

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136337 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 6/30 (2020.01) A61K 6/71 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01) A61K 6/896 (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000891

(22) 国際出願日: 2023年1月13日(13.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-004712 2022年1月14日(14.01.2022) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(71) 出願人 (JP についてのみ): 一般財団法人化学物質評価研究機構(CHEMICALS EVALUATION AND RESEARCH INSTITUTE, JAPAN) [JP/JP]; 〒1120004 東京都文京区後楽 1-4-25 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松浦 亮(MATSUURA Ryo); 〒9592653 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 クラレノリタケデンタル株式会社内 Niigata (JP). 坂牧 寛(SAKAMAKI Hiroshi); 〒3450043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1 6 0 0 番地 一般財団法人化学物質評価研究機構内 Saitama (JP). 小幡 友貴(OBATA Yuki); 〒3450043 埼玉県北葛

飾郡杉戸町下高野 1 6 0 0 番地 一般財団法人化学物質評価研究機構内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, ME, 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).

(54) Title: DENTAL COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND DENTAL SURFACE-TREATED FILLER

(54) 発明の名称: 歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラー

(57) Abstract: The present invention provides: a dental composition that has excellent storage stability even under extreme conditions and in which a cured product thereof has sufficient mechanical strength; a method for manufacturing said dental composition; and a dental surface-treated filler. The present invention pertains to a dental composition containing a polymerizable monomer (A), a polymerization initiator (B), and a filler (C). The filler (C) contains a dental surface-treated filler (C-1) surface-treated by an end capping agent (b) and a silane coupling agent (a) having a polymerizable group. The metal component elution amount in an acid resistance test of the dental surface-treated filler (C-1) is below 100 ppm.

(57) 要約: 本発明は、過酷な条件下においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラーを提供する。本発明は、重合性単量体 (A)、重合開始剤 (B)、及びフィラー (C) を含み、前記フィラー (C) が、重合性基を有するシランカップリング剤 (a)、及びエンドキャッピング剤 (b) によって表面処理された歯科用表面処理フィラー (C-1) を含み、かつ歯科用表面処理フィラー (C-1) の耐酸性試験における金属成分の溶出量が 1 0 0 p p m 未満である、歯科用組成物に関する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラー

技術分野

[0001] 本発明は歯科用組成物に関する。より詳細には、過酷な条件下においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラーに関する。

背景技術

[0002] 歯の齲蝕及びそれに伴う欠損の治療に際して、従来から歯科用ボンディング材と歯科用コンポジットレジンによる修復治療が一般的に行われている。この修復治療の際は、以下の手順で作業が行われる。まず、齲蝕部分等を削って窩洞を形成した後、この窩洞に歯科用接着材を塗布し、必要に応じてエアブロー等により溶媒を除去した後、歯科用ボンディング材を塗布した部位に可視光を照射して歯科用ボンディング材を硬化させる。次に、硬化した歯科用ボンディング材層の上に歯科用コンポジットレジンを充填し、最後に充填した歯科用コンポジットレジンに可視光を照射して硬化させる。

[0003] 上述した修復治療においては、歯科用ボンディング材と歯科用コンポジットレジンの2つの材料を使用する。これに対して、最近、歯科用コンポジットレジンに接着性を持たせた自己接着性歯科用コンポジットレジンが開発され、歯科用ボンディング材の使用を省略して修復治療の操作ステップを減少させた材料として実用化され始めている。

[0004] 自己接着性歯科用コンポジットレジンとは、多官能重合性単量体、フィラー、及び重合開始剤等の従来の歯科用コンポジットレジンにも含有される成分に加え、歯質等に対する自己接着性の付与及び向上を目的として、歯科用ボンディング材等に用いられているリン酸基又はカルボキシ基等の酸性基を有する重合性単量体が含有されている（例えば、特許文献1などを参照）。

[0005] 一方で、歯科用コンポジットレジンのフィラーとして一般的に使用される

バリウム、ストロンチウムといったアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、又は水酸化物、あるいは酸反応性フルオロアルミノシリケートガラス等を、特許文献1のような自己接着性歯科用コンポジットレジンに配合した場合、当該フィラーと酸性基を有する重合性単量体との酸塩基反応、中和、塩形成、あるいはキレート反応が誘起される。その結果、酸性基を有する重合性単量体が消費されるため、自己接着性自体が損なわれるという、前記した特定のフィラーと、酸性基を有する重合性単量体との間における課題があることが知られている。

[0006] さらに、この課題は、前記した特定のフィラーと、酸性基を有する重合性単量体とが含まれる歯科用硬化性組成物において、全般的に生じる。そのため、この課題に対し、種々の歯科用硬化性組成物が提案されている（例えば、特許文献2～4などを参照）。特許文献2では、酸性成分との反応性が低いフィラー、例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカフィラー等を含有する一成分自己接着性歯科用組成物が開示されている。

[0007] また、特許文献3では、多価金属を含有する無機粒子に対して、酸処理する工程を経ることによって、無機粒子表面の多価金属の量を減らすことで、酸性基を有する重合性単量体及び多価金属を含有する無機粒子を含む組成物であっても、保存安定性に優れる歯科用組成物が開示されている。加えて、特許文献4では、特定の構造のシランカップリング剤と特定の構造のオルガノシラザンとで表面処理された無機粒子を配合することにより、機械的強度を維持しつつ、優れた保存安定性を示し、長期に亘る保管中において、ペーストの透明性及び性状の変化が少なく、かつ固化リスクが少ない自己接着性歯科用コンポジットレジンが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-260752号公報

特許文献2：特表2015-507610号公報

特許文献3：特開2011-178778号公報

特許文献4：国際公開第2018/074594号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、本発明者らが検討したところ、特許文献2で開示されている、一般的なシランカップリング剤で表面処理されたシリカフィラー等を含有する一成分自己接着性歯科用組成物では十分な保存安定性が得られないことがわかった。
- [0010] また、特許文献3で開示されている酸処理は、保存安定性に対して一定の効果はあるものの、より過酷な条件（例えば、60℃4週間等）においては、更なる改善の余地があった。
- [0011] さらに、特許文献4で開示された特定の表面処理に関して、シリカフィラーを処理した場合は当該表面処理シリカフィラーを含有する自己接着性歯科用コンポジットレジンの保存安定性に関して、ペーストの透明性等のペーストの性状の点で比較的優れた効果が得られたものの、長期保管後の接着性については開示されていない。本発明者らが検討したところ、歯科用コンポジットレジン、歯科用セメント等で必要な特性であるX線不透過性を付与するために使用される、X線不透過性フィラーに同様の処理を行ったところ、保存安定性に更なる改善の余地があることがわかった。
- [0012] そこで本発明は、過酷な条件下においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラーを提供することを目的とする。

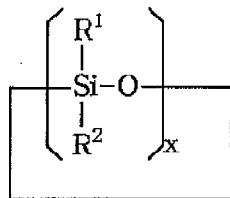
課題を解決するための手段

- [0013] すなわち、本発明は以下を包含する。
- [1] 重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、
- 前記フィラー（C）が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によって表面処理された歯科用表面処理フィラー（C-1）を含み、かつ

前記歯科用表面処理フィラー（C－１）の耐酸性試験における金属成分の溶出量が１００ppm未満である、歯科用組成物。

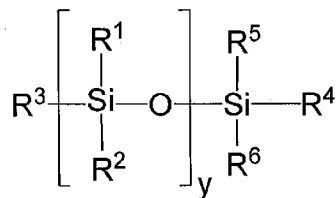
〔２〕前記エンドキャッピング剤（b）が、下記式（１）、又は（２）で示される構造を有し、かつ沸点が１８０℃以下である化合物である、〔１〕に記載の歯科用組成物。

〔化１〕



（１）

〔化２〕



（２）

〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数１～９のアルキル基又は炭素数１～４のアルコキシ基を示す。 x は３～１０の整数、 y は１～１００の整数を示す。〕

〔３〕前記歯科用表面処理フィラー（C－１）が、前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、前記エンドキャッピング剤（b）によって表面処理されてなる、〔１〕又は〔２〕に記載の歯科用組成物。

〔４〕前記歯科用表面処理フィラー（C－１）が、前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、加水分解されてなる、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔５〕前記歯科用表面処理フィラー（C－１）がX線不透過性フィラーを含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔６〕前記X線不透過性フィラーが酸処理されてなる、〔５〕に記載の歯科

用組成物。

〔7〕前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）が3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン及び、これらの加水分解物を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔8〕前記エンドキャッピング剤（b）がヘキサメチルシクロトリシロキサンである、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔9〕前記歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理におけるフィラーに対する前記エンドキャッピング剤（b）による処理量が、表面処理前のフィラー100質量部に対して、0.01～20質量部である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔10〕前記重合性単量体（A）が、酸性基を有する重合性単量体（A-1）、及び酸性基を有しない重合性単量体（A-2）を含む、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の歯科用組成物。

〔11〕前記酸性基を有する重合性単量体（A-1）の含有量が、重合性単量体（A）100質量部中、1～40質量部である、〔10〕に記載の歯科用組成物。

〔12〕〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、自己接着性歯科用コンポジットレジン。

〔13〕〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用ボンディング材。

〔14〕〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用セメント。

〔15〕〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用コンポジットレジン。

〔16〕〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用組成物からなる、歯科用支台築造材料。

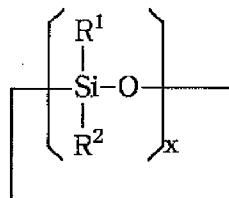
[17] 前記歯科用表面処理フィラー（C-1）を得る工程を備え、

前記工程が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）によってフィラーを表面処理する工程、エンドキャッピング剤（b）によって前記フィラーを表面処理する工程を含む、[1]～[11]のいずれかに記載の歯科用組成物の製造方法。

[18] 重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によってフィラーが表面処理されてなり、かつ

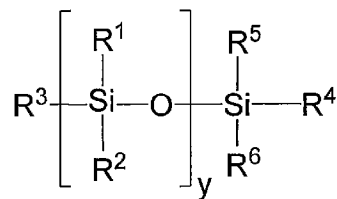
前記エンドキャッピング剤（b）が下記式（1）、又は（2）で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、歯科用表面処理フィラー（C-1）。

[化3]



(1)

[化4]



(2)

[式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。 x は3～10の整数、 y は1～100の整数を示す。]

[19] 前記フィラーが、無機フィラーを含む、[18]に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。

[20] 前記無機フィラーが、凝集フィラーを含む、[19]に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。

[21] 前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処

理された後に、前記エンドキャッピング剤（b）によって表面処理されてなる、〔18〕～〔20〕のいずれかに記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。

〔22〕前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、加水分解されてなる、〔18〕～〔21〕のいずれかに記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、過酷な条件下においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する歯科用組成物及びその製造方法並びに歯科用表面処理フィラーを提供できる。

また、本発明の歯科用組成物は、このような優れた特性を有することから、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用ボンディング材、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料などに好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]比較例1-1に係る歯科用組成物に用いた表面処理フィラーの表面を表す。

[図2]実施例1-1に係る歯科用組成物に用いた表面処理フィラーの表面を表す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の歯科用組成物は、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、前記フィラー（C）が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及び、エンドキャッピング剤（b）によって表面処理された表面処理フィラー（C-1）を含み、かつ表面処理フィラー（C-1）の耐酸性試験における金属成分の溶出量が100ppm未満である。エンドキャッピング剤（b）は、後述する特定の構造かつ沸点が180℃以下である化合物であることが好ましい。

[0017] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、メタクリルとアク

リルの総称であり、これと類似の表現（「（メタ）アクリル酸」「（メタ）アクリロニトリル」等）についても同様である。なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

[0018] 本発明の歯科用組成物が、過酷な条件下（例えば、60℃4週間等）においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する理由は定かではないが、以下のように推定される。

まず、特定の構造かつ沸点が180℃以下であるエンドキャッピング剤（b）を気相状態でフィラーと反応させることで他の表面処理剤、及び液相での反応と比較して反応率を高くできる。さらに沸点が180℃以下のエンドキャッピング剤（b）を使用することにより、重合性基が失活しない温度でフィラー表面との反応を実施することが可能である。その結果、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及び特定の構造かつ沸点が180℃以下であるエンドキャッピング剤（b）によって処理された表面処理フィラー（C-1）は、機械的強度の確保に十分な重合性基を表面に有しつつ従来の手法で表面処理された表面処理フィラーと比較して、フィラーの表面が有機分子でより緻密に覆われていることが推定される。したがって、表面処理フィラー（C-1）と他の構成成分との相互作用が防がれるため、良好な保存安定性が長期間維持されるものと考えられる。

[0019] 以下、本発明の歯科用組成物に用いられる各成分について、説明する。

[0020] <重合性単量体（A）>

本発明の歯科用組成物に用いられる重合性単量体（A）には、ラジカル重合性単量体が好適に用いられる。重合性単量体（A）におけるラジカル重合性単量体の具体例としては、（メタ）アクリレート系重合性単量体、（メタ）アクリルアミド系重合性単量体、 α -シアノアクリル酸、（メタ）アクリル酸、 α -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノーN-ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。これらの中で

も、硬化性の観点から（メタ）アクリレート系重合性単量体、（メタ）アクリルアミド系重合性単量体が好ましい。さらに、歯質に対する接着性、及び弾性率の観点から、本発明の歯科用組成物において、重合性単量体（A）は、酸性基を有する重合性単量体（A-1）、及び酸性基を有しない重合性単量体（A-2）を含有することが好ましい。

