(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2024-174273
(P2024-174273A)
(43)公開日　令和6年12月16日(2024.12.16)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
Ａ６１Ｋ	*6/80 (2020.01)*	Ａ６１Ｋ	6/80	４Ｃ０８９
Ａ６１Ｋ	*6/15 (2020.01)*	Ａ６１Ｋ	6/15	
Ａ６１Ｋ	*6/30 (2020.01)*	Ａ６１Ｋ	6/30	
Ａ６１Ｋ	*6/60 (2020.01)*	Ａ６１Ｋ	6/60	

審査請求　未請求　請求項の数　18　ＯＬ　（全48頁）

(21)出願番号　特願2023-92012(P2023-92012)
(22)出願日　令和5年6月4日(2023.6.4)

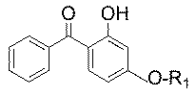
(71)出願人　390011143
株式会社松風
京都府京都市東山区福稲上高松町１１番地
(74)代理人　100173657
弁理士　瀬沼 宗一郎
(72)発明者　宮田 俊介
京都府京都市東山区福稲上高松町１１番地 株式会社松風内
(72)発明者　松本 亜希子
京都府京都市東山区福稲上高松町１１番地 株式会社松風内
(72)発明者　山本 健蔵
京都府京都市東山区福稲上高松町１１番地 株式会社松風内

最終頁に続く

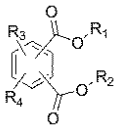
(54)【発明の名称】　紫外線吸収剤を含む歯科用硬化性組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】優れた紫外線吸収剤の溶解性、太陽光安定性、蛍光性、機械的強度を有する歯科用硬化性組成物を提供する。
【解決手段】本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）蛍光剤、及び、（Ｄ）紫外線吸収剤を含み、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を含む歯科用硬化性組成物である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）蛍光剤、及び、（Ｄ）紫外線吸収剤を含み、
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を含むことを特徴とする歯科用硬化性組成物。
【請求項２】
（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物が式（１）で示されるベンゾフェノン化合物である請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（１）］
【化１】

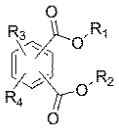


（式中、R_1は炭素数２～１０の有機基である。）
【請求項３】
（Ｂ）重合開始剤として、（Ｂ－１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤、及び、（Ｂ－３）重合促進剤の組み合わせを含み、
（Ｂ－２）光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩化合物を含み
（Ｂ－３）重合促進剤として第３級アミン化合物を含む、請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項４】
（Ｂ－３）重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まない請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項５】
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物のみを含む、請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項６】
（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物を含む、請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（３）］
【化２】

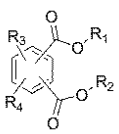


【請求項７】
（Ｂ）重合開始剤として、（Ｂ－１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤、及び、（Ｂ－３）重合促進剤の組み合わせを含み、
（Ｂ－２）光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩化合物を含み
（Ｂ－３）重合促進剤として第３級アミン化合物を含む、請求項２に記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項８】
（Ｂ－３）重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まない請求項２に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項９】
（Ｂ－３）重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まない請求項３に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項１０】
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含む、請求項２に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項１１】
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含む、請求項３に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項１２】
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含む、請求項４に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項１３】
（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含む、請求項５に記載の歯科用硬化性組成物。
【請求項１４】
（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含む、請求項２に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（３）］
【化３】

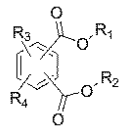


【請求項１５】
（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含む、請求項３に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（３）］
【化４】

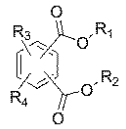


【請求項１６】
（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含む、請求項４に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（３）］

【化５】

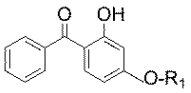


【請求項１７】
（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含む、請求項６に記載の歯科用硬化性組成物。
［式（３）］
【化６】



【請求項１８】
（Ａ）重合性単量体１００質量部に対して、
（Ｂ）重合開始剤を０．５～１０質量部
（Ｃ）蛍光剤を０．００１～０．１質量部
（Ｄ）紫外線吸収剤としての（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を０．０１～２質量部
を含む請求項１～１７のいずれかに記載の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、歯科用硬化性組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
歯科分野においては口腔内の治療のために歯科用硬化性組成物が用いられており、歯科用接着材、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料、歯科用レジンセメント、歯科用コーティング材、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用マニキュア材、歯科動揺歯固定用接着材、歯科用グラスアイオノマーセメント、歯科用硬質レジン、歯科切削加工用材料、歯科用３Ｄプリンタ用材料、歯科矯正用材料等に応用されている。
【０００３】
特許文献１には、光重合開始剤として、α－ジケトン、芳香族第３級アミン、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール化合物を含んでなる光重合性組成物が開示されている。
【０００４】
特許文献２には、可視光重合開始剤、フタル酸エステル系蛍光剤、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール化合物を含んでなる光重合性組成物が開示されている。
【０００５】
特許文献３には、光重合開始剤、特定の波長域に吸収極大を有する２種類の紫外線吸収剤を含んでなる歯科用光重合性組成物が開示されている。
【０００６】
特許文献４には、蛍光剤、特定の波長域に吸収極大を有さない紫外線吸収剤を含む歯科用組成物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００７】
【特許文献１】特開２００４－２３１９１３
【特許文献２】特開２０１４－１５４０８
【特許文献３】特開２０１６－１６６１３８
【特許文献４】ＷＯ２０２０－０６６０９９
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかしながら、特許文献１～４に記載の紫外線吸収剤を用いた歯科用硬化性組成物では、重合性単量体に対する紫外線吸収剤の溶解性、太陽光安定性、蛍光性、機械的特性に課題があった。
【０００９】
本発明の目的は、優れた紫外線吸収剤の溶解性、太陽光安定性、蛍光性、機械的強度を有する歯科用硬化性組成物を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）蛍光剤、及び、（Ｄ）紫外線吸収剤を含み、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を含む歯科用硬化性組成物である。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、優れた紫外線吸収剤の溶解性、太陽光安定性、蛍光性、機械的強度を有する歯科用硬化性組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明においては、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物が、式（１）で示されるベンゾフェノン化合物であることができる。
【００１３】
［式（１）］
【化１】



