

(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
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190888 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 6/30 (2020.01) A61K 6/70 (2020.01)
A61K 6/60 (2020.01) A61K 6/76 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01) A61K 6/77 (2020.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010106

(22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-042422 2023年3月16日(16.03.2023) JP

(71) 出願人: サンメディカル株式会社 (SUN
MEDICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5240044 滋賀
県守山市古高町 5 7 1 - 2 Shiga (JP).

(72) 発明者: 山田 勇介 (YAMADA, Yusuke);
〒5240044 滋賀県守山市古高町 5 7 1 - 2
サンメディカル株式会社内 Shiga (JP). 紙
本 宜久(KAMIMOTO, Yoshihisa); 〒5240044 滋
賀県守山市古高町 5 7 1 - 2 サンメ
ディカル株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所(IKUMI
PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320003 大
阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 O N
E S T 新大阪スクエア 3 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, MU, MW, MX, MY,

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DENTAL POLYMERIZATION KIT

(54) 発明の名称: 歯科用重合キット

(57) Abstract: This dental polymerization kit is used in dentistry in order to polymerize a nonacidic monomer that is free of acidic groups but has ethylenic unsaturated groups. The kit comprises: an agent A that is a combination of an acidic monomer having acidic groups and ethylenic unsaturated groups and an organic peroxide; and an agent B that contains a reducing agent. At least one of agent A and agent B contains a specific benzimidazole compound.

(57) 要約: 歯科治療において、酸性基を有さずエチレン性不飽和基を有する非酸性モノマーを重合させるために用いられる歯科用重合キットは、酸性基とエチレン性不飽和基とを有する酸性モノマーと、有機過酸化物とを配合するA剤と、還元剤を含有するB剤とを備える。A剤およびB剤の少なくとも一方は、特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する。



WO 2024/190888 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用重合キット

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用重合キットに関する。

背景技術

[0002] 従来、歯科用硬化性組成物として、第1剤と第2剤とからなる分包型の歯科用硬化性組成物が提案されている。第1剤は、酸性基含有重合性単量体と、パーオキシエステルと、銅化合物とを含有する。第2剤は、芳香族スルフィン酸塩と、ベンゾトリアゾール化合物またはベンゾイミダゾール化合物とを含有する（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-131717号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記した特許文献1に記載されるような歯科用重合性組成物において、第1剤と第2剤との混合物の適度な硬化時間と、硬化物の歯質に対する十分な接着力とを確保しつつ、第1剤および第2剤のそれぞれの保存安定性の向上を図りたいという要望がある。

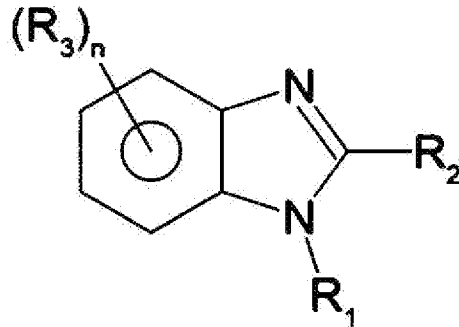
[0005] 本発明は、A剤とB剤との混合物の適度な硬化時間と、硬化物の歯質に対する十分な接着力とを確保できながら、A剤およびB剤のそれぞれの保存安定性の向上を図ることができる歯科用重合キットを提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明〔1〕は、酸性基とエチレン性不飽和基とを有する酸性モノマーと、有機過酸化物とを含有するA剤と、還元剤を含有するB剤とを備え、前記A剤および前記B剤の少なくとも一方が、下記一般式で示される特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する、歯科用重合キットを含む。

[0007] 一般式：

[0008] [化1]



[0009] (上記一般式中、 R_1 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、または、ヒドロキシ基を示す。 R_2 は、アミノ基、ヒドロキシ基、脂肪族基または芳香族基を示す。 R_3 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または、水素原子を示す。 n は、0、または、1から4の整数である。)

本発明[2]は、前記A剤が、前記特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する、上記[1]の歯科用重合キットを含む。

[0010] 本発明[3]は、前記A剤および前記B剤の少なくとも一方が、前記非酸性モノマーを含有する、上記[1]または[2]の歯科用重合キットを含む。

[0011] 本発明[4]は、前記A剤および前記B剤が、ともに、ペースト状である、上記[1]～[3]のいずれか1つの歯科用重合キットを含む。

[0012] 本発明[5]は、前記A剤および前記B剤が、ともに、フィラーを含有する、上記[1]～[4]のいずれか1つの歯科用重合キットを含む。

[0013] 本発明[6]は、前記B剤が、遷移金属化合物をさらに含有する、上記[1]～[5]のいずれか1つの歯科用重合キットを含む。

[0014] 本発明[7]は、前記遷移金属化合物が、周期律表の第4周期に属する遷移金属原子を含有する、上記[6]の歯科用重合キットを含む。

[0015] 本発明[8]は、前記遷移金属化合物が、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、および、バナジウム

化合物の少なくとも１種である、上記〔６〕または〔７〕の歯科用重合キットを含む。

[0016] 本発明〔９〕は、前記遷移金属化合物が、前記Ｂ剤中で固体であり、前記Ａ剤と前記Ｂ剤とを混合したときに、前記遷移金属化合物の少なくとも一部が、前記Ａ剤中の前記酸性モノマーに溶解可能である、上記〔６〕～〔８〕のいずれか１つの歯科用重合キットを含む。

[0017] 本発明〔１０〕は、前記遷移金属化合物が、銅化合物、鉄化合物、および、バナジウム化合物の少なくとも１種である、上記〔９〕の歯科用重合キットを含む。

[0018] 本発明〔１１〕は、前記Ａ剤が、無機過酸化物を含有する、上記〔１〕～〔１０〕のいずれか１つの歯科用重合キットを含む。

[0019] 本発明〔１２〕は、前記Ａ剤が、光重合開始剤を含有する、上記〔１〕～〔１１〕のいずれか１つの歯科用重合キットを含む。

発明の効果

[0020] 本発明の歯科用重合キットによれば、Ａ剤とＢ剤との混合物の適度な硬化時間と、硬化物の歯質に対する十分な接着力とを確保できながら、Ａ剤およびＢ剤のそれぞれの保存安定性の向上を図ることができる。

発明を実施するための形態

[0021] １．２剤型自己接着性レジンセメント

歯科用重合キットの一例としての２剤型自己接着性レジンセメントは、歯科治療において、例えば、歯の欠損部位への補綴物の接着に用いられる。２剤型自己接着性レジンセメントは、Ａ剤と、Ｂ剤とを備える。２剤型自己接着性レジンセメントは、例えば、Ａ剤とＢ剤とを使用直前に混合し、得られた混合物を塗布して使用される。また、２剤型自己接着性レジンセメントは、例えば、Ａ剤を塗布した後に、Ｂ剤を塗布して使用される。

[0022] なお、「自己接着性」とは、前処理剤を歯質に塗布しなくても、歯質に対して十分な接着性を有することを意味する。

[0023] （１）Ａ剤

A剤は、酸性モノマーと、有機過酸化物と、特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する。A剤は、必要により、重合促進剤、非酸性モノマー、フィラー、無機過酸化物、および、光重合開始剤を含有する。なお、B剤が非酸性モノマーおよびフィラーを含有しない場合、A剤は、必ず、非酸性モノマーおよびフィラーを含有する。A剤は、第三級アミン、および、還元剤を含有しない。本実施形態では、A剤は、液状またはペースト状である。

[0024] (1-1) 酸性モノマー

酸性モノマーは、酸性基とエチレン性不飽和基とを有する。

[0025] 酸性基として、例えば、カルボキシ基、リン酸基、チオリン酸基、および、スルホ基が挙げられる。酸性モノマーは、酸性基を1種のみ含有してもよく、酸性基を2種以上含有してもよい。

[0026] エチレン性不飽和基として、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、および、ビニル基が挙げられる。

[0027] なお、以下の説明において、「アクリロイル」および「メタクリロイル」を「(メタ)アクリロイル」と記載する。また、「アクリレート」および「メタクリレート」を「(メタ)アクリレート」と記載する。

[0028] カルボキシ基を有する酸性モノマーとして、例えば、芳香族カルボン酸誘導体、脂肪族カルボン酸誘導体、および、アミノ酸誘導体が挙げられる。

[0029] 芳香族カルボン酸誘導体として、例えば、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、フタル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、ピロメリット酸誘導体、ナフタレントリカルボン酸誘導体、ベンゾフェノンテトラカルボン酸誘導体、および、ビフェニルテトラカルボン酸誘導体が挙げられる。

[0030] 安息香酸誘導体として、例えば、4-ビニル安息香酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノ安息香酸、および、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノ安息香酸が挙げられる。

