

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7022749号

(P7022749)

(45)発行日 令和4年2月18日(2022.2.18)

(24)登録日 令和4年2月9日(2022.2.9)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K	6/30 (2020.01)	A 6 1 K	6/30
A 6 1 K	6/60 (2020.01)	A 6 1 K	6/60
A 6 1 K	6/62 (2020.01)	A 6 1 K	6/62

請求項の数 16 (全33頁)

(21)出願番号	特願2019-527040(P2019-527040)	(73)特許権者	301069384
(86)(22)出願日	平成30年6月28日(2018.6.28)		クラレノリタケデンタル株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/024700		岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地
(87)国際公開番号	WO2019/004391	(74)代理人	100107641
(87)国際公開日	平成31年1月3日(2019.1.3)		弁理士 鎌田 耕一
審査請求日	令和1年12月17日(2019.12.17)	(74)代理人	100174779
(31)優先権主張番号	特願2017-126707(P2017-126707)		弁理士 田村 康晃
(32)優先日	平成29年6月28日(2017.6.28)	(72)発明者	川名 麻梨子
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		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
		(72)発明者	畑中 憲司
			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
		(72)発明者	安部 百恵
			新潟県胎内市倉敷町2 番 2 8 号 クラレ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2 ペースト型歯科用硬化性組成物

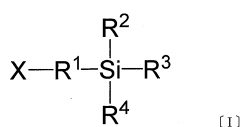
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性基を有する重合性単量体 (a)、酸性基を有しない重合性単量体 (b)、重合開始剤 (c)、及びフィラー (d) を含む第 1 剤と、

酸性基を有しない重合性単量体 (b)、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス及びアルミナからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のフィラー (e)、重合促進剤 (f)、及び下記一般式 [I]

【化 1】



(式中、X は (メタ) アクリロキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる重合可能な官能基を表し、R¹ は二価基を有していてもよい炭素鎖長が 5 以上 20 以下の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数 6 以上 20 以下の二価の芳香族基を表し、R²、R³、及び R⁴ は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、R²、R³、及び R⁴ の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。)

で表されるシランカップリング剤 (g) を含む第 2 剤とから構成される 2 ペースト型歯科

用硬化性組成物。

【請求項 2】

R¹が、二価基を有していてもよい炭素鎖長が 7 以上 20 以下の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数 7 以上 20 以下の二価の芳香族基である、請求項 1 に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 3】

R²、R³、及び R⁴が、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基であり、R²、R³、及び R⁴の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基である、請求項 1 又は 2 に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 4】

R²、R³、及び R⁴が、それぞれ独立して、水酸基、メチル基又はメトキシ基であり、R²、R³、及び R⁴の少なくとも 1 つがメトキシ基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 5】

R²、R³、及び R⁴がメトキシ基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 6】

R¹が、二価基を有していてもよい炭素鎖長が 8 以上 20 以下の直鎖を有する二価の脂肪族基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 7】

R¹が、二価基を有していてもよい炭素数 8 以上 20 以下の二価の芳香族基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 8】

シランカップリング剤 (g) が、5 - (メタ) アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、6 - (メタ) アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、7 - (メタ) アクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルメチルジメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルメチルジメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルメチルジメトキシシラン、及び (メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 9】

シランカップリング剤 (g) が、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、及び (メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 10】

さらに第 2 剤に架橋剤 (h) を含み、架橋剤 (h) が下記一般式〔V〕で表される化合物及び/又は一般式〔VI〕で表される化合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

10

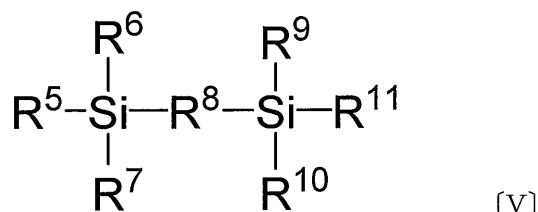
20

30

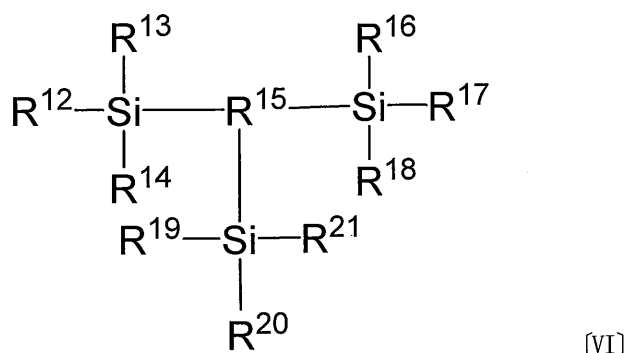
40

50

【化 2】



【化 3】



(式中、 R^8 は、二価基を有していてもよい炭素鎖長が1以上である二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基を表し、 R^{15} は、炭素鎖長が1以上である三価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の三価の芳香族基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$ 、及び $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{21}$ は、それぞれ独立して、水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基を表す。)

【請求項 1 1】

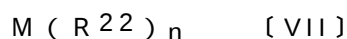
R^8 が二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基であり、 R^{15} が二価基を有していてもよい炭素数6以上の三価の芳香族基である、請求項10に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 1 2】

架橋剤(h)が一般式[V]で表される化合物であり、 R^8 が二価基を有していてもよい炭素鎖長が1以上である二価の脂肪族基である、請求項10に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 1 3】

さらに第1剤に下記一般式[VII]で表されるシラノール縮合触媒(i)を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。



(式中、MはTi、Zr又はAlを表し、 R^{22} は脂肪族基を表し、nは1～4の整数を表し、 R^{22} が複数存在する場合、 R^{22} は互いに同一であってもよいし異なってもよい。)

【請求項 1 4】

R^{22} が、炭素数1～9のアルコキシ基、炭素数2～9のアシロキシ基、炭素数3～9のアルケニルオキシ基、炭素数5～15のβ-ジケトナート基、又は炭素数1～9のアシル基を有するジアシルメチル基である、請求項13に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 1 5】

さらに第1剤と第2剤の少なくとも一方に光重合開始剤(j)を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【請求項 1 6】

フィラー(e)がバリウムガラス及び/又はアルミナである、請求項1～15のいずれか1項に記載の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自己接着性の２ペースト型歯科用硬化性組成物に関する。詳しくは、本発明は歯科用ガラスセラミックス修復物、特に二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス修復物に対して、従来使用されていたプライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性を有する２ペースト型歯科用硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

湿潤体、例えば歯質・骨などの生体硬組織の修復治療のために、接着材料が使用されている。湿潤体に使用する接着材料としては、ラジカル重合性単量体、重合開始剤などからなるレジン系の硬化性組成物が汎用されている。

10

【0003】

齲蝕や事故などにより機能を失った歯牙は、例えば、インレーやクラウンと呼ばれる金属やセラミックス製の歯冠用修復材料を歯牙に固定することにより修復され、歯冠用修復材料の歯牙への固定には、歯科用セメントと呼ばれる接着材が用いられている。

【0004】

従来、歯科用セメントによる接着の前処理として、歯質又は歯冠用修復材料に対して各材料専用のプライマー処理を施さなければならず、歯科用ガラスセラミックス材料に対してはエッチング処理の後、シランカップリング剤によるシラン処理が必須であった。そのため、煩雑な操作を減らす観点から、プライマーを使用しなくても臨床上に許容可能な接着性を有する歯科用硬化性組成物（特許文献１）、自己接着性レジンセメント（特許文献２）などが提案されていた。また、歯科用ガラスセラミックス材料に対する接着耐久性を改善する観点から、プライマー及び接着材として使用できる歯科用接着性組成物も提案されていた（特許文献３）。

20

【0005】

また、近年、審美性及び強度に優れる歯科用ガラスセラミックスとして、二ケイ酸リチウムガラスが普及しつつある。二ケイ酸リチウムガラス表面においてはシランカップリング剤によるシラン処理を施しても高い接着耐久性を得ることが難しいという課題があった。そのため、二ケイ酸リチウムガラスに対して長期的に良好な接着耐久性を得るためには、シランカップリング剤による化学的な接着に加えて、フッ酸処理やサンドブラスト処理を施し表面を粗造化することによる機械的嵌合力が必要であった。このように、二ケイ酸リチウムガラスをはじめとして歯科用ガラスセラミックスに対して高い接着耐久性を得るためには、接着操作が非常に煩雑であった。一般に歯科治療は、接着操作を簡便かつ迅速に行う必要があるため、これらの処理が不要であり、良好な接着耐久性を有する自己接着性セメントが求められていた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開２０１６－１２４８１１号公報

40

特開２０１０－０１８５２４号公報

特開昭６３－５１３０８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献１には、歯科用ガラスセラミックス修復物を含むあらゆる歯科用の被着体に対して、従来使用されていたプライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性を有し、かつ長期保存後の接着強さ、及びペースト性状の安定性に優れた２ペースト型歯科用硬化性組成物が開示されている。しかしながら、該特許文献１には二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックスに対する接着耐久性については何ら記載されていない。また、実

50

施例で示されるシランカップリング剤では二ケイ酸リチウムガラスに対しては良好な接着耐久性を得ることができない。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 には、さまざまな被着体に対して自己接着性を有する歯科用セメント組成物が開示されている。しかしながら、該特許文献 2 には歯科用ガラスセラミックス材料への接着性を発現する目的でのシランカップリング剤の配合についての記載がない。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 には、シランカップリング剤、酸性基を有する重合性単量体からなる歯科用ガラスセラミックス接着用の組成物が開示されている。しかしながら、該特許文献 3 においては、二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックスに対する接着耐久性については何ら記載されていない。