（式中、R_1は炭素数２～１０の有機基である。）
【００１４】
本発明においては、（Ｂ）重合開始剤として、（Ｂ－１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤、及び、（Ｂ－３）重合促進剤の組み合わせを含み、
（Ｂ－２）光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩化合物を含み
（Ｂ－３）重合促進剤として第３級アミン化合物を含むことができる。
【００１５】
本発明においては、（Ｂ－３）重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まないことができる。
【００１６】
本発明においては、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し

、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物のみを含むことができる。

【００１７】

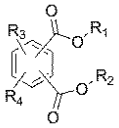
本発明においては、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含むことができる。

【００１８】

本発明においては、（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物を含むことができる。

［式（３）］

【化２】

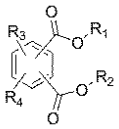


【００１９】

本発明においては、（Ｃ）蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含むことができる。

［式（３）］

【化３】



【００２０】

本発明においては、（Ａ）重合性単量体１００質量部に対して、（Ｂ）重合開始剤を０．５～１０質量部（Ｃ）蛍光剤を０．００１～０．１質量部（Ｄ）紫外線吸収剤としての（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を０．０１～２質量部を含むことができる。

【００２１】

以下、本発明の歯科用硬化性組成物の各成分について詳細に説明する。本発明は歯科用接着材、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料、歯科用レジンセメント、歯科用コーティング材、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用マニキュア材、歯科動揺歯固定用接着材、歯科用グラスアイオノマーセメント、歯科用硬質レジン、歯科切削加工用材料、歯科用３Ｄプリンタ用材料、歯科矯正用材料等として応用される。

【００２２】

歯科臨床において、齲蝕や破折等により生じた歯牙の欠損に対して審美的及び機能的回復を行うために、歯科用接着材及びコンポジットレジンにより修復を行う直接法や、セラミックスや歯科用硬質レジンから成る補綴装置を歯科用レジンセメントにて修復する間接法による治療が行われている。また、歯科用コンポジットレジンと各種歯科材料及び天然歯を装着するための歯科用接着材、動揺歯を固定するための歯科用動揺歯固定接着材、知覚過敏や形成後の生活歯を外来刺激や２次齲蝕から守るための歯科用コーティング材、臼歯の深い裂溝を埋めることでう蝕を予防するための歯科用小窩裂溝封鎖材、歯牙の変色をマスキングすることで審美性を一時的に回復するための歯科用マニキュア材、歯冠部がう蝕によって崩壊した際に支台歯を形成するための歯科用支台築造材料が用いられる。近年

では新しくＣＡＤ／ＣＡＭ加工によって補綴装置を作るための歯科切削加工用材料、３Ｄプリンタによって補綴装置を作るための歯科用３Ｄプリンタ用材料、不正咬合等を治療するために使用される歯科矯正用材料などの複合材料が開発され、様々な歯科材料が治療に用いられる。上記のような材料は、その用途に応じて数種類の重合性単量体からなるレジンマトリックス、無機フィラーや有機無機複合フィラー等の各種充填剤及び重合開始剤を混合し、均一なペースト状に調製される。一部の材料を例に挙げると、歯科充填用コンポジットレジンは未硬化のペーストの状態で歯牙に充填し、インスツルメント等の歯科用器具で天然歯の解剖学的形態を付与した後、歯科用の光照射器等により光を照射して硬化させることで使用される。光照射器からの照射光は、一般的に約３６０～５００ｎｍの波長範囲における光強度が１００～３５００ｍＷ／ｃｍ^{2}程度の出力の光源が用いられる。一方、歯科用レジンセメントは、補綴装置を窩洞又は支台歯に接着する場合に使用され、補綴装置を窩洞又は支台歯に装着後に光照射し硬化させる。

【００２３】

歯科材料に用いられる光重合開始剤としては、光増感剤や光増感剤に適当な光重合促進剤を組み合わせた系が広く使用されている。光増感剤としては、アシルフォスフィンオキサイド化合物やα－ジケトン化合物が知られており、特にα－ジケトン化合物は、人体に対して影響の少ない可視光の波長域に重合開始能を有する。また、光増感剤と組み合わせる化合物として、光酸発生剤と第３級アミン化合物がよく知られている。α－ジケトン化合物と光酸発生剤と第３級アミン化合物との組み合わせは照射光に対して高い重合活性を有するため、歯科材料分野で用いられている。該光重合開始剤を含む歯科用硬化性組成物は、各種材料に求められる硬さ、曲げ強度、圧縮強度等の優れた機械的特性を発現する。

【００２４】

このような光重合開始剤に使用される代表的な第３級アミン化合物としてメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの脂肪族第３級アミンやジメチルアミノ安息香酸エチルやｐ－トリルエタノールアミンなど芳香族第３級アミンが知られている。光増感剤と光酸発生剤及び芳香族第３級アミン化合物のみでは十分な機械的強度と環境光安定性や色調安定性など歯科材料に求められる諸特性が十分に満たされないことから、光増感剤と光酸発生剤と脂肪族第３級アミン化合物からなる光重合開始剤が歯科材料に求められる諸特性をバランス良く満たすことができるために適している。

【００２５】

しかしながら、これらの光重合開始剤を含む歯科用硬化性組成物は、硬化体が太陽光等に含まれる紫外光に暴露されると大きく変色するという問題を生じる。重合硬化体が変色すると充填した周辺歯質との色調適合性が低下し、審美性が損なわれるという問題を生じるため、ＪＩＳ Ｔ ６５１４やＩＳＯ ４０４９では太陽光安定性に関する試験が定められており、長時間紫外光に暴露されても硬化体が著しい変色を示さないことが求められている。

【００２６】

紫外光の暴露により硬化体が変色することを防止するため、歯科用硬化性組成物に紫外線吸収剤を配合することが行われている。歯科用硬化性組成物に配合される紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等が知られており、中でもベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は太陽光安定性に優れることが知られている。

【００２７】

また、天然歯は紫外光を吸収して蛍光を発するため、歯科用硬化性組成物にも蛍光剤が配合されることが行われている。蛍光剤の中でも、フタル酸エステル系蛍光剤が一般的に使用されており、これらの蛍光剤は波長域３２０～４００ｎｍの紫外光を吸収することで蛍光を発するため、前記の紫外線吸収剤とともに配合された場合には、蛍光剤の紫外光吸収が阻害され蛍光性が弱くなるという問題を生じていた。特に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の多くは波長域２５０～４００ｎｍの中でも近紫外域３２０～４００ｎｍに最