[0021] ・酸性基を有する重合性単量体（A-1）

歯質に対する接着性を付与するために、酸性基を有する重合性単量体（A-1）が好ましい。本発明に用いられる酸性基を有する重合性単量体（A-1）としては、例えば、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸性基を少なくとも1個有する重合性単量体が挙げられる。酸性基を有する重合性単量体（A-1）は、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。酸性基を有する重合性単量体（A-1）の具体例を下記する。

[0022] リン酸基を有する重合性単量体としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16-（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20-（メタ）アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンホスフェート、ビス〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔4-（メタ

）アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔9－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、1，3－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピル－2－ジハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチル－（2－ブromoエチル）ハイドロジェンホスフェート、2－メタクリロイルオキシエチル－（4－メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート、2－メタクリロイルオキシプロピル－（4－メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート並びにこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩及びアミン塩が挙げられる。

[0023] ピロリン酸基を有する重合性単量体としては、ピロリン酸ビス〔2－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕並びにこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩及びアミン塩が挙げられる。

[0024] チオリン酸基を有する重合性単量体としては、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンチオホスフェート、4－（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンチオホスフェート、5－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンチオホスフェート、6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンチオホスフェート、7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンチオホスフェート、8－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンチオホスフェート、9－（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンチオホスフェート

、 10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート、 11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンチオホスフェート、 12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンチオホスフェート、 16-（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンチオホスフェート、 20-（メタ）アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

[0025] ホスホン酸基を有する重合性単量体としては、 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、 5-（メタ）アクリロイルオキシペンチル-3-ホスホノプロピオネート、 6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシル-3-ホスホノプロピオネート、 10-（メタ）アクリロイルオキシデシル-3-ホスホノプロピオネート、 6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシル-3-ホスホノアセテート、 10-（メタ）アクリロイルオキシデシル-3-ホスホノアセテート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

[0026] カルボン酸基を有する重合性単量体としては、分子内に1個のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性（メタ）アクリル酸エステル、分子内に複数のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0027] 分子内に1個のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、（メタ）アクリル酸、N-（メタ）アクリロイルグリシン、N-（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンマレート、O-（メタ）アクリロイルチロシン、N-（メタ）アクリロイルチロシン、N-（メタ）アクリロイルフェニルアラニン、N-（メタ）アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-（メタ）アクリロイル-o-アミノ安息香酸、 2-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、

3-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、4-（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、N-（メタ）アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-（メタ）アクリロイル-4-アミノサリチル酸等及びこれらの化合物のカルボキシル基を酸無水物基化した化合物が挙げられる。

[0028] 分子内に複数のカルボキシル基又はその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、例えば、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキサン-1，1-ジカルボン酸、9-（メタ）アクリロイルオキシノナン-1，1-ジカルボン酸、10-（メタ）アクリロイルオキシデカン-1，1-ジカルボン酸、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデカン-1，1-ジカルボン酸、12-（メタ）アクリロイルオキシドデカン-1，1-ジカルボン酸、13-（メタ）アクリロイルオキシトリデカン-1，1-ジカルボン酸、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4-（メタ）アクリロイルオキシデシルトリメリテート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-3'-（メタ）アクリロイルオキシ-2'-（3，4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）プロピルサクシネート、6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1，2，6-トリカルボン酸無水物、6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-2，3，6-トリカルボン酸無水物、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオノイル-1，8-ナフタル酸無水物、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1，8-トリカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0029] スルホン酸基を有する重合性単量体としては、2-スルホエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0030] 上述の酸性基を有する重合性単量体（A-1）の中でも、歯科用組成物として用いた場合に接着強さが良好である観点から、リン酸基を有する重合性単量体又はカルボン酸基を有する重合性単量体を含むことが好ましく、2-

(メタ) アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4- (メタ) アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5- (メタ) アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6- (メタ) アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7- (メタ) アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8- (メタ) アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9- (メタ) アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10- (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11- (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12- (メタ) アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16- (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20- (メタ) アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンホスフェート、4- (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4- (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテート、11- (メタ) アクリロイルオキシウンデカン-1, 1-ジカルボン酸、及び、2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェートとビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ハイドロジェンホスフェートの混合物がより好ましく、8- (メタ) アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9- (メタ) アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10- (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11- (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12- (メタ) アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16- (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20- (メタ) アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンホスフェートがさらに好ましく、硬化性とのバランスの観点から、10- (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェートが最も好ましい。

[0031] 本発明の歯科用組成物における酸性基を有する重合性単量体（A-1）の含有量は、歯質に対する接着性の観点から、重合性単量体（A）100質量部中、1～40質量部であることが好ましく、2.5～35質量部であることがより好ましく、5～30質量部であることがさらに好ましい。

[0032] ・酸性基を有しない重合性単量体（A-2）

本発明における酸性基を有しない重合性単量体（A-2）としては、25℃の水に対する溶解度が10質量%未満である酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）；25℃の水に対する溶解度が10質量%以上である酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）が挙げられる。酸性基を有しない重合性単量体（A-2）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] ・酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）

酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）（以下、単に「疎水性重合性単量体（A-2a）」と称することがある）は、歯科用組成物のハンドリング性、硬化物の機械的強度などを向上させる。

疎水性重合性単量体（A-2a）としては、酸性基を有さず重合性基を有するラジカル重合性単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は（メタ）アクリロイルオキシ基及び／又は（メタ）アクリルアミド基が好ましい。疎水性重合性単量体（A-2a）とは、酸性基を有さず、かつ25℃の水に対する溶解度が10質量%未満の重合性単量体を意味する。

疎水性重合性単量体（A-2a）としては、例えば、疎水性の単官能性重合性単量体に加え、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体などの架橋性重合性単量体が例示される。

[0034] 疎水性の単官能性重合性単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、及びイソボルニルメタクリレー

ト、p-クミルーフェノキシエチレングリコールメタクリレート（CMP-1E）、2-フェノキシベンジルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートならびにこれらの混合物であり、これらの中でも、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、CMP-1E、及びこれらの混合物が好ましい。

[0035] 芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、2, 2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス〔4-（2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシプロリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）プロパン、2-（4-（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2-（4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、2-（4-（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）-2-（4-（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2-（4-（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）-2-（4-（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパンなどが挙げられる。これらの中でも、2, 2-ビス〔4-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（通称「Bis-GMA」）、2, 2

ービス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２ービス（４－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：２．６、通称「D－２．６E」）、２，２ービス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２ービス（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２ービス（４－（メタ）アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２ービス（４－（メタ）アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパンが好ましい。

[0036] 脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，５－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，２ービス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジ（メタ）アクリレート、N－メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、N－メタクリロイルオキシプロピルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート（通称「3G」）、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，２ービス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称「UDMA」）、１，１０－デカンジオールジメタクリレート（通称「DD」）、N－メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド（通称「MAEA」）が好ましい。

[0037] 三官能性以上の重合性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパン

トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、N，N－（2，2，4－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔2－（アミノカルボキシ）プロパン－1，3－ジオール〕テトラ（メタ）アクリレート、1，7－ジアクリロイルオキシ－2，2，6，6－テトラ（メタ）アクリロイルオキシメチル－4－オキサヘプタンなどが挙げられる。これらの中でも、N，N－（2，2，4－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔2－（アミノカルボキシ）プロパン－1，3－ジオール〕テトラメタクリレートが好ましい。

[0038] 上記の疎水性重合性単量体（A－2 a）の中でも、機械的強度及びハンドリング性の観点で、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、及び脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体が好ましく用いられる。芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、B i s－GMA、D－2，6 Eが好ましい。脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、グリセロールジ（メタ）アクリレート、3 G、ネオペンチルグリコールジ（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、DD、1，2－ビス（3－メタクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ）エタン、UDMA、MAEAが好ましい。

[0039] 上記の疎水性重合性単量体（A－2 a）の中でも、歯科用組成物として用いた場合の歯質に対する接着性が良好である観点から、B i s－GMA、D－2，6 E、3 G、UDMA、DD、MAEAがより好ましく、B i s－GMA、D－2，6 E、3 G、MAEAがさらに好ましい。

[0040] 疎水性重合性単量体（A－2 a）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の歯科用組成物における疎水性重合性単量体（A－2 a）の含有量は、重合性単量体（A）100質量部中、20～99質量部が好ましく、40～95質量部がより好ましく、60～95質量部がさらに好ましい。疎水性重合性単量体（A－2 a）の含有量が前記範囲内で

ある場合は、歯科用組成物の歯質への濡れ性に優れ、所望の接着性が得られ、硬化物が所望の機械的強度を有する。

[0041] ・酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）

本発明の歯科用組成物としては、重合性単量体（A）が酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）（以下、単に「親水性重合性単量体（A-2b）」と称することがある）を含むことが好ましい。親水性重合性単量体（A-2b）は、歯科用組成物の歯質への濡れ性を向上させる。

親水性重合性単量体（A-2b）としては、酸性基を有さず重合性基を有するラジカル重合性単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は（メタ）アクリロイルオキシ基及び／又は（メタ）アクリルアミド基が好ましい。親水性重合性単量体（A-2b）とは、酸性基を有さずかつ25℃の水に対する溶解度が10質量%以上のものを意味し、該溶解度が30質量%以上のものが好ましく、25℃において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。

親水性重合性単量体としては、水酸基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、アミド基などの親水性基を有するものが好ましい。

親水性重合性単量体（A-2b）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数：9以上）などの親水性の単官能性（メタ）アクリレート系重合性単量体；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、

4-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-トリヒドロキシメチル-N-メチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド及びN，N-ジエチルアクリルアミドなどの親水性の単官能性（メタ）アクリルアミド系重合性単量体などが挙げられる。

[0042] これらの親水性重合性単量体（A-2b）の中でも、歯質に対する接着性の観点から、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2，3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、親水性の単官能性（メタ）アクリルアミド系重合性単量体が好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアクリルアミド及びN，N-ジエチルアクリルアミドがより好ましい。親水性重合性単量体（A-2b）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 本発明の歯科用組成物における親水性重合性単量体（A-2b）の含有量は、重合性単量体（A）100質量部中、0～50質量部の範囲が好ましく、0～40質量部がより好ましく、0～30質量部がさらに好ましい。親水性重合性単量体（A-2b）の含有量は重合性単量体（A）100質量部中、0質量部であってもよい。親水性重合性単量体（A-2b）の含有量が前記範囲内である場合には接着性の向上効果が得られ、硬化物が所望の機械的強度を有する。

[0044] 酸性基を有しない重合性単量体（A-2）の含有量は、重合性単量体（A）100質量部中、50～99質量部が好ましく、60～97質量部がより好ましく、70～95質量部がさらに好ましい。

[0045] <重合開始剤（B）>

重合開始剤（B）は水溶性光重合開始剤（B-1）、非水溶性光重合開始剤（B-2）、及び化学重合開始剤（B-3）に分類される。重合開始剤（B）としては、水溶性光重合開始剤（B-1）のみを用いてもよく、非水溶性光重合開始剤（B-2）のみを用いてもよく、化学重合開始剤（B-3）のみを用いてもよく、水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）と化学重合開始剤（B-3）とを併用してもよい。

[0046] ・水溶性光重合開始剤（B-1）

水溶性光重合開始剤（B-1）は、親水的な歯面界面での重合硬化性が向上し、高い接着強さを実現できる。水溶性光重合開始剤（B-1）は、25℃の水に対する溶解度が10g/L以上であり、15g/L以上であることが好ましく、20g/L以上であることがより好ましく、25g/L以上であることがさらに好ましい。同溶解度が10g/L以上であることで、接着界面部において水溶性光重合開始剤（B-1）が歯質中の水に十分に溶解し、重合促進効果が発現しやすくなる。

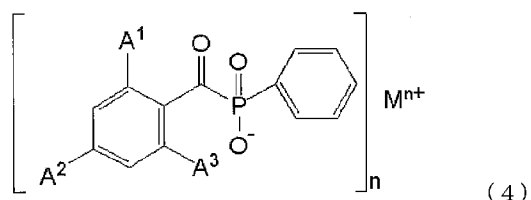
[0047] 水溶性光重合開始剤（B-1）としては、例えば、水溶性アシルホスフィンオキシド類；水溶性チオキサントン類；1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンの水酸基へ（ポリ）エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの水酸基及び／又はフェニル基へ（ポリ）エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンのフェニル基へ $\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ を導入したもの、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの水酸基及び／又はフェニル基へ（ポリ）エチレングリコール鎖を導入したもの、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンのフェニル基へ $\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ を導入したものなどの α -ヒドロキシアルキルアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[(4-モルホリノ)フェニル]-1-ブタノンなどの α -アミノアルキルフェノン類のアミノ基を四級アンモニウム塩化したものなどが挙げられる。

[0048] 前記水溶性チオキサントン類としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-

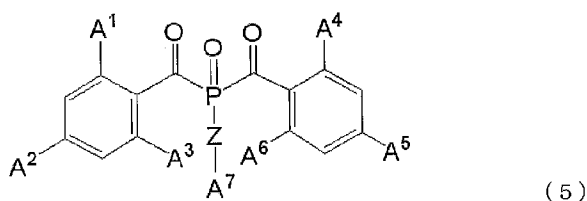
ー（９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－２－イルオキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルー１－プロパンアミニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－（３，４－ジメチルー９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－２－イルオキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルー１－プロパンアミニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－（３，４－ジメチルー９Ｈ－チオキサンテン－２－イルオキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルー１－プロパンアミニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－（１，３，４－トリメチルー９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－２－イルオキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルー１－プロパンアミニウムクロライドなどが使用できる。