[0031] サリチル酸誘導体として、例えば、4-(メタ)アクリロイルアミノサリ

チル酸、および、5-（メタ）アクリロイルアミノサリチル酸が挙げられる。

[0032] フタル酸誘導体として、例えば、4-〔（2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アミノ〕フタル酸、3-〔N-メチル-N-（2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アミノ〕フタル酸、および、4-〔N-メチル-N-（2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アミノ〕フタル酸が挙げられる。

[0033] トリメリット酸誘導体として、例えば、4-（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリメリット酸、4-〔2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシ〕ブチルトリメリット酸、2, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）プロピル（メタ）アクリレート、および、2-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）-1, 3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパンが挙げられる。4-（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリメリット酸として、例えば、4-（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメリット酸、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸、および、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメリット酸が挙げられる。

[0034] ピロメリット酸誘導体として、例えば、1, 4-ジ（メタ）アクリロイルオキシエチルピロメリット酸、および、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとピロメリット酸二無水物との反応生成物が挙げられる。

[0035] ナフタレントリカルボン酸誘導体として、例えば、6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸が挙げられる。

[0036] ベンゾフェノンテトラカルボン酸誘導体として、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物との反応生成物が挙げられる。

[0037] ビフェニルテトラカルボン酸誘導体として、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物との反応生成物が挙げられる。

[0038] 脂肪族カルボン酸誘導体として、例えば、マレイン酸、2-ヒドロキシエ

チル（メタ）アクリレートと無水マレイン酸との反応生成物、および、11-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸が挙げられる。

[0039] アミノ酸誘導体として、例えば、N, O-ジ（メタ）アクリロイルオキシチロシン、O-（メタ）アクリロイルオキシチロシン、N-（メタ）アクリロイルオキシチロシン、N-（メタ）アクリロイルオキシフェニルアラニン、N-フェニルグリシンとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物、および、N-トリルグリシンとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物が挙げられる。

[0040] カルボキシ基を有する酸性モノマーとしては、好ましくは、芳香族カルボン酸誘導体、より好ましくは、トリメリット酸誘導体、より好ましくは、4-（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリメリット酸、より好ましくは、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸、より好ましくは、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸が挙げられる。

[0041] リン酸基を有する酸性モノマーとして、例えば、脂肪族リン酸エステル、および、芳香族リン酸エステルが挙げられる。

[0042] 脂肪族リン酸エステルとして、例えば、（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシドホスフェート、および、ビス〔（メタ）アクリロイルオキシアルキル〕アシドホスフェートが挙げられる。

[0043] （メタ）アクリロイルオキシアルキルアシドホスフェートとして、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシドホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシドホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルアシドホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルアシドホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルアシドホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルアシドホスフェート、および、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルアシドホスフェートが挙げられる。

- [0044] ビス〔（メタ）アクリロイルオキシアルキル〕アシドホスフェートとして、例えば、ビス〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕アシドホスフェート、ビス〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕アシドホスフェート、および、ビス〔3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕アシドホスフェートが挙げられる。
- [0045] 芳香族リン酸エステルとして、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルアシドホスフェート、および、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-p-メトキシフェニルアシドホスフェートが挙げられる。
- [0046] リン酸基を有する酸性モノマーとしては、好ましくは、脂肪族リン酸エステル、より好ましくは、（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシドホスフェート、より好ましくは、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルアシドホスフェート、より好ましくは、10-メタクリロイルオキシデシルアシドホスフェート（MDP）が挙げられる。
- [0047] チオリン酸基を有する酸性モノマーとして、例えば、上記したリン酸基を有する酸性モノマーのリン酸基がチオリン酸基に置換された化合物が、挙げられる。
- [0048] 酸性モノマーとして、好ましくは、リン酸基を有する酸性モノマーが挙げられる。
- [0049] 酸性モノマーは、単独使用または2種以上併用できる。
- [0050] A剤中の酸性モノマーの割合は、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.2質量%以上、より好ましくは、0.5質量%以上であり、例えば、50質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、20質量%以下である。
- [0051] A剤およびB剤の少なくとも一方が非酸性モノマーを含有する場合、A剤およびB剤中の非酸性モノマーの総量100質量部に対して、酸性モノマーの割合は、例えば、1質量部以上、好ましくは、2質量部以上、より好ましくは、5質量部以上であり、例えば、50質量部以下、好ましくは、30質量部以下、より好ましくは、20質量部以下である。

[0052] (1-2) 有機過酸化物

有機過酸化物として、例えば、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキシサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキシサイド、および、ハイドロパーオキシサイドが挙げられる。

[0053] ジアシルパーオキシサイドとして、例えば、ベンゾイルパーオキシサイド、ジアセチルパーオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、デカノイルパーオキシサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイドおよび、m-トルオイルパーオキシサイドが挙げられる。

[0054] パーオキシエステルとして、例えば、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が挙げられる。

[0055] ジアルキルパーオキシサイドとして、例えば、ジクミルパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、および、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキサンが挙げられる。

[0056] パーオキシケタールとして、例えば、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)オクタン、4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)吉草酸-n-ブチルエステルが挙げられる。

[0057] ケトンパーオキシサイドとして、例えば、メチルエチルケトンパーオキシサイドが挙げられる。

[0058] ハイドロパーオキシサイドとして、例えば、クメンハイドロパーオキシサイド、t-ブチルハイドロパーオキシサイド、t-アミルハイドロパーオキシサイド、p-ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド、1, 1, 3, 3-

テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、p-メタンヒドロパーオキシドが挙げられる。

[0059] 有機過酸化物として、好ましくは、パーオキシエステルが挙げられ、より好ましくは、t-ブチルパーオキシベンゾエート（BPB）が挙げられる。

[0060] 有機過酸化物は、単独使用または2種以上併用できる。

[0061] A剤中の有機過酸化物の割合は、例えば、0.05質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上であり、例えば、1質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下である。

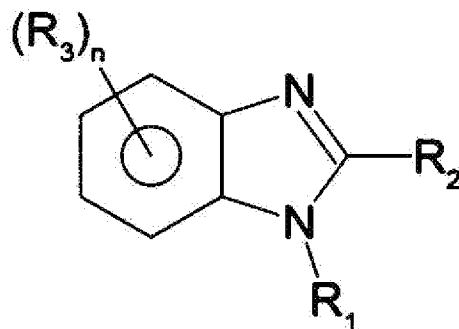
[0062] A剤およびB剤の少なくとも一方が非酸性モノマーを含有する場合、A剤中の酸性モノマーと、A剤またはB剤中の非酸性モノマーとの総量100質量部に対して、有機過酸化物の割合は、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.1質量部以上であり、例えば、3質量部以下、好ましくは、1質量部以下である。

[0063] (1-3) 特定のベンゾイミダゾール化合物

特定のベンゾイミダゾール化合物は、ベンゾイミダゾールの1位および2位の水素原子が置換基で置換された化合物である。具体的には、特定のベンゾイミダゾール化合物は、下記一般式で示される。

[0064] 一般式：

[0065] [化1]



[0066] 上記一般式中、 R_1 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、または、ヒドロキシ基を示す。

- [0067] 脂肪族基として、例えば、炭素数 1 ～ 12 の直鎖アルキル基、または、炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基が挙げられる。
- [0068] 炭素数 1 ～ 12 の直鎖アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-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、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、および、*n*-ドデシル基が挙げられる。
- [0069] 炭素数 3 ～ 12 の分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、および、2-エチルヘキシル基が挙げられる。
- [0070] 芳香族基として、例えば、芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基が挙げられる。
- [0071] 芳香族炭化水素基として、例えば、フェニル基が挙げられる。
- [0072] 芳香族複素環基として、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ベンゾイミダゾリル基が挙げられる。
- [0073] 脂肪族基および芳香族基中の水素原子は、ハロゲン原子、上記した脂肪族基、または、上記した芳香族基で置換されていてもよい。
- [0074] ハロゲン原子として、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。
- [0075] 置換された脂肪族基として、例えば、パーフルオロメチル基が挙げられる。
- [0076] 置換された芳香族炭化水素基として、例えば、4-ブロモフェニル基が挙げられる。
- [0077] 置換された芳香族複素環基として、例えば、2-*n*-プロピル-4-メチルベンゾイミダゾール-6-イル基が挙げられる。
- [0078] 上記一般式中、 R_2 は、アミノ基、ヒドロキシ基、脂肪族基または芳香族基を示す。
- [0079] アミノ基中の水素原子は、上記した脂肪族基、または、上記した芳香族基で置換されていてもよい。置換されたアミノ基として、例えば、ジメチルア

ミノ基が挙げられる。

[0080] 脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。 R_2 は、 R_1 と同じであってもよく、 R_1 と異なってもよい。