も大きな吸収極大を有するため、蛍光性を阻害しやすいという課題があった。蛍光性を補うために紫外線吸収剤の配合量を減らした場合や、蛍光剤の配合量を増やした場合には、紫外線吸収剤の働きが不十分となり、太陽光安定性が低下するという問題を生じていた。

【００２８】

この問題を解決するために、本発明者らが近紫外域３２０～４００ｎｍに吸収極大を有さず、波長域２５０～３２０ｎｍに吸収極大を有する紫外線吸収剤を用いて検討したところ、蛍光剤の近紫外域の吸収が阻害されず、優れた蛍光性を発現するものの、波長域３２０～４００ｎｍにおける紫外吸収が不十分となるため太陽光安定性が低下することが明らかとなった。

【００２９】

さらに、太陽光安定性と蛍光性を両立することを目的に、波長域２５０～３２０ｎｍに吸収極大を有する第一の紫外線吸収剤と、波長域３２０～４００ｎｍに吸収極大を有する第二の紫外線吸収剤を用いて、吸収極大波長の異なる２種類以上の紫外線吸収剤を組み合わせて配合した。しかし、本発明者らが検討した結果、紫外線吸収剤は通常、重合性単量体に対する溶解性が低く、２種類以上の紫外線吸収剤を重合性単量体へ溶解させた場合には、それらの紫外線吸収剤の重合性単量体に対する個々の溶解度が異なるため、単独で配合した場合と比較してさらに重合性単量体に対する溶解性が低下する問題が認められた。その結果、製造にかかる時間が長くなり、紫外線吸収剤の重合性単量体に対する溶解が不十分であった場合には、硬化性組成物の色むらが発生する等の現象が認められた。

【００３０】

本発明者らがさらなる検討を重ねた結果、紫外線吸収剤として２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を用いることで、優れた太陽光安定性、蛍光性、機械的特性を有する歯科用硬化性組成物が得られるという知見が得られた。また、複数の紫外線吸収剤を配合する必要がなく、重合性単量体への溶解性が良好であるため、色むらが生じにくく、製造にかかる時間が短いといった効果があることも明らかとなった。本発明はこれらの知見に基づく。

【００３１】

本発明の歯科用硬化性組成物は、太陽光安定性、蛍光性、機械的強度に優れる。また本発明の紫外線吸収剤は重合性単量体に対する溶解性にも優れるため、製造にかかる時間が短く、色むらが生じにくいといった効果を発現可能である。

【００３２】

次に本発明を実施するための形態を説明する。

【００３３】

［（Ａ）重合性単量体］

本発明の歯科用硬化性組成物に含まれる（Ａ）重合性単量体は公知のものであれば制限なく使用できる。本発明に記載の重合性単量体又は重合性基を有する化合物において、重合性基はラジカル重合性を示すものが好ましく、具体的にはラジカル重合が容易である観点から、重合性基は（メタ）アクリル基及び／又は（メタ）アクリルアミド基が好ましい。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／又は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／又はメタクリロイル、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレート、「（メタ）アクリルアミド」とはアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを意味する。アクリル基及び／又はアクリルアミド基のα位に置換基を有する重合性単量体も好ましく使用できる。ラジカル重合性基を１つ有するもの、ラジカル重合性基を２つ有するもの、ラジカル重合性基を３つ以上有するもの、酸性基を有するもの、アルコキシシリル基、硫黄原子を有するものなどがある。

【００３４】

ラジカル重合性基を１つ有し酸性基を有さない重合性単量体の具体例としては、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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ、Ｎ－（ジヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、２，３－ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【００３５】

ラジカル重合性基を２つ有し酸性基を有さない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－（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（通称「Ｂｉｓ－ＧＭＡ」）、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシフェニル）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ジエトキシフェニル）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ジトリエトキシフェニル）プロパン、２－（４－（メタ）アクリロイルオキシジプロポキシフェニル）－２－（４－（メタ）アクリロイルオキシトリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル）プロパン、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、グリセロールジ（メタ）アクリレート、１-(アクリロイルオキシ)－３－(メタクリロイルオキシ)－２－プロパノール、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、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、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンビス（２－カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート（通称「ＵＤＭＡ」）、１，２－ビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）エタン等が挙げられる。