[0049] 前記水溶性アシルホスフィンオキシド類としては、下記一般式（４）又は（５）で表されるアシルホスフィンオキシド類が挙げられる。

[0050] [化5]



[0051] [化6]



[0052] 式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、及び A^6 は互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子であり、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン（ピリジン環が置換基を有していてもよい）、又は $H N^+ A^8 A^9 A^{10}$ （式中、 A^8 、 A^9 、及び A^{10} は互いに独立して、有機基又は水素原子）で示されるアンモニウムイオンであり、nは1又は2であり、Zは $C_1 \sim C_4$ の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基であり、 A^7 は－CH（

$\text{CH}_3) \text{COO} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p \text{CH}_3$ で表され、 p は1～1000の整数を表す。

[0053] A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、及び A^6 のアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ の直鎖状又は分岐鎖状のものであれば特に限定されず、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、及び A^6 のアルキル基としては、 $C_1 \sim C_3$ の直鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 Z のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基などが挙げられる。 Z のアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_3$ の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基又はエチレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

[0054] M がピリジニウムイオンである場合のピリジン環の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボキシ基、 $C_2 \sim C_6$ の直鎖状又は分岐鎖状のアシル基、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基などが挙げられる。 M としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン（ピリジン環が置換基を有していてもよい）、又は $\text{HN}^+ A^8 A^9 A^{10}$ （式中、記号は上記と同一意味を有する）で示されるアンモニウムイオンが好ましい。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンが挙げられる。アルカリ土類金属イオンとしては、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ラジウムイオンが挙げられる。 A^8 、 A^9 、及び A^{10} の有機基としては、前記ピリジン環の置換基と同様のもの（ハロゲン原子を除く）が挙げられる。

[0055] これらの中でも、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、及び A^6 がすべてメチル基である化合物が組成物中での保存安定性や色調安定性の点から特に好ましい。一方、 M^{n+} の例としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、各種のア

ミンから誘導されるアンモニウムイオンが挙げられ、アミンの例としては、アンモニア、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアニリン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルアミノメタクリレート、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸及びそのアルキルエステル、4-(N, N-ジエチルアミノ)安息香酸及びそのアルキルエステル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンなどが挙げられる。

A⁷において、接着性の観点から、pは1以上であり、2以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上がさらに好ましく、1000以下であり、100以下が好ましく、75以下がより好ましく、50以下がさらに好ましい。

[0056] これらの水溶性アシルホスフィンオキシド類の中でも、Mⁿ⁺がLi⁺である一般式(4)で表される化合物、及び、一般式(5)で表され、A⁷で表される基に相当する部分が分子量950であるポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートから合成された化合物が特に好ましい。これらの化合物において、一般式(4)におけるA¹、A²、及びA³、並びに一般式(5)におけるA¹、A²、A³、A⁴、A⁵、及びA⁶は前記したとおりである。

[0057] このような構造を有する水溶性アシルホスフィンオキシド類は、公知方法に準じて合成することができ、一部は市販品としても入手可能である。例えば、特開昭57-197289号公報や国際公開第2014/095724号などに開示された方法により合成することができる。水溶性光重合開始剤(B-1)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] 水溶性光重合開始剤(B-1)は、歯科用組成物に溶解されていても組成物中に粉末の形態で分散されていてもよい。

[0059] 水溶性光重合開始剤(B-1)を組成物中に粉末の形態で分散させる場合、その平均粒子径が過大であると沈降しやすくなるため、500μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましく、50μm以下がさらに好ましい。一方、平均粒子径が過小であると粉末の比表面積が過大になって組成物への分散可能な量が減少するため、0.01μm以上が好ましい。すなわち、

水溶性光重合開始剤（B-1）の平均粒子径は0.01～500 μ mの範囲が好ましく、0.01～100 μ mの範囲がより好ましく、0.01～50 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0060] 各々の水溶性光重合開始剤（B-1）の粉末の平均粒子径は、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mac-View；マウンテック社製）を用いて画像解析を行った後に体積平均粒子径として算出することができる。

[0061] 水溶性光重合開始剤（B-1）を組成物中に粉末の形態で分散させる場合の開始剤の形状については、球状、針状、板状、破砕状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。水溶性光重合開始剤（B-1）は、粉砕法、凍結乾燥法、再沈殿法などの従来公知の方法で作製することができ、得られる粉末の平均粒子径の観点で、凍結乾燥法及び再沈殿法が好ましく、凍結乾燥法がより好ましい。

[0062] 水溶性光重合開始剤（B-1）の含有量は、得られる歯科用組成物の硬化性などの観点からは、本発明の歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、歯質への接着性の点から、0.05～10質量部がより好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。水溶性光重合開始剤（B-1）の含有量が0.01質量部以上である場合、接着界面での重合が十分に進行し、所望の接着性が得られる。一方、水溶性光重合開始剤（B-1）の含有量が20質量部以下である場合、十分な接着性が得られる。

[0063] ・非水溶性光重合開始剤（B-2）

本発明の歯科用組成物は、硬化性の観点から、水溶性光重合開始剤（B-1）以外に25℃の水への溶解度が10g/L未満である非水溶性光重合開始剤（B-2）（以下、非水溶性光重合開始剤（B-2）と称することがある。）を含むことが好ましい。本発明に用いられる非水溶性光重合開始剤（B-2）は、公知の光重合開始剤を使用することができる。非水溶性光重合開始剤（B-2）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせ

て配合してもよい。

[0064] 非水溶性光重合開始剤（B-2）としては、水溶性光重合開始剤（B-1）以外の（ビス）アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類、ケタール類、 α -ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物、 α -アミノケトン系化合物などが挙げられる。

[0065] 前記（ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、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シド、ベンゾイルジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスホネートなどが挙げられる。ビスアシルホスフィンオキシド類としては、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジクロロベンゾイル）-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 5, 6-トリメチルベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

[0066] 前記チオキサントン類としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン-9-オンなどが挙げられる。

[0067] 前記ケタール類としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどが挙げられる。

[0068] 前記 α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、d l-カンファークノン、2, 3-ペンタジオン、2, 3-オクタジオン、9, 10-フェナントレンキノン、4, 4'-オキシベンジル、アセナフテンキノンなどが挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、d l-カンファークノンが特に好ましい。

[0069] 前記クマリン類としては、例えば、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、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、3-ベンゾイルクマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3, 5-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3-ベンゾイル-6-ブロモクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、3-カルボキシクマリン、3-カルボキシ-7-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-8-メトキシクマリン、3-アセチルベンゾ[f]クマリン、3-ベンゾイル-6-ニトロクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノ)クマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-(4-ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、3-(4-エトキシシンナモイル)-7-メトキシクマリン、3-(4-ジメチルアミノシンナモイル)クマリン、3-(4-ジフェニルアミノシンナモイル)クマリン、3-[(3-ジメチルベンゾチアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3-[(1-メチルナフト[1, 2-d]チアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3, 3'-カルボニルビス(6-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ア

セトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジオクチルアミノ)クマリン、3-アセチル-7-(ジメチルアミノ)クマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニル-7-ジエチルアミノクマリン-7'-ビス(ブトキシエチル)アミノクマリン、10-[3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1-オキソ-2-プロペニル]-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オン、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オンなどの特開平9-3109号公報、特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0070] 上述のクマリン類の中でも、特に、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)及び3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)が好適である。

[0071] 前記アントラキノン類としては、例えば、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1-ブロモアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

[0072] 前記ベンゾインアルキルエーテル化合物としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

[0073] 前記 α -アミノケトン系化合物としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0074] これらの非水溶性光重合開始剤（B-2）の中でも、（ビス）アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類、及びクマリン類からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード（LED）、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す歯科用組成物が得られる。

[0075] 非水溶性光重合開始剤（B-2）の含有量は特に限定されないが、得られる歯科用組成物の硬化性などの観点から、本発明の歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～7質量部がより好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。なお、非水溶性光重合開始剤（B-2）の含有量が10質量部以下である場合、十分な接着性が得られる。

[0076] 水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を併用する場合、本発明における水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）の質量比〔（B-1）：（B-2）〕は、好ましくは10：1～1：10であり、より好ましくは7：1～1：7であり、さらに好ましくは5：1～1：5であり、最も好ましくは3：1～1：3である。水溶性光重合開始剤（B-1）が質量比10：1より多く含有されると、歯科用組成物自体の硬化性が低下し、高い接着強さを発現させることが困難になる場合がある。一方、非水溶性光重合開始剤（B-2）が質量比1：10より多く含有されると、歯科用組成物自体の硬化性は高められるものの接着界面部の重合促進が不十分になり、高い接着強さを発現させることが困難になる場合がある。

[0077] ・化学重合開始剤（B-3）

本発明の歯科用組成物は、化学重合開始剤（B-3）を含有することができ、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、例えば、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオ

キシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これら有機過酸化物の具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものが挙げられる。化学重合開始剤（B-3）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせで配合してもよい。

[0078] <フィラー（C）>

本発明の歯科用組成物は、ハンドリング性を調整するために、また硬化物の機械的強度を高めるために、フィラー（C）を含む。

フィラー（C）としては、後述の歯科用表面処理フィラー（C-1）；無機フィラー、有機フィラー、及び有機-無機複合フィラー等の歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーが挙げられる。フィラー（C）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせで配合してもよい。

ある実施形態としては、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、前記フィラー（C）が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によって表面処理された歯科用表面処理フィラー（C-1）及び歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーを含み、かつ前記歯科用表面処理フィラー（C-1）の耐酸性試験における金属成分の溶出量が100ppm未満である、歯科用組成物が挙げられる。

まず、歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーについて、説明する。

[0079] 有機フィラーの素材としては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチルーメタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロプレングム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物と

して用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる歯科用組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記有機フィラーの平均粒子径は、 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0080] 無機フィラーの素材としては、各種ガラス類〔シリカを主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有する。例えば、熔融シリカ、石英、ソーダライムシリカガラス、Eガラス、Cガラス、ボロシリケートガラス（パイレックス（登録商標）ガラス）等の一般的な組成のガラス粉末；バリウムガラス（GM27884、8235、SCHOTT社製、E-2000、E-3000、ESSTECH社製）、ストロンチウムボロシリケートガラス（E-4000、ESSTECH社製）、ランタンガラスセラミックス（GM31684、ショット社製）、フルオロアルミノシリケートガラス（GM35429、G018-091、G018-117、ショット社製）等の歯科用ガラス粉末〕、各種セラミック類、シリカーチタニア、シリカージルコニア等の複合酸化物、シリカージルコニア酸化物凝集フィラー、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、フッ化イットリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化カルシウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イットリウム、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、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のリン酸カルシウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の硫酸バリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化ジルコニウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化チタン、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のヒドロキシアパタイトが挙げられる。これらの中でも、強度等の観点から、各種ガラス類、シリカーチタニア、シリカージルコ

ニア等の複合酸化物、シリカ-ジルコニア酸化物凝集フィラー、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化カルシウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イットリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のリン酸カルシウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の硫酸バリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化ジルコニウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化チタン、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のヒドロキシアパタイトが好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本発明において、フィラーに表面処理をする場合は、フィラーの平均粒子径は、表面処理前の平均粒子径を意味する。

[0081] 無機フィラーの形状としては、不定形フィラー及び球状フィラーが挙げられる。歯科用組成物の硬化物の機械的強度を向上させる観点からは、前記無機フィラーとして球状フィラーを用いることが好ましい。本発明で用いられる球状フィラーとは、電子顕微鏡でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるフィラーである。フィラーの平均粒子径は0.05～50 μm が好ましく、0.1～30 μm がより好ましく、0.5 μm ～30 μm がさらに好ましい。平均粒子径が0.05 μm 未満の場合、歯科用組成物中のフィラーの充填率が低下し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が50 μm を超える場合、前記フィラーの表面積が低下し、高い機械的強度を有する硬化物が得られないおそれがある。

[0082] ある実施形態において、無機フィラーとして凝集フィラーを含むことが好ましい。凝集フィラーは1次粒子が凝集した2次粒子を形成するフィラーであり、高い機械的強度、優れた研磨容易性（短時間の研磨で所望の滑沢性が容易に得られるという特性）を発現させる特徴を有する。

凝集フィラーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

凝集フィラーは、金属酸化物の一次粒子が凝集したものが好ましい。

金属酸化物は複合酸化物であってもよい。複合酸化物としては、例えば、シリカジルコニア、シリカチタニア等が挙げられる。

金属酸化物としては、得られる歯科用組成物の研磨容易性などの観点から、シリカジルコニア酸化物が好ましい。

得られる歯科用組成物のハンドリング性、及び機械的強度などの観点から、凝集フィラーの2次粒子の平均粒子径は1～20 μm であり、1.5～15 μm が好ましく、2～12.5 μm であることがより好ましく、3～10 μm であることがさらに好ましい。

また、凝集フィラーの1次粒子の平均粒子径は、得られる歯科用組成物の研磨容易性などの観点から、30～500 nmが好ましく、40～400 nmがより好ましく、50～300 nmがさらに好ましく、60～200 nmであることが特に好ましい。

凝集フィラーは、市販品を使用してもよい。

市販品としては、例えば、シリカジルコニア酸化物凝集フィラーである「SG-SZ200G151CMP8」、「SG-SZ50G151CMP8」、「SG-SZ200G154CMP8」（Sukgyung AT社製）が挙げられる。