10

【 0 0 1 0 】

本発明は、歯科用ガラスセラミックス修復物、特に二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス修復物を含む歯科用の被着体に対して、従来使用されていたプライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性を有する 2 ペースト型歯科用硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、歯科用ガラスセラミックス修復物、特に二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス修復物を含む歯科用の被着体に対して、従来使用されていたプライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性を有する 2 ペースト型歯科用硬化性組成物に関して鋭意検討を重ねた結果、二ケイ酸リチウムガラス表面の接着界面におけるシロキサン結合が加水分解しやすいこと、二ケイ酸リチウムガラスは従来のシリカ系ガラスセラミックスである陶材などと比較して酸により粗造化されにくいこと及び特定構造のシランカップリング剤を含む特定の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物において上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

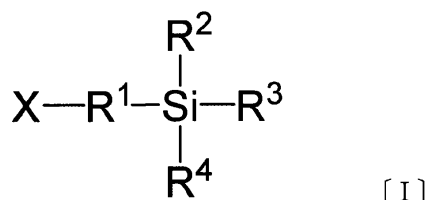
【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

[1] 酸性基を有する重合性単量体 (a)、酸性基を有しない重合性単量体 (b)、重合開始剤 (c)、及びフィラー (d) を含む第 1 剤と、
酸性基を有しない重合性単量体 (b)、塩基性ガラスフィラー及びアルミナからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のフィラー (e)、重合促進剤 (f)、及び下記一般式 [I]

30

【化 1】



(式中、X は (メタ) アクリロキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる重合可能な官能基を表し、R¹ は二価基を有していてもよい炭素鎖長が 5 以上の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数 6 以上の二価の芳香族基を表し、R²、R³、及び R⁴ は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、R²、R³、及び R⁴ の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。)

40

で表されるシランカップリング剤 (g) を含む第 2 剤とから構成される 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 3 】

[2] R¹ が、二価基を有していてもよい炭素鎖長が 7 以上の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数 7 以上の二価の芳香族基である、[1] の 2 ペ

50

ースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 4 】

[3] R²、R³、及び R⁴ が、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基であり、R²、R³、及び R⁴ の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基である、[1] 又は [2] の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 5 】

[4] R²、R³、及び R⁴ が、それぞれ独立して、水酸基、メチル基又はメトキシ基であり、R²、R³、及び R⁴ の少なくとも 1 つがメトキシ基である、[1] ~ [3] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 6 】

[5] R²、R³、及び R⁴ がメトキシ基である、[1] ~ [4] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 7 】

[6] R¹ が、二価基を有していてもよい炭素鎖長が 8 以上の直鎖を有する二価の脂肪族基である、[1] ~ [5] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 8 】

[7] R¹ が、二価基を有していてもよい炭素数 8 以上の二価の芳香族基である、[1] ~ [5] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 1 9 】

[8] シランカップリング剤 (g) が、5 - (メタ) アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、6 - (メタ) アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、7 - (メタ) アクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルメチルジメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルメチルジメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルメチルジメトキシシラン、及び (メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、[1] ~ [7] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

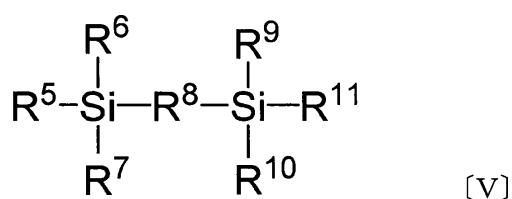
【 0 0 2 0 】

[9] シランカップリング剤 (g) が、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、及び (メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、[1] ~ [7] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 0 0 2 1 】

[10] さらに第 2 剤に架橋剤 (h) を含み、架橋剤 (h) が下記一般式 [V] で表される化合物及び / 又は一般式 [VI] で表される化合物である、[1] ~ [9] のいずれかの 2 ペースト型歯科用硬化性組成物。

【 化 2 】



10

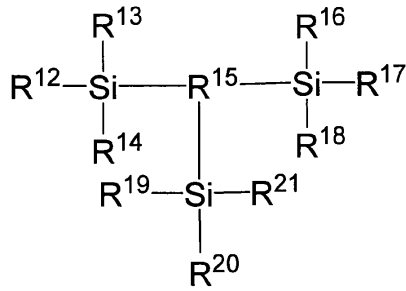
20

30

40

50

【化 3】



〔VI〕

10

（式中、 R^8 は、二価基を有していてもよい炭素鎖長が1以上である二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基を表し、 R^{15} は、炭素鎖長が1以上である三価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の三価の芳香族基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$ 、及び $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{21}$ は、それぞれ独立して、水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基を表す。）

【0022】

〔11〕 R^8 が二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基であり、 R^{15} が二価基を有していてもよい炭素数6以上の三価の芳香族基である、〔10〕の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

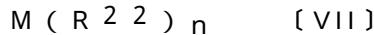
【0023】

20

〔12〕架橋剤（h）が一般式〔V〕で表される化合物であり、 R^8 が二価基を有していてもよい炭素鎖長が1以上である二価の脂肪族基である、〔10〕の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【0024】

〔13〕さらに第1剤に下記一般式〔VII〕で表されるシラノール縮合触媒（i）を含む、〔1〕～〔12〕のいずれかの2ペースト型歯科用硬化性組成物。



（式中、MはTi、Zr又はAlを表し、 R^{22} は脂肪族基を表し、nは1～4の整数を表し、 R^{22} が複数存在する場合、 R^{22} は互いに同一であってもよいし異なってもよい。）

30

【0025】

〔14〕 R^{22} が、炭素数1～9のアルコキシ基、炭素数2～9のアシロキシ基、炭素数3～9のアルケニルオキシ基、炭素数5～15のβ-ジケトナート基、又は炭素数1～9のアシル基を有するジアシルメチル基である、〔13〕の2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【0026】

〔15〕さらに第1剤と第2剤の少なくとも一方に光重合開始剤（j）を含む、〔1〕～〔14〕のいずれかの2ペースト型歯科用硬化性組成物。

【0027】

〔16〕フィラー（e）がバリウムガラス及び／又はアルミナである、〔1〕～〔15〕のいずれかの2ペースト型歯科用硬化性組成物。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物は、歯科用ガラスセラミックス修復物（特に二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス修復物）を含む歯科用の被着体に対して、従来使用されていたプライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性を有する。また、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物は、プライマーを使用しなくても臨床上許容できる接着耐久性が得られるため、煩雑な操作が不要である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

50

本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物の第１剤は、酸性基を有する重合性単量体（ａ）、酸性基を有しない重合性単量体（ｂ）、重合開始剤（ｃ）、及びフィラー（ｄ）を含む。

【００３０】

本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物の第１剤は、酸性基を有する重合性単量体（ａ）（以下、「酸性基含有重合性単量体（ａ）」と称する）を含有する。酸性基含有重合性単量体（ａ）を配合すると、歯質を始め、歯科用補綴材料に対する接着性を付与することができる。

【００３１】

酸性基含有重合性単量体（ａ）としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基などの酸性基を少なくとも１個有し、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基などの重合性基を少なくとも１個有する重合性単量体が挙げられる。酸性基含有重合性単量体（ａ）は、被着体との親和性を有するとともに、歯質に対しては脱灰作用を有する。酸性基含有重合性単量体（ａ）の具体例を下記する。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味し、「（メタ）アクリロキシ」とは、アクリロキシ及びメタクリロキシを意味する。

【００３２】

リン酸基含有重合性単量体としては、例えば、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エイコシルジハイドロジェンホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔９－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－プロモエチルハイドロジェンホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシ－（１－ヒドロキシメチル）エチル〕ハイドロジェンホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【００３３】

ピロリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、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〕及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【００３４】

チオリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、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エイコシルジハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔９－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンチオホスフェート、１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンチオホスフェート、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チオホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－プロモエチルハイドロジェンチオホスフェート、ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシ－（１－ヒドロキシメチル）エチル〕ハイドロジェン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、アンモニウム塩などが挙げられる。

10

20

30

40

50

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エ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、アンモニウム塩などが挙げられる。

10

【0035】

ホスホン酸基含有重合性単量体としては、例えば、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ホスホノアセテート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル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、アンモニウム塩などが挙げられる。

20

【0036】

スルホン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - スルホエチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0037】

カルボン酸基含有重合性単量体としては、分子内に1つのカルボキシ基を有する重合性単量体と、分子内に複数のカルボキシ基を有する重合性単量体などが挙げられる。

【0038】

分子内に1つのカルボキシ基を有する重合性単量体としては、例えば、(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、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、p - 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 - 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、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マレート及びこれらの酸ハロゲン化物などが挙げられる。

30

【0039】

分子内に複数のカルボキシ基を有する重合性単量体としては、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' - (

40

50

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及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0040】

上記の酸性基含有重合性単量体(a)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。これらの酸性基含有重合性単量体(a)の中でも、歯科用の被着体に対する接着強さが大きい点で、リン酸基含有重合性単量体、カルボン酸基含有重合性単量体及びスルホン酸基含有重合性単量体からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、リン原子に結合する水酸基を2個以上有するリン酸基含有重合性単量体、分子内に複数のカルボキシ基を有する重合性単量体、及びスルホン酸基含有重合性単量体からなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ(メタ) アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル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、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及び11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種以上がさらに好ましい。