[0081] 上記一般式中、 R_3 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または、水素原子を示す。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。ハロゲン原子として、例えば、上記したハロゲン原子が挙げられる。

[0082] 上記一般式中、 n は、0、または、1から4の整数である。好ましくは、 n は、0である。

[0083] 上記一般式で示される特定のベンゾイミダゾール化合物として、好ましくは、1, 2-ジメチルベンゾイミダゾール、2-アミノ-1-メチルベンゾイミダゾール、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニルベンゾイミダゾール、2-(2-n-プロピル-4-メチルベンゾイミダゾール-6-イル)-1-メチルベンゾイミダゾールが挙げられる。

[0084] 特定のベンゾイミダゾール化合物は、単独使用または2種以上併用できる。

[0085] A剤中の特定のベンゾイミダゾール化合物の割合は、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.2質量%以上、より好ましくは、0.3質量%以上であり、例えば、7質量%以下、好ましくは、5質量%以下、より好ましくは、3質量%以下である。

[0086] A剤およびB剤中の非酸性モノマー100質量部に対する特定のベンゾイミダゾール化合物の割合は、例えば、0.1質量部以上、好ましくは、0.2質量部以上、より好ましくは、0.3質量部以上であり、例えば、5質量部以下、好ましくは、4質量部以下、より好ましくは、3質量部以下である。

[0087] 遷移金属化合物100質量部に対する特定のベンゾイミダゾール化合物の

割合は、例えば、100質量部以上、好ましくは、200質量部以上であり、例えば、20,000質量部以下、好ましくは、10,000質量部以下である。

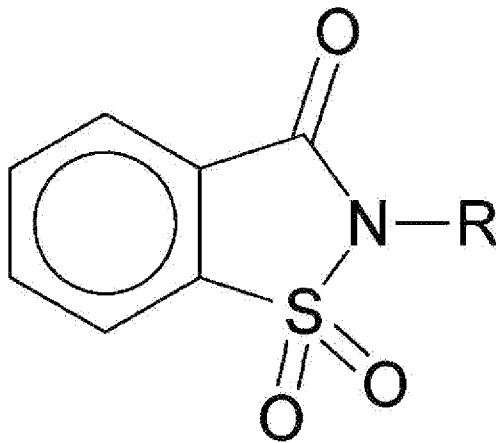
[0088] 有機過酸化物100質量部に対する特定のベンゾイミダゾール化合物の割合は、例えば、10質量部以上、好ましくは20質量部以上、より好ましくは、30質量部以上、更に好ましくは、50質量部以上であり、例えば、700質量部以下、好ましくは、500質量部以下、より好ましくは、400質量部以下である。

[0089] (1-4) 重合促進剤

重合促進剤は、下記一般式(1)から(5)のいずれか1つで示される特定のイミド化合物である。

[0090] 一般式(1)：

[0091] [化2]



[0092] 一般式(1)は、サッカリン、サッカリンの誘導体、および、それらのアルカリ金属塩を示す。一般式(1)中、Rは、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族基または芳香族基を示す。

[0093] アルカリ金属原子として、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムが挙げられる。

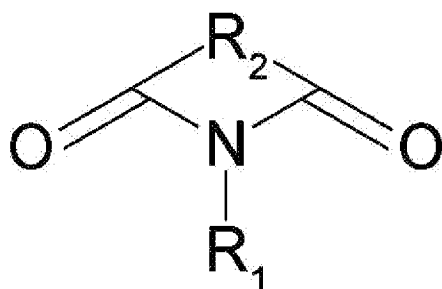
[0094] 脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。

[0095] 芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0096] 一般式（１）で示される特定のイミド化合物として、好ましくは、サッカリン、メチルサッカリン（サッカリンの誘導体の一例）、および、サッカリンナトリウム水和物（サッカリンのアルカリ金属塩の一例）が挙げられる。

[0097] 一般式（２）：

[0098] [化3]



[0099] 一般式（２）は、環状イミド、および、そのアルカリ金属塩を示す。一般式（２）中、R₁は、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族基または芳香族基を示す。アルカリ金属原子として、例えば、上記したアルカリ金属原子が挙げられる。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0100] R₂は、アルキレン基、アルケニレン基またはアリーレン基を示す。

[0101] アルキレン基として、例えば、炭素数１～４のアルキレン基が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

[0102] アルケニレン基として、例えば、炭素数１～４のアルケニレン基が挙げられる。具体的には、エチレニレン基が挙げられる。

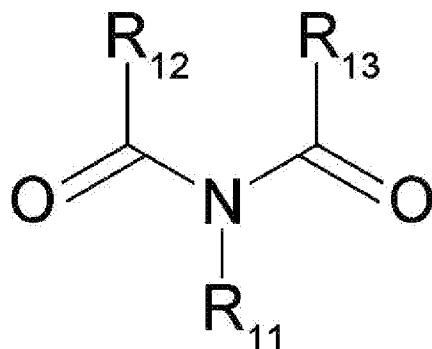
[0103] アリーレン基として、例えば、フェニレン基が挙げられる。

[0104] アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基中の水素原子は、上記したハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0105] 一般式（２）で示される特定のイミド化合物として、好ましくは、スクシンイミド、グルタリイミドおよびマレイミドが挙げられる。

[0106] 一般式（３）：

[0107] [化4]



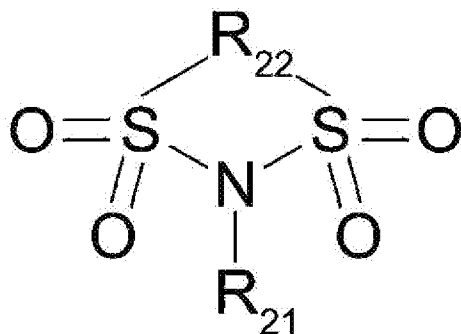
[0108] 一般式(3)は、非環状イミド、および、そのアルカリ金属塩を示す。一般式(3)中、 R_{11} は、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族基または芳香族基を示す。アルカリ金属原子として、例えば、上記したアルカリ金属原子が挙げられる。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0109] R_{12} および R_{13} のそれぞれは、脂肪族基または芳香族基を示す。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0110] 一般式(3)で示される特定のイミド化合物として、好ましくは、ジアセトアミドが挙げられる。

[0111] 一般式(4)：

[0112] [化5]



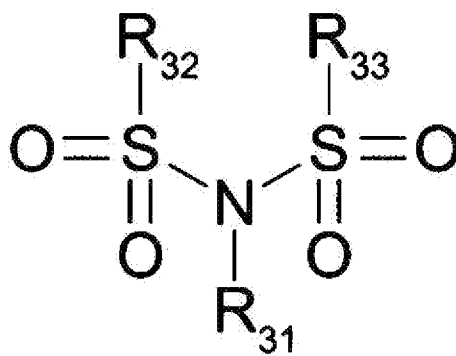
[0113] 一般式（４）は、環状スルホンイミド、および、そのアルカリ金属塩を示す。一般式（４）中、 R_{21} は、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族基または芳香族基を示す。アルカリ金属原子として、例えば、上記したアルカリ金属原子が挙げられる。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0114] R_{22} は、アルキレン基、アルケニレン基またはアリーレン基を示す。アルキレン基として、例えば、上記したアルキレン基が挙げられる。アルケニレン基として、例えば、上記したアルケニレン基が挙げられる。アリーレン基として、例えば、上記したアリーレン基が挙げられる。

[0115] 一般式（４）で示される特定のイミド化合物として、例えば、４，４-ジフルオロ-１，１，３，３-テトラオキシド-１，３，２-ジチアゼチジンが挙げられる。

[0116] 一般式（５）：

[0117] [化6]



[0118] 一般式（５）は、非環状スルホンイミド、および、そのアルカリ金属塩を示す。一般式（５）中、 R_{31} は、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族基または芳香族基を示す。アルカリ金属原子として、例えば、上記したアルカリ金属原子が挙げられる。脂肪族基として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0119] R_{32} および R_{33} のそれぞれは、脂肪族基または芳香族基を示す。脂肪族基

として、例えば、上記した脂肪族基が挙げられる。芳香族基として、例えば、上記した芳香族基が挙げられる。

[0120] 一般式(5)で示される特定のイミド化合物として、好ましくは、ジベンゼンスルホンイミド、および、N-フェニルビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)が挙げられる。

[0121] 重合促進剤は、単独使用または2種以上併用できる。

[0122] A剤中の重合促進剤の割合は、例えば、0.05質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上であり、例えば、5質量%以下、好ましくは、3質量%以下である。

[0123] 酸性モノマー100質量部に対する重合促進剤の割合は、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、25質量部以下、好ましくは、20質量部以下である。