[0083] 本発明で用いてもよい有機-無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーに重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉砕することにより得られるものである。前記有機-無機複合フィラーとしては、例えば、TMPFフィラー（トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉砕したもの）などを用いることができる。前記有機-無機複合フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記有機-無機複合フィラーの平均粒子径は、0.001～50 μm であることが好ましく、0.001～10 μm であることがより好ましい。

[0084] なお、本明細書において、フィラーの平均粒子径は、レーザー回折散乱法、粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の超微粒子の粒子径測定には電子顕微鏡観察が簡便である。 $0.1\ \mu\text{m}$ はレーザー回折散乱法により測定した値である。

[0085] レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300：株式会社島津製作所製）により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

[0086] 電子顕微鏡観察は、具体的に例えば、粒子の電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、S-4000型）写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mac-View（株式会社マウンテック製））を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子径は、粒子の最長の長さで最短の長さの算術平均値として求められ、粒子の数とその粒子径より、平均一次粒子径が算出される。

[0087] 本発明の歯科用組成物は、異なった材質、粒度分布、形態を持つ2種以上のフィラーを、混合又は組み合わせて用いることが好ましい。2種以上のフィラーを組み合わせることで、フィラーが密に充填されるとともに、フィラーと重合性単量体、もしくはフィラー同士の相互作用点が増える。また、フィラーの種類により、剪断力の有無によるペーストの流動性をコントロール可能となる。各粒子径のフィラーに異なる種類のフィラーが含まれていてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲内で、意図せずに、フィラー以外の粒子が不純物として含まれていてもよい。

[0088] 前記フィラーは、歯科用組成物の流動性を調整するため、必要に応じて、シランカップリング剤などの公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニトリ（ β -

メトキシエトキシ) シラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0089] ・重合性基を有するシランカップリング剤 (a) 及び、エンドキャッピング剤 (b) によって表面処理された歯科用表面処理フィラー (C-1)

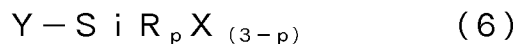
本発明の歯科用組成物はフィラー (C) として、重合性基を有するシランカップリング剤 (a) (以下、単に「シランカップリング剤 (a)」と称することがある)、及びエンドキャッピング剤 (b) によって表面処理された歯科用表面処理フィラー (C-1) (以下、単に「歯科用表面処理フィラー (C-1)」と称することがある) を含む。歯科用組成物が歯科用表面処理フィラー (C-1) を含有することにより、過酷な条件 (例えば、60℃4週間等) においても保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有する歯科用組成物を得ることができる。歯科用表面処理フィラー (C-1) の耐酸性試験における金属成分の溶出量は、100ppm未満である。前記金属成分の溶出量は、95ppm以下が好ましく、90ppm以下がより好ましく、70ppm以下がさらに好ましく、50ppm以下が特に好ましい。耐酸性試験における金属成分の溶出量の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

歯科用表面処理フィラー (C-1) は、フィラーの表面に、シランカップリング剤 (a) に由来する構造と、エンドキャッピング剤 (b) に由来する構造を有するものが好ましい。さらに、歯科用表面処理フィラー (C-1) は、シランカップリング剤 (a) に由来する構造がフィラーの表面と化学的に結合しているものが好ましい。また、歯科用表面処理フィラー (C-1) は、エンドキャッピング剤 (b) に由来する構造がフィラーの表面と化学的に結合しているものが好ましい。またさらに、歯科用表面処理フィラー (C-1) は、シランカップリング剤 (a) に由来する構造とエンドキャッピン

グ剤（b）に由来する構造が互いに化学的に結合している構造を有することが好ましい。

[0090] ・重合性基を有するシランカップリング剤（a）

歯科用表面処理フィラー（C-1）は、重合性基を有するシランカップリング剤（a）でも表面処理されている。シランカップリング剤（a）としては、特に制限はなく公知のシランカップリング剤を用いることができるが、一般式（6）で示されるシランカップリング剤が好ましく用いられる。



（式中、Yは重合性基、又は重合性基を有する1価の有機基を表し、Rはアルキル基、アリール基及びアラルキル基からなる群より選ばれる基を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、pは0、1又は2の整数を表す。ただし、複数存在するRは互いに同一であっても異なってもよく、複数存在するXは互いに同一であっても異なってもよい。）

[0091] Yが有する上記重合性基の種類に特に制限はなく、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、メルカプト基、（メタ）アリル基、エポキシ基などが挙げられる。これらの中でも、機械的強度等の観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましく、メタアクリロイル基がより好ましい。上記重合性基は1価の有機基と直接結合していてもよいし、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む2価の基を介して1価の有機基と結合していてもよい。例えば、上記（メタ）アクリロイル基は（メタ）アクリロイルオキシ基を形成していてもよいし、（メタ）アクリルアミド基を形成していてもよい。

[0092] Yが有する上記重合性基の数に特に制限はないが、1～4が好ましく、1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。Yが複数の重合性基を有する場合、それらは互いに同一であっても異なってもよい。

[0093] Yは上記重合性基のみから形成されていてもよいし、上記官能基と有機基とが直接又は酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む2価の基を介するなどして間接的に結合したものであってもよい。当該有機基に特に制限はなく、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭

炭素数 7 ～ 26 のアラルキル基などが挙げられる。これらの中でも歯科用修復材料と歯質との両方に対する接着性がより向上することなどから、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 3 ～ 11 のアルキル基がさらに好ましい。

炭素数 3 ～ 11 のアルキル基としては、例えば、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ウンデシル基などが挙げられ、*n*-プロピル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ウンデシル基が好ましく、*n*-プロピル基、*n*-オクチル基、*n*-ウンデシル基がより好ましい。

[0094] Y の具体例としては、例えば、(メタ) アクリロイルオキシメチル基、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル基、3-(メタ) アクリルアミドプロピル基、ビニル基、(メタ) アリル基、3-グリシドキシプロピル基などが挙げられ、(メタ) アクリロイルオキシメチル基、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル基、3-(メタ) アクリロイルオキシオクチル基、3-(メタ) アクリロイルオキシウンデシル基が好ましく、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル基、8-(メタ) アクリロイルオキシオクチル基、11-(メタ) アクリロイルオキシウンデシル基がより好ましい。

[0095] R によって示されるアルキル基の種類に特に制限はなく、例えば、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基などが挙げられ、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基などが挙げられる。

[0096] R によって示されるアリール基の種類に特に制限はなく、例えば、炭素数 6 ～ 10 のアリール基などが挙げられ、より具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

[0097] R によって示されるアラルキル基の種類に特に制限はなく、例えば、炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基などが挙げられ、より具体的には、例えば、ベンジル基などが挙げられる。

[0098] これらの中でも機械的強度等の観点から、R はアルキル基であることが好

ましく、炭素数 1～5 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0099] Xによって示される加水分解性基は、加水分解によってそれが結合しているケイ素原子とともにシラノール基を形成することのできる基とすることができ、例えば、アルコキシ基、アシロキシ基、シロキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0100] 上記アルコキシ基の種類に特に制限はなく、例えば、炭素数 1～5 のアルコキシ基などが挙げられ、より具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基などが挙げられる。

[0101] 上記アシロキシ基の種類に特に制限はなく、例えば、炭素数 1～5 のアシロキシ基などが挙げられ、より具体的には、例えば、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、*n*-プロピオニロキシ基、イソプロピオニロキシ基、*n*-ブタノイロキシ基、*n*-ペンタノイロキシ基などが挙げられる。

[0102] 上記シロキシ基の種類に特に制限はなく、例えば、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

[0103] 上記ハロゲン原子の種類に特に制限はなく、例えば、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

[0104] これらの中でも、Xはアルコキシ基であることが好ましく、炭素数 1～5 のアルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基、エトキシ基であることがさらに好ましい。

[0105] *p*は 0、1 又は 2 の整数を表し、硬化物の機械的強度の観点などから、*p*は 0 又は 1 であることが好ましい。なお、*p*が 0 又は 1 である場合において、複数存在するXは互いに同一であっても異なってもよく、*p*が 2 である場合において、複数存在するRは互いに同一であっても異なってもよい。

[0106] シランカップリング剤 (a) の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシ

エチルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメトキシシラン、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルトリメトキシシラン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルトリメトキシシラン、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルトリメトキシシラン、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルトリメトキシシラン、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジクロロメチルシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリクロロシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジメトキシメチルシラン、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルトリメトキシシラン、13-（メタ）アクリロイルオキシトリデシルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメチルシロキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジヘキシロキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシ-2-（2-ビニロキシエトキシ）エチルメチルジメトキシシラン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシ-p-フェニルエチルメチルジメトキシシラン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルメチルジメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルメチルジメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルメチルジエトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルメチルジヘキシロキシシラン、20-（メタ）アクリロイルオキシエICOSILメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチル

ルジクロロシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルメチルジクロロシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルエチルジクロロシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノトリメチルシロキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノヘキシロキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシ-2-（2-ビニロキシエトキシ）エチルジメチルモノメトキシシラン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジメチルモノメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシ-p-フェニルエチルジメチルモノメトキシシラン、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジメチルモノエトキシシラン、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジメチルモノメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジメチルモノメトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジメチルモノエトキシシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジメチルモノヘキシロキシシラン、20-（メタ）アクリロイルオキシエイコシルジメチルモノメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジフェニルモノメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルモノクロロシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジメチルモノクロロシラン、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジエチルモノクロロシラン等の（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤；ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジ（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジメチルモノメトキシシラン、ビニルジメチルモノエトキシシラン、ビニルジメチルモノクロロシラン、ビニルジメチルモノアセトキシシラン、ビニルジメチルモノ（2-メトキシエトキシ）シラン等のビニル基含有シランカップリング剤；3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グ

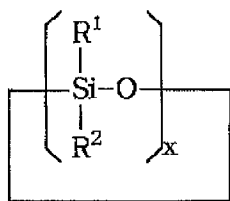
リシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルジメチルモノエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；ア릴メチルジエトキシシラン、ア릴ジメチルモノエトキシシラン等のア릴基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

また、シランカップリング剤（a）はこれらが加水分解及び／又は縮合したものであってもよい。シランカップリング剤（a）は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、機械的強度等の観点から、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、８－（メタ）アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン及び、これらの加水分解物が好ましい。

[0107] ・エンドキャッピング剤（b）

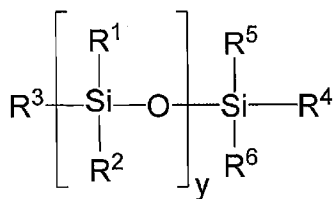
歯科用表面処理フィラー（C－１）は、シランカップリング剤（a）に加えて、エンドキャッピング剤（b）で表面処理されている。エンドキャッピング剤（b）としては、下記一般式（１）、又は（２）で示される構造を有し、かつ沸点が１８０℃以下である化合物が好ましい。

[化7]



(1)

[化8]



(2)

[式中、R¹～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数１～９

のアルキル基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基を示す。x は 3～10 の整数、y は 1～100 の整数を示す。]

[0108] 重合性基を有するシランカップリング剤 (a) が失活せずに反応するには、反応温度が 180℃以下であることが必要であることから、エンドキャッピング剤 (b) の沸点は 180℃以下であることが必要であり、170℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、155℃以下がさらに好ましく、150℃以下が最も好ましい。また、取り扱い性の観点から、エンドキャッピング剤 (b) の沸点は 50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上がさらに好ましく、80℃以上が最も好ましい。

[0109] 歯科用表面処理フィラー (C-1) は、エンドキャッピング剤 (b) を用いた表面処理によって、シランカップリング剤 (a) が有する重合性基が失活せず、耐酸性に優れ、かつ、酸性基を有する重合性単量体と反応することを防ぐことができる。そのため、酸性基を有する重合性単量体を含む歯科用組成物が、X線不透過性フィラーを含む場合であっても、過酷な条件（例えば、60℃4週間等）においても保存安定性に優れる。これにより、フィラー (C) の種類が限定されない点で有利である。また、エンドキャッピング剤 (b) を用いた表面処理によって、シランカップリング剤 (a) が有する重合性基が失活することを抑制でき、配合される他の成分が前記エンドキャッピング剤 (b) による前記効果を妨げる事情も存在しないため、本発明の歯科用組成物は、歯科用セメント、歯科用ボンディング材（例えば、矯正用ボンディング材等）、歯科用コンポジットレジン（例えば、自己接着性歯科用コンポジットレジン等）、小窩裂溝填塞材、動揺歯固定材、歯科用支台築造材料などに用いた場合も過酷な条件における保存安定性に優れ、かつその硬化物が十分な機械的強度を有するという効果を奏することができる。

[0110] 反応性と沸点の観点から R¹～R⁶のアルキル基の炭素数は 1～5 が好ましく、1～4 がより好ましく、1～2 がさらに好ましく、1 が最も好ましい。x は 3～6 が好ましく、3～5 がより好ましく、3～4 がさらに好ましく、3 が最も好ましい。y は 1～10 が好ましく、1～4 がより好ましく、1～

2がさらに好ましく、1が最も好ましい。mは1～5が好ましく、1～4がより好ましく、1～2がさらに好ましく、1が最も好ましい。

[0111] $R^1 \sim R^6$ の炭素数1～9のアルキル基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基等が挙げられる。

[0112] ある好適な実施形態としては、エンドキャッピング剤(b)が、一般式(1)で示される環状シロキサンの構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、歯科用組成物が挙げられる。

[0113] 他のある好適な実施形態としては、エンドキャッピング剤(b)が、一般式(2)で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、歯科用組成物が挙げられる。