10

【0041】

酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部中において、1~50質量部であることが好ましく、2~30質量部であることがより好ましく、2~15質量部であることがさらに好ましい。酸性基含有重合性単量体(a)の含有量が1質量部以上であると、各種歯科用被着体に対する高い接着性を得ることが容易であり、また、酸性基含有重合性単量体(a)の含有量が50質量部以下であると、重合性及び接着性のバランスを保ちやすい。なお、本発明において、2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量とは、第1剤及び/又は第2剤に含まれる酸性基含有重合性単量体(a)、酸性基を有しない重合性単量体(b)、後述のシランカップリング剤(g)及び架橋剤(h)の合計量のことをいう(但し、前記重合性単量体成分の総量には、シランカップリング剤(g)以外の重合性基を有するシランカップリング剤が2ペースト型歯科用硬化性組成物に含まれる場合、該シランカップリング剤も含む)。

20

【0042】

酸性基を有しない重合性単量体(b)は、重合開始剤によりラジカル重合反応が進行して高分子化する重合性単量体である。本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物は、酸性基を有しない重合性単量体(b)を、第1剤と第2剤のいずれにも含む。本発明における酸性基を有しない重合性単量体(b)を構成する重合性単量体は、1種に限定されず2種以上でもよい。酸性基を有しない重合性単量体(b)として、下記の水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体が好適に挙げられる。

30

【0043】

水溶性重合性単量体とは、25における水に対する溶解度が10質量%以上の重合性単量体を意味する。同溶解度が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。水溶性重合性単量体は、2ペースト型歯科用硬化性組成物の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分(コラーゲン)に接着する。水溶性重合性単量体としては、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 - トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリルクロライド、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が9以上のもの)、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミドなどが挙げられ、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

40

【0044】

疎水性重合性単量体とは、25における水に対する溶解度が10質量%未満の架橋性の

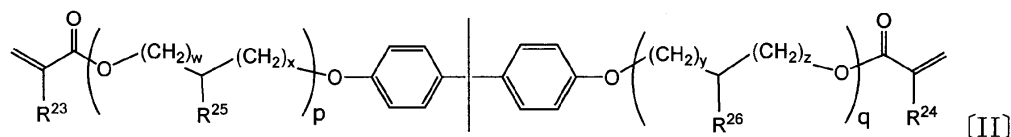
50

重合性単量体を意味する。架橋性の重合性単量体としては、例えば、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が挙げられる。疎水性重合性単量体は、２ペースト型歯科用硬化性組成物の機械的強度、取り扱い性を向上させる。

【 0 0 4 5 】

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、下記一般式〔II〕

【化 4】



10

（式中、 R^{23} 及び R^{24} は水素原子又はメチル基であり、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 w 、 x 、 y 、及び z は 0 ～ 6 の整数であり、 p 及び q は 0 ～ 8 の整数であって、同じであってもよく、それぞれ互いに異なっているもよい。）

で表される芳香族ジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の具体例としては、2，2 - ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス〔4 - （3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、2，2 - ビス〔4 - （3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（以下、「Bis - GMA」と略称することがある）、2，2 - ビス（4 - （メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - （メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - （メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - （メタ）アクリロイルオキシ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イソプロポキシフェニル）プロパン、1，4 - ビス（2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル）ピロメリテートなどが挙げられる。これらの中でも、2，2 - ビス〔4 - （3 - （メタクリロイルオキシ） - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル）プロパン、2，2 - ビス（4 - メタ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）（以下、「D2．6E」と略称することがある）が好ましい。

20

30

【 0 0 4 6 】

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、エリスリトールジ（メタ）アクリレート、ソルビトールジ（メタ）アクリレート、マンニトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，5 - ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，10 - デカンジオールジ（メタ）アクリレート、2，2，4

40

50

- 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、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)エタンなどが挙げられる。これらの中でも、グリセロールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート及び1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタンが好ましい。

【0047】

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トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N,N-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1,3-ジオール]テトラメタクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタンなどが挙げられる。

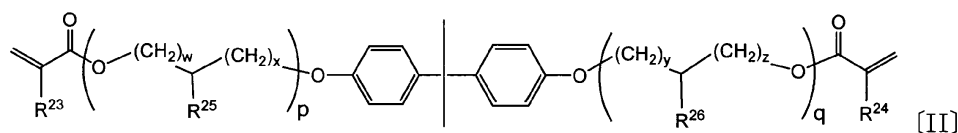
【0048】

上記の酸性基を有しない重合性単量体(b)(水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体)は、いずれも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。酸性基を有しない重合性単量体(b)は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部中において、10~99質量部であることが好ましく、50~95質量部であることがより好ましい。水溶性重合性単量体の含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部中において、1~50質量部であることが好ましく、2~25質量部であることがより好ましく、3~10質量部であることがさらに好ましい。また、疎水性重合性単量体の含有量は、2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部中において、10~99質量部であることが好ましく、50~95質量部であることがより好ましい。

【0049】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物(第1剤と第2剤の混合物)において、酸性基を有しない重合性単量体(b)として下記一般式〔II〕で表される芳香族ジ(メタ)アクリレートの2種以上の混合物が含まれる場合、下記一般式〔II〕で表される芳香族ジ(メタ)アクリレートの2種以上の混合物とシランカップリング剤(g)との配合比(質量比)がペースト性状の観点から1:1~30:1であることが好ましく、3:1~25:1であることがより好ましく、5:1~23:1であることがさらに好ましい。

【化5】



(式中、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、w、x、y、z、p及びqは上記と同一意味を有する。)

【0050】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物の第1剤は、重合開始剤(c)を含有する。

【0051】

重合開始剤(c)として、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物及び遷移金属錯体が挙げられる。後述する光重合開始剤(j)を除き、これらは特に制限されることなく公知のものが使用できる。有機過酸化物、無機過酸化物及び遷移金属錯体は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。

【 0 0 5 2 】

代表的な有機過酸化物として、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシド、ペルオキシケタール、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これらの中でも、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステルが特に好ましく、本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物を長期保存しても操作可能時間の変動が小さいことから、ペルオキシエステルが最も好ましい。有機過酸化物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 3 】

より具体的には、ヒドロペルオキシドとしては、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、１，１，３，３-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド（以下、「ＴＨＰ」と略称することがある）などが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

ペルオキシエステルとしては、ペルオキシ基（-OO-基）の一方にアシル基、もう一方に炭化水素基（又はそれに類する基）を有するものであれば公知のものを何ら制限なく使用することができる。具体例としては、 α ， α -ビス（ネオデカノイルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、１，１，３，３-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、１-シクロヘキシル-１-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、１，１，３，３-テトラメチルブチルペルオキシ-２-エチルヘキサノエート、２，５-ジメチル-２，５-ビス（２-エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、１-シクロヘキシル-１-メチルエチルペルオキシ-２-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-２-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-２-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルペルオキシ-３，５，５-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、２，５-ジメチル-２，５-ビス（*m*-トルオイルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-２-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、２，５-ジメチル-２，５-ビス（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート（以下、「ＢＰＢ」と略称することがある）、ビス（*t*-ブチルペルオキシ）イソフタレートなどが挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を適宜組合せて用いることができる。これらの内でも、保存安定性と反応性の観点から、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルペルオキシ-３，５，５-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-２-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアセテートが好ましく、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートがより好ましい。

【 0 0 5 5 】

ケトンペルオキシドとしては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシドなどが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

ペルオキシケタールとしては、例えば、１，１-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）３，３，５-トリメチルシクロヘキサン、１，１-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、１，１-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）３，３，５-トリメチルシクロヘキサノン、１，１-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、１，１-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロデカン、２，２-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ブタン、*n*-ブチル４，４-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、２，２-ビス（４，４-ジ-*t*-ブチ

10

20

30

40

50

ルペルオキシシクロヘキシル)プロパンなどが挙げられる。

【0057】

ジアルキルペルオキシドとしては、例えば、 α , α -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3などが挙げられる。

【0058】

ジアシルペルオキシドとしては、例えば、イソブチリルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアリルペルオキシド、スクシニクアシッドペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどが挙げられる。

【0059】

ペルオキシジカーボネートとしては、例えば、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【0060】

無機過酸化物としては、ペルオキシ二硫酸塩及びペルオキシ二リン酸塩などが挙げられ、これらの中でも、硬化性の点で、ペルオキシ二硫酸塩が好ましい。ペルオキシ二硫酸塩の具体例としては、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム(以下、KPSと略称することがある)、ペルオキシ二硫酸アルミニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0061】

有機過酸化物及び無機過酸化物は、硬化性の観点から、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.01~5質量部であることが好ましく、0.05~2質量部であることがより好ましい。

【0062】

遷移金属錯体としては、銅化合物、及びバナジウム化合物が挙げられる。

【0063】

銅化合物としては、重合性単量体成分に可溶な化合物が好ましい。その具体例としては、カルボン酸銅として、酢酸銅(II)、イソ酪酸銅(II)、グルコン酸銅(II)、クエン酸銅(II)、フタル酸銅(II)、酒石酸銅(II)、オレイン酸銅(II)、オクチル酸銅(II)、オクテン酸銅(II)、ナフテン酸銅(II)、メタクリル酸銅(II)、4-シクロヘキシル酪酸銅(II); β -ジケトン銅として、アセチルアセトン銅(II)、トリフルオロアセチルアセトン銅(II)、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅(II)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト銅(II)、ベンゾイルアセトン銅(II); β -ケトエステル銅として、アセト酢酸エチル銅(II); 銅アルコキシドとして、銅(II)メトキシド、銅(II)エトキシド、銅(II)イソプロポキシド、銅(II)2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシド、銅(II)2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド; ジチオカルバミン酸銅として、ジメチルジチオカルバミン酸銅(II); 銅と無機酸の塩として、硝酸銅(II); 及び塩化銅(II)が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を適宜組合せて用いてもよい。これらの中でも、重合性単量体に対する溶解性と反応性の観点から、カルボン酸銅(II)、 β -ジケトン銅(II)、 β -ケトエステル銅(II)が好ましく、酢酸銅(II)、アセチルアセトン銅(II)が特に好ましい。