[0124] B剤中の第三級アミン100質量部に対する重合促進剤の割合は、例えば、10質量部以上、好ましくは、15質量部以上、より好ましくは、30質量部以上であり、例えば、400質量部以下、好ましくは、350質量部以下、より好ましくは、300質量部以下である。第三級アミンについては、後で説明する。

[0125] (1-5) 非酸性モノマー

非酸性モノマーは、上記した酸性基を有さず、上記したエチレン性不飽和基を有する。

[0126] 非酸性モノマーは、水酸基を有する非酸性モノマーと、ウレタン結合を有する非酸性モノマーと、水酸基およびウレタン結合を有さない非酸性モノマーとに分類される。

[0127] 水酸基を有する非酸性モノマーとして、例えば、モノ(メタ)アクリレート、および、ジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0128] 水酸基を有するモノ(メタ)アクリレートとして、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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、および、ジヒドロキシ

シプロピルモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。水酸基を有するモノ（メタ）アクリレートとして、好ましくは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、より好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）が挙げられる。

[0129] 水酸基を有するジ（メタ）アクリレートとして、例えば、ビスフェノールA誘導体が挙げられる。水酸基を有するビスフェノールA誘導体として、例えば、2, 2-ビス[4-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]プロパンが挙げられる。

[0130] ウレタン結合を有する非酸性モノマーとして、例えば、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス（2-カルバモイルオキシエチル）]ジ（メタ）アクリレート（UDMA）が挙げられる。

[0131] 水酸基およびウレタン結合を有さない非酸性モノマーとして、例えば、モノ（メタ）アクリレート、および、ジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0132] 水酸基およびウレタン結合を有さないモノ（メタ）アクリレートとして、例えば、アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートとして、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、および、ブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0133] 水酸基およびウレタン結合を有さないジ（メタ）アクリレートとして、例えば、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、および、ビスフェノールA誘導体が挙げられる。

[0134] アルカンジオールジ（メタ）アクリレートとして、例えば、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、および、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。アルカンジオールジ（メタ）アクリレートとして、好ましくは、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NPGDMA）が挙げられる。

[0135] ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとして、例えば、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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートとして、好ましくは、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(TEGDMA)が挙げられる。

[0136] 水酸基およびウレタン結合を有さないビスフェノールA誘導体として、例えば、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(EBPADMA)が挙げられる。

[0137] 非酸性モノマーは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0138] A剤は、上記した非酸性モノマーのうち、少なくとも、水酸基を有する非酸性モノマーと、ウレタン結合を有する非酸性モノマーとを含有する。

[0139] A剤中の非酸性モノマーの割合は、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、例えば、95質量%以下、好ましくは、90質量%以下、より好ましくは、85質量%以下である。

[0140] (1-6) フィラー

フィラーとして、歯科材料に用いることができる従来公知のフィラーが挙げられる。具体的には、フィラーとして、例えば、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、アルミナ石英、ガラス、チタニア、ジルコニア、および、フッ化イッテルビウムが挙げられる。シリカとして、例えば、フェームドシリカが挙げられる。ガラスとして、例えば、バリウムガラスが挙げられる。フィラーは、カップリング剤などで表面処理されることにより、疎水化または親水化されていてもよい。

[0141] フィラーは、単独使用または2種以上併用できる。

[0142] A剤中のフィラーの割合は、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、例えば、97質量%以下、好ましくは、95質量%以下、より好ましくは、90質量%以下、より好ましくは、85質量%以下、より好ましくは、75質量%以下である。

[0143] (1-7) 無機過酸化物

無機過酸化物として、例えば、過硫酸化合物、過リン酸化合物、過塩素酸化合物および過酸化水素誘導体が挙げられる。

[0144] 過硫酸化合物として、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸カルシウム、過硫酸マグネシウム、過硫酸アンモニウムが挙げられる。

[0145] 過リン酸化合物として、例えば、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過リン酸カルシウム、過リン酸マグネシウム、過リン酸アンモニウムが挙げられる。

[0146] 過塩素酸化合物として、例えば、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウムが挙げられる。

[0147] 過酸化水素誘導体として、例えば、過酸化水素および過酸化尿素が挙げられる。

[0148] 無機過酸化物として、好ましくは、過硫酸化合物が挙げられ、より好ましくは、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムが挙げられる。

[0149] 無機過酸化物は、単独使用または2種以上併用できる。

[0150] A剤中の無機過酸化物の割合は、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.05質量%以上、より好ましくは、0.1質量%以上であり、例えば、10質量%以下、好ましくは、7質量%以下、より好ましくは、5質量%以下である。

[0151] A剤およびB剤の少なくとも一方が非酸性モノマーを含有する場合、A剤中の酸性モノマーと、A剤またはB剤中の非酸性モノマーとの総量100質量部に対して、無機過酸化物の割合は、例えば、0.5質量部以上、好ましくは、1質量部以上であり、例えば、15質量部以下、好ましくは、10質量部以下である。

[0152] (1-8) 光重合開始剤

光重合開始剤は、光を受けることにより、ラジカルを発生させる。

[0153] 光重合開始剤として、例えば、(ビス)アシルホスフィンオキサイド、 α -ジケトン、ケタール、チオキサントン誘導体、クマリンおよびその誘導体

、アントラキノンおよびその誘導体が挙げられる。（ビス）アシルホスフィンオキサイドとして、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、および、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が挙げられる。 α -ジケトンとして、例えば、カンファークイノンが挙げられる。ケタールとして、例えば、ベンジルジメチルケタール、および、ベンジルジエチルケタールが挙げられる。チオキサントンとして、例えば、2-クロロチオキサントン、および、2, 4-ジエチルチオキサントンが挙げられる。クマリンおよびその誘導体として、例えば、クマリン、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-カルボキシクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリンが挙げられる。アントラキノンおよびその誘導体として、例えば、アントラキノン、1-ブromo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, 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が挙げられる。

[0154] 光重合開始剤として、好ましくは、 α -ジケトン、より好ましくは、カンファークイノン（CQ）が挙げられる。

[0155] 光重合開始剤は、単独使用または2種以上併用できる。

[0156] A剤中の光重合開始剤の割合は、例えば、0.001質量%以上、好ましくは、0.01質量%以上であり、例えば、1質量%以下、好ましくは、0.1質量%以下である。

[0157] A剤およびB剤の少なくとも一方が非酸性モノマーを含有する場合、A剤中の酸性モノマーと、A剤またはB剤中の非酸性モノマーとの総量100質

量部に対して、光重合開始剤の割合は、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上であり、例えば、1質量部以下、好ましくは、0.5質量部以下である。

[0158] (1-9) その他の添加剤

A剤は、必要により、重合禁止剤、増粘剤、カップリング剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、顔料、および、溶媒を含有してもよい。重合禁止剤として、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）が挙げられる。

[0159] (2) B剤

B剤は、還元剤を含有する。B剤は、遷移金属化合物と、非酸性モノマーと、フィラーとを含有する。なお、A剤が非酸性モノマーおよびフィラーを含有しない場合、B剤は、必ず、非酸性モノマーおよびフィラーを含有する。B剤は、酸性モノマー、有機過酸化物、無機過酸化物、および、重合促進剤を含有しない。B剤は、液状またはペースト状である。

[0160] (2-1) 還元剤

還元剤として、例えば、第三級アミン、芳香族アミノ酸、スルフィン酸またはその塩、チオ尿素化合物、亜リン酸化合物、および、亜硫酸化合物が挙げられる。

[0161] 第三級アミンとして、例えば、芳香族第三級アミンが挙げられる。

[0162] 芳香族第三級アミンとして、例えば、N,N-ジアルキルトルイジン、N,N-ビス（ヒドロキシアルキル）トルイジン、N,N-ジアルキルアニリン、ジアルキルアミノ安息香酸エステルが挙げられる。

[0163] N,N-ジアルキルトルイジンとして、例えば、N,N-ジメチル-p-トルイジン、および、N,N-ジエチル-p-トルイジンが挙げられる。

[0164] N,N-ビス（ヒドロキシアルキル）トルイジンとして、例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン（BHEPT）、および、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）-p-トルイジンが挙げられる。

[0165] N,N-ジアルキルアニリンとして、例えば、N,N-ジメチルアニリン

、および、N，N－ジエチルアニリンが挙げられる。

[0166] ジアルキルアミノ安息香酸エステルとして、例えば、4－（ジメチルアミノ）安息香酸メチル、4－（ジメチルアミノ）安息香酸エチル（EDAB）、4－（ジメチルアミノ）安息香酸2－ブトキシエチル、および、4－（ジメチルアミノ）安息香酸イソアミルが挙げられる。

