(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7539471号
(P7539471)

(45)発行日　令和6年8月23日(2024.8.23)

(24)登録日　令和6年8月15日(2024.8.15)

(51)国際特許分類

C08F 20/10 (2006.01)	C08F	20/10	
C08F 4/40 (2006.01)	C08F	4/40	
C08F 2/44 (2006.01)	C08F	2/44	A
A61K 6/70 (2020.01)	A61K	6/70	
A61K 6/79 (2020.01)	A61K	6/79	

FI

請求項の数　12　（全40頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-536323(P2022-536323)
(86)(22)出願日　令和3年7月9日(2021.7.9)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/025955
(87)国際公開番号　WO2022/014492
(87)国際公開日　令和4年1月20日(2022.1.20)
審査請求日　令和4年11月15日(2022.11.15)
(31)優先権主張番号　特願2020-121716(P2020-121716)
(32)優先日　令和2年7月15日(2020.7.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都中央区八重洲二丁目２番１号
(74)代理人　110001519
弁理士法人太陽国際特許事務所
(72)発明者　▲高▼橋　一生
千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内
審査官　今井　督

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　硬化性組成物調製用キット、硬化物及び歯科材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

モノマー（Ａ）を含む第１剤と、

モノマー（Ｂ）を含む第２剤と、を備え、

遷移金属化合物、含窒素化合物及び含スルホニル基化合物を含む重合開始剤に含まれる前記遷移金属化合物、前記含窒素化合物、及び前記含スルホニル基化合物が、それぞれ独立に、前記第１剤及び前記第２剤の少なくとも一方に含有されている硬化性組成物調製用キットであり、

前記含スルホニル基化合物が、下記一般式（１）で表される構造を含み、

前記含窒素化合物が、芳香族アミン化合物を含み、

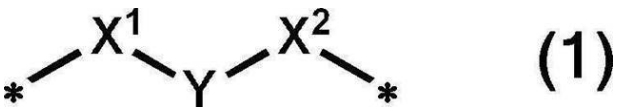
前記第１剤が前記含スルホニル基化合物を含み、前記第２剤が前記含窒素化合物を含み、

前記モノマー（Ａ）及び前記モノマー（Ｂ）は、分子量が１００～２０００である（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）を含み、

前記モノマー（Ａ）及び前記モノマー（Ｂ）の総含有量に対する前記（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の含有量が、７０質量％以上である、

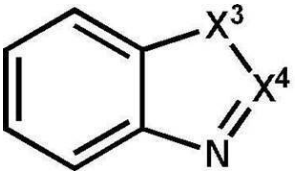
硬化性組成物調製用キット。

【化１】



(1)

（一般式（１）中、X^1及びX^2は、それぞれ独立に、スルホニル基又はカルボニル基であり、X^1及びX^2のうち少なくとも一方はスルホニル基である。
一般式（１）中、Ｙは、酸素原子、－ＮＨ－、－ＮＮａ－又は硫黄原子である。＊は結合位置を表す。）
【請求項２】
前記含スルホニル基化合物が、芳香環を含む請求項１に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項３】
前記遷移金属化合物が、銅化合物を含む請求項１又は請求項２に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項４】
前記含窒素化合物が、複素環式アミン化合物をさらに含む請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項５】
前記複素環式アミン化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である請求項４に記載の硬化性組成物調製用キット。
【化２】

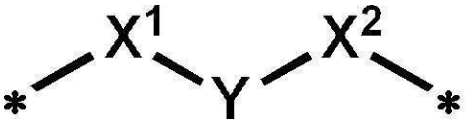


(2)

（一般式（２）中、X^3は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子であり、X^4は、－Ｎ＝又は－ＣＨ＝である。）
【請求項６】
前記第２剤が含窒素化合物とスルフィン酸とを含み、
前記含窒素化合物が芳香族アミン化合物と複素環式アミン化合物とを含む請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項７】
前記第１剤及び前記第２剤に含まれる有機過酸化物の総含有量が、調製される硬化性組成物の全質量に対して、０．１０質量％以下である請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項８】
前記第１剤及び前記第２剤の少なくとも一方が、非導電性フィラーを含む請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項９】
前記第１剤が前記非導電性フィラーを含み、かつ、前記第１剤の全質量に対する前記非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であり、
前記第２剤が前記非導電性フィラーを含み、かつ、前記第２剤の全質量に対する前記非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上である請求項８に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項１０】
歯科材料用である請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キット。
【請求項１１】
請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の硬化性組成物調製用キットを用いて得られた硬化物。
【請求項１２】
請求項１１に記載の硬化物を含む歯科材料。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本開示は、重合開始剤、硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、硬化物及び歯科材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
歯科分野において、歯の欠損を修復するために、合成樹脂成型物などが用いられている。例えば、歯の大きな欠損の修復の為に、歯代替物として所謂セメントと呼ばれる硬化性組成物が用いられている。近年、セメントの使用範囲が拡大してきている。
【０００３】
セメントなどの歯科材料用硬化性組成物の重合には、光重合開始剤、化学重合開始剤等が使用され得る。
例えば、一般的な化学重合開始剤系のひとつに、酸化剤と還元剤を組み合わせたレドックス型重合開始剤がある。レドックス型重合開始剤として、例えば、酸化剤として有機過酸化物、還元剤として芳香族アミン化合物とを用いる重合開始剤系が知られている。
【０００４】
特許文献１には、（ａ）（メタ）アクリレート化合物：１５～１００重量部、（ｂ）フィラー：０～８５重量部、（ｃ）過硫酸塩，ヒドロペルオキシド，ペルオキシエステルから選ばれる１種または２種以上：（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計１００重量部に対して０．０１～３重量部、（ｄ）過酸化ベンゾイル：（ａ）成分及び（ｂ）成分の合計１００重量部に対して０．１～３重量部とから成る第１ペーストと（ａ’）（メタ）アクリレート化合物：１５～１００重量部、（ｂ’）フィラー：０～８５重量部、（ｅ）芳香族第３級アミン：（ａ’）成分及び（ｂ’）成分の合計１００重量部に対して０．１～５重量部とから成る第２ペーストとから構成されることを特徴とするペースト状重合性組成物が記載されている。
【０００５】
特許文献１：特開２０１３－２０９５９８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
従来の重合開始剤を用いてモノマーを重合させる場合、得られる硬化物がしばしば黄色に変色する。例えば、硬化物を歯科材料として使用する場合には、硬化物の色味の点で改善の余地がある。
【０００７】
特許文献１は、モノマーの重合性と、得られる硬化物の色味とを両立することについて充分に検討されていない。
【０００８】
本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、モノマーの重合性を良好に向上させることができ、かつ、得られる硬化物の変色を抑制できる重合開始剤、上記重合開始剤を含む硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、上記硬化性組成物の硬化物及び歯科材料を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
前記課題を解決するための具体的手段は以下の態様を含む。
＜１＞　遷移金属化合物、含窒素化合物及び含スルホニル基化合物を含む重合開始剤。
＜２＞　前記含スルホニル基化合物が、芳香環を含む＜１＞に記載の重合開始剤。
＜３＞　前記含スルホニル基化合物が、下記一般式（１）で表される構造を含む＜１＞又は＜２＞に記載の重合開始剤。
【００１０】

【化１】



(1)

【００１１】

（一般式（１）中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、それぞれ独立に、スルホニル基又はカルボニル基であり、Ｘ^{1}及びＸ^{2}のうち少なくとも一方はスルホニル基である。

一般式（１）中、Ｙは、酸素原子、－ＮＨ－、－ＮＮａ－又は硫黄原子である。＊は結合位置を表す。）

＜４＞　前記遷移金属化合物が、銅化合物を含む＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の重合開始剤。

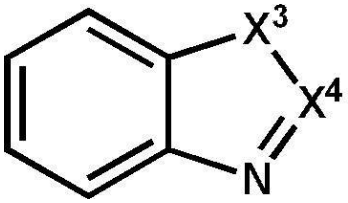
＜５＞　前記含窒素化合物が、芳香族アミン化合物を含む＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の重合開始剤。

＜６＞　前記含窒素化合物が、複素環式アミン化合物をさらに含む＜５＞に記載の重合開始剤。

＜７＞　前記複素環式アミン化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である＜６＞に記載の重合開始剤。

【００１２】

【化２】



(2)

【００１３】

（一般式（２）中、Ｘ^{3}は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子であり、Ｘ^{4}は、－Ｎ＝又は－ＣＨ＝である）

＜８＞　モノマー（Ａ）を含む第１剤と、モノマー（Ｂ）を含む第２剤と、を備え、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の重合開始剤に含まれる遷移金属化合物、含窒素化合物、及び含スルホニル基化合物が、それぞれ独立に、前記第１剤及び前記第２剤の少なくとも一方に含有されている硬化性組成物調製用キット。