【0064】

10

20

30

40

50

銅化合物の含有量は、硬化性の観点から、本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量１００質量部に対して、０．０００００５～１質量部であることが好ましい。

【００６５】

バナジウム化合物としては、例えば、バナジウムアセチルアセトネート、バナジルアセチルアセトネート（以下、「VOAA」と略称することがある）、バナジルスチレート、バナジウムナフテネート、バナジウムベンゾイルアセトネートなどが挙げられ、特にバナジウムアセチルアセトネート、バナジルアセチルアセトネートが好ましい。

【００６６】

バナジウム化合物の含有量は、硬化性の観点から、本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量１００質量部に対して、０．００５～１質量部であることが好ましい。

10

【００６７】

本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物の第１剤は、フィラー（ｄ）を含有する。

【００６８】

フィラー（ｄ）としては、本発明の効果を損なわない限り、後述する第２剤に含有されるフィラー（ｅ）も含め、あらゆるフィラーを用いることができ、無機系フィラー、有機系フィラー、及び無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーが挙げられる。フィラー（ｄ）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。また、フィラー（ｄ）は、フィラー（ｅ）を含まなくてもよい。

20

【００６９】

無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O などを含有する、セラミックス及びガラス類が挙げられる。ガラス類としては、リチウムボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラスが挙げられる。無機系フィラーとしては結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、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も好適に用いられる。接着力、取り扱い性の点で、平均一次粒子径が０．００１～１０μｍの微粒子シリカが好ましく使用される。市販品としては、「アエロジル（登録商標）OX50」、「アエロジル（登録商標）50」、「アエロジル（登録商標）200」、「アエロジル（登録商標）380」、「アエロジル（登録商標）R972」、「アエロジル（登録商標）130」（以上、いずれも日本アエロジル株式会社製、商品名）が挙げられる。

30

【００７０】

有機系フィラーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレン－ブタジエンゴムが挙げられる。

40

【００７１】

無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合体にてコーティングした無機／有機複合フィラーが挙げられる。

【００７２】

なお、本明細書において、フィラー（ｄ）の平均粒子径は、レーザー回折散乱法や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、０．１μｍ以上の粒子の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、０．１μｍ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。０．１μｍはレーザー回折散乱法で測定した値を意味する。

【００７３】

50

レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2100：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測定することができる。

【0074】

電子顕微鏡観察は、具体的に例えばフィラー粒子の走査型電子顕微鏡（日立製作所株式会社製、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、粒子の粒子径は、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、平均粒子径が算出される。

10

【0075】

第1剤に用いるフィラー（d）としては、無機系フィラーが好ましく、シリカ、又はシリカを基材とするセラミックス及びガラス類がより好ましい。

【0076】

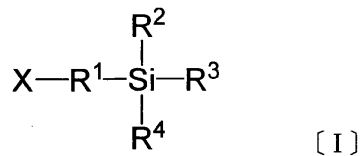
硬化性、機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラー（d）はシランカップリング剤などの公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

20

【0077】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物の第2剤は、酸性基を有しない重合性単量体（b）、塩基性ガラスフィラー及びアルミナからなる群より選ばれる少なくとも1種フィラー（e）（好適には塩基性フィラー（e1））、重合促進剤（f）、及び下記一般式〔I〕

【化6】



30

（式中、Xは（メタ）アクリロキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる重合可能な官能基を表し、R¹は二価基を有していてもよい炭素鎖長が5以上の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基を表し、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R²、R³、及びR⁴の少なくとも1つが炭素数1～5のアルコキシ基である。）

で表されるシランカップリング剤（g）を含む。

【0078】

酸性基を有しない重合性単量体（b）は、第1剤で説明したとおりである。

【0079】

フィラー（e）としては、例えば、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラスなどの塩基性ガラスフィラー、及びアルミナが挙げられる。フィラー（e）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。これらの中でも、高い接着耐久性を得られる点から、バリウムガラス及び／又はアルミナが特に好適に用いられる。フィラー（e）は塩基性フィラー（e1）であることが好ましく、塩基性ガラスフィラーがより好ましい。塩基性フィラー（e1）のpHは、8.0以上12.0以下が好ましく、8.0以上11.0以下がより好ましく、8.0以上10.0以下がさらに好ましい。pHの測定方法としては、50mlの蒸留水中に約20で2gの量でフィラーを撈拌させ、30分後にpHを公知のpHメーター（例えば、株式会社堀場製作所製LAQUAact D-71

40

50

A L 等)で測定する方法が挙げられる。フィラー(e)を配合することで、シランカップリング剤(g)のアルコキシ基の加水分解を抑制し、経時的にシランカップリング剤(g)がフィラー表面と縮合反応を起こしてフィラー表面に吸着されることを抑制し、シランカップリング剤(g)を安定化させることができる。この安定化によって、ニケイ酸リチウムガラスに接着することのできるシランカップリング剤(g)の量が徐々に減少して接着力が低下することを防ぐことができ、高い接着耐久性を得ることができる。

【0080】

フィラー(e)は、接着力、取り扱い性の点で、平均粒子径が0.001~10μmであることが好ましい。フィラー(e)の平均粒子径の測定方法は、フィラー(d)と同様である。

10

【0081】

硬化性、機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラー(e)は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。表面処理剤としては、フィラー(d)の表面処理剤と同様のものが挙げられる。

【0082】

フィラー(d)及びフィラー(e)の合計含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物の全質量(第1剤と第2剤の合計量)に基づいて、10~80質量%が好ましく、20~77質量%がより好ましく、30~75質量%が最も好ましい。

【0083】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物では、第2剤において、フィラー(e)以外のフィラー(k)をさらに含んでもよい。フィラー(k)は、フィラー(e)に該当するものを除く以外はフィラー(d)と同様に、本発明の効果を損なわない限り、あらゆる種類のものを使用できる。フィラー(e)以外のフィラー(k)の含有量は第2剤のフィラー成分の総量を100質量部とした場合に、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

20

【0084】

重合促進剤(f)としては、例えば、芳香族アミン、脂肪族アミン、芳香族スルフィン酸塩、硫黄を有する還元性無機化合物、チオ尿素誘導体、ベンゾトリアゾール化合物、及びベンゾイミダゾール化合物などが挙げられる。重合促進剤(f)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0085】

芳香族アミンとしては、公知の芳香族第2級アミン、芳香族第3級アミンなどを用いてもよい。芳香族第2級アミン又は芳香族第3級アミンとしては、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(以下、「DEPT」と略称することがある)、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-ブチルアニリンが挙げられる。これらの中でも、レドックス反応性の点で、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンが好ましい。

40

【0086】

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

50

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)アクリレート、N - メチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、N - エチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、トリエタノールアミントリ(メタ)アクリレート、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級脂肪族アミンが挙げられる。これらの中でも、レドックス反応性の点で、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、トリエタノールアミン、2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレートが特に好ましい。

【0087】

芳香族アミン又は脂肪族アミンの含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましく、0.02~5質量部がより好ましく、0.05~2質量部がさらに好ましい。同含有量が0.01質量部未満の場合は、得られる2ペースト型歯科用硬化性組成物の歯質などの湿潤体に対する接着強さが低下するおそれがある。一方、同含有量が10質量部を超えた場合は、得られる2ペースト型歯科用硬化性組成物の色調安定性が低下するおそれがある。

10

【0088】

芳香族スルフィン酸塩としては、ベンゼンスルフィン酸、p - トルエンスルフィン酸、o - 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、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸(ナトリウム塩は以下、「TPBSS」と略称することがある)、クロルベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉄塩、亜鉛塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の点で、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸及び2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましく、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩がより好ましい。

20

【0089】

芳香族スルフィン酸塩の含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.2~4質量部がより好ましく、0.5~3質量部が最も好ましい。同含有量が0.1質量部未満及び5質量部を超えた場合はいずれも、得られる2ペースト型歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度が低下するおそれがある。

30

【0090】

硫黄を有する還元性無機化合物としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオン酸塩、亜二チオン酸塩などが挙げられ、これらの中でも亜硫酸塩、重亜硫酸塩が好ましく、具体例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムなどが挙げられる。硫黄を有する還元性無機化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0091】

該還元性無機化合物の含有量としては、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.01~15質量部が好ましく、0.05~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部が最も好ましい。同含有量が0.01質量部未満の場合は、得られる2ペースト型歯科用硬化性組成物の歯質などの湿潤体に対する接着強さが低下するおそれがある。一方、同含有量が15質量部を超えた場合は、得られる2ペースト型歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度が低下するおそれがある。