[0114] ある実施形態としては、一般式(2)で示される構造において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基、又はエチル基であることがさらに好ましく、水素原子又はメチル基が最も好ましい。

[0115] 他のある実施形態としては、一般式(2)で示される構造において、 $R^1 \sim R^6$ が炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基の場合、SiH基の数は2以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上がさらに好ましく、5以上が最も好ましい。また、一般式(2)で示される構造において、 $R^1 \sim R^6$ にアルコキシ基が含まれる場合、ケイ素原子に直結したアルコキシ基は2個以上であることが好ましい。

[0116] さらに他のある実施形態としては、 $R^1 \sim R^6$ は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～2のアルキル基

又は炭素数 1 ～ 2 のアルコキシ基がさらに好ましく、炭素数 1 のアルコキシ基又は炭素数 1 のアルキル基が最も好ましい。一般式 (2) で示される構造において、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも 1 個はアルコキシ基である場合、アルコキシ基の数は 3 個以上が好ましく、4 個以上がより好ましく、5 個以上がさらに好ましく、6 個以上が最も好ましい。

[0117] エンドキャッピング剤 (b) の具体例としては、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (沸点: 134℃)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (沸点: 175℃)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (沸点: 71℃)、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン (沸点: 128℃)、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。エンドキャッピング剤 (b) は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、反応性等の観点から、ヘキサメチルシクロトリシロキサンが好ましい。

[0118] 歯科用表面処理フィラー (C-1) に用いられるフィラー (表面処理前のフィラー) としては、特に制限はないが、フィラー (C) として上述した、無機フィラー及び有機-無機複合フィラー等が挙げられ、中でも無機フィラーが好ましい。

好ましい無機フィラーの素材は具体的には、各種ガラス類〔シリカを主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有する。例えば、熔融シリカ、石英、ソーダライムシリカガラス、E ガラス、C ガラス、ボロシリケートガラス (パイレックス (登録商標) ガラス) 等の一般的な組成のガラス粉末、バリウムガラス (GM27884、8235、SCHOTT 社製、E-2000、E-3000、ESSTECH 社製)、ストロンチウムボロシリケートガラス (E-4000、ESSTECH 社製)、ランタンガラスセラミックス (GM31684、SCHOTT 社製)、フルオロアルミノシリケートガラス (GM35429、G018-091、G018-117、SCHOTT 社製) 等の歯科用ガラス粉末〕、シリカーチタニア、シリカ-ジルコニア等の複合酸化物、シリカ-ジルコニア酸化物凝集

フィラー、フッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イットリウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の硫酸バリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化ジルコニウム等が挙げられ、これらの中でも、X線不透過性を有するという観点から、バリウムガラス、ランタンガラスセラミックス、フルオロアルミノシリケートガラス、シリカーチタニア、シリカージルコニア等の複合酸化物、フッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イットリウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の硫酸バリウム、シリカで表面をコートされたコアシェル構造の二酸化ジルコニウム等のX線不透過性フィラーが好ましい。

なお、「X線不透過性」は、X線が透過できない物質の性質を表し、X線写真においてX線不透過な領域は白く見える。本明細書において、「X線不透過性」とは従来の方法で標準的な歯科用X線装置を使用して、天然歯質と硬化した歯科用組成物とを区別するための能力を表す。歯科用組成物中にX線不透過性フィラーが含まれると、歯科用組成物はX線不透過性を示すことから、X線を使用して歯の状態を診断する場合においてX線不透過性フィラーを含まない歯科用組成物より好適に用いられる。

さらに機械的強度等の観点から、バリウムガラス、ストロンチウムボロシリケートガラス、ランタンガラスセラミックス、フルオロアルミノシリケートガラス、シリカージルコニア等の複合酸化物、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカージルコニア酸化物凝集フィラーが好ましく、バリウムガラス、ストロンチウムボロシリケートガラス、ランタンガラスセラミックス、フルオロアルミノシリケートガラス、シリカで表面をコートされたコアシェル構造のフッ化イッテルビウム、シリカージルコニア酸化物凝集フィラーがより好ましい。これらは、1種を単独で

用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0119] 歯科用表面処理フィラー（C-1）は、重合性基を有するシランカップリング剤（a）及びエンドキャッピング剤（b）がフィラー表面の水酸基と反応（脱水縮合）することで得られる。当該反応を行うことを「表面処理する」と表現する。また、表面処理を行う工程を、「表面処理工程」と表現する。

[0120] エンドキャッピング剤（b）で表面処理することで、フィラーの表面に存在するシランカップリング剤（a）では反応しきれなかった水酸基（未反応の水酸基）とエンドキャッピング剤（b）が反応する。

[0121] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理の順番は特に限定されない。例えば、フィラーをシランカップリング剤（a）及びエンドキャッピング剤（b）を順番に加えて表面処理してもよいし、同時に加えて表面処理してもよい。表面処理の順番は、例えば、まずフィラーにシランカップリング剤（a）を反応させ、引き続き特定のエンドキャッピング剤（b）を反応させてもよい。又は、まずフィラーにエンドキャッピング剤（b）を反応させ、次いでシランカップリング剤（a）を反応させてもよい。シランカップリング剤（a）とエンドキャッピング剤（b）による表面被覆率をより高める観点から、まずフィラーにシランカップリング剤（a）を反応させ、引き続きエンドキャッピング剤（b）を反応させる方法が好ましい。

ある実施形態としては、重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、エンドキャッピング剤（b）によって表面処理されてなる、歯科用表面処理フィラー（C-1）が挙げられる。

[0122] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理の方法としては、シランカップリング剤（a）を脱水重縮合反応によってフィラーの表面に結合させる方法、及びエンドキャッピング剤（b）によってフィラーの表面に結合させる方法であれば特に限定されない。シランカップリング剤（a）による反応として、例えば、フィラーを混合槽で攪拌しつつ、シランカップリング剤（a）を含む表面処理剤（好適には、シランカップリング剤（a）

のみ)を溶媒にて希釈した溶液を噴霧し、攪拌を続けながら槽内で一定時間加熱乾燥する方法；フィラー及びシランカップリング剤(a)を含む表面処理剤(好適には、シランカップリング剤(a)のみ)を溶媒中で攪拌混合させた後、加熱乾燥する方法等が挙げられる。前記溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；水；又はこれらの混合溶媒が挙げられる。また、シランカップリング剤(a)による表面処理においては、酸性環境下での反応(加水分解反応と脱水縮合反応)が早く進む点から、前記溶媒としては、酸(例えば、酢酸等)を加えたもの(例えば、酢酸水溶液)を用いることが好ましい。前記加熱温度は、特に限定されないが、30～90℃程度であってもよい。エンドキャッピング剤(b)による反応として、エンドキャッピング剤(b)を含む表面処理剤(好適には、エンドキャッピング剤(b)のみ)を気化させてフィラーと気相反応を行う方法が挙げられる。反応温度は特に限定されず、エンドキャッピング剤(b)の沸点に応じて適宜変更できるが、130～180℃が好ましい。

[0123] 歯科用表面処理フィラー(C-1)の製造においては、反応点を増やす観点、多価金属を取り除き、保存安定性を高める観点から表面処理を行う前に、酸による処理工程(以下、単に「酸処理工程」と称することがある)を行う方が好ましい。フィラー表面の多価金属を酸により除去し、酸性基を有する重合性単量体(A-1)の吸着を抑制することが可能となる。

[0124] 前記酸処理工程に用いられる酸としては、特に限定はなく、有機酸でも無機酸でもよい。無機酸としては硫酸、塩酸、硝酸、スルホン酸などが挙げられる。有機酸としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などが挙げられる。これらのなかでも、処理後の除去のし易さから、無機酸が好ましく、塩酸がより好ましい。

[0125] 前記酸処理の方法としては、フィラーと酸とが接触する方法であれば特に限定されないが、例えば、フィラーを酸性水溶液中で攪拌する方法が好ましい。

- [0126] 前記酸処理工程に使用される酸性水溶液の濃度は、1～20質量％が好ましく、1～10質量％がより好ましい。また、前記濃度の酸性水溶液の使用量は、フィラー100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましい。
- [0127] 前記酸処理工程における酸処理温度は、特に限定はないが、10～60℃が好ましい。処理時間は、酸処理温度、用いる酸の種類及び量に応じて適宜設定することができる。また、前記酸処理工程は繰り返し行ってもよい。
- [0128] 酸処理が施されたフィラー（以下、単に「酸処理物」と称することがある）について、酸処理物を洗浄する工程、及び／又は、酸処理物又は酸処理物含有溶液のpHを中性付近とする工程を行ってもよい。洗浄する工程（以下、単に「洗浄工程」と称することがある）は、酸処理物の表面に残存する酸を水洗処理する工程である。洗浄工程は、残存する酸が除去されるまで繰り返し行うことができる。残存する酸が多い場合、表面処理工程において、表面処理が適切に行われないおそれがある。酸処理物又は酸処理物含有溶液のpHを中性付近とする工程としては、pH調整剤（炭酸水素ナトリウムなど）を添加する方法；水洗と濾過を繰り返して中性に近づける方法が挙げられる。
- [0129] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を製造するための表面処理工程として、まずフィラーにシランカップリング剤（a）を反応させ、引き続きエンドキャッピング剤（b）を反応させる場合、シランカップリング剤（a）の反応後でも、未反応の反応性基（水酸基、もしくは加水分解性基）がフィラー上にあると推定されるため、エンドキャッピング剤（b）の反応性を上げる観点から、シランカップリング剤（a）で表面処理したフィラーを加水分解処理工程に供することが好ましい。加水分解処理工程としては、例えば、シランカップリング剤（a）で表面処理したフィラーを酢酸溶液（酢酸水溶液、又は水と有機溶媒との混合溶媒に酢酸を溶解させたもの）で希釈し、加水分解反応させる方法が挙げられる。

他の実施形態としては、重合性基を有するシランカップリング剤（a）に

よって表面処理された後に、加水分解されてなる、歯科用表面処理フィラー（C-1）が挙げられる。

[0130] シランカップリング剤（a）により表面処理してなるフィラー（好適には、シランカップリング剤（a）により表面処理及び加水分解処理してなるフィラー）を、エンドキャッピング剤（b）による表面処理工程に供することができる。

[0131] 歯科用表面処理フィラー（C-1）は、特定のエンドキャッピング剤（b）で表面処理することによって、シランカップリング剤（a）の反応後に未反応の加水分解性基（例えば、未反応の水酸基）を減らすことができることから、歯科用組成物におけるフィラーと重合性単量体（特に酸性基を有する重合性単量体）との反応性を低減させることができる。その結果、過酷な条件（例えば、60℃4週間等）においても、保存安定性に優れた歯科用組成物が得られる。また、歯科用表面処理フィラー（C-1）は、シランカップリング剤（a）に由来して機械的強度の確保に十分な重合性基を表面に有するため、硬化物が十分な機械的強度を有する。未反応の加水分解性基（例えば、未反応の水酸基）を減らすことができれば、特に歯科用途の詳細は限定されず、フィラーと重合性単量体（特に酸性基を有する重合性単量体）を含む組成物において、本発明の効果を奏することができる。

[0132] フィラーの表面処理後には、フィラーの表面に化学的に結合せず、物理吸着したシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）が存在する。保存安定性等の観点から、物理吸着した成分を洗浄する工程を含む方が好ましい。物理吸着したシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）を洗浄する方法としては、溶媒で物理吸着物を溶解させた後、中空糸膜、もしくはろ紙などを用いて溶媒を除去する方法が挙げられる。洗浄溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル；水；又はこれらの混合溶媒が挙げられる。

[0133] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理工程におけるフ

ィラーに対するシランカップリング剤（a）による処理量は、表面処理前のフィラー100質量部に対して、0.5～40質量部が好ましく、1～20質量部がより好ましく、2～10質量部がさらに好ましい。0.5質量部より少ない場合は、フィラーの表面上に十分な重合性基を付与することができず、機械的強度が低下するおそれがあり、40質量部よりも多い場合は余剰のシランカップリング剤（a）により、硬化物の機械的強度が低下するおそれがある。

[0134] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理工程におけるフィラーに対するエンドキャッピング剤（b）による処理量は、表面処理前のフィラー100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、0.05～15質量部がより好ましく、0.1～10質量部がさらに好ましい。0.01質量部より少ない場合は、フィラーの表面上に十分な量の表面処理を行うことができず、保存安定性が担保できないおそれがあり、20質量部よりも多い場合は余剰のエンドキャッピング剤（b）により、硬化物の機械的強度が低下するおそれがある。

[0135] なお、前記表面処理において、シランカップリング剤（a）の重合を抑制するため、重合禁止剤を加えてもよい。重合禁止剤としては、3,5-ジブチルー4-ヒドロキシトルエン（BHT）、p-メトキシフェノール（メトキノン）等の公知のものを用いることができる。

[0136] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための表面処理に用いられる表面処理剤は、シランカップリング剤（a）及びエンドキャッピング剤（b）のみを含むものが好ましい。本発明の効果を阻害しない範囲で、シランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）以外の他の表面処理剤を併用してもよい。前記他の表面処理剤としては、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザンが挙げられる。

[0137] 歯科用表面処理フィラー（C-1）を得るための乾燥は、常法により行うことができる。例えば、加熱、減圧（真空）下に放置する等である。加熱装置、減圧装置は、特に限定されず、公知のものを使用できる。