＜９＞　前記第１剤が含スルホニル基化合物を含み、前記第２剤が含窒素化合物を含む＜８＞に記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１０＞　前記第２剤が含窒素化合物とスルフィン酸とを含み、前記含窒素化合物が芳香族アミン化合物と複素環式アミン化合物とを含む＜８＞又は＜９＞に記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１１＞　前記第１剤及び前記第２剤に含まれる有機過酸化物の総含有量が、調製される硬化性組成物の全質量に対して、０．１０質量％以下である＜８＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１２＞　前記第１剤及び前記第２剤の少なくとも一方が、非導電性フィラーを含む＜８＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１３＞　前記第１剤が前記非導電性フィラーを含み、かつ、前記第１剤の全質量に対する前記非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であり、前記第２剤が前記非導電性フィラーを含み、かつ、前記第２剤の全質量に対する前記非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上である＜１２＞に記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１４＞　前記モノマー（Ａ）及び前記モノマー（Ｂ）は、分子量が１００～２０００である（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）を含む＜８＞～＜１３＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物調製用キット。

＜１５＞　前記モノマー（Ａ）及び前記モノマー（Ｂ）の総含有量に対する前記（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の含有量が、５０質量％以上である＜１４＞に記載の硬化性組成物調製用キット。
＜１６＞　歯科材料用である＜８＞～＜１５＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物調製用キット。
＜１７＞　＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の重合開始剤と、モノマーと、を含む硬化性組成物。
＜１８＞　＜１７＞に記載の硬化性組成物の硬化物。
＜１９＞　＜１８＞に記載の硬化物を含む歯科材料。
【発明の効果】
【００１４】
　本開示の一実施形態によれば、モノマーの重合性を良好に向上させることができ、かつ、得られる硬化物の変色を抑制できる重合開始剤、上記重合開始剤を含む硬化性組成物調製用キット、硬化性組成物、上記硬化性組成物の硬化物及び歯科材料を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
　本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。
　本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。
　本開示において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。
　本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。
　本開示において、「（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）アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルを意味する。
【００１６】
≪重合開始剤≫
　本開示の重合開始剤は、遷移金属化合物、含窒素化合物及び含スルホニル基化合物を含む。
　本開示の重合開始剤は、上記の各化合物を含むことで、モノマーの重合性を良好に向上させることができ、かつ、得られる硬化物の変色を抑制できる。
【００１７】
＜含窒素化合物＞
　含窒素化合物は、窒素を含有する化合物である。
　なお、本開示における含窒素化合物は、塩の形態も含む。
　また、本開示における含窒素化合物には、本開示における含スルホニル基化合物は含まれない。
　本開示において、例えば、窒素を含有し、かつ、スルホニル基も含有する化合物は、含スルホニル基化合物に該当する。
【００１８】
　本開示における含窒素化合物としては、アミノ基を含む化合物が挙げられる。
　本開示におけるアミノ基を含む化合物としては、１個の窒素原子を含有するアミン化合物、２個の窒素原子を含有するアミン化合物、及び３個以上の窒素原子を含有するアミン化合物が挙げられる。
　アミノ基を含む化合物としては、芳香族アミン化合物、脂肪族アミン化合物、複素環式アミン化合物等が挙げられる。
【００１９】

本開示における含窒素化合物は、重合性が向上する観点から、芳香族アミン化合物を含むことが好ましい。
本開示における芳香族アミン化合物は、構造中に芳香族炭化水素基を含む。また、本開示における芳香族アミン化合物には、複素環式芳香族化合物は含まれない。
【００２０】
本開示における含窒素化合物は、保存安定性を向上させる観点から、脂肪族アミン化合物又は複素環式アミン化合物をさらに含むことが好ましい。
脂肪族アミン化合物及び複素環式アミン化合物は、遷移金属化合物の金属イオンと配位して金属を捕捉することにより、遷移金属化合物及び含窒素化合物を含む組成物の反応性を抑制することができる。その結果、遷移金属化合物及び含窒素化合物を含む組成物は保存安定性を維持することができる（すなわち、遷移金属化合物及び含窒素化合物を同一の剤に含めることができる）。
【００２１】
上記同様の観点から、組成物が遷移金属化合物及び芳香族アミンを含む場合において、含窒素化合物として脂肪族アミン化合物をさらに含むことが好ましい。
【００２２】
上記同様の観点から、本開示における含窒素化合物は、複素環式アミン化合物をさらに含むことが好ましい。
【００２３】
芳香族アミン化合物としては、例えば、アニリン、トルイジン等の芳香族第１級アミン化合物；
Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－メチル－ｐ－トルイジン、Ｎ－フェニルグリシン（ＮＰＧ）、Ｎ－トリルグリシン（ＮＴＧ）、Ｎ,Ｎ－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）フェニルグリシン（ＮＰＧ－ＧＭＡ）等の芳香族置換グリシン又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩などに代表される芳香族置換アミノ酸化合物又はその塩等の芳香族第２級アミン化合物；
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン（ＤＭＡ）、Ｎ，Ｎ－ジベンジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジン（ＤＭＰＴ）、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジ（２－ヒドロキシエチル）－ｐ－トルイジン（ＤＥＰＴ）、Ｎ,Ｎ－ジメチル－ｐ－エチルアニリン、Ｎ,Ｎ－ジメチル－ｐ－イソプロピルアニリン、Ｎ,Ｎ－ジメチル－ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルアニリン、Ｎ,Ｎ－ジメチルアニシジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルキシリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリン、Ｎ,Ｎ－ジメチル－ｐ－クロルアニリン、Ｎ,Ｎ－ジメチル－ｐ－フルオロアニリン等の芳香族第３級アミン化合物又はこれらの塩が挙げられる。
【００２４】
脂肪族アミン化合物としては、第一級、第二級及び第三級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つを含む脂肪族アミン化合物が好ましく、第三級アミノ基のみを含む脂肪族アミン化合物がより好ましい。
複素環式アミン化合物としては、第一級、第二級及び第三級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つを含む複素環式アミン化合物が好ましく、第三級アミノ基のみを含む複素環式アミン化合物がより好ましい。
【００２５】
脂肪族アミン化合物としては、例えば、ＥＤＴＡ系（エチレンジアミン四酢酸）、ＮＴＡ系（ニトリロ四酢酸）、ＤＴＰＡ系（ジエチレントリアミン五酢酸）、ＨＥＤＴＡ系（ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸）、ＴＴＨＡ系（トリエチレンテトラミン六酢酸）、ＰＤＴＡ系（１，３－プロパンジアミン四酢酸）、ＤＰＴＡ－ＯＨ系（１，３－ジアミノ－２－ヒドロキシプロパン四酢酸）、ＨＩＤＡ系（ヒドロキシエチルイミノ二酢酸）、ＤＨＥＧ系（ジヒドロキシエチルグリシン）、ＧＥＤＴＡ系（グリコールエーテルジアミン四酢酸）、ＣＭＧＡ系（ジアルボキシメチルグルタミン酸）、ＥＤＤＳ系（（Ｓ，Ｓ）－エチレンジアミンジコハク酸）及びＥＤＴＭＰ系（エチレンジアミンテトラ（メチ

レンホスホン酸））、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ビス（２－ジメチルアミノエチル）エチレンジアミン（Ｍｅ６ＴＲＥＮ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，２－フェニレンジアミン、２－（メチルアミノ）フェノール、３－（メチルアミノ）－２－ブタノール、Ｎ，Ｎ’－ビス（１，１－ジメチルエチル）－１，２－エタンジアミン又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジエチレントリアミン（ＰＭＤＥＴＡ）又はこれらの塩等が挙げられる。

【００２６】

複素環式アミン化合物としては、例えば、単座、二座又は三座ヘテロ環式電子供与配位子として機能できる複素環式アミン化合物が挙げられる。

具体的には、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビピリジン、ピコリルイミン、γ－ピラン、γ－チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス－ピリミジン、ピラジン、インドール、クマリン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス－チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビキノリン、イソキノリン、ビイソキノリン、アクリジン、クロマン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビスミダゾール及びビスオキサゾリン等の非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導された複素環式アミン化合物又はこれらの塩などが挙げられる。

【００２７】

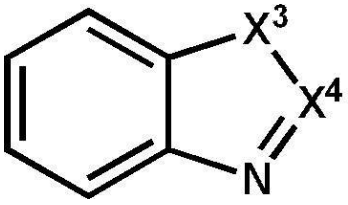
脂肪族アミン化合物又は複素環式アミン化合物としては、好ましくはＮ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ビス（２－ジメチルアミノエチル）エチレンジアミン、２，２’－ビピリジン、Ｎ－ブチル－２－ピリジルメタンイミン、４，４’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２’－ジピリジン、４，４’－ジメチル－２，２’－ジピリジン、４，４’－ジノニル－２，２’－ジピリジン、Ｎ－ドデシル－Ｎ－（２－ピリジルメチレン）アミン、１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチル－トリエチレンテトラミン、Ｎ－オクタデシル－Ｎ－（２－ピリジルメチレン）アミン、Ｎ－オクチル－２－ピリジルメタンイミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチル－ジエチレントリアミン、１，４，８，１１－テトラシクロテトラデカン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ピリジルメチル）エチレンジアミン、１，４，８，１１－テトラメチル－１，４，８，１１－テトラアザシクロテトラデカン、トリス［２－（ジエチルアミノ）エチル］アミン又はトリス（２－メチルピリジル）アミンであり、より好ましくはＮ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ビス（２－ジメチルアミノエチル）エチレンジアミン（Ｍｅ６ＴＲＥＮ）である。