[0167] 芳香族アミノ酸として、例えば、N－フェニルグリシン酸、N－フェニルグリシン酸ナトリウム、N－フェニルグリシン酸カリウムが挙げられる。

[0168] スルフィン酸、および、その塩として、例えば、芳香族スルフィン酸、および、その塩が挙げられる。芳香族スルフィン酸として、例えば、ベンゼンスルフィン酸、o－トルエンスルフィン酸、p－トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、クロロベンゼンスルフィン酸、フルオロベンゼンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸が挙げられる。

[0169] 芳香族スルフィン酸の塩として、例えば、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸マグネシウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸ストロンチウム、ベンゼンスルフィン酸バリウム、ベンゼンスルフィン酸ブチルアミン塩、ベンゼンスルフィン酸アニリン塩、ベンゼンスルフィン酸トリイジン塩、ベンゼンスルフィン酸フェニレンジアミン塩、ベンゼンスルフィン酸ジエチルアミン塩、ベンゼンスルフィン酸ジフェニルアミン塩、ベンゼンスルフィン酸トリエチルアミン塩、ベンゼンスルフィン酸トリブチルアミン塩、ベンゼンスルフィン酸アンモニウム塩、ベンゼンスルフィン酸テトラメチルアンモニウム、ベンゼンスルフィン酸トリメチルベンジルアンモニウム、o－トルエンスルフィン酸リチウム、o－トルエンスルフィン酸ナトリウム、o－トルエンスルフィン酸カリウム、o－トルエンスルフィン酸カルシウム、o－トルエンスルフィン酸シクロヘキシルアミン塩、o－トルエンスルフィン酸アニリン塩、o－トルエンスルフィン酸アンモニウム塩、o－トルエンスルフィン酸テトラエチルアンモニウム、p－トル

エンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム（STS）、p-トルエンスルフィン酸カリウム、p-トルエンスルフィン酸カルシウム、p-トルエンスルフィン酸バリウム、p-トルエンスルフィン酸エチルアミン塩、p-トルエンスルフィン酸ブチルアミン塩、p-トルエンスルフィン酸トリイジン塩、p-トルエンスルフィン酸N-メチルアニリン塩、p-トルエンスルフィン酸ピリジン塩、p-トルエンスルフィン酸アンモニウム塩、p-トルエンスルフィン酸テトラメチルアンモニウム、p-トルエンスルフィン酸テトラエチルアンモニウム、p-トルエンスルフィン酸テトラブチルアンモニウム、 β -ナフタレンスルフィン酸ナトリウム、 β -ナフタレンスルフィン酸ストロンチウム、 β -ナフタレンスルフィン酸トリエチルアミン、 β -ナフタレンスルフィン酸N-メチルトリイジン、 β -ナフタレンスルフィン酸アンモニウム、 β -ナフタレンスルフィン酸トリメチルベンジルアンモニウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸リチウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸カリウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸カルシウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸バリウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸エチルアミン塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸ブチルアミン塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸トリイジン塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸N-メチルアニリン塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸ピリジン塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸アンモニウム塩、p-クロロベンゼンスルフィン酸テトラメチルアンモニウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸テトラエチルアンモニウム、および、p-クロロベンゼンスルフィン酸テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

[0170] チオ尿素化合物として、例えば、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、n-プロピルチオ尿素、イソプロピルチオ尿素、シクロヘキシルチオ尿素、ベンジルチオ尿素、フェニルチオ尿素、アセチルチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、アダマンチルチオ尿素、（2-ピリジル）チオ尿素、1-（2-テトラヒドロフルフリル）-2-チオ尿素、N，N'-ジメチルチオ尿素

、N，N'－ジエチルチオ尿素、N，N'－ジーｎ－プロピルチオ尿素、N，N'－ジイソプロピルチオ尿素、N，N'－ジシクロヘキシルチオ尿素、N，N'－ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素（TMTU）、トリエチルチオ尿素、トリ－ｎ－プロピルチオ尿素、トリイソプロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ－ｎ－プロピルチオ尿素、テトライソプロピルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素、エチレンチオ尿素、および、4，4－ジメチルエチレンチオ尿素が挙げられる。

[0171] 亜リン酸化合物として、例えば、無機亜リン酸化合物、および、有機亜リン酸化合物が挙げられる。

[0172] 無機亜リン酸化合物として、例えば、次亜リン酸カルシウム、および、亜リン酸ナトリウムが挙げられる。

[0173] 有機亜リン酸化合物として、例えば、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジーｎ－プロピル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリアリル亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジーｎ－プロピル、亜リン酸トリフェニル、および、亜リン酸トリアリルが挙げられる。

[0174] 亜硫酸化合物として、例えば、無機亜硫酸化合物、および、有機亜硫酸化合物が挙げられる。

[0175] 無機亜硫酸化合物として、例えば、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、および、亜硫酸水素ナトリウムが挙げられる。

[0176] 有機亜硫酸化合物として、例えば、亜硫酸ジエチル、亜硫酸ジーｎ－プロピル、亜硫酸ジイソプロピル、亜硫酸グリコール、1，3－プロピレンサルファイト、および、ジアリルサルファイトが挙げられる。

[0177] チオ硫酸化合物として、例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸カリウム、および、チオ硫酸マグネシウムが挙げられる。

[0178] 還元剤は、単独使用または2種以上併用できる。

[0179] 還元剤として、好ましくは、第三級アミンと、スルフィン酸またはその塩と、チオ尿素化合物との組み合わせ、より好ましくは、芳香族第三級アミンと、芳香族スルフィン酸またはその塩と、アルキルチオ尿素との組み合わせ、より好ましくは、N, N-ビス（ヒドロキシアルキル）トリイジンと、ジアルキルアミノ安息香酸エステルと、p-トルエンスルフィン酸またはp-トルエンスルフィン酸ナトリウムと、トリアルキルチオ尿素との組み合わせ、より好ましくは、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トリイジンと、4-（ジメチルアミノ）安息香酸エチルと、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム塩とトリメチルチオ尿素との組み合わせが挙げられる。

[0180] B剤中の還元剤の割合は、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上、より好ましくは、0.5質量%以上であり、例えば、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下、より好ましくは、10質量%以下である。

[0181] B剤中の第三級アミンの割合は、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.5質量%以上であり、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下である。

[0182] A剤中の有機過酸化物100質量部に対する第三級アミンの割合は、例えば、100質量部以上、好ましくは、130質量部以上であり、例えば、200質量部以下、好ましくは、170質量部以下である。

[0183] A剤中の無機過酸化物100質量部に対する還元剤（第三級アミンを除く）の割合は、例えば、10質量部以上、好ましくは、20質量部以上、例えば、100質量部以下、好ましくは、50質量部以下である。

[0184] （2-2）遷移金属化合物

遷移金属化合物は、周期律表の第4周期に属する遷移金属原子を含有する。なお、周期律表は、IUPAC Periodic Table of the Elements (version date 1 December 2018) である。

[0185] 遷移金属原子として、具体的には、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）

）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）およびガリウム（Ga）が挙げられる。遷移金属原子として、好ましくは、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）が挙げられ、より好ましくは、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）が挙げられる。

[0186] 遷移金属化合物として、例えば、遷移金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、錯体が挙げられる。ハロゲン化物として、例えば、塩化物、臭化物が挙げられる。カルボン酸塩として、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、オレイン酸、アクリル酸塩、グルコン酸塩、フタル酸塩、および、クエン酸塩が挙げられる。

[0187] 遷移金属の錯体は、中心金属としての遷移金属原子と、遷移金属原子に配位する配位子とを有する。

[0188] 配位子として、例えば、ジケトン系配位子、アミン系配位子、チオール系配位子、尿素系配位子および、チオ尿素系配位子が挙げられる。ジケトン系配位子として、例えば、アセチルアセトナートが挙げられる。アミン系配位子として、例えば、アルカンジアミン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールが挙げられる。チオール系配位子として、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、および、メルカプトベンゾイミダゾールが挙げられる。尿素系配位子として、例えば、尿素、および、エチレン尿素が挙げられる。チオ尿素系配位子として、例えば、チオ尿素、アセチルチオ尿素、ピリジルチオ尿素、および、エチレンチオ尿素が挙げられる。

[0189] 遷移金属化合物として、具体的には、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、および、バナジウム化合物が挙げられる。