[0138] ある好適な実施形態としては、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、前記フィラー（C）が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及び、エンドキャッピング剤（b）によって表面処理された歯科用表面処理フィラー（C-1）を含み、かつ前記エンドキャッピング剤（b）が、上記式（1）、又は（2）で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である歯科用組成物が挙げられる。

[0139] 本発明のある実施形態としては、前記フィラーが重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によってフィラーが表面処理されてなり、かつ前記エンドキャッピング剤（b）が上記式（1）、又は（2）で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、歯科用表面処理フィラー（C-1）が挙げられる。また、ある好適な実施形態としては、前記フィラーが無機フィラーを含む、歯科用表面処理フィラー（C-1）が挙げられる。

[0140] 本発明の歯科用組成物は、フィラー（C）として、歯科用表面処理フィラー（C-1）のみを含むものであってもよい。また、2種以上の歯科用表面処理フィラー（C-1）を含むものであってもよい。本発明の歯科用組成物において、歯科用表面処理フィラー（C-1）の含有量は単量体成分100質量部に対し、50～2000質量部であり、100～1000質量部が好ましく、125～750質量部がより好ましく、150質量部～500質量部がさらに好ましい。

他の実施形態としては、フィラー（C）が、歯科用表面処理フィラー（C-1）と、歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーを含むものであってもよい。歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記実施形態においては、歯科用表面処理フィラー（C-1）と歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラーの質量比は、10：1～1：10が好ましく、8：1～1：8がより好ましく、1：5～5：1がさらに好ましい。フィラー（C）の含有量は特に限定されないが、後述の通り歯科用組成物の用途によって好ま

しい含有量は異なる。

[0141] 本発明の歯科用組成物の製造方法は、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、かつフィラー（C）が重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によって表面処理された歯科用表面処理フィラー（C-1）を含む、歯科用組成物であれば特に限定はなく、当業者に公知の方法（混合、混練等）により、容易に製造することができる。本発明の歯科用組成物の製造方法としては、例えば、前記歯科用表面処理フィラー（C-1）を得る工程を備え、前記工程が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）によってフィラーを表面処理する工程、エンドキャッピング剤（b）によって前記フィラーを表面処理する工程を含む、製造方法が挙げられる。

[0142] <重合促進剤（D）>

本発明の歯科用組成物は、重合開始剤（B）とともに重合促進剤（D）を用いることができる。本発明に用いられる重合促進剤（D）としては、例えば、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸化合物、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ尿素化合物などが挙げられる。

[0143] 重合促進剤（D）として用いられるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。

脂肪族アミンとしては、例えば、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミンなどの第1級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルエタノールアミンなどの第2級脂肪族アミン；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、

トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、歯科用組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

[0144] また、芳香族アミンとしては、例えば、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-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, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジイソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸メチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸プロピル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸ブチルなどが挙げられる。これらの中でも、歯科用組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル及び4-(N, N-ジメチルアミ

ノ) ベンゾフェノンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0145] スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸化合物、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、及びチオ尿素化合物の具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものが挙げられる。

[0146] 上記の重合促進剤(D)は、1種単独を含有してもよく、2種以上を組み合わせ含有してもよい。

本発明に用いられる重合促進剤(D)の含有量は特に限定されないが、得られる歯科用組成物の硬化性などの観点からは、歯科用組成物における重合性単量体(A)100質量部に対して、0.001~30質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましく、0.05~20質量部がさらに好ましく、0.1~5質量部が特に好ましい。

重合促進剤(D)の含有量が0.001質量部以上である場合、重合が十分に進行し、所望の接着性が得られ、より好適には0.05質量部以上である。

一方、重合促進剤(D)の含有量が30質量部以下である場合、十分な接着性が得られるため、より好適には20質量部以下である。

[0147] <フッ素イオン放出性物質>

本発明の歯科用組成物は、さらにフッ素イオン放出性物質を含有してもよい。フッ素イオン放出性物質を含有することによって、歯質に耐酸性を付与することができる歯科用組成物が得られる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムなどの金属フッ化物類などが挙げられる。上記フッ素イオン放出性物質は1種単独を含有してもよく、2種以上を組み合わせ含有してもよい。

[0148] また、本発明の歯科用組成物には、性能を低下させない範囲内で、公知の

添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、有機溶媒、増粘剤等が挙げられる。添加剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0149] 重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジブチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等が挙げられる。重合禁止剤の含有量は、歯科用組成物の重合性単量体(A)100質量部に対して0.001~1.0質量部が好ましい。

[0150] <溶媒>

ある実施形態において、本発明の歯科用組成物は、溶媒を含んでもよい。溶媒としては、水、有機溶媒等が挙げられる。溶媒は水と有機溶媒との混合溶媒の形態で用いられることが好ましい。また、実施形態によっては前記有機溶媒の含有を必要としない場合もある。

[0151] 本発明の歯科用組成物が水を含有することで、歯質に対する酸性基を有する重合性単量体(A-1)の脱灰作用が促進される。

水は、接着性に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有しないものを使用する必要がある、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。水の含有量が過少な場合、脱灰作用促進効果が十分に得られないおそれがあり、過剰な場合は接着性が低下することがある。溶媒のうち、水の含有量は、歯科用組成物の重合性単量体(A)100質量部に対して、1~500質量部が好ましく、5~300質量部がより好ましく、10~200質量部がさらに好ましい。

[0152] 本発明の歯科用組成物が有機溶媒を含有する場合、接着性、塗布性、歯質への浸透性をより向上させることができ、組成物の各成分の分離をより防止することができる。有機溶媒としては、通常、常圧下における沸点が150℃以下であり、かつ25℃における水に対する溶解度が5質量%以上であり、好ましくは30質量%以上であり、より好ましくは任意の割合で水に溶解

可能な有機溶媒が使用される。

[0153] 有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、生体に対する安全性と、揮発性に基づく除去の容易さの双方を勘案した場合、有機溶媒が水溶性有機溶媒であることが好ましく、具体的には、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、アセトン、及びテトラヒドロフランが好ましく、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール及びテトラヒドロフランがより好ましい。

[0154] ある実施形態における溶媒の合計含有量は、歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部に対して、1～2000質量部が好ましく、2～1000質量部がより好ましく、3～500質量部がさらに好ましい。

[0155] 本発明の歯科用組成物は、ある実施形態において、液（組成物）のpHが1.5～4.0の範囲になるように各成分を含有することが好ましく、pHが1.8～3.5の範囲になることがより好ましく、pHが2.0～3.0の範囲になることがさらに好ましい。組成物のpHが1.5未満の場合は、リン酸エッチング処理後に歯面に適用する、いわゆるトータルエッチング時には過脱灰が起こってしまい、接着が低下するおそれがある。一方、組成物のpHが4.0を越えた場合は、脱灰作用の低下によりセルフエッチング時の接着が低下するおそれがある。

[0156] 本発明の歯科用組成物は、例えば、歯科用セメント、歯科用ボンディング材（例えば、矯正用ボンディング材等）、歯科用コンポジットレジン（例えば、自己接着性歯科用コンポジットレジン等）、小窩裂溝填塞材、動揺歯固定材、歯科用支台築造材料などの歯科治療に用いることができ、中でも、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジン（自己接着性歯科用コンポジットレジンを除く）、歯科用支台築造材

料又は歯科用ボンディング材として好適に用いられる。これらの用途においても、歯科用表面処理フィラー（C-1）を含むことで、耐酸性に優れ、重合性単量体（特に酸性基を有する重合性単量体）と反応することを防ぐことができ、配合される他の成分が前記歯科用表面処理フィラー（C-1）を含むことによる効果を妨げる事情も存在しないため、過酷な条件（例えば、60℃4週間等）においても、保存安定性に優れる。また、歯科用表面処理フィラー（C-1）を含むことで、シランカップリング剤（a）に由来して機械的強度の確保に十分な重合性基を表面に有するため、前記した用途において、硬化物が十分な機械的強度を有する。これらの用途において、本発明の歯科用組成物の成分を1つにまとめた1ボトル型又は1ペースト型でもよく、2つに分けた2ボトル型又は2ペースト型として用いてもよい。以下、歯科用組成物を適用する場合の具体的な実施形態を示す。

[0157] <自己接着性歯科用コンポジットレジン>

本発明の歯科用組成物の好適な実施形態の一つとして、自己接着性歯科用コンポジットレジンが挙げられる。

本発明の歯科用組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、歯科用表面処理フィラー（C-1）、及び重合促進剤（D）を含み、重合性単量体（A）が酸性基を有する重合性単量体（A-1）、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）を含むことが好ましい。また、重合開始剤（B）は光重合開始剤を含むことが好ましく、重合開始剤（B）が水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を含むことがより好ましい。本発明の歯科用組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、前処理材を使用してもよいが、自己接着性を有するため前処理材は必須ではなく、前処理材を使用しなくてもよい。前処理材を含まず、本発明の歯科用組成物のみからなる自己接着性歯科用コンポジットレジンとすることができる。

[0158] 自己接着性歯科用コンポジットレジンにおける各成分の含有量は、歯科用

組成物における重合性単量体（A）100質量部において、酸性基を有する重合性単量体（A-1）1～50質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）20～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～50質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）1～40質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）40～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）1～30質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）60～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～30質量部を含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体（A）100質量部に対して、重合開始剤（B）0.001～30質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）50～2000質量部及び重合促進剤（D）0.001～20質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05～10質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）100～1000質量部、及び重合促進剤（D）0.05～10質量部を含むことがより好ましい。自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる歯科用組成物は親水性重合性単量体（A-2b）を含まなくてもよい。

[0159] ＜歯科用セメント＞

本発明の歯科用組成物の他の好適な実施形態の一つとして、歯科用セメントが挙げられる。歯科用セメントとしては、レジンセメント、グラスアイオノマーセメント、レジン強化型グラスアイオノマーセメントなどが好適なものとして例示される。

なお、歯科用セメントを使用する際は、セルフエッチングプライマーなどを前処理材として先に使用してもよい。本発明の歯科用組成物を歯科用セメントとして用いる場合、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、歯科用表面処理フィラー（C-1）及び重合促進剤（D）を含み、重合性単量体（A）が酸性基を有する重合性単量体（A-1）、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）

を含むことが好ましい。また、重合開始剤（B）は化学重合開始剤を含むことが好ましく、化学重合開始剤と光重合開始剤とを併用することがより好ましい。光重合開始剤は水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を併用することが好ましい。

[0160] 歯科用セメントにおける各成分の含有量は、歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部において、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～50質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）50～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～50質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～40質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）60～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～30質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）70～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～30質量部を含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体（A）100質量部に対して、重合開始剤（B）0.001～30質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）50～2000質量部、及び重合促進剤（D）0.001～20質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05～10質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）100～1500質量部、及び重合促進剤（D）0.05～10質量部を含むことがより好ましい。親水性重合性単量体（A-2b）は含まなくてもよく、前処理材を用いるタイプの場合、酸性基を有する重合性単量体（A-1）は含まなくてもよい。

[0161] <歯科用ボンディング材>

本発明の歯科用組成物の好適な実施形態の一つとして、歯科用ボンディング材が挙げられる。該歯科用ボンディング材は、脱灰工程、浸透工程、及び硬化工程を併せて一段階で行うことが可能なものである。

歯科用ボンディング材としては、A液及びB液に分けられた2液を使用直前に混和して用いる2ボトル型、1液をそのまま使用することのできる1ポ

トル型が挙げられる。中でも、1 ボトル型の方がより工程が簡素化されるため、使用上のメリットは大きい。歯科用ボンディング材は、セルフエッチングプライマーなどを前処理材として用いてもよい。本歯科用ボンディング材に用いる歯科用組成物としては、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、歯科用表面処理フィラー（C-1）及び重合促進剤（D）を含み、重合性単量体（A）が酸性基を有する重合性単量体（A-1）、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）、及び溶媒を含むことが好ましい。

また、重合開始剤（B）は光重合開始剤を含むことが好ましく、重合開始剤（B）が水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を含むことがより好ましい。

[0162] 歯科用ボンディング材における各成分の含有量は、歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部において、酸性基を有する重合性単量体（A-1）1～90質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）40～96質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）3～50質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）1～40質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）50～90質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）5～40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）5～30質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）60～80質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）15～35質量部を含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体（A）100質量部に対して、水溶性光重合開始剤（B-1）0.001～30質量部、非水溶性光重合開始剤（B-2）0.001～30質量部、重合促進剤（D）0.001～20質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）1～100質量部、及び溶媒1～2000質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤（B-1）0.05～10質量部、非水溶性光重合開始剤（B-2）0.05～10質量部、重合促進剤（D）0.05～10質量部、歯科用表面処

理フィラー（C-1）3～75質量部、及び溶媒2～1000質量部を含むことがより好ましい。

[0163] ＜歯科用コンポジットレジン＞

本発明の歯科用組成物の好適な実施形態の一つとして、歯科用コンポジットレジン（自己接着性歯科用コンポジットレジンを除く）が挙げられる。本発明の歯科用組成物を歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、歯科用表面処理フィラー（C-1）、及び重合促進剤（D）を含む。また、重合開始剤（B）は光重合開始剤を含むことが好ましく、重合開始剤（B）が水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を含むことがより好ましい。

[0164] 歯科用コンポジットレジンにおける各成分の含有量は、歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部において、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）20～100質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～80質量部を含むことが好ましく、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）40～100質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2a）60～100質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2b）0～30質量部を含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体（A）100質量部に対して、重合開始剤（B）0.001～30質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）50～2000質量部及び重合促進剤（D）0.001～20質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05～10質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）100～1500質量部、及び重合促進剤（D）0.05～10質量部を含むことがより好ましい。歯科用コンポジットレジンとして用いる歯科用組成物は親水性重合性単量体（A-2b）を含まなくてもよい。