【００２８】

複素環式アミン化合物が、保存安定性が向上する観点から、下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

【００２９】

【化３】



(2)

【００３０】

（一般式（２）中、X^3は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子であり、X^4は、－Ｎ＝又は－ＣＨ＝である）

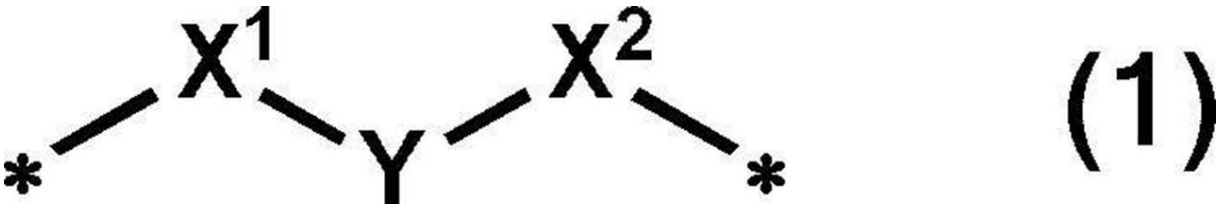
【００３１】

＜含スルホニル基化合物＞

含スルホニル基化合物は、スルホニル基を含有する化合物である。

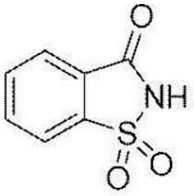
本開示の重合開始剤は、含スルホニル基化合物を含むことで、重合性を向上させることができる。

【００３２】
含スルホニル基化合物が、カルボニル基を含むこと、及び、２つ以上のスルホニル基を含むことの少なくとも一方を満たすことが好ましい。
また、含スルホニル基化合物が、カルボニル基を含むこと、及び、２つ以上のスルホニル基を含むことを満たすことがより好ましい。
【００３３】
含スルホニル基化合物が、下記一般式（１）で表される構造を含む請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の重合開始剤。
【００３４】
【化４】

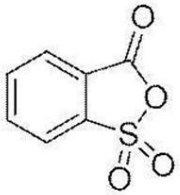


【００３５】
（一般式（１）中、X^1及びX^2は、それぞれ独立に、スルホニル基又はカルボニル基であり、X^1及びX^2のうち少なくとも一方はスルホニル基である。一般式（１）中、Ｙは、酸素原子、－ＮＨ－、－ＮＮａ－又は硫黄原子である。＊は結合位置を表す。）
【００３６】
X^1及びX^2は、一方はスルホニル基であり、他方はカルボニル基であることが好ましい。
Ｙは、－ＮＨ－又は－ＮＮａ－であることが好ましく、－ＮＨ－であることがより好ましい。
一般式（１）中、＊で表される結合部位は、芳香環に直接結合していてもよく、連結基を介して芳香環に結合してもよい。
一般式（１）中、＊で表される２つの結合部位は、芳香環を介して互いに結合していてもよい。例えば、一般式（１）中、＊で表される２つの結合部位が芳香環を介して互いに結合し、一般式（１）で表される構造が縮合環（５員環等）を有していてもよい。
【００３７】
含スルホニル基化合物は、芳香環を含むことが好ましい。
含スルホニル基化合物に含まれる芳香環の数としては、１～３が好ましく、１又は２がより好ましく、１がさらに好ましい。
芳香環は、置換基を含んでもよく無置換でもよいが、無置換が好ましい。
芳香環が置換基を含む場合、置換基としては、アルキル基、カルボキシ基等が挙げられる。上記の中でも、置換基としては、アルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
芳香環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。
なお、置換基には、スルホニル基を含む基（例えば、一般式（１）で表される基等）は含まれない。
【００３８】
含スルホニル基化合物としては、例えば以下の化合物が挙げられるが、本開示における含スルホニル基化合物はこれらに限定されない。
【００３９】

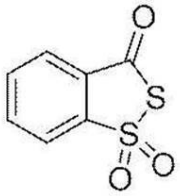
【化５】



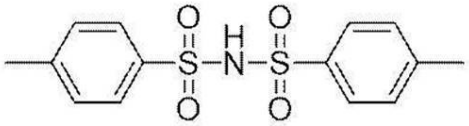
サッカリン



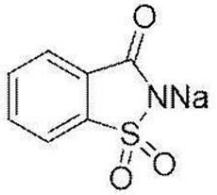
スルホ安息香酸無水物



ベンゾジチオールオンジオキシド



メチルトシルベンゼンスルホアミド



サッカリンナトリウム

【００４０】

上記の中でも、含スルホニル基化合物としては、サッカリン及びサッカリンナトリウムが好ましく、サッカリンがより好ましい。

【００４１】

＜遷移金属化合物＞

本開示の重合開始剤は、遷移金属化合物を含む。

遷移金属化合物としては、後述の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分に可溶な化合物が好ましい。

【００４２】

遷移金属化合物としては、銅化合物、バナジウム化合物、モリブデン化合物、スカンジウム化合物、チタン化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物等が挙げられる。

上記の中でも、遷移金属化合物が、銅化合物及びバナジウム化合物の少なくとも一方を含むことが好ましく、銅化合物を含むことがより好ましい。

【００４３】

銅化合物としては、カルボン酸銅として、酢酸銅、イソ酪酸銅、グルコン酸銅、クエン酸銅、フタル酸銅、酒石酸銅、オレイン酸銅、オクチル酸銅、オクテン酸銅、ナフテン酸銅、メタクリル酸銅、４－シクロヘキシル酪酸銅；β－ジケトン銅として、アセチルアセトン銅、トリフルオロアセチルアセトン銅、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオナト銅、ベンゾイルアセトン銅；β－ケトエステル銅として、アセト酢酸エチル銅；銅アルコキシドとして、銅メトキシド、銅エトキシド、銅イソプロポキシド、銅２－（２－ブトキシエトキシ）エトキシド、銅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；銅と無機酸の塩として、硝酸銅；及び塩化銅が挙げられる。

これらは単独で又は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、モノマーに対する溶解性及び反応性の観点から、カルボン酸銅、β－ジケトン銅、β－ケトエステル銅が好ましく、酢酸銅、アセチルアセトン銅がより好ましい。

【００４４】

バナジウム化合物としては、バナジルアセチルアセトナート、ナフテン酸バナジウム（ＩＩＩ）、バナジルステアレート、バナジウムベンゾイルアセトネート、ビス（マルトラート）オキソバナジウム（ＩＶ）、オキソビス（１－フェニル－１，３－ブタンジオネート）バナジウム（ＩＶ）等が挙げられる。

【００４５】

遷移金属化合物の配合量は、硬化性の観点から、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量１００質量部に対して、０．００００５質量部～０．１質量部であることが好ましく、０．０００１質量部～０．０５質量部であることがより好ましく、０．００１質量部～０．０３質量部であることがさらに好ましい。

【００４６】

≪硬化性組成物調製用キット≫

本開示の硬化性組成物調製用キットは、モノマー（Ａ）を含む第１剤と、モノマー（Ｂ）を含む第２剤と、を備え、本開示の重合開始剤に含まれる遷移金属化合物、含窒素化合物、及び含スルホニル基化合物が、それぞれ独立に、第１剤及び第２剤の少なくとも一方に含有されている。

【００４７】

＜モノマー＞

本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、第１剤はモノマー（Ａ）を含み、第２剤はモノマー（Ｂ）を含む。

モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）とは、同一のモノマーであってもよく、異なるモノマーであってもよい。

モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）としては、公知のモノマーを用いることができる。モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）は、酸性基を含まないモノマーであってもよく、酸性基を含むモノマーであってもよい。

モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）は、酸性基を含まないモノマーを含むことが好ましい。

【００４８】

モノマーは、本開示の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モノマーである。

本開示におけるモノマーを構成するモノマーは１種に限定されず２種以上でもよい。酸性基を含まないモノマーとして、酸性基を含まない（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。酸性基を含まない（メタ）アクリレートモノマーとしては、単管能モノマー、二官能モノマー、三官能以上のモノマーが挙げられる。

【００４９】

本開示において、モノマーの含有量（すなわち、調製される硬化性組成物中のモノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との総量）は、調製される硬化性組成物の全質量に対して、１０質量％～９０質量％であることが好ましく、２０質量％～７５質量％であることがより好ましく、３０質量％～６０質量であることがさらに好ましい。