- [0190] 銅化合物として、例えば、水酸化銅 (I)、塩化銅 (I)、塩化銅 (II)、臭化銅 (I)、臭化銅 (II)、ギ酸銅 (II)、酢酸銅 (I)、酢酸銅 (II)、硫酸銅 (II)、硝酸銅 (II)、ヨウ化銅 (I)、塩基性炭酸銅 (II)、酸化銅 (I)、酸化銅 (II)、金属銅、オレイン酸銅 (II)、アクリル酸銅 (II)、グルコン酸銅 (II)、フタル酸銅 (II)、クエン酸銅 (II)、銅 (II) アセチルアセトナート、メルカプトベンゾチアゾール銅、1, 3-プロパンジアミン銅、ベンズイミダゾール銅、ベンゾチアゾール銅、メルカプトベンゾイミダゾール銅 (MBI-Cu)、および、チオ尿素銅が挙げられる。
- [0191] 鉄化合物として、例えば、水酸化鉄 (II)、酸化水酸化鉄 (III)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (I)、臭化鉄 (II)、酢酸鉄 (II)、酢酸鉄 (III)、炭酸鉄 (II)、酸化鉄 (II)、酸化鉄 (III)、酸化鉄 (II、III)、金属鉄、硫酸鉄 (II)、硫酸鉄 (III)、鉄 (II) アセチルアセトナート、クエン酸鉄 (III)、および、グルコン酸鉄 (II) が挙げられる。
- [0192] コバルト化合物として、例えば、水酸化コバルト (II)、塩化コバルト (II)、酢酸コバルト (II)、臭化コバルト (II)、塩基性炭酸コバルト、硫酸コバルト (II)、酸化コバルト (II)、酸化コバルト (III)、酸化コバルト (II、III)、金属コバルト、硝酸コバルト (II)、および、コバルト (III) アセチルアセトナートが挙げられる。
- [0193] クロム化合物として、例えば、酢酸クロム (III)、塩化クロム (II)、塩化クロム (III)、塩化クロム (IV) 臭化クロム (II)、臭化クロム (III)、ふっ化クロム (III)、ふっ化クロム (V)、酸化クロム (III)、酸化クロム (IV)、酸化クロム (V)、クロム酸銀 (I)、硝酸クロム (III)、ニクロム酸カリウム、クロム (III) アセチルアセトナート、および、ヘキサフルオロアセチルアセトナトクロム (III) が挙げられる。
- [0194] 亜鉛化合物として、例えば、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、よう化亜鉛

、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、りん酸亜鉛、ニりん酸亜鉛、乳酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、および、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛が挙げられる。

[0195] マンガン化合物として、例えば、塩化マンガン(ⅠⅠ)、臭化マンガン(ⅠⅠ)、炭酸マンガン(ⅠⅠ)、ふっ化マンガン(ⅠⅠ)、よう化マンガン(ⅠⅠ)、硝酸マンガン(ⅠⅠ)、酸化マンガン(ⅠⅤ)、酢酸マンガン(ⅠⅠ)、酢酸マンガン((ⅠⅠⅠ)、りん酸マンガン(ⅠⅠ)、硫酸マンガン(ⅠⅠ)、マンガ(ⅠⅠ)アセチルアセトナート、および、マンガ(ⅠⅠⅠ)アセチルアセトナートが挙げられる。

[0196] バナジウム化合物として、例えば、塩化バナジウム(ⅠⅠⅠ)、臭化バナジウム(ⅠⅠⅠ)、金属バナジウム、酸化バナジウム(ⅠⅠ)、酸化バナジウム(ⅠⅠⅠ)、酸化バナジウム(Ⅴ)、バナジウム(ⅠⅤ)オキシアセチルアセトナート、バナジウム(ⅠⅠⅠ)アセチルアセトナート、シュウ酸オキシバナジウム(ⅠⅤ)、ステアリン酸酸化バナジウム(ⅠⅤ)、酸化硫酸バナジウム(ⅠⅤ)、バナジン(Ⅴ)酸アンモニウム、オルトバナジン(Ⅴ)酸ナトリウムが挙げられる。

[0197] 好ましくは、遷移金属化合物は、B剤中において固体である。つまり、B剤は、B剤中の成分、および、保管中の吸湿により獲得し得る水分に不溶な遷移金属化合物の粉粒体を含有する。20℃1気圧における、水100gに対する遷移金属化合物の溶解量は、例えば、5g以下、好ましくは4g以下、より好ましくは3g以下である。粉粒体の平均粒径は限定されないが、過大であると沈降しやすく、過小であると比表面積が過大となり、分散可能な量が減少する。そのため、平均粒径は、例えば、0.01μm以上、好ましくは、0.1μm以上、より好ましくは、1μm以上であり、例えば、500μm以下、好ましくは、100μm以下、より好ましくは、50μm以下である。

[0198] 遷移金属化合物がB剤中において固体である場合、遷移金属化合物の少なくとも一部は、A剤とB剤とを混合したときに、A剤中の酸性モノマーに溶

解可能である。

[0199] 遷移金属化合物は、好ましくは、銅化合物、鉄化合物、および、バナジウム化合物の少なくとも1種である。

[0200] 遷移金属化合物は、単独使用または2種類以上併用できる。

[0201] B剤中の遷移金属化合物の割合は、例えば、0.0001質量%以上、好ましくは、0.0005質量%以上、より好ましくは、0.001質量%以上であり、例えば、1質量%以下、好ましくは、0.5質量%以下、より好ましくは、0.3質量%以下である。

[0202] 還元剤100質量部に対する遷移金属化合物の割合は、例えば、0.001質量部以上、好ましくは、0.005質量部以上、より好ましくは、0.01質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下、より好ましくは、3質量部以下である。

[0203] A剤中の無機過酸化物100質量部に対する遷移金属化合物の割合は、例えば、0.001質量部以上、好ましくは、0.005質量部以上、より好ましくは、0.01質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下、より好ましくは、3質量部以下である。

[0204] (2-3) 非酸性モノマー

B剤中の非酸性モノマーとして、例えば、A剤中の非酸性モノマーと同じモノマーが挙げられる。

[0205] B剤中の非酸性モノマーの割合は、限定されない。B剤中の非酸性モノマーの割合は、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは、15質量%以上であり、例えば、99質量%以下、好ましくは、90質量%以下、より好ましくは、85質量%以下である。

[0206] (2-4) フィラー

B剤中のフィラーについての説明は、A剤中のフィラーについての説明と同様である。

[0207] B剤中のフィラーの割合は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%であり、例えば、97質量%以下

、好ましくは、95質量%以下、より好ましくは、90質量%以下である。

[0208] (2-5) その他の添加剤

B剤は、必要により、重合禁止剤、中和剤、増粘剤、溶媒、カップリング剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、および、顔料を含有してもよい。B剤中の重合禁止剤、増粘剤、溶媒、カップリング剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、および、顔料についての説明は、A剤中の重合禁止剤、増粘剤、溶媒、カップリング剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、および、顔料についての説明と同様である。中和剤として、例えば、水酸化カルシウムが挙げられる。

[0209] 2. 反応機構

次に、上記した2剤型自己接着性レジンセメントの反応機構について説明する。

[0210] 2剤型自己接着性レジンセメントを使用するには、例えば、A剤とB剤との混合物を歯質および補綴物の少なくとも一方に塗布して、歯質と補綴物とを接着する。

[0211] A剤とB剤とを混合すると、有機過酸化物および無機過酸化物と、還元剤との酸化還元反応により、ラジカルが発生する。また、遷移金属化合物が、還元剤、溶存酸素、重合促進剤、および、酸化剤（有機過酸化物および無機過酸化物）と反応し、ラジカルが発生する。このとき、特定のベンゾイミダゾール化合物が遷移金属化合物に配位することにより、遷移金属化合物の反応活性が高まり、より多くのラジカルが発生する。発生したラジカルにより、酸性モノマーおよび非酸性モノマーが重合する。つまり、歯科用重合キットは、歯科治療において、非酸性モノマーを重合させるために用いられる。

[0212] 酸性モノマーおよび非酸性モノマーが重合することにより、A剤とB剤との混合物が硬化し、補綴物が歯質に接着される。

[0213] 3. 作用効果

歯科用重合キットによれば、酸性モノマーと有機過酸化物とを含有するA剤、および、還元剤を含有するB剤の少なくとも一方に、上記一般式で示される特定のベンゾイミダゾール化合物が含有されている。

[0214] そのため、A剤とB剤との混合物の適度な硬化時間と、歯質に対する十分な接着力とを確保できながら、A剤およびB剤のそれぞれの保存安定性の向上を図ることができる。

[0215] 4. 他の実施形態

以下、歯科用重合キットの他の実施形態について説明する。

[0216] (1) A剤は、特定のベンズイミダゾール化合物を含有しなくてもよい。この場合、B剤は、特定のベンズイミダゾール化合物を含有する。

[0217] (2) 歯科用重合キットは、2剤型歯科用自己接着性コンポジットレジンであってもよい。2剤型歯科用自己接着性コンポジットレジン、は、歯科治療において、例えば、歯の欠損部位の充填に用いられる。

[0218] (3) 歯科用重合キットは、2剤型歯科用コーティング剤であってもよい。2剤型歯科用コーティング剤は、歯科治療において、例えば、歯質表面をコーティングするために用いられる。