【００３６】

ラジカル重合性基を３つ以上有し酸性基を有さない重合性単量体の具体例としては、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。
【００３７】
アルコキシシリル基を有する重合性単量体の具体例としては、分子内に１つのアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系化合物及び（メタ）アクリルアミド系化合物と、分子内に複数のアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系化合物及び（メタ）アクリルアミド系化合物などが挙げられる。２－（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、４－（メタ）アクリロキシブチルトリメトキシシラン、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が挙げられる。さらに、ウレタン基やエーテル基を有するものとして３，３－ジメトキシ－８，３７－ジオキソ－２，９，３６－トリオキサ－７，３８－ジアザ－３－シラテトラコンタン－４０－イル（メタ）アクリレート、２－（（３，３－ジメトキシ－８－オキソ－２，９，１８－トリオキサ－７－アザ－３－シラノナデカン－１９－オイル）アミノ）－２－メチルプロパン－１，３－ジイルジ（メタ）アクリレート、３，３－ジメトキシ－８，１９－ジオキソ－２，９，１８－トリオキサ－７，２０－ジアザ－３－シラドコサン－２２－イル（メタ）アクリレート、３，３－ジメトキシ－８，２２－ジオキソ－２，９，１２，１５，１８，２１－ヘキサオキサ－７，２３－ジアザ－３－シラペンタコサン－２５－イル（メタ）アクリレート、３，３－ジメトキシ－８，２２－ジオキソ－２，９，１２，１５，１８，２１，２６－ヘプタオキサ－７，２３－ジアザ－３－シラオクタコサン－２８－イル（メタ）アクリレート、３，３－ジメトキシ－８，１９－ジオキソ－２，９，１２，１５，１８－ペンタオキサ－７，２０－ジアザ－３－シラドコサン－２２－イル（メタ）アクリレート、３，３－ジメトキシ－８，１９－ジオキソ－２，９，１２，１５，１８，２３－ヘキサオキサ－７，２０－ジアザ－３－シラペンタコサン－２５－イル（メタ）アクリレート、２－（（３，３－ジメトキシ－８－オキソ－２，９，１２，１５，１８－ペンタオキサ－７－アザ－３－シラノナデカン－１９－オイル）アミノ）－２－メチルプロパン－１，３－ジイルジ（メタ）アクリレート、４，４－ジエトキシ－１７－オキソ－３，１６，２１－トリオキサ－１８－アザ－４－シラトリコサン－２３－イル（メタ）アクリレート、４，４－ジエトキシ－１７－オキソ－３，１６，２１，２４－テトラオキサ－１８－アザ－４－シラヘキサコサン－２６－イル（メタ）アクリレート、４，４－ジエトキシ－１３－オキソ－３，１２，１７－トリオキサ－１４－アザ－４－シラノナデカン－１９－イル（メタ）アクリレート、４，４－ジエトキシ－１７－オキソ－３，１６－ジオキサ－１８－アザ－４－シライコサン－２０－イル（メタ）アクリレート、２－メチル－２－（（１１－（トリエトキシシリル）ウンデシロキシ）カルボニルアミノ）プロパン－１，３－ジイルジ（メタ）アクリレートが挙げられる。
【００３８】
本発明の歯科用硬化性組成物は、貴金属に対する接着性を付与するために硫黄原子を有する重合性単量体を（Ａ）重合性単量体として含むことができる。硫黄原子を有する重合性単量体は１個以上の硫黄原子と重合性基を有する重合性単量体であれば、公知の化合物を何ら制限なく使用できる。具体的には－ＳＨ、－Ｓ－Ｓ－、＞Ｃ＝Ｓ、＞Ｃ－Ｓ－Ｃ＜、＞Ｐ＝Ｓなどの部分構造を有する又は互変異性によって生じる化合物を指す。具体例としては、１０－メタクリロキシデシル－６,８－ジチオオクタネート、６-メタクリロキシヘキシル－６,８－ジチオオクタネート、６－メタクリロイルオキシヘキシル２－チオウラシル－５－カルボキシレート、２－（１１－メタクリロイルオキシウンデシルチオ）－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、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が挙げられる。
【００３９】

これらの重合性単量体以外に分子内に少なくとも１個以上の重合性基を有するオリゴマー又はプレポリマーを用いても何等制限はない。また、フルオロ基等の置換基を同一分子内に有していても何等問題はない。以上に記載した重合性単量体は単独だけでなく複数を組み合わせて用いることができる。

【００４０】

本発明の歯科用硬化性組成物中には、ガラスセラミックスに対する接着性を付与するためにシランカップリング剤を（Ａ）重合性単量体として含むことができる。公知のシランカップリング剤であれば制限なく使用できるが３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、８－メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、１１－メタクリロキシウンデシルトリメトキシシランなどが好ましい。接着性の付与の観点から組成物における重合性単量体の総量１００質量部に対して１質量部以上、より好ましくは５質量部以上２０質量部未満の配合量である。重合性単量体としてのシランカップリング剤はガラスセラミックスやガラスセラミックスからなるフィラーを含む樹脂材料などへの接着性付与が目的であることから、フィラーの表面処理剤とは区別して配合される。

【００４１】

本発明の歯科用硬化性組成物は、貴金属に対する接着性を付与するために硫黄原子を有する重合性単量体を（Ａ）重合性単量体として含むことができる。硫黄原子を有する重合性単量体の配合量は、接着性の付与の観点から歯科用硬化性組成物に含まれる重合性単量体１００質量部の総量に対して０．０１質量部以上、より好ましくは０．１質量部以上２０質量部未満の配合量である。

【００４２】

本発明の歯科用硬化性組成物に含まれる重合性単量体はカチオン重合性官能基を有する重合性単量体を含んでも何等問題ないが、ラジカル重合性の官能基を有する重合性単量体のみを含むことが好ましい。カチオン重合性単量体を含む場合、貯蔵安定性が低下する場合がある。

【００４３】

カチオン重合性官能基を有する重合性単量体の例を挙げると、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、環状エーテル化合物、環状カーボネート化合物が挙げられる。

【００４４】

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ａ１）酸性基を有する重合性単量体を含むことができる。酸性基を有する重合性単量体は重合性基を１つ以上かつリン酸基、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つ以上有している重合性単量体であれば制限なく使用できる。酸性基を有する重合性単量体を含むことで、歯質や補綴装置に対する接着性を付与することができる。

【００４５】

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

ヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔９－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピル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；これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

【００４６】

ピロリン酸基を有する重合性単量体の具体例としては、ピロリン酸ビス〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔４－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔８－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕；これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

【００４７】

チオリン酸基を有する重合性単量体の具体例としては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンチオホスフェート、４－（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンチオホスフェート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンチオホスフェート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンチオホスフェート、７－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンチオホスフェート、８－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンチオホスフェート、９－（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンチオホスフェート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート、１１－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンチオホスフェート、１２－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンチオホスフェート、１６－（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンチオホスフェート、２０－（メタ）アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンチオホスフェート；これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。なお、チオリン酸基を有する重合性単量体は硫黄原子を有する重合性単量体としても分類される。

【００４８】

ホスホン酸基を有する重合性単量体の具体例としては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、５－（メタ）アクリロイルオキシペンチル－３－ホスホノプロピオネート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル－３－ホスホノプロピオネート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル－３－ホスホノプロピオネート、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル－３－ホスホノアセテート、１０－（メタ）アクリロイルオキシデシル－３－ホスホノアセテート；これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

【００４９】

スルホン酸基を有する重合性単量体の具体例としては、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００５０】

カルボン酸基を有する重合性単量体は、分子内に１つのカルボキシル基を有する（メタ

）アクリル系化合物と、分子内に複数のカルボキシル基を有する（メタ）アクリル系化合物に分類される。分子内に１つのカルボキシル基を有する（メタ）アクリル系化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルグリシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、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；これらの酸ハロゲン化物；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。分子内に複数のカルボキシル基を有する（メタ）アクリル系化合物の具体例としては、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；これらの酸無水物、酸ハロゲン化物；及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた（メタ）アクリルアミド化合物等が挙げられる。

