば単層膜は、親水性が高く防汚性を有するため、種々の歯科用途に有用である。その中でも歯科用コート材として有用であり、特に歯科用補綴物の表面コーティングに有用である。

請求の範囲

- [請求項1] アニオン性親水基、およびカチオン性親水基から選ばれる少なくとも一つの親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも一つの官能基とを有する化合物（I）；
- 重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を2つ以上有する化合物（II）（ただし、アニオン性親水基、およびカチオン性親水基はいずれも有さない。）；および
- アニオン性親水基、カチオン性親水基、または2つ以上の水酸基を有する親水部、および有機残基からなる疎水部を有する界面活性剤（III）（ただし、重合性炭素－炭素二重結合を有さない。）を含む組成物を硬化して得られる単層膜を有する、歯科用補綴物。
- [請求項2] アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも一つの親水基の、
- 表面濃度（ S_a ）と、
- 単層膜の膜厚1／2地点における濃度（ D_a ）と
- から求められる傾斜度（ S_a / D_a ）が1．1以上である請求項1に記載の歯科用補綴物。
- [請求項3] 前記単層膜の水接触角が30°以下である、請求項1または2に記載の歯科用補綴物。
- [請求項4] 前記単層膜の膜厚が、0．1～100 μm である、請求項1～3のいずれか1項に記載の歯科用補綴物。
- [請求項5] 前記単層膜が、
- 前記化合物(I)、化合物(II)、化合物(III)および溶剤を含む組成物を基材に塗布し、次いで溶剤を除去し、その後硬化することによって得られたものである、請求項1～4のいずれか1項に記載の歯科用補綴物。
- [請求項6] 前記塗布工程が、ディップ方法である請求項5に記載の歯科用補綴物。

[請求項7] 上記化合物 (1) が下記一般式 (100) で表される化合物である
請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の歯科用補綴物。

[化1]



(上記式 (100) 中、

A は、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を 1 ～ 5 個有する炭素数 2 ～ 100 の有機基を表し、

CD は、下記一般式 (101)、(102) および (112) から選ばれる、少なくとも 1 つの親水基を含む基を表し、

n は、CD に結合する A の数であり、1 または 2 を表し、

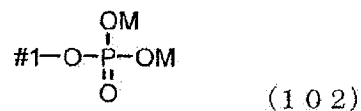
n0 は、A に結合する CD の数であり、1 ～ 5 の整数を表す。)

[化2]



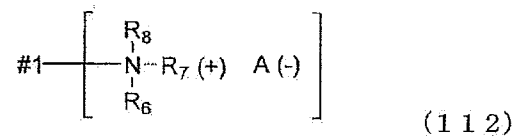
(上記式 (101) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1 は式 (100) の A に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化3]



(上記式 (102) 中、M は水素原子、アルカリ金属、1 / 2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1 は式 (100) の A に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化4]

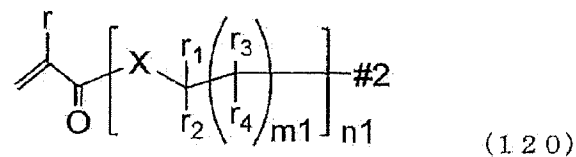


(上記式(112)中、A(−)は、ハロゲンイオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、磷酸イオン、または磷酸水素イオンを表し、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[請求項8]

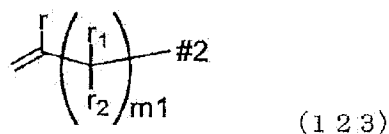
上記一般式(100)中のAが、下記一般式(120)、(123)および(124)から選ばれる少なくとも1つの官能基である請求項7に記載の歯科用補綴物。

[化5]



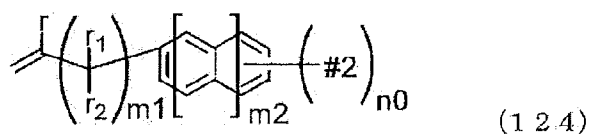
(上記式(120)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3-$ を表し、 r は水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 $m1$ は0～10の整数を表し、 $n1$ は0～100の整数を表し、#2は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[化6]



(上記式(123)中、rは水素原子またはメチル基を表し、r₁およびr₂は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、m₁は0～10の整数を表し、#2は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[化7]

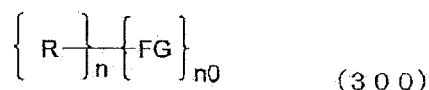


(上記式(124)中、rは水素原子またはメチル基を表し、r₁およびr₂は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、m₁は0～10の整数を表し、m₂は0～5の整数を表し、n₀は1～5の整数を表し、#2は上記一般式(101)、(102)および(112)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[請求項9]

界面活性剤が下記一般式(300)で表される化合物である請求項1～8のいずれか1項に記載の歯科用補綴物。

[化8]



(上記式(300)中、

Rは、炭素数4～100の有機残基を表し、

FGは、下記一般式(301)、(302)、(312)および(318)から選ばれる親水基を少なくとも1つ含む基を表し、

n は、F Gに結合するRの数であり、1または2を表し、

n_0 は、Rに結合するF Gの数であり、1～5の整数を表し、F Gが水酸基を1つ含む基である場合には n_0 は2～5の整数を表す。

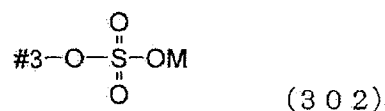
)