実施例

[0219] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0220] 1. A剤およびB剤の調整

表1～5の処方に従って、A剤およびB剤のそれぞれについて、まず、モノマー液成分を混合してモノマー液を調製し、次に、モノマー液に分散成分（モノマー液中に固体の状態で分散する成分）を配合して、遠心攪拌機で混合した。これにより、ペースト状のA剤およびB剤を調製した。

[0221] 以下、表1～5中の略号の意味を記載する。

[0222] MDP：10-メタクリロイルオキシデシルアシドホスフェート

UDMA : [2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート

EBPADMA : エトキシ化ビスフェノールAジメタアクリレート

NPGDMA : ネオペンチルグリコールジメタクリレート

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート

BPB : t-ブチルパーオキシベンゾエート

EDAB : 4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル

BHEPT : N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -p-トルイジン

TMTU : トリメチルチオ尿素

SA : サッカリン

ベンゾイミダゾールA : 1, 2-ジメチルベンゾイミダゾール

ベンゾイミダゾールB : 2-アミノ-1-メチルベンゾイミダゾール

ベンゾイミダゾールC : 2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニルベンゾイミダゾール

ベンゾイミダゾールD : 1-メチルベンゾイミダゾール

ベンゾイミダゾールE : ベンゾイミダゾール

ベンゾトリアゾール : 1-(ジメチルアミノ)ベンゾトリアゾールと2-(ジメチルアミノ)ベンゾトリアゾールの混合物

ベンゾイミダゾールF : 2-メチルベンゾイミダゾール

CQ : カンファークノン

BHT : ジブチルヒドロキソトルエン

MBI-Cu : メルカプトベンズイミダゾール銅

STS : p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

PPS : 過硫酸カリウム

Ca(OH)₂ : 水酸化カルシウム

R812 : フュームドシリカ、アエロジル社製

YbF₃ : フッ化イッテルビウム (111)

GM8235 : 歯科用ガラス、Schott社製

G018-117 : 歯科用ガラス、Schott社製

2. 評価

(1) 保存安定性

各実施例および各比較例の歯科用重合キットのA剤およびB剤を、それぞれ、シリンジに充填した。65℃で一週間保管し、A剤およびB剤の保存安定性を以下の基準で評価した。結果を表1～5に示す。

[0223] A : ゲル化や硬化が見られない。

[0224] B : 65℃で一週間保管している間に、一部が、ゲル化または硬化した。

[0225] C : 65℃で一週間保管している間に、ほぼ全部が、ゲル化または硬化した。

[0226] D : A剤またはB剤の調製中、または、調整直後に、ゲル化または硬化した。

[0227] (2) 硬化時間

37℃で示差走査熱量測定を実施し、発熱のピーク時間を硬化時間とした。以下の基準で硬化時間を評価した。結果を表1～5に示す。

[0228] A : 硬化時間が2分以上、5分未満である。

[0229] B : 硬化時間が2分未満、または、5分以上である。

[0230] 硬化時間が2分未満であると、硬化が速すぎる。また、硬化時間が5分以上であると、硬化が遅すぎる。硬化時間が2分以上、5分未満であると、歯科治療に適している。

[0231] (3) 引張接着強さ

JIS T6611 : 2019に規定の方法で引張接着強さを測定し、以下の基準で評価した。以下の基準で評価した。結果を表1～5に示す。

[0232] A : 引張接着強さが2MPa以上である。

[0233] B : 引張接着強さが2MPa未満である。

[0234]

[表1]

			実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
			A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤
モノマー成分	發性モノマー		MDP	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	非發性モノマー	UDMA		33	33	33	33	33	33	33	33	33
		EBFADMA		78.5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5
		NPGDMA		20	20	20	20	20	20	20	20	20
		HEMA		31	31	31	31	31	31	31	31	31
		TEGDMA		21	21	21	21	21	21	21	21	21
	有機過酸化物		BPO	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	還元剤	EDAB		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		SHEPT		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		TMTU		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		阻化剤		SA					7			
	アゾール化合物	ベンゾイミダゾールA		2.0					2.0			2.0
		ベンゾイミダゾールB			2.0							
		ベンゾイミダゾールC					2.0					
		ベンゾイミダゾールD										
		ベンゾイミダゾールE										
		ベンゾトリアゾール										
		ベンゾイミダゾールF										
	光重合開始剤		CO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	重合禁止剤		BMT	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
分散成分	遷移金属化合物		MBI-Cu		0.002		0.002		0.002		0.002	0.002
	還元剤		STS		3		3		3		3	3
	無機過酸化物		FPB	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	中和剤		Cu(OH) ₂		0.5		0.5		0.5		0.5	0.5
	フィラー	R812		20	6.7	20	6.7	20	6.7	20	6.7	20
		YBF ₂		60		60		60		60		60
		GM8Z35		85	74	85	74	85	74	85	74	74
		G018-117			90		90		90		90	90
評価	保存安定性			A	A	A	A	A	A	A	A	A
	硬化時間			A	A	A	A	A	A	A	A	A
	引張接着強度			A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0235]

[表2]

			比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
			A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤
モノマー成分	酸性モノマー		12		12		12		12	
	非酸 性 モノ マー	UDMA	33		33		33		33	
		EBPADMA		78.5		78.5		78.5		78.5
		NFODMA		20		20		20		20
		HEMA	31		31		31		31	
		TEGDMA	21		21		21		21	
	有機過酸化物		0.6		0.6		0.6		0.6	
	還元剤	EDAB		0.2		0.2		0.2		0.2
		BHEPT		0.7		0.7		0.7		0.7
		TMTU		0.5		0.5		0.5		0.5
	触化剤									
	ア ブ ソ ル 化 合 物	ベンゾイミダゾールA								
		ベンゾイミダゾールB								
		ベンゾイミダゾールC								
		ベンゾイミダゾールD	2.0							
		ベンゾイミダゾールE			2.0					
		ベンゾトリアゾール					2.0			
		ベンゾイミダゾールF							2.0	
	光重合開始剤		0.2		0.2		0.2		0.2	
	重合禁止剤		0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
分散成分	遷移金属化合物			0.002		0.002		0.002		0.002
	還元剤			3		3		3		3
	無機過酸化物		10		10		10		10	
	中和剤			0.5		0.5		0.5		0.5
	フィラー	BB12	20	6.7	20	6.7	20	6.7	20	6.7
		YbF ₃	60		60		60		60	
		GMR235	85	74	85	74	85	74	85	74
		G015-117		90		90		90		90
評価	保存安定性		C	A	C	A	B	A	C	A
	硬化時間		測定不可		測定不可		B		測定不可	
	引張強度強さ		測定不可		測定不可		B		測定不可	

[0236]

[表3]

表3

			比較例5		比較例6		比較例7	
			A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤
モノマー液成分	酸性モノマー		12		12		12	
	非酸性モノマー	UDMA	33		33		33	
		EBPADMA		78.5		78.5		78.5
		NPGDMA		20		20		20
		HEMA	31		31		31	
		TEGDMA	21		21		21	
	有機過酸化物		0.6		0.6		0.6	
	還元剤	EDAB		0.2		0.2		0.2
		BHEPT		0.7		0.7		0.7
		TMTU		0.5		0.5		0.5
	硬化剤							
	アゾール化合物	ベンゾイミダゾールA						
		ベンゾイミダゾールB						
		ベンゾイミダゾールC						
		ベンゾイミダゾールD		2.0				
		ベンゾイミダゾールE				2.0		
		ベンゾトリアゾール						
		ベンゾイミダゾールF						2.0
	光重合開始剤		0.2		0.2		0.2	
	重合禁止剤		0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
分散成分	遷移金属化合物			0.002		0.002		0.002
	還元剤			3		3		3
	無機過酸化物		10		10		10	
	中和剤			0.5		0.5		0.5
	フィラー	R812	20	6.7	20	6.7	20	6.7
		YbF ₃	60		60		60	
		GM8235	85	74	85	74	85	74
		G015-117		90		90		90
評価	保存安定性		A	C	A	D	A	C
	硬化時間		測定不可		測定不可		測定不可	
	引張接着強さ		測定不可		測定不可		測定不可	

[0237]

[表4]