50

【 0 0 9 2 】

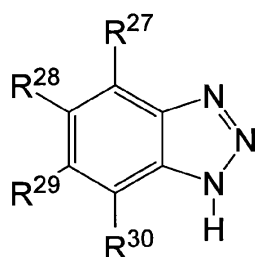
チオ尿素誘導体としては、エチレンチオ尿素、ジメチルエチレンチオ尿素、N, N' - ジメチルチオ尿素、N, N' - ジエチルチオ尿素、N, N' - ジn - プロピルチオ尿素、ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリn - プロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラn - プロピルチオ尿素、ジシクロヘキシルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素、N - アセチルチオ尿素、N - ベンゾイルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、ピリジルチオ尿素などが挙げられ、これらの中でも4, 4 - ジメチルエチレンチオ尿素、ピリジルチオ尿素、N - ベンゾイルチオ尿素が好ましい。

【 0 0 9 3 】

ベンゾトリアゾール化合物及び/又はベンゾイミダゾール化合物としては、それぞれ下記一般式〔III〕で表される化合物及び一般式〔IV〕で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

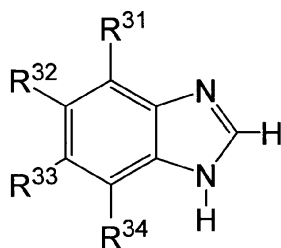
【化7】



〔III〕

【 0 0 9 5 】

【化8】



〔IV〕

【 0 0 9 6 】

上記一般式〔III〕及び〔IV〕において、R²⁷ ~ R³⁴はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、又はハロゲン原子を表す。

【 0 0 9 7 】

R²⁷ ~ R³⁴で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数が1 ~ 10のものが好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、シクロブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、シクロペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、n - ヘプチル基、シクロヘプタニル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、シクロオクチル基、n - ノニル基、シクロノニル基、n - デシル基などが挙げられる。これらの中でも特にメチル基、エチル基が好ましい。

【 0 0 9 8 】

R²⁷ ~ R³⁴で表されるアリール基は、炭素数が6 ~ 10のものが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

R²⁷ ~ R³⁴で表されるアルコキシ基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであっ

10

20

30

40

50

てもよく、炭素数が1～8のものが好ましい。具体例としては、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、*tert*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【0100】

R²⁷～R³⁴で表されるアルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数が1～6のものが好ましい。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

【0101】

R²⁷～R³⁴で表されるアラルキル基の例としては、アリール基（特に、炭素数6～10のアリール基）で置換されたアルキル基（特に、炭素数1～10のアルキル基）が挙げられ、具体的にはベンジル基などが挙げられる。

【0102】

R²⁷～R³⁴で表されるハロゲン原子の例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0103】

R²⁷～R³⁴としては、水素原子、又はメチル基が好ましい。

【0104】

ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物の具体例としては、1H-ベンゾトリアゾール（以下、「BTA」と略称することがある）、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、5,6-ジメチルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。これらの中でも、組成物の色調や保存安定性の点で、1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0105】

シランカップリング剤（g）の一般式〔I〕におけるXは、（メタ）アクリロキシ基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる重合可能な官能基を表し、R¹は二価基を有してもよい炭素鎖長が5以上の直鎖を有する二価の脂肪族基、又は二価基を有してもよい炭素数6以上の二価の芳香族基を表し、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数1～5のアルキル基及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群より選択され、R²、R³、及びR⁴の少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基である。また、二価基は、エーテル基、エステル基、アミド基、スルホニル基、ウレタン基、チオエーテル基などの炭素-炭素結合以外の結合；炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基、炭素数2～20のアルキニレン基が挙げられる。R¹が芳香族基の場合、二価基としては、アルキレン基が好ましい。二価基のアルキレン基の炭素数としては、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～8がさらに好ましく、1～6が特に好ましい。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、トリメチレン基、テトラメチレン基、ジメチルプロピレン基、イソブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。さらに、二価の脂肪族基及び二価の芳香族基は、置換基を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基などの炭素原子を含まない置換基；炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアルケニル基などの炭素原子を含む置換基が挙げられる。置換基の数は、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましい。芳香族基が有する置換基は、芳香環上にあってもよく、前記二価の連結基のアルキレン基上にあってもよい。

【0106】

R¹の二価の脂肪族基としては、炭素鎖長が5以上の直鎖を有する二価の脂肪族基であれ

10

20

30

40

50

ばよく、直鎖以外に分岐鎖を有していてもよい。炭素鎖長が5以上の直鎖を有することによって、シリカ系セラミックス（特に二ケイ酸リチウムガラス）上に結合した際、分子が配列しやすくなり、接着界面の疎水化を高めることができると考えられる。また、前記脂肪族基としては、接着界面の疎水化をより高める点から、炭素鎖長が5以上の直鎖状の脂肪族基が好ましい。脂肪族基は、炭素原子と水素原子のみから構成されていてもよく、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。脂肪族基の有する直鎖の炭素鎖長は、6以上が好ましく、7以上がより好ましく、8以上がさらに好ましい。また、脂肪族基の有する直鎖の炭素鎖長は、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、12以下がさらに好ましい。脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられ、アルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、ジメチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

10

【0107】

R¹の二価の芳香族基としては、炭素原子のみを含む単素環基であってもよく、複素環基であってもよい。複素環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子などが挙げられる。複素環基が含むヘテロ原子の数は、1～3が好ましい。二価基を有していてもよい芳香族基の炭素数としては、二価基に含まれる炭素数を含めて、6～35が好ましく、7～20がより好ましく、8～16がさらに好ましい。二価の芳香族基としては、アリーレン基が好ましい。前記アリーレン基としては、フェニレン基、メチルフェニレン基（トリレン基）、エチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、トリメチルフェニレン基、ジエチルフェニレン基、キシリレン基、キシリレン基、キシリレン基などの単環芳香族基；ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、ピフェニレン基、フルオニレン基などの多環芳香族基が挙げられる。R¹の芳香族基としては、アルキレン基を有するアリーレン基が好ましい。また、R¹の芳香族基は、2つの結合手がいずれもアルキレン基と結合していてもよい。前記アルキレン基を有するアリーレン基としては、エチレンフェニレン基、ジエチレンフェニレン基、トリエチレンフェニレン基、プロピレンフェニレン基、ブチレンフェニレン基など挙げられる。また、接着界面の疎水化をより高める点から、二価の芳香族基の結合手は、芳香環のパラ位に位置することが好ましい。

20

【0108】

R²、R³、及びR⁴のアルキル基の炭素数としては、1～3が好ましく、炭素数1がより好ましい。R²、R³、及びR⁴のアルコキシ基の炭素数としては、1～3が好ましく、二ケイ酸リチウムガラスに対する接着耐久性の観点から、炭素数1がより好ましい。アルコキシ基としては、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、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。アルキル基としては、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、イソブチル基などが挙げられる。R²、R³、及びR⁴のアルコキシ基は、二ケイ酸リチウムガラスに対する接着耐久性の観点から、メトキシ基がより好ましい。

30

【0109】

該シランカップリング剤（g）を使用することで、プライマーを使用しなくても二ケイ酸リチウムガラスに対して良好な接着耐久性を得ることができる。これは、アルコキシシリル基が加水分解された後、歯科用ガラスセラミックス、特に二ケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス表面のシラノール基とシロキサン結合を形成した際に、（メタ）アクリロキシ基とアルコキシシリル基との間の炭素鎖が長いことで接着界面が十分に疎水化され、水の侵入によりシロキサン結合が加水分解されてしまうことを防ぐことができるためと推測される。

40

【0110】

シランカップリング剤（g）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。シランカップリング剤（g）としては、一般式〔I〕を満たす公知のものが制限なく使用できる。具体的には、5-（メタ）アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、6-（

50

メタ) アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、7 - (メタ) アクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリロキシオクチルメチルジメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルメチルジメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルメチルジメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0111】

これらのシランカップリング剤 (g) のなかでも、特に、二ケイ酸リチウムガラスに対する接着耐久性及び取扱い性の観点から、8 - (メタ) アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、9 - (メタ) アクリロキシノニルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルフェネチルトリメトキシシランが好適に使用される。

10

【0112】

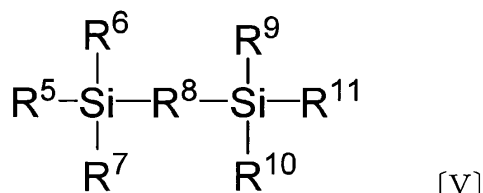
シランカップリング剤 (g) の含有量は、優れた接着強さを有する点から、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物の全質量に対して、0.1 ~ 10.0 質量% が好ましく、二ケイ酸リチウムガラスに対する接着耐久性の観点から、0.5 ~ 9.0 質量% がより好ましく、1.0 ~ 8.0 質量% がさらに好ましく、1.2 ~ 7.0 質量% が特に好ましい。

【0113】

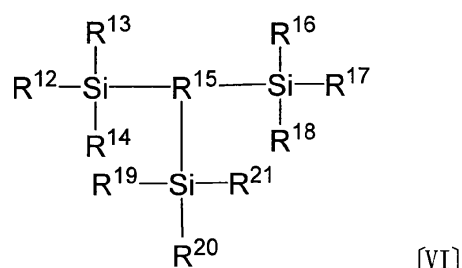
架橋剤 (h) は、下記一般式〔V〕で表される化合物及び/又は一般式〔VI〕で表される化合物を含む。

20

【化9】



【化10】



30

(式中、R⁸ は、二価基を有していてもよい炭素鎖長が1以上である二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の二価の芳香族基を表し、R¹⁵ は、炭素鎖長が1以上である三価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6以上の三価の芳香族基を表し、R⁵ ~ R⁷、R⁹ ~ R¹⁴、及びR¹⁶ ~ R²¹ は、それぞれ独立して、水酸基又は炭素数1 ~ 5のアルコキシ基を表す。)