[0165] ＜歯科用支台築造材料＞

本発明の歯科用組成物の他の好適な実施形態の一つとして、歯科用支台築

造材料が挙げられる。歯科用支台築造材料としては、レジンセメントが好適なものとして例示される。歯科用支台築造材料は、セルフエッチングプライマーなどを前処理材として用いてもよい。本発明の歯科用組成物を歯科用支台築造材料として用いる場合、重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、歯科用表面処理フィラー（C-1）及び重合促進剤（D）を含み、重合性単量体（A）が酸性基を有する重合性単量体（A-1）、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）を含むことが好ましい。また、重合開始剤（B）は化学重合開始剤を含むことが好ましく、化学重合開始剤と光重合開始剤とを併用することがより好ましい。光重合開始剤は水溶性光重合開始剤（B-1）と非水溶性光重合開始剤（B-2）を併用することが好ましい。

[0166] 歯科用支台築造材料における各成分の含有量は、歯科用組成物における重合性単量体（A）100質量部において、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～50質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）50～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）0～50質量部を含むことが好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～40質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）60～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）0～40質量部を含むことがより好ましく、酸性基を有する重合性単量体（A-1）0～30質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（A-2 a）70～99質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体（A-2 b）0～30質量部を含むことがさらに好ましい。また、重合性単量体（A）100質量部に対して、重合開始剤（B）0.001～30質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）50～2000質量部、及び重合促進剤（D）0.001～20質量部を含むことが好ましく、重合開始剤（B）0.05～10質量部、歯科用表面処理フィラー（C-1）100～1500質量部、及び重合促進剤（D）0.05～10質量部、を含むことがより好ましい。親水性重合性単量体（A-2 b）は含まなくてもよく、前処理材を用いるタイプの場合、

酸性基を有する重合性単量体（A－1）は含まなくてもよい。

[0167] 上記した自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料、及び歯科用ボンディング材のいずれの好適な実施形態においても、上述の明細書中の説明に基づいて、各成分の含有量を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。

[0168] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0169] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、例中の部は、特記しない限り質量部である。

[0170] 次に、実施例及び比較例の歯科用組成物の成分を略号とともに以下に記す。

[0171] [酸性基を有する重合性単量体（A－1）]

MDP：10－メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

[0172] [酸性基を有しない重合性単量体（A－2）]

D－2，6E：2，2－ビス（4－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：2，6）

3G：トリエチレングリコールジメタクリレート

MAEA：N－メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド

[0173] [重合開始剤（B）]

・水溶性光重合開始剤（B－1）

Li－TPO：フェニル（2，4，6－トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸リチウム

・非水溶性光重合開始剤（B－2）

CQ：カンファーキノン

[0174] [歯科用表面処理フィラー（C-1）]

製造例1：フィラー1の製造

・塩酸処理工程

8235 UF0.7グレード（SCHOTT社製のバリウムガラス、平均粒子径：0.7 μm ）100g、5質量%塩酸水溶液500mLをビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて塩酸水溶液を取り除いた。次いで、500mLの蒸留水とフィラー（酸処理物）を再度ビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて水溶液を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、真空乾燥を行った。

・シランカップリング剤（a）による表面処理工程

前記塩酸処理を行ったフィラー100g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10g、及び0.3質量%酢酸水溶液200mLを三口フラスコに入れ、2時間、室温下で攪拌した。凍結乾燥により水を除去した後、80℃で5時間加熱処理を行った。次いで、エタノール500mLとフィラー（前記シランカップリング剤（a）による表面処理を行ったフィラー）100gをビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて溶液を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、真空乾燥を行った。

・加水分解処理工程

前記シランカップリング剤（a）による表面処理を行ったフィラー100gと、5質量%酢酸溶液（5gの酢酸、100mLの水／エタノールの混合溶液（50：50（v／v）））をビーカーに加え、室温で30分攪拌した後、減圧濾過にて溶媒を取り除いた。次いで、別途用意した500mLの水／エタノールの混合溶液（50：50（v／v））とフィラー（加水分解処理を経たフィラー）をビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて溶媒を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、真空乾燥を行った。

・エンドキャッピング剤（b）による表面処理工程

前記加水分解処理を行ったフィラー100g、ヘキサメチルシクロトリシロキサン1gを耐圧容器に加え、140℃で24時間反応させた。次いで、

エタノール500 mLとエンドキャッピング剤（b）ヘキサメチルシクロトリシロキサンによる表面処理工程後のフィラー100 gをビーカーに加えて、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて溶媒を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、真空乾燥を行い、フィラー1を得た。

製造例2：フィラー2の製造

原料が8235 U F O. 7グレードからGM27884 NF180グレード（SCHOTT社製のバリウムガラス、平均粒子径：0.18 μ m）に変更された以外は製造例1と同じ方法でフィラー2を製造した。

製造例3：フィラー3の製造

バリウムガラス（ESTECH社製、商品コード「E-3000」）をボールミルで粉砕し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉の平均粒子径をレーザー回折式粒子径分布測定装置（株式会社島津製作所製、型式「SALD-2300」）を用いて体積基準で測定したところ、2.4 μ mであった。本フィラーを8235 U F O. 7グレードの代わりに原料として使用した以外は製造例1と同じ方法でフィラー3を製造した。

製造例4：フィラー4の製造

珪石粉（株式会社ニッチツ製、石英、商品名：ハイシリカ）をボールミルで粉砕し、粉砕珪石粉を得た。得られた粉砕珪石粉の平均粒子径をレーザー回折式粒子径分布測定装置（株式会社島津製作所製、型式「SALD-2300」）を用いて体積基準で測定したところ、2.2 μ mであった。本フィラーを8235 U F O. 7グレードの代わりに原料として使用した以外は製造例1と同じ方法でフィラー4を製造した。

製造例5：フィラー5の製造

加水分解処理工程を省略する以外は、製造例1と同じ原料、方法でフィラー5を製造した。

製造例6：フィラー6の製造

塩酸処理工程を省略する以外は、製造例1と同じ原料、方法でフィラー6を製造した。

製造例 7 : フィラー 7 の製造

塩酸処理工程後、製造例 1 におけるエンドキャッピング剤 (b) による表面処理工程、シランカップリング剤 (a) による表面処理工程の順で 8 2 3 5 U F 0. 7 グレードを用いてフィラー 7 を製造した。

製造例 8 : フィラー 8 の製造

表面処理シリカ-ジルコニア酸化物凝集フィラー (商品名「S G - S Z 2 0 0 G 1 5 1 C M P 8」、1 次粒子の平均粒子径 : 2 0 0 n m、2 次粒子の平均粒子径 : 5. 2 μ m、屈折率 : 1. 5 1、構成成分 : S i O₂、Z r O₂、S u k g y u n g A T 社製) を製造例 1 と同じ方法で加水分解処理工程、エンドキャッピング剤 (b) による表面処理工程を行うことでフィラー 8 を製造した。

[0175] [歯科用表面処理フィラー (C-1) 以外のフィラー (C)]

製造例 9 : フィラー 9 の製造

シランカップリング剤 (a) による表面処理工程、加水分解処理工程を省略する以外は製造例 1 と同じ原料、方法でフィラー 9 を製造した。

製造例 1 0 : フィラー 1 0 の製造

8 2 3 5 U F 0. 7 グレードを製造例 1 のシランカップリング剤 (a) による表面処理工程のみで処理することでフィラー 1 0 を製造した。

製造例 1 1 : フィラー 1 1 の製造

8 2 3 5 U F 0. 7 グレードを製造例 1 の塩酸処理工程、及びシランカップリング剤 (a) による表面処理工程のみで処理することでフィラー 1 1 を製造した。

製造例 1 2 : フィラー 1 2 の製造

G M 2 7 8 8 4 N F 1 8 0 グレードを製造例 1 の塩酸処理工程、及びシランカップリング剤 (a) による表面処理工程のみで処理することでフィラー 1 2 を製造した。

製造例 1 3 : フィラー 1 3 の製造

8 2 3 5 U F 0. 7 グレードを製造例 1 の塩酸処理工程、及びシランカ

ップリング剤（a）による表面処理工程、加水分解処理工程を行った後、以下の工程で処理を行ってフィラー13を製造した。

・ジメチルジメトキシシランによる表面処理工程

上記工程で得られたフィラー100g、ジメチルジメトキシシラン5g、及び0.3質量%酢酸エタノール溶液200mLを三口フラスコに入れ、2時間、室温下で攪拌した。減圧留去により溶媒を除去した後、真空乾燥を行い、80℃で5時間加熱処理を行った。次いで、エタノール500mLとフィラー（ジメチルジメトキシシランによる表面処理を行ったフィラー）100gをビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて溶液を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、真空乾燥を行った。

製造例14：フィラー14の製造

8235 UF0.7グレードを製造例1の塩酸処理工程、及びシランカップリング剤（a）による表面処理工程、加水分解処理工程を行った後、以下の工程で処理を行ってフィラー14を製造した。

・1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンによる表面処理工程

上記工程で得られたフィラー100g、イソプロパノール200mL、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン4gを三口フラスコに加え、40℃で72時間反応した。表面処理後に得られた混合物全量に35%塩酸水溶液を5g加え、フィラー（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンによる表面処理を行ったフィラー）を沈殿させた。沈殿物をろ紙で濾過した。次いで、500mLの蒸留水と沈殿物を再度ビーカーに加え、室温で30分攪拌し、減圧濾過にて水溶液を取り除く洗浄工程を3回繰り返し、100℃で真空乾燥を行い、フィラー14を製造した。

製造例15：フィラー15の製造

OX50（日本アエロジル株式会社製、超微粒子シリカ「アエロジル（登録商標）OX50」、平均粒子径：0.04μm）100g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン7g、及び0.3質量%酢酸水溶液200mLを三口フラスコに入れ、2時間、室温下で攪拌した。凍結乾燥

により水を除去した後、80℃で5時間加熱処理を行い、フィラー15（シラン処理シリカ）を得た。

[0176] [重合促進剤（D）]

DABE：4-（N，N-ジメチルアミノ）安息香酸エチル

[0177] [重合禁止剤]

BHT：3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

[0178] 実施例1-1～1-11及び比較例1-1～1-6（歯科用組成物の調製）

表1～2に示す原料を常温（23℃）暗所で混合、及び混練してペースト状の歯科用組成物（歯科用コンポジットレジン）を調製し、以下の試験例1、2の方法に従って特性を調べた。また各製造例に従って製造したフィラーに関し、試験例3の方法に従って特性を調べた。結果を表1～2に示す。製造例9によって得られた表面処理フィラー（フィラー9）の表面の構造を図1に示す。製造例1によって得られた歯科用表面処理フィラー（C-1）（フィラー1）の表面の構造を図2に示す。

[0179] 試験例1 曲げ強さ

ISO 4049：2009に準拠して曲げ試験により曲げ強さを評価した。具体的には以下のとおりである。作製したペースト（歯科用組成物）をSUS製の金型（縦2mm×横25mm×厚さ2mm）に充填し、ペーストの上下（2mm×25mmの面）をスライドガラスで圧接した。次いで、歯科用可視光照射器「ペンキュアー2000」（株式会社モリタ製）で、スライドガラス越しに10秒間ずつ片面5箇所ペーストの裏表に光照射してペーストを硬化させた。得られた硬化物について、万能試験機（オートグラフAG-1 100kN、株式会社島津製作所製）を用いて、支点間距離20mm、クロスヘッドスピード1mm/minで曲げ試験を実施し、3点曲げ強さを測定し（n=5）、平均値を算出した。

[0180] 試験例2 牛歯象牙質に対するせん断接着試験

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80のシリコンカーバイド紙（日本研

紙株式会社製)で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたウシ下顎前歯を得た。15穴のモールド(15-hole mold、ウルトラデント社製、 $\phi 35\text{ mm} \times$ 高さ 25 mm)の底面にテープを貼り、その上に上述の通り準備した歯を固定した。石膏をモールド内に充填し、約30分静置し、石膏を硬化させて、ウシ下顎前歯と石膏の複合物を得た。モールドから、該複合物をサンプルとして取り出した。

前記サンプルは、ウシ下顎前歯が石膏の上部表面に出ている状態のものとした。ウシ下顎前歯が上部表面に出ている面を流水下にて#600のシリコンカーバイド紙(日本研紙株式会社製)で被着面が確保できる大きさ($\phi 2.38\text{ mm}$ 以上)まで研磨し、超音波で5分間水洗した。

[0181] $\phi 2.38\text{ mm}$ のCR充填用モールド(Bonding Mold Insert、ウルトラデント社製)を専用器具(Bonding Clamp、ウルトラデント社製)に取り付け、モールドを下げて、前記サンプルの被着面と密着させた。各実施例及び比較例で作製した直後の歯科用組成物をそれぞれモールドの穴に厚さ 1 mm 厚以内となるように薄く充填し、すぐさま、モールド内に充填し(モールドの2/3ぐらいまで、 2 mm 厚程度)、10秒間放置した後、歯科用LED光照射器(ウルトラデント社製、商品名「VALO」)にて10秒間光照射することにより、歯科用組成物を硬化させた。モールドからサンプルを外し、接着試験供試サンプルとした。次いで、接着試験供試サンプルを、サンプル容器内の蒸留水に浸漬した状態で、 37°C に設定した恒温器内に24時間放置した後、取り出して、接着強度を測定した。