表4

			比較例8		比較例9		比較例10		
			A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	
モノマー液成分	酸性モノマー		12		12		12		
	非酸性モノマー	UDMA	33		33		33		
		EBPADMA		78.5		78.5		78.5	
		NPGDMA		20		20		20	
		HEMA	31		31		31		
		TEGDMA	21		21		21		
	有機過酸化物		BPB	0.6		0.6		0.6	
	還元剤	EDAB		0.2		0.2		0.2	
		BHEPT		0.7		0.7		0.7	
		TMTU		0.5		0.5		0.5	
	酸化剤		SA						
	アゾール化合物	ベンゾイミダゾールA							
		ベンゾイミダゾールB							
		ベンゾイミダゾールC							
		ベンゾイミダゾールD		1.0					
ベンゾイミダゾールE				1.0					
ベンゾトリアゾール									
ベンゾイミダゾールF						1.0			
光重合開始剤		CQ	0.2		0.2		0.2		
重合禁止剤		BHT	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	
分散成分	遷移金属化合物		MBI-Cu		0.002		0.002		0.002
	還元剤		STS		3		3		3
	無機過酸化物		PPS	10		10		10	
	中和剤		Ca(OH) ₂		0.5		0.5		0.5
	フィラー	R812	20	6.7	20	6.7	20	6.7	
		YbF ₃	60		60		60		
		GM8235	85	74	85	74	85	74	
		G015-117		90		90		90	
評価	保存安定性		C	A	C	A	C	A	
	硬化時間		測定不可		測定不可		測定不可		
	引張接着強さ		測定不可		測定不可		測定不可		

[表5]

表5

			比較例11		比較例12		比較例13		
			A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	
モノマー液成分	酸性モノマー		MDP	12		12		12	
	非酸性モノマー	UDMA		33		33		33	
		EBPADMA			78.5		78.5		78.5
		NPGDMA			20		20		20
		HEMA		31		31		31	
		TEGDMA		21		21		21	
	有機過酸化物		BPB	0.6		0.6		0.6	
	還元剤	EDAB			0.2		0.2		0.2
		BHEPT			0.7		0.7		0.7
		TMTU			0.5		0.5		0.5
	酸化剤		SA						
	アゾール化合物	ベンゾイミダゾールA							
		ベンゾイミダゾールB							
		ベンゾイミダゾールC							
		ベンゾイミダゾールD			1.0				
ベンゾイミダゾールE				1.0					
ベンゾトリアゾール									
ベンゾイミダゾールF							1.0		
光重合開始剤		CQ	0.2		0.2		0.2		
重合禁止剤		BHT	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	
分散成分	遷移金属化合物		MBI-Cu		0.002		0.002		0.002
	還元剤		STS		3		3		3
	無機過酸化物		PPS	10		10		10	
	中和剤		Ca(OH) ₂		0.5		0.5		0.5
	フィラー	R812		20	6.7	20	6.7	20	6.7
		YbF ₃		60		60		60	
		GM8235		85	74	85	74	85	74
		G01S-117			90		90		90
評価	保存安定性		A	C	A	C	A	C	
	硬化時間		測定不可		測定不可		測定不可		
	引張接着強さ		測定不可		測定不可		測定不可		

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単

なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0239] 本発明の歯科用重合キットは、歯科治療に利用される。

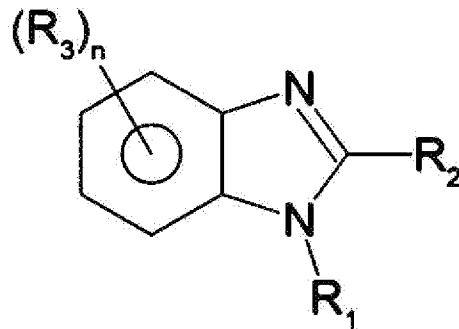
請求の範囲

[請求項1] 酸性基とエチレン性不飽和基とを有する酸性モノマーと、有機過酸化剤とを含有するA剤と、
還元剤を含有するB剤と
を備え、

前記A剤および前記B剤の少なくとも一方は、下記一般式で示される特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する、歯科用重合キット。

一般式：

[化1]



(上記一般式中、 R_1 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、または、ヒドロキシ基を示す。 R_2 は、アミノ基、ヒドロキシ基、脂肪族基または芳香族基を示す。 R_3 は、脂肪族基、芳香族基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または、水素原子を示す。 n は、0、または、1から4の整数である。)

[請求項2] 前記A剤は、前記特定のベンゾイミダゾール化合物を含有する、請求項1に記載の歯科用重合キット。

[請求項3] 前記A剤および前記B剤の少なくとも一方は、前記非酸性モノマーを含有する、請求項1に記載の歯科用重合キット。

[請求項4] 前記A剤および前記B剤は、ともに、ペースト状である、請求項1に記載の歯科用重合キット。

[請求項5] 前記A剤および前記B剤は、ともに、フィラーを含有する、請求項

1 に記載の歯科用重合キット。

[請求項6] 前記 B 剤は、遷移金属化合物をさらに含有する、請求項 1 に記載の歯科用重合キット。

[請求項7] 前記遷移金属化合物は、周期律表の第 4 周期に属する遷移金属原子を含有する、請求項 6 に記載の歯科用重合キット。

[請求項8] 前記遷移金属化合物は、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、および、バナジウム化合物の少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の歯科用重合キット。

[請求項9] 前記遷移金属化合物は、前記 B 剤中で固体であり、
前記 A 剤と前記 B 剤とを混合したときに、前記遷移金属化合物の少なくとも一部は、前記 A 剤中の前記酸性モノマーに溶解可能である、請求項 6 に記載の歯科用重合キット。

[請求項10] 前記遷移金属化合物は、銅化合物、鉄化合物、および、バナジウム化合物の少なくとも 1 種である、請求項 9 に記載の歯科用重合キット。

[請求項11] 前記 A 剤は、無機過酸化物を含有する、請求項 1 に記載の歯科用重合キット。

[請求項12] 前記 A 剤は、光重合開始剤を含有する、請求項 1 に記載の歯科用重合キット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K 6/30 (2020.01)i; A61K 6/60 (2020.01)i; A61K 6/62 (2020.01)i; A61K 6/70 (2020.01)i; A61K 6/76 (2020.01)i; A61K 6/77 (2020.01)i FI: A61K6/30; A61K6/60; A61K6/62; A61K6/70; A61K6/76; A61K6/77 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; A61K6/60; A61K6/62; A61K6/70; A61K6/76; A61K6/77 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Cplus/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	JP 2013-144658 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 25 July 2013 (2013-07-25) claims, paragraph [0012], examples	1-12
A	JP 2022-112496 A (IVOCLAR VIVADENT AG) 02 August 2022 (2022-08-02) claims, examples	1-12
A	US 5326779 A (THE ROCKEFELLER UNIVERSITY) 05 July 1994 (1994-07-05) claims	1-12
A	JP 2012-503627 A (BOEHRINGER INGELHEIM INTERNATIONAL GMBH) 09 February 2012 (2012-02-09) claims	1-12
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 01 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
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/JP2024/010106

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-144658	A	25 July 2013	(Family: none)	
JP	2022-112496	A	02 August 2022	US 2022/0226200	A1
				claims, examples	
				EP 4032521	A1
				CN 114796618	A
US	5326779	A	05 July 1994	(Family: none)	
JP	2012-503627	A	09 February 2012	WO 2010/034796	A1
				claims	
				US 2011/0275656	A1
				KR 10-2011-0056530	A
				CN 102164911	A

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 6/60(2020.01)i; A61K 6/62(2020.01)i; A61K 6/70(2020.01)i;
A61K 6/76(2020.01)i; A61K 6/77(2020.01)i
FI: A61K6/30; A61K6/60; A61K6/62; A61K6/70; A61K6/76; A61K6/77

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; A61K6/60; A61K6/62; A61K6/70; A61K6/76; A61K6/77

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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、調査に利用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	JP 2013-144658 A (株式会社トクヤマデンタル) 25.07.2013 (2013 - 07 - 25) 特許請求の範囲, [0012], 実施例	1-12
A	JP 2022-112496 A (イフォクレール ヴィヴァデント アクチエンゲゼルシャフト) 02.08.2022 (2022 - 08 - 02) 特許請求の範囲, 実施例	1-12
A	US 5326779 A (THE ROCKEFELLER UNIVERSITY) 05.07.1994 (1994 - 07 - 05) 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2012-503627 A (パーリンガー インゲルハイム インターナショナル ゲゼルシャ フト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 09.02.2012 (2012 - 02 - 09) 特許請求の範囲	1-12

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
01.05.2024

国際調査報告の発送日
21.05.2024

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）

愛清 哲 4C 1967

電話番号 03-3581-1101 内線 3439

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/JP2024/010106

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-144658	A	25.07.2013	(ファミリーなし)	
JP	2022-112496	A	02.08.2022	US 2022/0226200	A1
				特許請求の範囲, 実施例	
				EP 4032521	A1
				CN 114796618	A
US	5326779	A	05.07.1994	(ファミリーなし)	
JP	2012-503627	A	09.02.2012	W0 2010/034796	A1
				特許請求の範囲	
				US 2011/0275656	A1
				KR 10-2011-0056530	A
				CN 102164911	A