40

【0114】

一般式〔V〕のR⁸ は、二価基を有していてもよい炭素鎖長が1 ~ 10である二価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6 ~ 10の二価の芳香族基が好ましい。一般式〔VI〕のR¹⁵ は、炭素鎖長が1 ~ 10である三価の脂肪族基、又は二価基を有していてもよい炭素数6 ~ 10の三価の芳香族基が好ましい。R⁸ 及びR¹⁵ の脂肪族基及び芳香族基は、炭素原子と水素原子のみから構成されていてもよく、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでいてもよい。前記二価基としては、R¹ の二価基で説明したものと同様のものが挙げられる。さらに、二価の脂肪族基及び二価の芳香族基は、置換基を有して

50

いてもよい。置換基としては、 R^1 の置換基で説明したものと同様のものが挙げられる。前記芳香族基が有する置換基は、芳香環上であってもよく、前記二価の連結基のアルキレン基上であってもよい。

【0115】

また、 R^8 及び R^{15} の脂肪族基及び芳香族基は、炭素原子のみを含む単素環基であってもよく、複素環基であってもよい。複素環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子などが挙げられる。複素環基が含むヘテロ原子の数は、1～3が好ましい。 R^8 及び R^{15} の複素環基としては、ピラン環、ピリジン環などのヘテロ原子1個を含むヘテロ六員環基；ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環などのヘテロ原子2個を含むヘテロ六員環基；トリアジン環（1, 2, 3 - トリアジン環、1, 2, 4 - トリアジン環、1, 3, 5 - トリアジン環）などのヘテロ原子3個を含むヘテロ六員環基などが挙げられる。複素環基としては、例えば、イソシアヌル酸基などが挙げられる。ある実施形態では、 R^8 及び R^{15} の芳香族基は、複素環基であることが好ましく、ヘテロ原子2個を含むヘテロ六員環基又はヘテロ原子3個を含むヘテロ六員環基であることがより好ましく、ヘテロ原子3個を含むヘテロ六員環基であることがさらに好ましい。また、他の実施形態では、架橋剤（h）が一般式〔V〕で表される化合物であり、 R^8 が二価基を有していてもよい炭素数1以上である二価の脂肪族基であることが好ましい。

10

【0116】

R^8 の炭素鎖長が1～10の二価の脂肪族基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。二価の脂肪族基の有する炭素数は、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。脂肪族基としては、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数2～10のアルケニレン基、炭素数2～10のアルキニレン基、炭素数3～10のシクロアルキレン基が挙げられ、アルキレン基が好ましい。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、トリメチレン基、テトラメチレン基、ジメチルプロピレン基、イソブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。 R^8 の二価の芳香族基としては、 R^1 の二価の芳香族基と同様のものが挙げられる。

20

【0117】

R^{15} の炭素鎖長が1～10の三価の脂肪族基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。三価の脂肪族基の有する炭素数は、2～9が好ましく、3～8がより好ましい。三価の脂肪族基としては、 R^8 の二価の脂肪族基からさらに1個の水素原子を除いた基が挙げられる。 R^{15} の三価の芳香族基の炭素数としては、6～35が好ましく、7～20がより好ましく、8～16がさらに好ましい。三価の芳香族基としては、 R^8 の二価の芳香族基からさらに1個の水素原子を除いた基が挙げられる。

30

【0118】

$R^5 \sim R^7$ 、 $R^9 \sim R^{14}$ 、及び $R^{16} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水酸基又は炭素数1～5のアルコキシ基を表す。アルコキシ基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。アルコキシ基としては、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、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基などが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

40

【0119】

架橋剤（h）のアルコキシシリル基とシランカップリング剤（g）のアルコキシシリル基はそれぞれ加水分解後に縮合反応してシロキサン結合を形成すると、シランカップリング剤（g）は二ケイ酸リチウムガラス表面との間に多数の反応点を有することとなり、より強固な接着耐久性を発現することができると考えられる。

【0120】

架橋剤（h）としては、1, 2 - ビス（トリエトキシシリル）エタン（以下、「BSE」と略称することがある）、1, 4 - ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン（以下、「BSB」と略称することがある）、1, 4 - ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン、4, 4' - ビス（トリエトキシシリル）- 1, 1' - ビフェニル、1, 8 - ビス（トリエトキ

50

シシリル) オクタン、1, 2 - ビス (トリメトキシシリル) デカン、1, 6 - ビス (トリエトキシシリル) ヘキサン (以下、「B S H」と略称することがある)、1, 6 - ビス (トリメトキシシリル) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、1, 4 - ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 6 - ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン、1, 4 - ビス (トリメトキシシリルメチル) ベンゼン、1, 8 - ビス (トリメトキシシリル) オクタン (以下、「B S O」と略称することがある)、トリス (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート (以下、「T S P I」と略称することがある) 及び N, N - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミンが好ましい。これらのうち、1, 4 - ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、トリス (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレートが最も好ましい。架橋剤 (h) は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

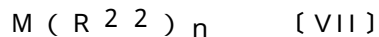
10

【0121】

架橋剤 (h) の含有量は、優れた接着耐久性を有する点から、2 ペースト型歯科用硬化性組成物の全質量に対して、0.05 ~ 10.0 質量% が好ましく、0.1 ~ 5.0 質量% がより好ましく、0.2 ~ 3.0 質量% がさらに好ましい。

【0122】

シラノール縮合触媒 (i) は下記一般式 [VII] で表される化合物である。



(式中、M は T i、Z r 又は A l を表し、R²² は脂肪族基を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表し、R²² が複数存在する場合、R²² は互いに同一であってもよいし異なってもよい。)

20

【0123】

シラノール縮合触媒 (i) は、アルコキシシラン同士だけでなく、アルコキシシランとシリカ系セラミックス表面の縮合も促進すると考えられる。シラノール縮合触媒 (i) を使用することによって、シリカ系セラミックス (特に二ケイ酸リチウムガラス) 表面との確実な反応が行われ、接着耐久性が向上する。

【0124】

R²² の脂肪族基は、炭素原子と水素原子のみから構成されていてもよく、1 個以上の酸素原子、1 個以上の硫黄原子、又は 1 個以上の N H 基を含んでいてもよく、1 個以上の酸素原子を含むものが好ましい。R²² の脂肪族基は、不飽和結合を有していてもよい。R²² の脂肪族基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 16 がより好ましく、1 ~ 10 がさらに好ましい。また、R²² の脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、R¹ の脂肪族基で説明したものと同様のものが挙げられる。R²² の脂肪族基としては、炭素数 1 ~ 9 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 9 のアシロキシ基、炭素数 3 ~ 9 のアルケニルオキシ基、炭素数 5 ~ 15 の β - ジケトナート基、又は炭素数 1 ~ 9 のアシル基を有するジアシルメチル基が挙げられる。

30

【0125】

アルコキシ基としては、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、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ベンジロキシ基、ジフェニルメトキシ基、トリチルオキシ基、4 - メトキシベンジロキシ基、メトキシメトキシ基、1 - エトキシエトキシ基、ベンジルオキシメトキシ基、2 - トリメチルシリルエトキシ基、2 - トリメチルシリルエトキシメトキシ基、フェノキシ基、4 - メトキシフェノキシ基などが挙げられる。アシロキシ基としては、例えば、アセトキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n - プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n - ブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、sec - ブチルカルボニルオキシ基、tert - ブチルカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基などが挙げられる。アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基、2 - プロペニルオキシ基、2 - ブテニルオキシ基、1 - メチル - 2 - プロペニルオキシ基、3 - ブテニルオキシ基、2 - メチル - 2 - プロペニルオキシ基、2 - ペンテニルオキシ基、3 - ペンテニルオキシ基、4 - ペンテニルオキシ基、1 - メチル - 3 - ブテニルオキシ基、1, 2 - ジメチル - 2 - プロペニルオキシ基、1, 1 - ジメチル - 2 -

40

50

プロペニルオキシ基、2 - メチル - 2 - ブテニルオキシ基、3 - メチル - 2 - ブテニルオキシ基、2 - メチル - 3 - ブテニルオキシ基、3 - メチル - 3 - ブテニルオキシ基、1 - ビニル - 2 - プロペニルオキシ基、5 - ヘキセニルオキシ基などが挙げられる。 β - ジケトナート基としては、例えば、 $-O-C(CH_3)=CH-C(=O)-CH_3$ 基 (アセチルアセトナート基)、 $(-O-C(CH_3)=CH-C(=O)-CH_2-CH_3)$ 基 (プロピオニルアセトナート基)、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナート基、1, 3 - ブタンジオナート基、2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオナート基などが挙げられる。ジアシルメチル基のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基 (プロパノイル基)、ブチリル基 (ブタノイル基)、バレリル基 (ペンタノイル基)、ヘキサノイル基などの炭素数 1 ~ 6 の脂肪族アシル基；ベンゾイル基、トルオイル基などの芳香族アシル基 (アロイル基) などが挙げられる。

10

【0126】

一般式〔VII〕の n は、 M で表される金属の種類に応じて、3 又は 4 が好ましい。例えば、 M がチタン (IV) 又はジルコニウム (IV) である場合、 n は 4 が好ましい。 M がジルコニウム (III) である場合、 n は 3 が好ましい。