【００５１】

（Ａ１）酸性基を有する重合性単量体の好ましい例としては（メタ）アクリル酸、１０－メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、６－メタクリロキシヘキシルフォスフォノアセテート、４－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリテート及びこれらの酸無水物などが挙げられる。（Ａ１）酸性基を有する重合性単量体の配合量は、接着性の付与の観点から（Ａ）重合性単量体１００質量部中において１質量部以上２０質量部以下の配合量が好ましい。１質量部未満では十分な接着性が発現しない場合があり、２０質量部を超過する場合は保存安定性の低下や硬化性の低下が生じる場合がある。

【００５２】

［（Ｂ）重合開始剤］

本発明の歯科用硬化性組成物に用いる重合開始剤は、特に制限はなく公知のラジカル発生剤が使用できる。重合開始剤は一般に使用直前に混合することにより重合を開始させるもの（化学重合開始剤）、加熱や加温により重合を開始させるもの（熱重合開始剤）、光照射により重合を開始させるもの（光重合開始剤）に大別され、これらの中から使用方法や目的に応じて選択することができる。また、これらの重合開始剤は重合様式や重合方法に関係なく、単独だけでなく、複数を組み合わせて用いることができる。さらに、これらの重合開始剤は重合の安定化や重合の遅延等を実現するためにマイクロカプセルに内包する等の二次的な処理を施しても何等問題なく用いることができる。

【００５３】

化学重合開始剤としては、有機過酸化物／アミン化合物又は有機過酸化物／アミン化合物／スルフィン酸塩、有機過酸化物／アミン化合物／ボレート化合物などからなるレドックス型の重合開始系、酸素や水と反応して重合を開始する有機金属型の重合開始剤系が挙げられ、さらにはスルフィン酸塩類やボレート化合物類は酸性基を有する重合性単量体との反応により重合を開始させることもできる。

【００５４】

有機過酸化物を具体的に例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、２，５－ジハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

【００５５】

アミン化合物を具体的に例示すると、アミン基がアリール基に結合した第２級又は第３級アミンが好ましく、具体的に例示するとｐ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－トルイジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ－β－ヒドロキシエチル－アニリン、Ｎ，Ｎ－ジ（β－ヒドロキシエチル）－アニリン、ｐ－Ｎ，Ｎ－ジ（β－ヒドロキシエチル）－トルイジン、Ｎ－メチル－アニリン、ｐ－Ｎ－メチル－トルイジン等が挙げられる。

【００５６】

スルフィン酸塩類を具体的に例示すると、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

【００５７】

ボレート化合物を具体的に例示すると、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル（ｐ－フロロフェニル）ホウ素（アルキル基はｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ドデシル基等）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩などが挙げられる。

【００５８】

有機金属型の重合開始剤を具体的に例示すると、トリフェニルボラン、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物等の有機ホウ素化合物類や第４周期遷移金属化合物類等が挙げられる。

【００５９】

また加熱や加温による熱重合開始剤としては、上記有機過酸化物の他にアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物類が好適に使用される。

【００６０】

光重合開始剤としては、光増感剤からなるもの、光増感剤／光重合促進剤の組み合わせ、光増感剤／光酸発生剤／光重合促進剤の組み合わせ等が挙げられる。中でも、本発明の歯科用硬化性組成物に使用される光重合開始剤としては、（Ｂ－１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤及び（Ｂ－３）重合促進剤の組み合わせを含むことが好ましい。これらは一般に用いられる公知の化合物が何等制限なく使用することができる。

【００６１】

[（Ｂ－１）光増感剤]

本発明で使用することができる（Ｂ－１）光増感剤を具体的に例示すると、ベンジル、カンファーキノン、カンファーキノンカルボン酸、カンファーキノンスルホン酸、α－ナフチル、アセトナフセン、ｐ，ｐ'－ジメトキシベンジル、ｐ，ｐ'－ジクロロベンジルアセチル、ペンタンジオン、１，２－フェナントレンキノン、１，４－フェナントレンキノン、３，４－フェナントレンキノン、９，１０－フェナントレンキノン、ナフトキノン等のα－ジケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－メトキシチオキサントン、２－ヒドロキシチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、ｐ－クロロベンゾフェノン、ｐ－メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）（２，４，４－トリメチルペンチル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－ｎ－ブチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－（２－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－

（１－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－ｔ－ブチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）シクロヘキシルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）オクチルホスフィンオキシド、ビス（２－メトキシベンゾイル）（２－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２－メトキシベンゾイル）（１－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジエトキシベンゾイル）（２－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジエトキシベンゾイル）（１－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジブトキシベンゾイル）（２－メチルプロピ－１－イル）ホスフィンオキシド、ビス（２，４－ジメトキシベンゾイル）（２－メチルプロピ－１－イル）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、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）（２，４－ジペントキシフェニル）ホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）ベンジルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２－フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２－フェニルエチルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）ベンジルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２－フェニルプロピルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２－フェニルエチルホスフィンオキシド、２，６－ジメトキシベンゾイルベンジルブチルホスフィンオキシド、２，６－ジメトキシベンゾイルベンジルオクチ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）イソブチルホスフィンオキシド及び２，６－ジメトキシベンゾイル－２，４，６－トリメチルベンゾイル－ｎ－ブチルホスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキサイド類、ビスベンゾイルジエチルゲルマニウム、ビスベンゾイルジメチルゲルマニウム、ビスベンゾイルジブチルゲルマニウム、ビス（４－メトキシベンゾイル）ジメチルゲルマニウム、及びビス（４－メトキシベンゾイル）ジエチルゲルマニウム等のアシルゲルマニウム化合物、２－ベンジル－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－ベンジル－ジエチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－プロパノン－１等のα－アミノアセトフェノン類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジル（２－メトキシエチルケタール）等のケタール類、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス〔２，６－ジフルオロ－３－（１－ピロリル）フェニル〕－チタン、ビス（シクペンタジエニル）－ビス（ペンタンフルオロフェニル）－チタン、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ジシロキシフェニル）－チタン等のチタノセン類等が挙げられる。