【００５０】

単管能モノマーとしては、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）アクリレートが例示される。これらの中でも、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）が好ましい。

【００５１】

芳香族化合物系の二官能モノマーの例としては、２，２－ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス〔４－（３－（メタ）アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシポリ

プルポキシフェニル）プロパン、等が挙げられる。
これらの中でも、２，２－ビス〔４－（３－（メタクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロポキシフェニル）プロパン（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、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）プロパンが好ましい。
【００５２】
脂肪族化合物系の二官能モノマーの例としては、エリスリトールジ（メタ）アクリレート、ソルビトールジ（メタ）アクリレート、マンニトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（ＵＤＭＡ）、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシ）エタン等が挙げられる。
これらの中でも、グリセロールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート（ＴＥＧＤＭＡ）、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート（ＨｅｘＤＭＡ）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（ＮＰＧ）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（ＵＤＭＡ）及び１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシ）エタンが好ましい。
【００５３】
三官能以上のモノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－（２，２，４－トリメチルヘキサメチレン）ビス〔２－（アミノカルボキシ）プロパン－１，３－ジオール〕テトラメタクリレート、１，７－ジアクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラアクリロイルオキシメチル－４－オキシヘプタン等が挙げられる。
【００５４】
上記のモノマーは、いずれも１種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。
【００５５】
上述の酸性基を含まないモノマーの配合量としては、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量１００質量部に対して、１０質量部～１００質量部の範囲が好ましく、２０質量部～１００質量部の範囲がより好ましく、５０質量部～１００質量部の範囲がさらに好ましい。
また、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分が後述の酸性基含有モノマーを含む場合、酸性基を含まないモノマーの配合量は、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量１００質量部に対して、１０質量部～９９質量部であることが好ましく、３０質量部～９７質量部であることがより好ましく、５０質量部～９５質量部であることがさらに好ましい。
【００５６】
モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）は、分子量が１００～５０００である（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）を含むことが好ましい。

（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の分子量としては、１２０～３０００であることがより好ましく、１５０～２０００であることがさらに好ましく、特に２００～１０００であることが好ましい。

【００５７】

モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）の総含有量に対する（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。

モノマー（Ａ）及びモノマー（Ｂ）の総含有量に対する（メタ）アクリルモノマー（Ｃ）の含有量は、９８質量％以下であってもよく、９５質量％以下であってもよい。

【００５８】

＜酸性基含有モノマー＞

本開示の硬化性組成物調製用キットは、酸性基含有モノマーが、第１剤及び第２剤の少なくとも一方に含有されていてもよい。

第１剤及び第２剤の少なくとも一方に酸性基含有モノマーが含有されていることで、例えば本開示の硬化性組成物調製用キットが歯科用途に用いられる場合に、良好な歯質、及び歯科用補綴材料に対する高い接着性を付与することが出来る。

【００５９】

酸性基含有モノマーとしては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等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、スチレン基等の重合性基を少なくとも１個含むモノマーが挙げられる。

酸性基含有モノマーは、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。

【００６０】

リン酸基含有モノマーとしては、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（ＭＤＰ）等の（メタ）アクリロイルオキシアルキ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－ブ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、アンモニウム塩が例示される。

【００６１】

ピロリン酸基含有モノマーとしては、ピロリン酸ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

【００６２】

チオリン酸基含有モノマーとしては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

【００６３】

ホスホン酸基含有モノマーとしては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチル－３－ホスホノプロピオネート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

【００６４】

スルホン酸基含有モノマーとしては、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）アクリレートが例示される。

【００６５】

カルボン酸基含有モノマーとしては、分子内に１つのカルボキシ基を含むモノマーと、分子内に複数のカルボキシ基を含むモノマーとが挙げられる。

【００６６】

分子内に１つのカルボキシ基を含むモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルグリシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、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フタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンマレート及びこれらの酸ハロゲン化物が例示される。

【００６７】

分子内に複数のカルボキシ基を含むモノマーとしては、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキサン－１，１－ジカルボン酸、９－（メタ）アクリロイルオキシノナン－１，１－ジカルボン酸、１０－（メタ）アクリロイルオキシデカン－１，１－ジカルボン酸、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデカン－１，１－ジカルボン酸、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデカン－１，１－ジカルボン酸、１３－（メタ）アクリロイルオキシトリデカン－１，１－ジカルボン酸、４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、４－（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、４－（メタ）アクリロイルオキシデシルトリメリテート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－３’－（メタ）アクリロイルオキシ－２’－（３，４－ジカルボキシベンゾイルオキシ）プロピルサクシネート、ジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメート及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物が例示される。

【００６８】

上記の酸性基含有モノマーの中でも、被着体に対する接着強度が大きい点で、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（ＭＤＰ）、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、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデカン－１，１－ジカルボン酸、及びジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメートが好ましい。

上記の酸性基含有モノマーは、１種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

【００６９】

酸性基含有モノマーの配合量は、本開示の硬化性組成物調製用キットにおけるモノマー成分の総量１００質量部に対して、１質量部～５０質量部であることが好ましく、３質量部～４０質量部であることがより好ましく、５質量部～３０質量部であることがさらに好ましい。

酸性基含有モノマーの配合量が１質量部以上であると、各種被着体に対する高い接着性を得ることが容易である。

また、酸性基含有モノマーの配合量が５０質量部以下であると、重合性と接着性のバラ

ンスを保ちやすい。なお、モノマー成分の総量とは、酸性基含有モノマーと、上述の酸性基を含まないモノマーの合計量を意味する。

【００７０】

本開示におけるモノマーについては、例えば、国際公開２０１２／１５７５６６号、国際公開第２０１５／０１５２２０号、国際公開第２０１５／０１５２２１号、特開２０１６－０９４４８２号等の公知の文献に記載のモノマーを使用することができる。

【００７１】

＜過酸化物＞

本開示の硬化性組成物調製用キットは、過酸化物が、第１剤及び第２剤の少なくとも一方に含有されていてもよい。

過酸化物としては、有機過酸化物及び無機過酸化物が挙げられ、本開示における過酸化物は有機過酸化物を含むことが好ましい。

【００７２】

有機過酸化物は、特に制限されることなく公知のものが使用できる。代表的な有機過酸化物として、ハイドロパーオキサイド、パーオキシエステル、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、硬化性組成物を分包型として提供して長期保存しても操作可能時間の変動が小さいことから、ハイドロパーオキサイドが好ましい。有機過酸化物は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

【００７３】

より具体的には、ハイドロパーオキサイドとしては、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｔ－ヘキシルハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【００７４】

パーオキシエステルとしては、パーオキシ基（－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）を含む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（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－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パーオキシ）ヘキサン、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシマレイックアシッド、ｔ－ブチルパーオキシ３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｍ－トルオイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、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－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－トルオイルベンゾエート、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）イソフタレート等が例示される。これらは単独で又は２種以上を適宜組合せて用いることができる。

【００７５】

ケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等が挙げられる。

【００７６】
パーオキシケタールとしては、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、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ノン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロデカン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン等が挙げられる。
【００７７】
ジアルキルパーオキサイドとしては、α，α－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン－３等が挙げられる。
【００７８】
ジアシルパーオキサイドとしては、イソブチリルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアリルパーオキサイド、スクシニックアシッドパーオキサイド、ｍ－トルオイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド類が挙げられる。
【００７９】
パーオキシジカーボネートとしては、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－２－メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート等が挙げられる。
【００８０】
有機過酸化物の配合量は、硬化性の観点から、本開示の硬化性組成物におけるモノマー成分の総量１００質量部に対して、０．０１質量部～１質量部であることが好ましく、０．０５質量部～０．５質量部であることがより好ましい。
【００８１】
無機過酸化物としては、ペルオキソ二硫酸塩及びペルオキソ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、ペルオキソ二硫酸塩が好ましい。ペルオキソ二硫酸塩の具体例としては、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸アルミニウム、ペルオキソ二硫酸アンモニウムが挙げられる。
【００８２】
上記のペルオキソ二硫酸塩は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。上記のペルオキソ二硫酸塩の中でも、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、及びペルオキソ二硫酸アンモニウムが好ましい。
【００８３】
＜フィラー＞
本開示の硬化性組成物調製用キットは、フィラーが、第１剤及び第２剤の少なくとも一方に含有されていてもよい。
フィラーは、１種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。フィラーとしては、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。
【００８４】
無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレー、雲母、マイカ等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例示される。
ガラス類としては、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、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが好適に用いられる。
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。
具体的には、接着力、取り扱い性の点で、一次粒子径が０．００１μｍ～０．１μｍ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ＯＸ５０」、「アエロジル５０」、「アエロジル２００」、「アエロジル３８０」、「アエロジルＲ９７２」、「アエロジル１３０」（以上、いずれも日本アエロジル社製）が挙げられる。
【００８５】
有機系フィラーとしては、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、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン－ブタジエンゴムが例示される。
【００８６】
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例示される。
【００８７】
硬化性、機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラーをシランカップリング剤等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、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－メタクリロイルオ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が例示される。
【００８８】
フィラーの配合量は、本開示の硬化性組成物の全質量に基づいて、１０質量％～８０質量％の範囲が好ましく、３０質量％～８０質量％の範囲がより好ましく、５０質量％～７５質量％の範囲がさらに好ましい。
【００８９】
（非導電性フィラー）
本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、第１剤及び第２剤の少なくとも一方が、非導電性フィラーを含むことが好ましい。
非導電性フィラーとは、抵抗値が１．００×１０$^{-4}$Ωｍ以上のフィラーを意味する。
非導電性フィラーの抵抗値の上限は特に限定されないが、例えば、１．００×１０^{20}Ωｍであってもよい。
非導電性フィラーの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機物；シリカ（ジメチルシリル化シリカ等）、シリケート（ボロシリケートガラス（バリウムボロシリケートガラス等）、アルミノシリケートガラス（ボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、バリウムアルミノシリケートガラス等））、セラミック、窒化ホウ素、窒化バリウム等の無機物などが挙げられる。
【００９０】
上記の中でも、非導電性フィラーの材料としては、シリカ及びシリケートが好ましく、ジメチルシリル化シリカ及びバリウムアルミノシリケートがより好ましい。
【００９１】
第１剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第１剤の全質量に対する非導電性フィラーの