【0127】

シラノール縮合触媒 (i) の具体例としては、チタン (IV) テトラブトキシド、チタン (IV) テトラプロポキシドなどのチタン系エステル；アルミニウム (III) アセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物；ジルコニウム (IV) テトラアセチルアセトナート、チタン (IV) アセチルアセトナート、チタン (IV) ビス (アセチルアセトナート) ジイソプロポキシド、チタン (IV) ビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシド、チタン (IV) ビス (エチルヘキソキシ) ビス (2 - エチル - 3 - ヒドロキシヘキソキシド) などのキレート化合物などの金属系触媒が挙げられる。これらの金属系触媒は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【0128】

シラノール縮合触媒 (i) の含有量は、優れた接着耐久性を有する点から、2 ペースト型歯科用硬化性組成物の全質量に対して、0.001 ~ 10.0 質量% が好ましく、0.01 ~ 5.0 質量% がより好ましく、0.1 ~ 3.0 質量% がさらに好ましい。

【0129】

本発明の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物を、光照射によっても重合が開始するデュアルキュア型とするために、重合開始剤 (c) の外に、さらに従来公知の光重合開始剤 (j) を、第 1 剤と第 2 剤の少なくとも一方に配合してもよい。光重合開始剤 (j) としては、 α - ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、(ビス) アシルホスフィンオキシド類、 α - アミノアセトフェノン類が挙げられる。

30

【0130】

α - ジケトン類としては、例えば、カンファーキノン (通称「CQ」)、ベンジル、2, 3 - ペンタンジオンが挙げられる。

【0131】

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が挙げられる。

40

【0132】

チオキサントン類としては、例えば、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントンが挙げられる。

【0133】

(ビス) アシルホスフィンオキシド類としては、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、ジ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) フェニルホスフィンオキシド、トリス (2, 4 - ジメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、トリス (2 - メトキシベンゾイル) ホスフィンオキシド、2, 6

50

- 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, 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-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)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及び特公平3-57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられる。

【0134】

α-アミノアセトフェノン類としては、例えば、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、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、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-プロパノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-プロパノン、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-ペンタノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ペンタノンが挙げられる。

10

【0135】

光重合開始剤(j)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。光重合開始剤(j)の含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して、0.005~10質量部の範囲が好ましく、0.01~5質量部の範囲がより好ましい。

【0136】

また、光硬化性を高めるために、光重合開始剤(j)と、アルデヒド類、チオール化合物、トリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物などの重合促進剤とを併用してもよい。アルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオキシベンズアルデヒド、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。チオール化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸などが挙げられる。該重合促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。トリハロメチル基により置換されたトリアジン化合物としては、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基などのトリハロメチル基を少なくとも一つ有するs-トリアジン化合物であれば公知の化合物が何ら制限なく使用できる。

20

30

【0137】

トリアジン化合物は、必要に応じて1種で、又は2種以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。トリアジン化合物の含有量は、本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の総量100質量部に対して0.005~0.3質量部であり、0.008~0.2質量部が好ましく、0.01~0.1質量部がより好ましい。

【0138】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物に、歯質に耐酸性を付与することを目的として、フッ素イオン放出性物質を配合してもよい。フッ素イオン放出性物質としては、メタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオライドとの共重合体などのフッ素イオン放出性ポリマー；セチルアミンフッ化水素酸塩などのフッ素イオン放出性物質；フルオロアルミノシリケートガラス、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無機系フィラーが挙げられる。

40

【0139】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物に、安定剤(重合禁止剤)、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などの添加剤を配合してもよい。また、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサンなどの抗菌性物質を配合してもよい。

【0140】

本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物に、公知の染料、顔料を配合してもよい。

50

【 0 1 4 1 】

本発明の第 1 剤は、実質的に、酸性基を有する重合性単量体 (a)、酸性基を有しない重合性単量体 (b)、重合開始剤 (c)、及びフィラー (d) のみから構成されていてもよい。同様に、本発明の第 2 剤は、実質的に、酸性基を有しない重合性単量体 (b)、フィラー (e) (好適には塩基性フィラー (e 1))、重合促進剤 (f)、及び上記一般式 (I) で表されるシランカップリング剤 (g) のみから構成されていてもよい。「実質的にある特定の成分のみから構成される」とは、当該特定の成分以外の他の成分を、実質的に含まないことを意味するため、例えば、当該特定の成分以外の他の成分の含有量としては、5 . 0 質量 % 未満が好ましく、1 . 0 質量 % 未満がより好ましく、0 . 5 質量 % 未満がさらに好ましく、0 . 1 質量 % 未満が特に好ましい。

10

【 0 1 4 2 】

本発明の 2 ペースト型歯科用硬化性組成物は、例えば、粉末状成分 (フィラー (d)、フィラー (e) など) 以外を混合し、溶液を得て、粉末状成分を加えることにより製造することができる。

【 0 1 4 3 】

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態様を含む。

【実施例】

【 0 1 4 4 】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。以下で用いる略称及び略号は次のとおりである。

20

【 0 1 4 5 】

〔酸性基含有重合性単量体 (a)〕

M D P : 1 0 - メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

【 0 1 4 6 】

〔酸性基を有しない重合性単量体 (b)〕

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

B i s - G M A : 2 , 2 - ビス [4 - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] プロパン

30

D 2 . 6 E : 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)

【 0 1 4 7 】

〔重合開始剤 (c)〕

酢酸銅 (II)

V O A A : パナジルアセチルアセトネート

B P B : t - ブチルペルオキシベンゾエート

B P O : ベンゾイルペルオキシド

K P S : 過硫酸カリウム

40

T H P : 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルヒドロペルオキシド

【 0 1 4 8 】

〔フィラー (d)〕

F 1 : シラン処理石英粉 :

石英 (M A R U W A Q U A R T Z 社製) をボールミルで粉碎し、平均粒子径が約 4 . 5 μ m の石英粉を得た。この石英粉 1 0 0 質量部に対して、通法により 3 質量部の γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理石英粉を得た。

R 9 7 2 : 日本アエロジル株式会社製微粒子シリカ「アエロジル (登録商標) R 9 7 2 」、平均粒子径 : 1 6 n m

【 0 1 4 9 】

50

〔フィラー (e)〕

F 2 : シラン処理バリウムガラス粉 :

バリウムガラス (エステック社製、商品コード「Ray sorb E - 3000」) をボールミルで粉砕し、平均粒子径が約 $2.4 \mu\text{m}$ のバリウムガラス粉を得た。このバリウムガラス粉 100 質量部に対して、通法により 3 質量部の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理バリウムガラス粉を得た。

アルミナ : 日本アエロジル株式会社製、商品名「AEROXIDE Alu C」、平均粒子径 : 13 nm 、 $\text{pH} : 4.5 \sim 5.5$

【0150】

〔重合促進剤 (f)〕

T P B S S : 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム

D E P T : N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン

B T A : 1 H - ベンゾトリアゾール

D M E T U : 4, 4 - ジメチルエチレンチオ尿素

【0151】

〔シランカップリング剤 (g)〕

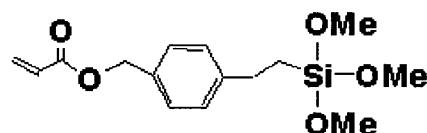
8 - M O S : 8 - メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン

11 - M U S : 11 - メタクリロキシウンデシルトリメトキシシラン

11 - M U E S : 11 - メタクリロキシウンデシルトリエトキシシラン

A P h S : アクリロキシメチルフェニルトリメトキシシラン

【化11】



A P h S

〔他のシランカップリング剤〕

γ - M P S : γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

γ - M P E S : γ - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

〔架橋剤 (h)〕

T S P I : トリス (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート

B S B : 1, 4 - ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン

B S E : 1, 2 - ビス (トリエトキシシリル) エタン

B S H : 1, 6 - ビス (トリエトキシシリル) ヘキサン

B S O : 1, 8 - ビス (トリメトキシシリル) オクタン

【0152】

〔シラノール縮合触媒 (i)〕

T i (O B u) 4 : チタン (IV) テトラブトキシド

T i (C 3 H 7 O) 2 (A c A c) 2 : チタン (IV) ビス (アセチルアセトナート) ジイソプロポキシド (75% イソプロパノール溶液)

T i (C 3 H 7 O) 2 (C 6 H 9 O 3) 2 : チタン (IV) ビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシド (95% イソプロパノール溶液)

T i (C 8 H 1 7 O) 2 (C 8 H 1 7 O 2) 2 : チタン (IV) ビス (エチルヘキソキシ) ビス (2 - エチル - 3 - ヒドロキシヘキソキシド)

Z r (C 5 H 7 O 2) 4 : ジルコニウム (IV) テトラアセチルアセトナート

【0153】

〔光重合開始剤 (j)〕

C Q : d l - カンファーキノン

【0154】

10

20

30

40

50

〔その他〕

PDE：4 - (N, N - ジメチルアミノ)安息香酸エチル(光重合開始剤の重合促進剤)

BHT：2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール(安定剤)

【0155】

〔実施例1～14及び比較例1、2〕

表1及び表2に示す組成の第1剤及び第2剤を調製した。第1剤は、粉末状成分(フィラー)以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、粉末状成分を練り込み脱泡して作製した。第1剤中の粉末状成分は、粉末状態で分散した状態であった。また、第2剤は、粉末状成分(フィラー及びTPBSS)以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、粉末状成分を練り込み脱泡して作製した。第2剤中の粉末状成分は、粉末状に分散した状態であった。2剤をダブルシリンジ(Mixpac社製; 5mLダブルシリンジ)にそれぞれ充填し、プランジャーをセットした。ダブルシリンジの先端にミキシングチップ(Mixpac社製)を装着し、2剤を質量比1:1で自動混和し、その混和物を歯科用硬化性組成物として評価に用いた。下記に示す方法により、陶材及び二ケイ酸リチウムガラスへの引張接着強さについて試験した。結果を表1及び表2に示す。