【００６２】

（Ｂ－１）光増感剤は、重合に利用する光の波長、強度、光照射時間や組み合わせる他の成分の種類や配合量に応じて適宜選択することができる。また、光増感剤は単独又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、可視光領域に吸収極大波長を有しているα－ジケトン類化合物が好適に使用され、さらに好ましくはカンファーキノン、カンファーキノンカルボン酸、カンファーキノンスルホン酸などのカンファーキノン類化合物が好適であり、特に入手が容易であることからカンファーキノンが好ましい。

【００６３】

本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｂ―１）光増感剤としてα－ジケトン類化合物のみを含んでもよい。

【００６４】

［（Ｂ－２）光酸発生剤］

本発明の歯科用硬化性組成物に用いる（Ｂ－２）光酸発生剤は、公知の化合物が制限なく使用することができる。具体的には、トリアジン化合物、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、スルホン酸エステル化合物等が挙げられる。これらの中でも増感剤と併用した際の重合性が高いことからトリアジン化合物、ヨードニウム塩系化合物が好ましい。より好ましくはヨードニウム塩系化合物が好ましい。ヨードニウム塩系化合物は

可視光領域に吸収を有する光増感剤による増感を受けやすい。

【００６５】

トリアジン化合物の具体例としては、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メチルチオフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２，４－ジクロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－ブロモフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ｎ－プロピル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（α，α，β－トリクロロエチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－スチリル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－（ｏ－メトキシフェニル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－（ｐ－ブトキシフェニル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－（３，４－ジメトキシフェニル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－（３，４，５－トリメトキシフェニル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（１－ナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－ビフェニリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－｛Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ｝エトキシ］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－｛Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－エチルアミノ｝エトキシ］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－｛Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアミノ｝エトキシ］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－［２－｛Ｎ，Ｎ－ジアリルアミノ｝エトキシ］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジンが挙げられる。この中でも２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジンが好ましい。

【００６６】

ヨードニウム塩系化合物は公知のものであれば、あらゆるものを使用することができる。具体例を示すと、ヨードニウム塩系化合物の構造式は下記式（２）で表すことができる。

［式（２）］

$$[(R1)_2I]^+ \ [A]^-$$

（式中の$[(R1)_2I]^+$はカチオン部分、$[A]^-$はアニオン部分であり、式（２）に示すＲ１はＩに結合している有機基を表し、Ｒ１は同一であっても異なってもよい。Ｒ１は、例えば炭素数６～３０のアリール基、炭素数４～３０の複素環基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルケニル基又は炭素数２～３０のアルキニル基を表し、これらはアルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオカルボニル、アシロキシ、アリールチオ、アルキルチオ、アリール、複素環、アリールオキシ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキレンオキシ、アミノ、シアノ、ニトロの各基及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよい。）

【００６７】

上記において炭素数６～３０のアリール基としては、フェニル基などの単環式アリール基及びナフチル、アントラセニル、フェナンスレニル、ピレニル、クリセニル、ナフタセ

ニル、ベンズアントラセニル、アントラキノリル、フルオレニル、ナフトキノン、アントラキノンなどの縮合多環式アリール基が挙げられる。

【００６８】

炭素数４～３０の複素環基としては、酸素、窒素、硫黄などの複素原子を１～３個含む環状のものが挙げられ、これらは同一であっても異なっていてもよく、具体例としてはチエニル、フラニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニルなどの単環式複素環基及びインドリル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサンテニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチイニル、クロマニル、イソクロマニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル、ジベンゾフラニルなどの縮合多環式複素環基が挙げられる。

【００６９】

炭素数１～３０のアルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの直鎖アルキル基、イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル、イソヘキシルなどの分岐アルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基が挙げられる。

【００７０】

また、炭素数２～３０のアルケニル基の具体例としては、ビニル、アリル、１－プロペニル、イソプロペニル、１－ブテニル、２－ブテニル、３－ブテニル、１－メチル－１－プロペニルなどの直鎖又は分岐状のものが挙げられる。

【００７１】

さらに、炭素数２～３０のアルキニル基の具体例としては、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル、１－ブチニル、２－ブチニル、３－ブチニル、１－メチル－１－プロピニル、１－メチル－２－プロピニルなどの直鎖又は分岐状のものが挙げられる。

【００７２】

上記の炭素数６～３０のアリール基、炭素数４～３０の複素環基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルケニル基又は炭素数２～３０のアルキニル基は少なくとも１種の置換基を有してもよく、置換基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクタデシルなど炭素数１～１８の直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなど炭素数１～１８の分岐アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなど炭素数３～１８のシクロアルキル基；ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ドデシルオキシなど炭素数１～１８の直鎖又は分岐のアルコキシ基；アセチル、プロピオニル、ブタノイル、２－メチルプロピオニル、ヘプタノイル、２－メチルブタノイル、３－メチルブタノイル、オクタノイルなど炭素数２～１８の直鎖又は分岐のアルキルカルボニル基；ベンゾイル、ナフトイルなど炭素数７～１１のアリールカルボニル基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、ｓｅｃ－ブトキシカルボニル、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルなど炭素数２～１９の直鎖又は分岐のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニルなど炭素数７～１１のアリールオキシカルボニル基；フェニルチオカルボニル、ナフトキシチオカルボニルなど炭素数７～１１のアリールチオカルボニル基；アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、ｓｅｃ－ブチルカルボニルオキシ、ｔｅｒｔ－ブチルカルボニルオキシ、オクタデシルカルボニルオキシなど炭素数２～１９の直鎖又は分岐のアシロキシ基；フェニルチオ、ビフェニリルチオ、メチルフェニルチオ、クロロフェニルチオ、ブロモフェニルチオ、フルオロフェニルチオ、ヒドロキシフェニルチオ、メトキシフェニルチオ、ナフチルチオ、４－［４－（フェニルチオ）ベンゾイル］フェニルチオ、４－［４－（フェニルチオ）フ