含有量が、１０質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましい。
第１剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が、９９質量％以下であってもよく、９５質量％以下であってもよい。
非導電性フィラーが第２剤に含まれる場合に、第２剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第２剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が、１０質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましい。
第２剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が、９９質量％以下であってもよく、９５質量％以下であってもよい。
本開示の硬化性組成物調製用キットにおいて、非導電性フィラーが第１剤に含まれる場合に、第１剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であり、非導電性フィラーが第２剤に含まれる場合に、第２剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であることが好ましい。

【００９２】

第１剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第１剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であり、
第２剤が非導電性フィラーを含み、かつ、第２剤の全質量に対する非導電性フィラーの含有量が１０質量％以上であることも好ましい。

【００９３】

＜還元剤＞

本開示の硬化性組成物調製用キットは、還元剤が、第１剤及び第２剤の少なくとも一方に含有されていてもよい。
還元剤としては、例えば、スルフィン酸化合物又はその塩、ヒドラジン化合物又はその塩、アスコルビン酸化合物又はその塩等が挙げられる。

【００９４】

（スルフィン酸化合物）

スルフィン酸化合物又はその塩としては、例えば、アルカンスルフィン酸又はその塩、脂環族スルフィン酸又はその塩、芳香族スルフィン酸又はその塩が挙げられる。
スルフィン酸化合物の塩としては、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例示される。

【００９５】

アルカンスルフィン酸としては、メタンスルフィン酸などが例示される。
脂環族スルフィン酸としては、シクロヘキサンスルフィン酸、シクロオクタンスルフィン酸などが例示される。
芳香族スルフィン酸としては、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、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が例示される。

【００９６】

本開示において、第１剤又は第２剤にスルフィン酸化合物を含む場合、保存安定性を向上させる観点から、第１剤又は第２剤は上述の複素環式アミン化合物を含むことが好ましい。
複素環式アミン化合物は、保存時において、第１剤又は第２剤中のスルフィン酸化合物による不要な反応を抑制することができる。
そのため、第１剤又は第２剤が複素環式アミン化合物を含むことにより、スルフィン酸化合物を含む第１剤又は第２剤は、保存安定性を維持することができる。

【００９７】
第１剤又は第２剤にスルフィン酸化合物を含む場合、複素環式アミン化合物としては、第二級又は第三級アミノ基の少なくとも一方を含むことが好ましい。
【００９８】
第１剤又は第２剤にスルフィン酸化合物を含む場合、複素環式アミン化合物としては、イミダゾール、トリアゾール、メルカプトトリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、ベンゾキサゾール、ベンゾチアジアゾール等のアゾール系化合物を用いてもよい。
これらのうち、第１剤又は第２剤にスルフィン酸化合物を含む場合における複素環式アミン化合物としては、ベンズイミダゾール及びベンゾトリアゾールが好ましく、ベンゾトリアゾールがより好ましい。
【００９９】
（ヒドラジン化合物）
ヒドラジン化合物又はその塩としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、アセトヒドラジド、ベンゾイルヒドラジン、２－メチルカルバジン酸ｔｅｒｔ－ブチル、カルボヒドラジド、Ｎ，Ｎ’－ジベンゾイルヒドラジン、マロン酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド、アセチルフェニルヒドラジン、又は、これらのヒドラジン化合物の塩等が挙げられる。
【０１００】
（アスコルビン酸化合物）
アスコルビン酸化合物又はその塩としては、例えば、アスコルビン酸パルミトイル等が挙げられる。
【０１０１】
＜ボレート化合物＞
本開示の硬化性組成物は、ボレート化合物を含んでもよい。
本開示の硬化性組成物は、ボレート化合物を含むことで、重合性をより向上させることができる。
なお、本開示におけるボレート化合物には、上述の含窒素化合物は含まれない。
例えば、上述の含窒素化合物に該当し、かつ、ホウ酸塩でもある化合物は、ボレート化合物ではなく上述の含窒素化合物に該当する。
【０１０２】
ボレート化合物としては、例えば、テトラアルキルボレート、テトラアルキルアンモニウムボレート、及びこれらの塩等が挙げられる。
上記の中でも、ボレート化合物としては、テトラアルキルボレート及びその塩が好ましく、テトラフェニルボレート及びその塩がより好ましく、テトラフェニルボレートナトリウムがさらに好ましい。
【０１０３】
本開示において、第１剤及び第２剤の少なくとも一方が、スルフィン酸化合物及びボレート化合物からなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。
【０１０４】
本開示の硬化性組成物調製用キットは、保存安定性が向上する観点から、第１剤が含スルホニル基化合物を含み、第２剤が含窒素化合物を含むことが好ましい。
【０１０５】
本開示の硬化性組成物調製用キットは、第２剤が含窒素化合物とスルフィン酸とを含み、含窒素化合物が芳香族アミン化合物と複素環式アミン化合物とを含むことが好ましい。
本開示の硬化性組成物調製用キットは、第２剤が芳香族アミン化合物と複素環式アミン化合物とスルフィン酸とを含むことで、第２剤が複素環式アミン化合物を含まない場合と比較して、保管安定性により優れる。
【０１０６】

本開示の硬化性組成物調製用キットは、第１剤及び第２剤に含まれる有機過酸化物の総含有量が、調製される硬化性組成物の全質量に対して、０．１０質量％以下（含有量が０質量％である場合を含む）であることが好ましい。上記総含有量が０．１０質量％以下であることで、硬化性組成物が保管時に熱を帯びる等により取扱性が低下することを防ぐことができる。

上記同様の観点から、第１剤及び第２剤に含まれる有機過酸化物の総含有量が、調製される硬化性組成物の全質量に対して、０．０５質量％以下であることがより好ましい。

第１剤及び第２剤に含まれる有機過酸化物の総含有量が、調製される硬化性組成物の全質量に対して、０質量％超であってもよく、０．０１質量％以上であってもよい。

【０１０７】

＜添加剤＞

本開示の硬化性組成物は、光重合開始剤、安定剤（重合禁止剤）、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含んでもよい。

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を用いることができ、例えば、カンファーキノン（ＣＱ）、ジメチルアミノ安息香酸エチル（ＥＤＢ）等が挙げられる。

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ドデシルピリジニウムブロマイド、（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、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