10

【0156】

〔陶材への引張接着強さ〕

歯科用陶材(長石系セラミックス、VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG社製「ビタブロック マークII」)を流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙にて研磨した。研磨後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径5mmの丸穴を有する厚さ約150μmの粘着テープを貼着し、接着面積を規制した。各実施例、比較例において第1剤と第2剤を混和して得られた歯科用硬化性組成物を、ステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)に築盛した。次いで、上記の丸穴の中心と上記のステンレス製円柱棒の中心とが略一致するように、該歯科用硬化性組成物を築盛した側の端面を丸穴内の平滑面(被着面)に載置し、その平滑面に対して垂直にステンレス製の円柱棒を押し付けて接着して、供試サンプルを作製した。供試サンプルは、10個作製した。押し付けた際にステンレス製の円柱棒の周囲からはみ出た余剰の該歯科用硬化性組成物を除去した後、供試サンプルを、30分間室温で静置し、蒸留水に浸漬した。蒸留水に浸漬した供試サンプルを、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。10個の供試サンプルのうち、5個については、37℃で24時間静置した後の引張接着強さを調べた。この引張接着強さは初期の引張接着強さを示す。また、残りの5個の供試サンプルについては、さらに70℃に保持した恒温器内に10日間静置した後、引張接着強さを調べた。この引張接着強さは、接着耐久性を表す。引張接着強さは、万能試験機(株式会社島津製作所製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定した。表中の引張接着強さは、37℃、24時間後、及び70℃、10日後いずれもそれぞれ5個の供試サンプルについての測定値の平均値である。

20

30

【0157】

〔二ケイ酸リチウムガラスセラミックスへの引張接着強さ〕

歯科用二ケイ酸リチウムガラスセラミックス(Ivoclar Vivadent社製「IPS e.max CAD」)を、製品パンフレットに記載の焼成プログラムの条件に従い焼成し、流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙にて研磨した。研磨後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径5mmの丸穴を有する厚さ約150μmの粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。各実施例、比較例において第1剤と第2剤を混和して得られた歯科用硬化性組成物を、ステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)に築盛し、上記の丸穴の中心と上記のステンレス製円柱棒の中心とが略一致するように、該歯科用硬化性組成物を築盛した側の端面を丸穴内の平滑面(被着面)に載置し、その平滑面に対して垂直にステンレス製の円柱棒を押し付けて接着して、供試サンプルを作製した。供試サンプルは、10個作製した。押し付けた際にステンレス製の円柱棒の周囲からはみ出た余剰の該歯科用硬化性組成物を

40

50

除去した後、供試サンプルを、30分間室温で静置し、蒸留水に浸漬した。蒸留水に浸漬した供試サンプルを、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。10個の供試サンプルのうち、5個については、37℃で24時間静置した後の引張接着強さを調べた。この引張接着強さは初期の引張接着強さを示す。また、残りの5個の供試サンプルについては、さらに70℃に保持した恒温器内に3日間静置した後、引張接着強さを調べた。この引張接着強さは、接着耐久性を表す。引張接着強さは、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定した。表中の引張接着強さは、37℃、24時間後、及び70℃、3日後いずれもそれぞれ5個の供試サンプルについての測定値の平均値である。

【0158】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
第1剤	酸性基を有する重合性単量体(a)	MDP	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		Bis-GMA	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		D2.6E	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	酸性基を有しない重合性単量体(b)	HEMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		酢酸銅(II)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
		VOAA									
	重合開始剤(c)	BPB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		BPO									
		KPS									
		THP									
		F1(シカ)	215	215	215	215	215	215	215	215	215
	フィラー(d)	R972	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		Ti(OBu) ₄									1
		Ti(C ₂ H ₅ O) ₂ (AcAc) ₂									
		Ti(C ₂ H ₅ O) ₂ (C ₆ H ₅ O) ₂									
		Ti(C ₂ H ₅ O) ₂ (C ₆ H ₅ O) ₂									
第2剤	光重合開始剤(i)	CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		その他	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	酸性基を有しない重合性単量体(b)	D2.6E	80	80	80	75	75	75	75	75	80
		TPBSS	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		DEPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤(f)	BTA	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		DMETU									
		8-MOS	20			20	20	20	20	20	20
	シランカップリング剤(g)	11-MUS		20							
		MPhS			20						
		11-MUES									
	他のシランカップリング剤	γ-MPS									
		γ-MPES									
		TSPI				5					
	架橋剤(h)	BSB					5				
		BSE						5			
		BSH							5		
		BSO								5	
		F2(ハリウムガラス)	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	フィラー(e)	アルミナ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		PDE	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	その他										
陶材に対する引張接着強さ(MPa)	37℃,1d		37.2	34.4	34.8	41.1	41.8	40.7	42.6	41.5	43.2
	70℃,10d		25.4	27.3	24.8	30.1	31	30.2	33.8	32.2	32
ニケイ酸リチウムガラスセラミックスに対する引張接着強さ(MPa)	37℃,1d		36.4	35.5	38.9	40.2	39.3	38	39.1	38.4	37.5
	70℃,3d		23.5	20.3	25	28.6	29.5	28.5	29.1	29.9	27

【0159】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		比較例14		比較例1		比較例2		
第1剤	酸性基を有する 重合性単量体(a)	MDP	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		Bis-GMA	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		D26E	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		HEMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		酢酸銅(II)	0.001								0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
	重合開始剤(c)	VOAA							0.1							
		BPB	0.5										0.5	0.5	0.5	0.5
		BPO			3											
		KPS					2									
		THP							4							
第2剤	フラー(d)	F1(シジカ)	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	
		R972	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		Ti(OBu) ₄														
		Ti(C ₃ H ₇ O) ₂ (AcAc) ₂	1													
		Ti(C ₃ H ₇ O) ₂ (C ₆ H ₅ O) ₂														
	シラノール縮合触媒(i)	Ti(C ₃ H ₇ O) ₂ (C ₆ H ₅ O) ₂														
		Zr(C ₃ H ₇ O) ₂														
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		BHT	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		その他														
第2剤	酸性基を有しない 重合性単量体(b)	D26E	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		TPBSS	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		DEPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		BTA	3								3		3	3	3	3
		DMETU							4				3	3	3	3
	シランカップリング剤(g)	8-MOS	20	20	20	20	20	20								
		11-MUS														
		MPHS														
		11-MUES								20						
		γ-MPS											20			
第2剤	他のシランカップリング剤	γ-MPES													20	
		TSPI														
		BSB														
		BSE														
		BSH														
	架橋剤(h)	BSO														
		F2(ハリウムガラス)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
		7μミナ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		PDE	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
陶材に対する引張接着強度 (MPa)	37℃,1d	39.9	33.7	35.2	35.2	35.6	35.6	35	35	30.4	30.4	33.1				
	70℃,10d	31.9	27.8	29	28.6	28.6	22.3	22.3	23.7	23.7	24	24				
	37℃,1d	35.6	36.7	34.9	35.5	35.5	30.8	30.8	28.8	28.8	27.9	27.9				
ニケイ酸リチウムガラスセラミックス に対する引張接着強度 (MPa)	70℃,3d	27.2	22.4	22.9	24	24	16.2	16.2	4	4	3.7	3.7				

【0160】

表1及び表2に示すように、実施例1～14で作製した本発明の2ペースト型歯科用硬化性組成物は、製造直後において、陶材及びニケイ酸リチウムガラスセラミックスに対していずれも高い接着耐久性を示した。一方、比較例1及び2で作製した2ペースト型歯科用硬化性組成物は、ニケイ酸リチウムガラスセラミックスに対する接着耐久性が著しく低下した。比較例1は、特許文献3の実施例13に開示されるシランカップリング剤と同一のシランカップリング剤を使用するが、ニケイ酸リチウムガラスに対して良好な接着耐久性を得ることができなかった。これは、トリアルコキシシリル基が加水分解された後、ニケイ酸リチウムを含有するガラスセラミックス表面のシラノール基とシロキサン結合を形成した際に、メタクリロキシ基とアルコキシシリル基との間の炭素鎖が短いことに起因して接着界面の疎水化が不十分になり、その結果、接着界面への水の侵入によりシロキサン結合が容易に加水分解されてしまうためと考えられる。比較例2は、特許文献1の実施例1、2及び6に開示されるシランカップリング剤と同一のシランカップリング剤を使用するが、ニケイ酸リチウムガラスに対して良好な接着耐久性を得ることができなかった。これは、比較例1と同様に、メタクリロキシ基とアルコキシシリル基との間の炭素鎖が短いことに起因して接着界面の疎水化が不十分になり、接着界面への水の侵入によりシロキサン

結合が容易に加水分解されてしまうためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0161】

本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物は、歯科修復治療に好適に使用できる。また、本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物は、歯科用セメントとして好適に使用でき、自己接着性セメントとして特に好適に使用できる。さらに、本発明の２ペースト型歯科用硬化性組成物は、二ケイ酸リチウムガラスに対する歯科用セメントとして特に好適に使用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

ノリタケデンタル株式会社内

審査官 鶴見 秀紀

- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 2 4 8 1 1 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 1 8 4 5 3 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 6 8 4 8 9 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 0 5 3 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 5 3 9 5 7 (J P , A)
Dental Materials , Vol.33,No.3 , 2017年03月 , pp.e95-e100
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 9 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)