ェノキシ］フェニルチオ、４－［４－（フェニルチオ）フェニル］フェニルチオ、４－（フェニルチオ）フェニルチオ、４－ベンゾイルフェニルチオ、４－ベンゾイル－クロロフェニルチオ、４－ベンゾイル－メチルチオフェニルチオ、４－（メチルチオベンゾイル）フェニルチオ、４－（ｐｔｅｒｔ－ブチルベンゾイル）フェニルチオ、など炭素数６～２０のアリールチオ基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ｔｅｒｔ－ブチルチオ、ネオペンチルチオ、ドデシルチオなど炭素数１～１８の直鎖又は分岐のアルキルチオ基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ナフチルなど炭素数６～１０のアリール基；チエニル、フラニル、ピラニル、キサンテニル、クロマニル、イソクロマニル、キサントニル、チオキサントニル、ジベンゾフラニルなど炭素数４～２０の複素環基；フェノキシ、ナフチルオキシなど炭素数６～１０のアリールオキシ基；メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、ｔｅｒｔ－ペンチルスルフィニル、オクチルスルフィニルなど炭素数1～１８の直鎖又は分岐のアルキルスルフィニル基；フェニルスルフィニル、トリルスルフィニル、ナフチルスルフィニルなど炭素数６～１０のアリールスルフィニル基；メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニルなど炭素数１～１８の直鎖又は分岐のアルキルスルホニル基； フェニルスルホニル、トリルスルホニル(トシル基)、ナフチルスルホニルなど炭素数の６～１０のアリールスルホニル基；アルキレンオキシ基；シアノ基；ニトロ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンなどが挙げられる。

【００７３】

ヨードニウム塩系化合物の中でも安定性が高いことからアリールヨードニウム塩であることが好ましい。また、脂溶性を向上させるためにアリール基は置換基を有していることが好ましい。具体的にはメチル、プロピル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシルなどの直鎖アルキル基、イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル、イソヘキシルなどの分岐アルキル基又はこれらの炭化水素基の１つ以上のＨをＦに置換した官能基やパーフルオロアルキル基、ハロゲンなどが置換基として好適である。

【００７４】

ヨードニウム塩系化合物のアニオン部分の構造は特に限定されないが、例としてハロゲン、Ｐ、Ｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａなどの原子を有しているものが挙げられる。ＡｓやＳｂを有しているアニオンを使用することはできるが安全性の観点から歯科用途では好ましくない。また、アニオンはアルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基等の有機基を有していることが好ましく、さらには少なくとも１つ以上のＨがＦで置換されたアルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基等の有機基を有していることが最も好ましい。このようなアニオンを有するヨードニウム塩系化合物は歯科用硬化性組成物への溶解性が高いために、低温保管時や長期保管時の析出防止や、短時間で組成物中に溶解することから製造時間の短時間化などが期待できる。また、１つ以上のＨがＦで置換されたアルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基等の有機基を有するアニオンからなるヨードニウム塩系化合物は、さらに高い溶解性が期待できる。光酸発生剤が析出した場合、光色安定性の低下や曲げ強さの低下を引き起こす場合があるため好ましくない。このような、少なくとも１つ以上のＨがＦで置換されていても良いアルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基等の有機基を有しているアニオンは、あらゆる原子を有するアニオンを使用できるが、汎用性と安全性の観点からＰ、Ｓ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａを有しているものが好ましい。

【００７５】

アルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基を有さないアニオンとしては、クロリド、ブロミドなどのハロゲンや過塩素酸などの過ハロゲン酸、ｐ－トルエンスルホナートなどの芳香族スルホン酸、カンファースルホン酸、ニトレート、アセテート、クロロアセテート、カルボキシレート、フェノラート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスファート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセナートなどが挙げられる。これらの中では、ｐ－トルエンスルホナート、カンファースルホン酸、カ

ルボキシレートが好適に使用される。

【００７６】

式（２）のヨードニウム塩系化合物の［Ａ］$^-$のアニオン部分は歯科用硬化性組成物への溶解性が向上することから、少なくとも１つ以上のＨがＦで置換されたアルキル基及び／又はアルコキシ基及び／又はアリール基等の有機基を有するアニオンであることが好ましい。具体的に、式（２）のヨードニウム塩系化合物の［Ａ］$^-$のアニオン部分が有するアルキル基の好ましい炭素数は１～８であり、好ましくは１～４である。具体例としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチルなどの直鎖アルキル基や、イソプロピル、イソブチルｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなどの分岐アルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。アルキル基中の水素原子とフッ素原子の数の比率（Ｆ／Ｈ）が４以上であり、好ましくはアルキル基中の水素原子とフッ素原子の数の比率（Ｆ／Ｈ）が９以上である。さらに好ましくは炭化水素の水素原子の全てがフッ素に置換されていることが好ましい。歯科用硬化性組成物中に水素原子とフッ素原子の比率が異なるアルキル基を有するアニオンからなるヨードニウム塩が配合されていてもよい。

【００７７】

さらに、アルキル基の具体例を挙げると、CF_3、CF_3CF_2、$(CF_3)_2CF$、$CF_3CF_2CF_2$、$CF_3CF_2CF_2CF_2$、$(CF_3)_2CFCF_2$、$CF_3CF_2(CF_3)CF$、$(CF_3)_3C$などの直鎖又は分岐パーフルオロアルキル基が挙げられる。

【００７８】

式（２）のヨードニウム塩系化合物の［Ａ］$^-$のアニオン部分が有するアルコキシ基の好ましい炭素数は１～８であり、好ましくは１～４である。具体例としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、オクトキシなどの直鎖アルコキシ基や、イソプロポキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシなどの分岐アルコキシ基が挙げられる。アルキル基中の水素原子とフッ素原子の数の比率（Ｆ／Ｈ）が４以上であり、好ましくはアルキル基中の水素原子とフッ素原子の数の比率（Ｆ／Ｈ）が９以上である。さらに好ましくは炭化水素の水素原子の全てがフッ素に置換されていることが好ましい。歯科用硬化性組成物中に水素原子とフッ素原子の比率が異なるアルコキシ基を有するアニオンからなるヨードニウム塩が配合されていてもよい。

【００７９】

さらに、アルコキシ基の具体例を挙げると、CF_3O、CF_3CF_2O、$CF_3CF_2CF_2O$、$(CF_3)_2CFO$、$CF_3CF_2CF_2CF_2O$、$(CF_3)_2CFCF_2O$、$CF_3CF_2(CF_3)CFO$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2O$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O$などの直鎖又は分岐パーフルオロアルコキシ基が挙げられる。