本開示の硬化性組成物に、公知の染料、顔料を配合してもよい。

【０１０８】

本開示の硬化性組成物調製用キットは、歯科材料用であることが好ましい。

【０１０９】

＜硬化性組成物＞

本開示の硬化性組成物は、本開示の重合開始剤と、モノマーと、を含む。本開示の硬化性組成物が上記の構成を含むことで、重合性を良好に向上させることができる。

硬化性組成物におけるモノマーの具体例、好ましい態様等は、上述のモノマーと同様である。

本開示の硬化性組成物は、さらに、非導電性フィラーを含むことが好ましい。

硬化性組成物における非導電性フィラーの具体例、好ましい態様等は、上述の非導電性フィラーと同様である。

【０１１０】

＜硬化物＞

本開示の硬化物は、本開示の硬化性組成物の硬化物、又は、本開示の硬化性組成物調製用キットを用いて得られる硬化物である。

本開示の硬化物は、歯科材料として好適に用いることができる。即ち、本開示の歯科材料は、本開示の硬化物を含むことが好ましい。

【実施例】

【０１１１】

以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例によって制限されるものではない。

本実施例において使用した各成分について、以下に示す。

【０１１２】

＜モノマー＞

ジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメート（分子量：４７０）

ネオペンチルグリコールジメタアクリレート（分子量：２４０）

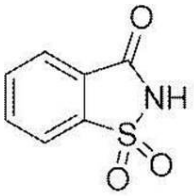
【０１１３】

＜フィラー＞

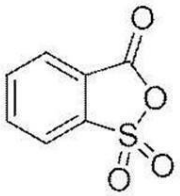
バリウムアルミニウムシリケート（非導電性フィラー）

ジメチルシリル化シリカ（非導電性フィラー、日本アエロジル株式会社製、商品名「アエロジルＲ８１２」）
【０１１４】
＜遷移金属化合物＞
酢酸銅
エチルヘキサン酸銅
アセチルアセトン銅
臭化銅（II）
塩化銅（II）
【０１１５】
＜スルフィン酸化合物＞
ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム
【０１１６】
＜ボレート化合物＞
テトラフェニルボレートナトリウム
【０１１７】
＜アスコルビン酸化合物＞
アスコルビン酸パルミトイル
【０１１８】
＜添加剤＞
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート
【０１１９】
＜含窒素化合物＞
ジメチルアニリン
ジメチル－ｐ－トルイジン
ジエチル－ｐ－トルイジン
ジエタノール－ｐ－トルイジン
テトラメチル－１，３－フェニレンジアミン
ジメチルアミノ－１，４－フェニルエタノール
テトラフェニルボレート・ジメチル-p-トルイジン
テトラフェニルボレート・トリブチルアンモニウム塩
テトラフェニルボレート・トリエタノールアンモニウム塩
ベンゾチアゾール
ベンゾオキサゾール
ベンズイミダゾール
ベンゾトリアゾール
【０１２０】
＜含スルホニル基化合物＞
サッカリン
スルホ安息香酸無水物
ベンゾジチオールオンジオキシド
メチルトシルベンゼンスルホアミド
サッカリンナトリウム
上記含スルホニル基化合物の構造を以下に示す。
【０１２１】

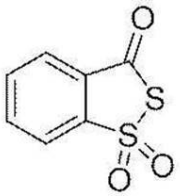
【化６】



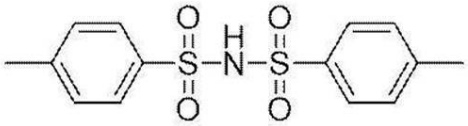
サッカリン



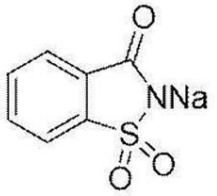
スルホ安息香酸無水物



ベンゾジチオールオンジオキシド



メチルトシルベンゼンスルホアミド



サッカリンナトリウム

【０１２２】

＜重合禁止剤＞

ＭＥＨＱ：メトキシフェノール

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキシトルエン

【０１２３】

＜過酸化物＞

ベンゾイルパーオキサイド

【０１２４】

〔実施例１～３４及び比較例１～４〕

＜モノマーの重合性の評価＞

表１～表９に示す通りに、各成分を用いて実施例１～３４及び比較例１～４の第１剤及び第２剤を調製した。

【０１２５】

調製した第１剤及び第２剤を混合して実施例１～３４及び比較例１～４の硬化性組成物を調製した。

調製した硬化性組成物について、それぞれ、以下のようにしてモノマーの重合性の評価を行った。

ＲＥＴＳＣＨ社製ＤＳＣを用い、混合直後の硬化性組成物をアルミパンに充填し、速やかにアルミパン内部の温度を３７℃条件とし、硬化性組成物を硬化させて硬化物の製造を行った。その際、硬化性組成物の温度を経時的に測定し、硬化性組成物の最高温度（ピークの最大値）及び最高温度に達した時間（即ち、最高温度到達時間）を測定した。結果を表１～表９に示す。

表１～表９に示す「重合性」の温度（℃）は、硬化性組成物の温度ピークの最大値を意味する。上記温度ピークの最大値が低い程、硬化性組成物中のモノマーの重合性に優れる。

表１～表９に示す「重合性」の時間（分）は、上記温度ピークの最大値が得られた時間を意味する。上記温度ピークの最大値が得られた時間が短い程、硬化性組成物中のモノマーの重合性に優れる。

【０１２６】

＜変色性の評価＞

＜モノマーの重合性の評価＞において製造された硬化物の色を目視にて確認した。結果を表１～表９に示す。

【０１２７】

＜保管安定性の評価＞

＜モノマーの重合性の評価＞において調製した実施例３１～３４及び比較例４の第１剤及び第２剤を、それぞれ８０℃の恒温槽に入れて１時間保管した。

１時間が経過した後、＜モノマーの重合性の評価＞に記載の方法と同様の方法により、硬化性組成物が最高温度に達した時間（即ち、最高温度到達時間）を測定した。

保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差を算出し、以下の基準にて保管安定性を評価した。結果を表９に示す。

～評価基準～

Ａ：保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差が１分未満であった。

Ｂ：保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差が１分以上であった。

Ｃ：保管後に既に硬化物が確認されたため、保管後の最高温度到達時間を測定できなかった。

【０１２８】

【表１】

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.9900	99.0000	98.9900	99.0000	97.9900	99.0000	97.9900	99.0000	98.9987	98.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0100		0.0100		0.0100		0.0100		0.0013	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム							1.0000			1.0000
アスコルビン酸化合物	アスコルビン酸パルミトイル										
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム										
含窒素化合物	ジメチル-p-トルイジン		1.0000				1.0000		1.0000		
	ジエタノール-p-トルイジン										1.0000
	ジメチルアニリン1,4-ジヒドロエタノール										
	テトラメチル-1,3-ジアミノジフェニルアミン				1.0000						
	ベンジルアミン						1.0000				
	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
含フルホニル基化合物	ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート										
添加剤											
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.4		1.5		2.7		1.4		1.7	
	最高温度（℃）	38.6		38.4		37.9		43.9		41.7	
変色性		白		白		白		白		白	

【０１２９】

【表２】

		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成1		98.9987	98.0000	97.9900	99.0000	97.9900	99.0000	98.9900	99.0000	97.9994	99.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0013		0.0100		0.0100		0.0100		0.0006	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000								
アスコルビン酸化合物	アスコルビン酸パルミトイル			1.0000							
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム					1.0000				1.0000	
含窒素化合物	ジメチル-p-トルイジン				1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
	ジエタノール-p-トルイジン										
	ジメチルアミノ-1,4-フェニルエタノール		1.0000								
	テトラメチル-1,3-フェニレンジアミン										
	ベンゾチアゾール										
含ハロゲン基化合物	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
添加剤	ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート							1.0000			
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.4		3.5		0.8		2.2		3.6	
	最高温度（℃）	39.9		37.9		41.7		37.9		39.5	
変色性		白		白		白		白		白	

【０１３０】

【表３】

		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		97.9950	99.0000	97.9950	99.0000	97.9950	99.0000	97.9950	99.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0050		0.0050		0.0050		0.0050	
	酢酸銅								
	エチルヘキサン酸銅								
	臭化銅（II）								
	塩化銅（II）								
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム								
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
含窒素化合物	ジメチル-p-トルイジン		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
	テトラフェニルボレート・ジメチル-p-トルイジン								
含スルホニル基化合物	サッカリン	1.0000							
	スルホ安息香酸無水物			1.0000					
	ベンゾジチオールオンジオキシド					1.0000			
	メチルトシルベンゼンスルホアミド							1.0000	
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	1.5		4.4		5.0		2.6	
	最高温度（℃）	42.3		37.5		37.3		42.7	
変色性		白		白		白		白	

【０１３１】

【表４】

		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.9987	98.0000	98.9987	98.0000	98.9987	98.0000	98.9987	98.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅								
	酢酸銅	0.0013							
	エチルヘキサン酸銅			0.0013					
	臭化銅（II）					0.0013			
	塩化銅（II）							0.0013	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム								
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
含窒素化合物	ジメチル-p-トルイジン		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
	テトラフェニルボレート・ジメチル-p-トルイジン								
含スルホニル基化合物	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
	スルホ安息香酸無水物								
	ベンゾジチオールオンジオキシド								
	メチルトシルベンゼンスルホアミド								
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.6		1.4		1.2		1.1	
	最高温度（℃）	41.8		43.5		42.3		43.2	
変色性		白		白		白		白	

【０１３２】

【表５】

		実施例19		実施例20		実施例21	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.9987	98.0000	98.9987	98.0000	98.9987	98.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0013		0.0013		0.0013	
	酢酸銅						
	エチルヘキサン酸銅						
	臭化銅（II）						
	塩化銅（II）						
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム				1.0000		
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム		1.0000				
含窒素化合物	ジメチル-p-トルイジン	1.0000		1.0000			
	テトラフェニルボレート・ジメチル-p-トルイジン						2.0000
含スルホニル基化合物	サッカリン		1.0000		1.0000	1.0000	
	スルホ安息香酸無水物						
	ベンゾジオールオンジオキシド						
	メチルトシルベンゼンスルホアミド						
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.1		2.0		4.8	
	最高温度（℃）	42.6		43.5		40.2	
変色性		白		白		白	