[化9]



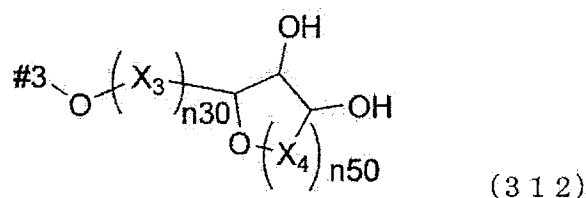
(上記式(301)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化10]



(上記式(302)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

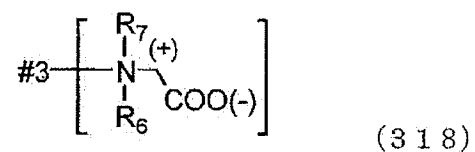
[化11]



上記式(312)中、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、または $-\text{CO}-$ を表し、 n_{30} は0～3の整数を表し、 n_{50} は0～5の整数を表し、 n_{30} が2以上の場合、 X_3 同士は同一でも異なってもよく、 n_{50} が2以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なってもよく、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手

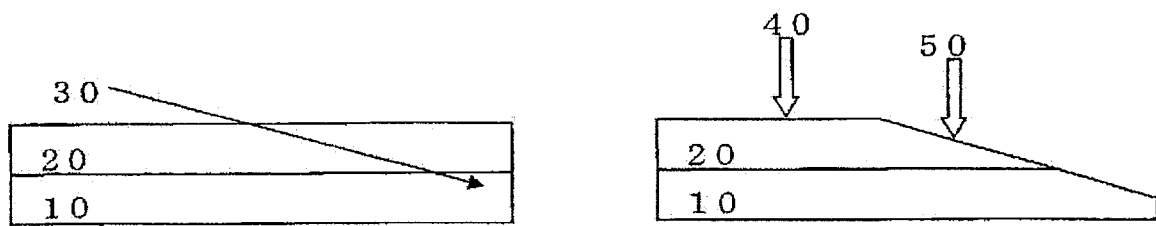
を表す。

[化12]

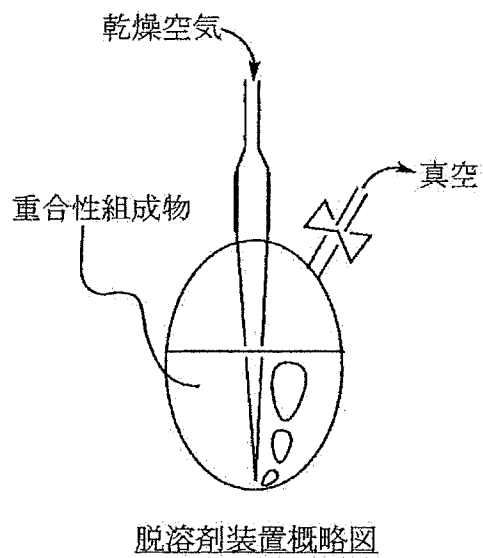


(上記式(318)中、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルキルアリール基、アルキルベンジル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルシクロアルキルメチル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、#3は式(300)のRに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。
)

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K6/02(2006.01)i, A61C13/00(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i, A61L27/00(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)

A61K6/02, A61C13/00, A61K6/083, A61L27/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-255035 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 05 October 1993 (05.10.1993), claims; paragraphs [0007] to [0046], [0053] to [0055]; examples 3 to 6, 8 (Family: none)	1-9
X	JP 2007-246835 A (Tokuyama Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; paragraphs [0011] to [0063], [0084]; example 48 (Family: none)	1-9
X	JP 2007-8972 A (Tokuyama Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; paragraphs [0008] to [0022], [0048] to [0054]; example 25 & US 2006/0247328 A1 & EP 1702605 A1	1-9

☒ 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
07 September 2015 (07.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2015/87810 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; paragraph [0345] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K6/02(2006.01)i, A61C13/00(2006.01)i, A61K6/083(2006.01)i, A61L27/00(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（I P C））

Int.Cl. A61K6/02, A61C13/00, A61K6/083, A61L27/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-255035 A（徳山曹達株式会社）1993.10.05, 【特許請求の範囲】, 【0007】 - 【0046】, 【0053】- 【0055】, 実施例 3-6, 8（ファミリーなし）	1-9
X	JP 2007-246835 A（株式会社トクヤマ）2007.09.27, 【特許請求の範囲】, 【0011】 - 【0063】, 【0084】, 実施例 48（ファミリーなし）	1-9
X	JP 2007-8972 A（株式会社トクヤマ）2007.01.18, 【特許請求の範囲】, 【0008】 - 【0022】, 【0048】- 【0054】, 実施例 25 &US 2006/0247328 A1 & EP 1702605 A1	1-9

☒ 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

0 7 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

4 C

3 4 0 2

石井 裕美子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2

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
P, X	WO 2015/87810 A1 (三井化学株式会社) 2015.06.18, 請求の範囲, [0345] (ファミリーなし)	1-9