接着強さ(剪断接着強さ)の測定は、接着試験供試サンプルを専用ホルダー(Test Base Clamp、ウルトラデント社製)に取り付け、専用治具(Crosshead Assembly、ウルトラデント社製)と万能試験機(株式会社島津製作所製)を用い、クロスヘッドスピードを 1 mm/分 に設定して測定し($n=10$)、平均値を算出した。

また、各実施例及び比較例で作製した直後の歯科用組成物を用いる代わり

に、各実施例及び比較例で作製し60℃下で4週間保管した歯科用組成物を用いた以外は、上記と同様にして、牛歯象牙質に対するせん断接着試験を行った。

表1及び2において、ペースト状の歯科用組成物の作製直後に接着試験供試サンプルを作製し、剪断接着強さを測定したものを「初期品」とし、ペースト状の歯科用組成物を作製して60℃下で4週間保管した後に、接着試験供試サンプルを作製し、剪断接着強さを測定したものを「60℃4週品」とした。

[0182] 試験例3 耐酸性試験

フィラー1～14の各々につき、フィラー0.5gを5%酢酸水溶液に添加し、5分間超音波分散（ブランソン卓上超音波洗浄器 Bransonic（登録商標）M2800-J、110W、ヤマト科学株式会社製）を行い、6時間室温で静置した。次いで、フィラーを除去するために、遠心分離機（20,000rpm、30分、himac CR21GII、エッペンドルフ・ハイマック・テクノロジーズ株式会社製）にてフィラーを沈降させ、時間をあけず速やかに上澄み液を回収した。不純物を除去するために上澄み液をメンブレンフィルター（孔径：0.45μm）にかけた後、ICP発光分光分析装置（RFパワー：1150W、補助ガス流量：0.5L/min、ネブライザーガス流量：0.7L/min、分析ポンプ流量：50rpm、プラズマビュー：アキシャル、低波長範囲：15sec、高波長範囲：10sec、サーモフィッシャーサイエンティフィック iCAP6500 Duo、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）にて元素分析を実施し（n=3）、測定された金属元素量の平均値を算出した（単位：質量ppm）。結果を表1及び2に示す。なお、フィラー15については耐酸性の評価対象外としたため、表2における歯科用表面処理フィラー（C-1）以外のフィラー（C）の耐酸性試験は、フィラー9～14の耐酸性試験の結果を表す。本耐酸性試験において検出される金属元素量が少ないほど、酸性成分とフィラーとの相互作用が阻害されていると考えられることから、フィ

[0184] [表2]

成分(質量部)		比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5	比較例 1-6
酸性基を有する重合性単量体(A-1)	MDP	5	5	5	5	5	5
酸性基を有しない重合性単量体(A-2)	D-2, 6E	60	60	60	60	60	60
	3G	30	30	30	30	30	30
	MAEA	5	5	5	5	5	5
重合開始剤(B)	CQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
歯科用表面処理フィラー(C-1)	フィラー1	-	-	-	-	-	-
歯科用表面処理フィラー(C-1)以外の フィラー(C)	フィラー9	300	-	-	-	-	-
	フィラー10	-	300	-	-	-	-
	フィラー11	-	-	260	-	-	-
	フィラー12	-	-	-	300	-	-
	フィラー13	-	-	-	-	300	-
	フィラー14	-	-	-	-	-	300
	フィラー15	15	15	15	15	15	15
重合促進剤(D)	DABE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
重合禁止剤	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
曲げ強さ MPa		60	128	124	120	123	126
牛歯象牙質に対するせん断接着試験 MPa	初期品	4	6	5	6	6	6
	60°C4週品	4	0	0	1	0	0
歯科用表面処理フィラー(C-1)以外のフィラー(C)の 耐酸性試験 ppm		13	870	1200	560	340	300

[0185] 表1の結果より、実施例の歯科用組成物は、その硬化物の曲げ強さが94 MPa以上と、機械的強度に優れており、かつ60℃下で4週間保管した歯科用組成物においても、牛歯象牙質に対するせん断接着強さが5 MPa以上と保存安定性にも優れていることが分かる。

一方、表2に示されるように、比較例の歯科用組成物の中で、歯科用表面処理フィラー(C-1)が含まれていない、比較例1-1～1-6において、比較例1-1は曲げ強さが60 MPaと不十分であり、比較例1-2～1-6においては、60℃4週保管後の牛歯象牙質に対する接着強さが1 MPa以下であり、過酷な条件における保存安定性が低いことが確認された。

比較例1-3に用いたフィラー11及び比較例1-4に用いたフィラー12は、塩酸で処理をし、シランカップリング剤(a)で表面処理をしており、特許文献3(特開2011-178778号公報)に相当する。

また、比較例1-6に用いたフィラー14は、特許文献4(国際公開第2018/074594号)に相当する。さらに耐酸性試験において、実施例の歯科用表面処理フィラー(C-1)は耐酸性が93 ppm未満と優れているのに対し、比較例1-2～1-6の歯科用表面処理フィラー(C-1)以外のフィラーは300 ppm以上と金属成分の溶出量が多く確認された。

この耐酸性試験の結果と牛歯象牙質に対するせん断接着試験は相関があることから、本発明の歯科用表面処理フィラー（C-1）は表面が有機分子により緻密に覆われており、そのため酸性基を有する重合性単量体とフィラーとの相互作用が阻害されていることで、過酷な条件においても保存安定性に優れる歯科用組成物が得られたものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0186] 本発明に係る歯科用組成物は、歯科治療の分野において、歯科用セメント、歯科用ボンディング材、歯科用コンポジットレジン（例えば、自己接着性歯科用コンポジットレジン）、歯科用支台築造材料等として好適に用いられる。

請求の範囲

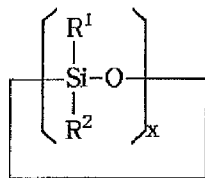
[請求項1] 重合性単量体（A）、重合開始剤（B）、及びフィラー（C）を含み、

前記フィラー（C）が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によって表面処理された歯科用表面処理フィラー（C-1）を含み、かつ

前記歯科用表面処理フィラー（C-1）の耐酸性試験における金属成分の溶出量が100ppm未満である、歯科用組成物。

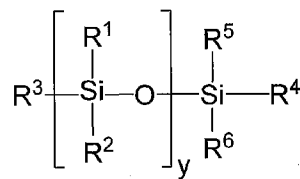
[請求項2] 前記エンドキャッピング剤（b）が、下記式（1）、又は（2）で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、請求項1に記載の歯科用組成物。

[化1]



(1)

[化2]



(2)

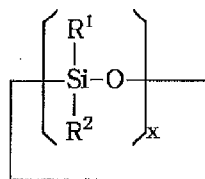
[式中、R¹～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。xは3～10の整数、yは1～100の整数を示す。]

[請求項3] 前記歯科用表面処理フィラー（C-1）が、前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、前記エンドキャッピング剤（b）によって表面処理されてなる、請求項1又は2に記載の歯科用組成物。

- [請求項4] 前記歯科用表面処理フィラー（C－1）が、前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、加水分解されてなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項5] 前記歯科用表面処理フィラー（C－1）がX線不透過性フィラーを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項6] 前記X線不透過性フィラーが酸処理されてなる、請求項5に記載の歯科用組成物。
- [請求項7] 前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）が3－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、8－（メタ）アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、11－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン及び、これらの加水分解物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項8] 前記エンドキャッピング剤（b）がヘキサメチルシクロトリシロキサンである、請求項1～7のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項9] 前記歯科用表面処理フィラー（C－1）を得るための表面処理におけるフィラーに対する前記エンドキャッピング剤（b）による処理量が、表面処理前のフィラー100質量部に対して、0.01～20質量部である、請求項1～8のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項10] 前記重合性単量体（A）が、酸性基を有する重合性単量体（A－1）、及び酸性基を有しない重合性単量体（A－2）を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の歯科用組成物。
- [請求項11] 前記酸性基を有する重合性単量体（A－1）の含有量が、重合性単量体（A）100質量部中、1～40質量部である、請求項10に記載の歯科用組成物。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物からなる、自己接着性歯科用コンポジットレジン。
- [請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用ボンディング材。

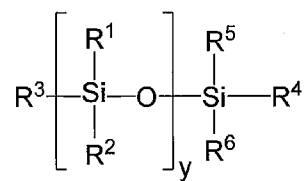
- [請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用セメント。
- [請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用コンポジットレジン。
- [請求項16] 請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物からなる、歯科用支台築造材料。
- [請求項17] 前記歯科用表面処理フィラー（C-1）を得る工程を備え、
前記工程が、重合性基を有するシランカップリング剤（a）によってフィラーを表面処理する工程、エンドキャッピング剤（b）によって前記フィラーを表面処理する工程を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の歯科用組成物の製造方法。
- [請求項18] 重合性基を有するシランカップリング剤（a）、及びエンドキャッピング剤（b）によってフィラーが表面処理されてなり、かつ
前記エンドキャッピング剤（b）が下記式（1）、又は（2）で示される構造を有し、かつ沸点が180℃以下である化合物である、歯科用表面処理フィラー（C-1）。

[化3]



(1)

[化4]

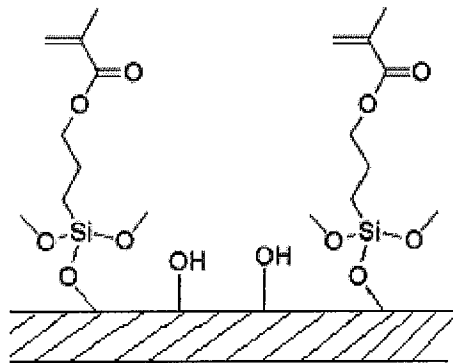


(2)

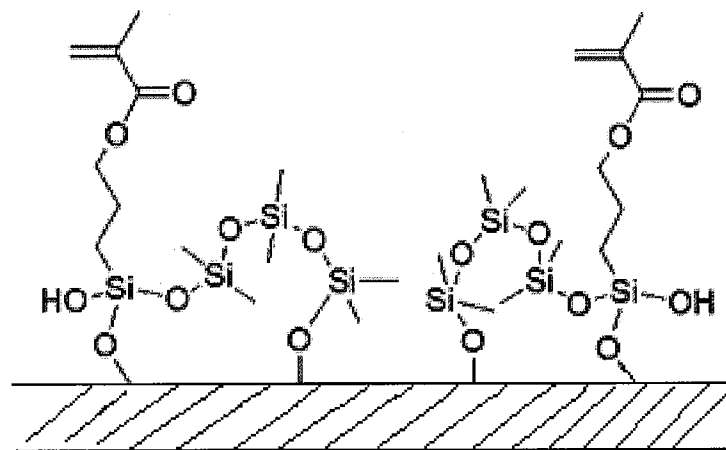
[式中、R¹～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基、炭素数1～9のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。xは3～10の整数、yは1～100の整数を示す。]

- [請求項19] 前記フィラーが、無機フィラーを含む、請求項18に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。
- [請求項20] 前記無機フィラーが、凝集フィラーを含む、請求項19に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。
- [請求項21] 前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、前記エンドキャッピング剤（b）によって表面処理されてなる、請求項18～20のいずれか1項に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。
- [請求項22] 前記重合性基を有するシランカップリング剤（a）によって表面処理された後に、加水分解されてなる、請求項18～21のいずれか1項に記載の歯科用表面処理フィラー（C-1）。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 6/30**(2020.01)i; **A61K 6/62**(2020.01)i; **A61K 6/71**(2020.01)i; **A61K 6/896**(2020.01)i

FI: A61K6/30; A61K6/62; A61K6/71; A61K6/896

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)

A61K6/30; A61K6/62; A61K6/71; A61K6/896

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/074594 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 26 April 2018 (2018-04-26) claim 1, paragraphs [-16], [0015]-[0028], [0089], [0041], examples	1-22
A	JP 2011-178778 A (KURARAY MEDICAL INC) 15 September 2011 (2011-09-15) claim 1, paragraphs [0014], [0027]-[0028], [-5], [0009], examples	1-22
A	JP 2015-44757 A (TOKUYAMA DENTAL CORP) 12 March 2015 (2015-03-12) claim 1, paragraphs [-10]-[0051]	1-22



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

15 March 2023

Date of mailing of the international search report

28 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/000891

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/074594	A1	26 April 2018	US 2020/0179237 A1 claim 1, paragraphs [-16], [0033]-[0028], [0089], [0059], examples EP 3530257 A1 CN 109952086 A	
JP	2011-178778	A	15 September 2011	(Family: none)	
JP	2015-44757	A	12 March 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/30(2020.01)i; A61K 6/62(2020.01)i; A61K 6/71(2020.01)i; A61K 6/896(2020.01)i FI: A61K6/30; A61K6/62; A61K6/71; A61K6/896										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K6/30; A61K6/62; A61K6/71; A61K6/896										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
国際調査で利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 (JDreamII); Cplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2018/074594 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 26.04.2018 (2018-04-26) 請求項1-16, [0015]-[0041]、実施例	1-22								
A	JP 2011-178778 A (クラレメディカル株式会社) 15.09.2011 (2011-09-15) 請求項1-5, [0009]、実施例	1-22								
A	JP 2015-44757 A (株式会社トクヤマデンタル) 12.03.2015 (2015-03-12) 請求項1-10, [0051]	1-22								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 15.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鳥居 福代 4C 3436 電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000891

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/074594	A1	26.04.2018	US 2020/0179237 A1 請求項1-16、[0033]- [0059]、実施例 EP 3530257 A1 CN 109952086 A	
JP	2011-178778	A	15.09.2011	(ファミリーなし)	
JP	2015-44757	A	12.03.2015	(ファミリーなし)	