【０１３３】

【表６】

		実施例22		実施例23		実施例24		実施例25		実施例26	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.8987	98.0000	98.8987	98.0000	98.9987	97.9000	98.8987	98.0000	98.8987	98.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0013		0.0013		0.0013		0.0013		0.0013	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム				1.0000						
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム		1.0000				1.0000				
含窒素化合物	ジメチルアニリン										
	ジメチル-p-トルイジン	1.0000			1.0000				1.0000		1.0000
	ジエチル-p-トルイジン					1.0000					
	テトラフェニルボレートトリブチルアンモニウム塩								1.0000		
	テトラフェニルボレートトリエタノールアンモニウム塩										1.0000
含スルホニル基化合物	サッカリン							1.0000		1.0000	
	サッカリンナトリウム		1.0000	1.0000			1.0000				
重合禁止剤	メトキシフェノール	0.1000		0.1000			0.1000	0.1000		0.1000	
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.8		1.9		4.5		1.5		2.0	
	最高温度（℃）	41.7		39.6		38.8		45.4		43.5	
変色性		白		白		白		白		白	

【０１３４】

【表７】

		実施例27		実施例28		実施例29		実施例30	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.9980	97.0000	98.9980	97.0000	98.9980	97.0000	98.9988	97.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0020		0.0020		0.0020		0.0013	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
含窒素化合物	ジエタノール-p-トルイジン		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
	ベンゾチアゾール		1.0000						
	ベンゾオキサゾール				1.0000				
	ベンズイミダゾール						1.0000		
	ベンゾトリアゾール								1.0000
含スルホニル基化合物	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
重合禁止剤	メトキシフェノール							0.1000	
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	1.2		1.7		3.5		1.3	
	最高温度（℃）	42.9		40.4		39.7		40.5	
変色性		白		白		白		白	

【０１３５】

【表８】

		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		99.9900	99.0000	99.0000	99.0000	99.9900	99.0000	99.0000	99.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0100				0.0100			
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム								
ボレート化合物	テトラフェニルボレートナトリウム								
含窒素化合物	ジメチルアニリン								1.0000
	ジメチル-p-トルイジン				1.0000		1.0000		
	ジエチル-p-トルイジン								
	テトラフェニルボレートトリブチルアンモニウム塩								
	テトラフェニルボレートトリエタノールアンモニウム塩								
含スルホニル基化合物	サッカリン		1.0000	1.0000					
	サッカリンナトリウム								
重合禁止剤	メトキシフェノール								
過酸化物	ベンゾイルパーオキサイド							1.0000	
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	ピークなし		ピークなし		ピークなし		1.1	
	最高温度（℃）	–		–		–		40.9	
変色性		–		–		–		黄	

【０１３６】

【表９】

		実施例31		実施例32		実施例33		実施例34		比較例4	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１		98.9980	97.0000	98.9980	97.0000	98.9980	97.0000	98.8988	97.0000	99.0000	99.0000
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0020		0.0020		0.0020		0.0013			
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000		
含窒素化合物	ジメチルアミノ-1,4-フェニルエタノール		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000		
	ジメチルアニリン										1.0000
	ベンゾチアゾール		1.0000								
	ベンゾオキサゾール				1.0000						
	ベンズイミダゾール						1.0000				
	ベンゾトリアゾール								1.0000		
含スルホニル基化合物	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000			
重合禁止剤	メトキシフェノール							0.1000			
過酸化物	ベンゾイルパーオキサイド									1.0000	
合計		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
重合性	最高温度到達時間（分）	1.2		1.3		3.7		2.2		1.1	
	最高温度（℃）	40.1		43.6		41.4		41.0		40.9	
変色性		白		白		白		白		黄	
保管安定性	保管後の最高温度到達時間（分）	1.2		1.3		5.2		1.9		測定不能	
	保管後の最高温度（℃）	41.8		43.9		38.9		43.0			
	評価	A		A		B		A		C	

【０１３７】

表１～表９に示す各組成又は成分欄の数字は、第１剤又は第２剤全体の質量に対する各組成又は成分の量（質量部）を意味する。

なお、表１～表９における「基本組成１」は、該当する各実施例及び比較例において共通する組成である。基本組成１における各成分の種類及び含有量は表１０に示す通りである。

【０１３８】

【表１０】

基本組成１		質量%
モノマー	ジヒドロキシエチルメタアクリレートトリメチルヘキシルジカルバメート	29.58
	ネオペンチルグリコールジメタアクリレート	7.14
フィラー	バリウムアルミニウムシリケート	61.21
	ジメチルシリル化シリカ	2.04
重合禁止剤	ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキシトルエン	0.03
合計		100

【０１３９】
表１０に示す基本組成又は成分欄の数字は、基本組成全体の質量に対する各組成又は成分の量（質量部）を意味する。
【０１４０】
表１～表９に示す通り、遷移金属化合物、含窒素化合物及び含スルホニル基化合物を含む重合開始剤を用いた実施例は、硬化性における時間が短くかつ温度が高かったため、モノマーの重合性に優れていることが示された。また、変色も抑制できていたため、歯科材料に適していることが示された。
一方、含窒素化合物を含まない重合開始剤を用いた比較例１、遷移金属化合物を含まない重合開始剤を用いた比較例２、及び含スルホニル基化合物を含まない重合開始剤を用いた比較例３は、重合することができず、硬化物が得られなかった。
過酸化物を含み、遷移金属化合物及び含スルホニル基化合物を含まない重合開始剤を用いた比較例４は、硬化物が黄色に変色した。
表９に示す通り、スルフィン酸化合物、及び含窒素化合物である複素環式芳香族化合物を含む実施例３１～３４は、スルフィン酸化合物及び複素環式芳香族化合物を含まない比較例４と比較して、保管安定性に優れていた。
特に、複素環式芳香族化合物として、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、又はベンゾトリアゾールを含む実施例３１、３３及び３４は、より保存安定性に優れていた。
【０１４１】
〔実施例３５～３７〕
＜モノマーの重合性の評価＞
表１１に示す通りに、各成分を用いて実施例３５～３７の第１剤及び第２剤を調製した。
【０１４２】
調製した第１剤及び第２剤を混合して実施例３５～３７の硬化性組成物を調製した。
調製した硬化性組成物について、それぞれ、上述の＜モノマーの重合性の評価＞の項に記載の方法と同様の方法により、モノマーの重合性の評価を行った。また、製造された硬化物について、上述の＜変色性の評価＞の項に記載の方法と同様の方法により、変色性の評価を行った。結果を表１１に示す。
【０１４３】
＜接着性の評価＞
牛下顎前歯を、歯根切断、抜髄処理し、これを直径２５mm、深さ２５mmのプラスチック製円筒容器に設置し、アクリル樹脂中に包埋した。これを牛歯被着体とする。牛歯被着体は、使用直前に耐水エメリー紙（Ｐ４００）にて研磨し、牛歯象牙質の平滑面を削り出して使用した。接着強さの測定に使用する試験体として＜モノマーの重合性の評価＞に

おいて調製した各実施例及び比較例の第１剤及び第２剤を用い、ＩＳＯ１６５０６に準じて、接着性評価を実施した。

【０１４４】

具体的には、牛歯被着体の被着面をキムワイプで余剰の水分を拭き取り、一滴水滴を垂らす。次に、２０秒間混合した表１１に記載の第１剤及び第２剤を、あらかじめ調製しておいた充填材組成物の円筒柱硬化物（Vinus Diamond、Kulzer製、被着面を事前に耐水エメリー紙Ｐ１８０で研磨したもの）の被着面に適量塗布して、牛歯被着体に垂直に設置した。その後、専用冶具を使用して５Ｎの力で圧接した。

適用した組成物の余剰分を除去した後、化学重合の場合は、３７℃で９０分静置後に接着強さを測定した。光重合の場合は、ＬＥＤ可視光線照射器（Ｔｒａｎｓｌｕｘ　２Ｗａｖｅ、Ｋｕｌｚｅｒ社製）を用いて２方向から１０秒間ずつ光照射して硬化させた後、３７℃で３０分静置後に接着強さを測定した。

接着強さは牛歯被着体に平行、かつ表面に接して１．０ｍｍ／ｍｉｎのクロスヘッド速度で剪断負荷を掛け、牛歯被着体に接着させた円筒状硬化物が表面から剥離する際の剪断負荷より求めた。結果を表１１に示す。

【０１４５】

【表１１】

		実施例35		実施例36		実施例37	
		第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成２			97.0000		97.0000		
基本組成３				79.0000			
基本組成４		79.0000				86.0000	
基本組成５							96.0000
酸性化合物	MDP	20.0000		20.0000		10.0000	
遷移金属化合物	アセチルアセトン銅	0.0008		0.8000		0.5000	
光重合開始剤	カンファーキノン	0.1000		0.1000		0.1000	
	ジメチルアミノプトキシベンゾエート		0.1000		0.1000		0.1000
含スルホン基化合物	サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000	
スルフィン酸化合物	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000
無機過酸化物	過流酸ナトリウム	1.0000		1.0000		2.0000	
含窒素化合物	ジエタノール-p-トルイジン		1.0000		1.0000		1.0000
	ベンゾオキサゾール		1.0000		1.0000		1.0000
合計		101.1008	100.1000	101.9000	100.1000	99.6000	99.1000
重合性	最高温度到達時間（分）	2.8		3.0		1.5	
	最高温度（℃）	42.8		41.5		41.7	
変色性		白		白		白	
接着性	せん断応力（化学重合）（MPa）	6.1 ± 4.4		8.0 ± 6.3		7.9 ± 3.7	
	せん断応力（光重合）（MPa）	N.D.		11.5 ± 6.1		N.D.	

【０１４６】

表１１中、各項目の詳細は以下の通りである。

・ＭＤＰ　　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

【０１４７】

なお、表１１における「基本組成２」～「基本組成５」は、該当する各実施例及び比較例において共通する組成である。基本組成２～基本組成５における各成分の種類及び含有量は表１２～表１５に示す通りである。

【０１４８】

【表１２】

基本組成２		質量%
重合禁止剤	ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキシトルエン	0.028
モノマー	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート	23.833
	ネオペンチルグリコールジメタクリレート	8.256
フィラー	アルミニウムオキサイド	2.752
	バリウムアルミニウムシリケート	65.132
合計		100

【０１４９】
【表１３】

基本組成３		質量%
重合禁止剤	ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキシトルエン	0.050
モノマー	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート	10.995
	ビスフェノールAジメタクリレート	17.491
	ヒドロキシエチルメタクリレート	6.497
フィラー	ナノシリカ	4.998
	シリカ	59.970
合計		100

【０１５０】
【表１４】

基本組成４		質量%
重合禁止剤	ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキシトルエン	0.049
モノマー	ビスフェノールAジメタクリレート	17.318
	ヒドロキシエチルメタクリレート	6.432
フィラー	ナノシリカ	4.948
	シリカ	71.252
合計		100

【０１５１】
【表１５】

基本組成5		質量%
重合禁止剤	ジ－ｔ－ｂｕｔｙｌヒドロキシトルエン	0.030
モノマー	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート	23.970
	トリエチレングリコールジメタクリレート	8.500
フィラー	アルミニウムオキサイド	2.500
	バリウムアルミニウムシリケート	65.000
合計		100

【０１５２】
表１１に示す通り、酸性化合物を含む硬化性組成物に係る実施例は、接着性に優れていた。
【０１５３】
〔実施例３８～実施例４３〕
＜モノマーの重合性の評価＞
表１６及び表１７に示す通りに、各成分を用いて実施例３８～実施例４３の第１剤及び第２剤を調製した。
【０１５４】
調製した第１剤及び第２剤を混合して実施例３８～実施例４３の硬化性組成物を調製した。
調製した硬化性組成物について、それぞれ、上述の＜モノマーの重合性の評価＞の項に記載の方法と同様の方法により、モノマーの重合性の評価を行った。
【０１５５】
＜保管安定性２の評価＞
＜モノマーの重合性の評価＞において調製した表１６及び１７に記載の第１剤及び第２剤を、それぞれ８０℃の恒温槽に入れて表に記載した時間で保管した。
保管時間が経過した後、＜モノマーの重合性の評価＞に記載の方法と同様の方法により、硬化性組成物が最高温度に達した時間（即ち、最高温度到達時間）を測定した。
保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差を算出し、以下の基準により保管安定性を評価した。
Ａ：保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差が１分未満であった。
Ｂ：保管後の最高温度到達時間と保管を行わなかった場合の最高温度到達時間との差が１分以上であった。
Ｃ：保管後に既に硬化物が形成されていたため、保管後の最高温度到達時間を測定できなかった。
【０１５６】

【表１６】

			実施例38		実施例39		実施例40	
			第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１			98.8000	97.0000	98.8000	97.0000	98.8000	97.0000
遷移金属化合物		アセチルアセトン銅	0.0020		0.0020		0.0020	
含スルホニル基化合物		サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000	
スルフィン酸化合物		p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000
含窒素化合物		ジエタノール-p-トルイジン		1.0000				
		ジメチルアミノ-1,4-フェニルエタノール				1.0000		
		ヂメチル-p-トルイジン						1.0000
		ベンゾオキサゾール		1.0000		1.0000		1.0000
合計			99.8020	100.0000	99.8020	100.0000	99.8020	100.0000
重合性	保管前	最高温度到達時間（分）	1.7		1.3		1.0	
		最高温度（℃）	40.4		43.6		43.6	
保管安定性２	80℃ 0.5時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.2		1.6		1.1	
		保管後の最高温度（℃）	43.2		43.4		44.0	
	80℃ 1.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.2		1.3		1.0	
		保管後の最高温度（℃）	42.7		43.9		41.5	
	80℃ 2.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.1		1.2		0.9	
		保管後の最高温度（℃）	44.8		44.8		43.5	
	80℃ 3.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.2		1.4		1.1	
		保管後の最高温度（℃）	44.6		42.1		42.1	
	80℃ 4.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.1		1.4		1.1	
		保管後の最高温度（℃）	43.8		42.9		43.2	
	80℃ 5.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.1		測定不能		測定不能	
		保管後の最高温度（℃）	45.2					

【０１５７】

【表１７】

			実施例39		実施例41		実施例42		実施例43	
			第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤	第１剤	第２剤
基本組成１			98.8000	97.0000	98.8000	97.0000	98.8000	97.0000	98.7750	97.0000
重合禁止剤		メトキシフェノール							0.1000	
還移金属化合物		アセチルアセトン銅	0.0020		0.0020		0.0020		0.0013	
含ハロゲン基化合物		サッカリン	1.0000		1.0000		1.0000		1.0000	
スルフィン酸化合物		p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
含窒素化合物		ジメチルアミノ-1,4-フェニルエタノール		1.0000		1.0000		1.0000		1.0000
		ベンゾオキサゾール		1.0000						
		ベンゾチアゾール				1.0000				
		ベンゾイミダゾール						1.0000		
		ベンゾトリアゾール								1.0000
合計			99.8020	100.0000	99.8020	100.0000	99.8020	100.0000	99.8763	100.0000
重合性	保管前	最高温度到達時間（分）	1.3		1.2		3.7		2.2	
		最高温度（℃）	43.6		40.1		41.4		41.0	
保管安定性２	80℃ 0.5時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.6		1.1		5.2		1.5	
		保管後の最高温度（℃）	43.4		40.5		39.1		41.4	
	80℃ 1.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.3		1.2		5.2		1.9	
		保管後の最高温度（℃）	43.9		41.8		38.9		43.0	
	80℃ 2.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.2		1.0		測定不能		3.2	
		保管後の最高温度（℃）	44.8		43.0				40.8	
	80℃ 3.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.4		1.1		測定不能		3.9	
		保管後の最高温度（℃）	42.1		43.3				37.8	
	80℃ 4.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	1.4		1.1		測定不能		4.1	
		保管後の最高温度（℃）	42.9		42.2				38.1	
	80℃ 5.0時間	保管後の最高温度到達時間（分）	測定不能		1.0		測定不能		測定不能	
		保管後の最高温度（℃）			43.5					

【０１５８】

表１６及び１７に示す通り、本開示の硬化性組成物に係る実施例は、８０℃の熱による負荷をかけた状態での保管安定性に優れていた。

表１６及び１７に示す実施例は、製造された硬化物の色を目視にて確認したところ、すべて白色であった。そのため、硬化物の変色を抑制できていた。

【０１５９】

２０２０年７月１５日に出願された日本国特許出願２０２０－１２１７１６号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願

、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ａ６１Ｋ　　6/887(2020.01)　　Ａ６１Ｋ　　6/887

(56)参考文献　　特開２０１８－００２６４９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１９／０８２９６４（WO，Ａ１）
特表昭６３－５００４６０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０２５５８１３９（ＵＳ，Ａ）
特開２０１４－１５２１０７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／０８６１８９（WO，Ａ１）
EPPELBAUM.I et al.，The role of an anaerobic accelerator in dental adhesives，Journal of Adhesion Science and Technology，1996年，Volume 10, Issue 10，Pages 1075-1087，https://doi.org/10.1163/156856196X00111
WELLMANN St.，New aspects of the curing mechanism of anaerobic adhesives，International Journal of Adhesion and Adhesive，1994年，Volume 14, Issue 1，Pages 47-55

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　２／００－　４／８２
Ｃ０８Ｆ　２０／００－　２０／７０
Ａ６１Ｋ　６／００－　６／９０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）