【００８０】

式（２）のヨードニウム塩系化合物の［Ａ］$^-$のアニオン部分が有するフェニル基中は少なくとも１つ以上の水素原子がフッ素原子、及び／又はフッ素原子で置換されたアルキル基及び／又はアルコキシ基で置換されたフェニル基を有する。フッ素原子で置換されたアルキル基及び／又はアルコキシ基は上記に記載するものが好ましい。特に好ましいフェニル基の具体例は、ペンタフルオロフェニル基（C_6F_5）、トリフルオロフェニル基（$C_6H_2F_3$）、テトラフルオロフェニル基（C_6HF_4）、トリフルオロメチルフェニル基（$CF_3C_6H_4$）、ビス（トリフルオロメチル）フェニル基（$(CF_3)_2C_6H_3$）、ペンタフルオロエチルフェニル基（$CF_3CF_2C_6H_4$）、ビス（ペンタフルオロエチル）フェニル基（$(CF_3CF_2)_2C_6H_3$）、トリフルオロメチルフルオロフェニル基（$CF_3C_6H_3F$）、ビストリフルオロメチルフルオロフェニル基（$(CF_3)_2C_6H_2F$）、ペンタフルオロエチルフルオロフェニル基（$CF_3CF_2C_6H_3F$）、ビスペンタフルオロエチルフルオロフェニル基（$(CF_3CF_2)_2C_6H_2F$）などのパーフルオロフェニル基が挙げられる。歯科用硬化性組成物中に水素原子とフッ素原子

の比率が異なるフェニル基を有するアニオンからなるヨードニウム塩が配合されていてもよい。

【００８１】

式（２）のヨードニウム塩系化合物の［Ａ］$^-$のアニオン部分の具体例として、Ｐを有するアニオンは、［（CF_3CF_2）$_3PF_3$］$^-$、［（$CF_3CF_2CF_2$）$_3PF_3$］$^-$、［（（CF_3）$_2CF$）$_2PF_4$］$^-$、［（（CF_3）$_2CF$）$_3PF_3$］$^-$、［（（CF_3）$_2CF$）$_4PF_2$］$^-$、［（（CF_3）$_2CFCF_2$）$_2PF_4$］$^-$、［（（CF_3）$_2CFCF_2$）$_3PF_3$］$^-$などが挙げられる。Ｓを有するアニオンは、［（CF_3SO_2）$_3C$］$^-$、［（$CF_3CF_2SO_2$）$_3C$］$^-$、［（$CF_3CF_2CF_2SO_2$）$_3C$］$^-$、［（$CF_3CF_2CF_2CF_2SO_2$）$_3C$］$^-$、［$CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3$］$^-$、［$CF_3CF_2CF_2SO_3$］$^-$、［（$CF_3CF_2SO_2$）$_3C$］$^-$、［（SO_2CF_3）$_3N$］$^-$、［（$SO_2CF_2CF_3$］$_2N$］$^-$、［（（CF_3）C_6H_4）SO_3］$^-$、［SO_3（（$CF_2CF_2CF_2CF_2$）SO_3］$^{2-}$などが挙げられる。Ｂを有するアニオンとして［Ｂ（C_6F_5）$_4$］$^-$、［（C_6H_5）Ｂ（（CF_3）$_2C_6H_3$）$_3$］$^-$、［（C_6H_5）Ｂ（C_6F_5）$_3$］$^-$、などが挙げられる。Ｇａを有するアニオンとして［（（C_6F_5）$_3$（C_6H_5）Ｇａ）］$^-$、［（（C_6F_5）$_3$（C_4F_9）Ｇａ）］$^-$、［（（$C_6H_2F_3$）$_4$Ｇａ）］$^-$、［（（CF_3）$_2C_6H_3$）$_4$Ｇａ）］$^-$、［［（（CF_3）$_4$Ｇａ）］$^-$、［Ｇａ（C_6F_5）$_4$］$^-$などが挙げられる。Ａｌを有するアニオンとして［（（CF_3）$_3CO$）$_4$Ａｌ］$^-$、［（（CF_3CF_2）$_3CO$）$_4$Ａｌ］$^-$などが挙げられる。

【００８２】

本発明の歯科用硬化性組成物で用いることができる光酸発生剤は具体例に示した光酸発生剤に限定することなく、また２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００８３】

［（Ｂ－３）重合促進剤］

本発明の歯科用硬化性組成物に用いる（Ｂ－３）重合促進剤は重合促進能を有するものであれば特に制限されず、歯科分野で一般に用いられる公知の重合促進剤を何等制限なく使用することができる。（Ｂ－３）重合促進剤としては芳香族アミン化合物や、脂肪族アミン化合物等の第１～３級アミン化合物、ホスフィン化合物、有機金属化合物、第４周期の遷移金属化合物、チオ尿素誘導体スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、硫黄を含有する還元性無機化合物、窒素を含有する還元性無機化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、ハロゲン化合物などを使用することができる。

【００８４】

芳香族アミン化合物はアンモニア（NH_3）の１つ以上のＨが芳香環に置換している化合物を指す。NH_3の１つのＨが芳香環に置換されているものを芳香族第１級アミン化合物、NH_3の1つのＨが芳香環に置換され、異なる１つのＨが芳香環又はアルキル基に置換されているものを芳香族第２級アミン化合物、NH_3の１つのＨが芳香環に置換され、異なる２つのＨが芳香環又はアルキル基に置換されているものを芳香族第３級アミン化合物と分類できる。

【００８５】

芳香族第１級アミン化合物の具体例としてはアニリンなどがあり、芳香族第２級アミン化合物の具体例としてはＮ－フェニルベンジルアミン、Ｎ－ベンジル－ｐ－アニシジン、Ｎ－ベンジル－ｏ－フェネチジン、Ｎ－フェニルグリシンエチル、Ｎ－フェニルグリシンといったＮ保護アミノ酸（エステル）などがあり、芳香族第３級アミン化合物の具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルアニリン、ｐ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－トルイジン、ｍ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－トルイジン、ｐ－Ｎ，Ｎ－ジエチル－トルイジン、ｐ－ブロモ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ｍ－クロロ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ｐ－ジメチルアミノベンズアルデヒド、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッド、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステル、ｐ－ジメチルアミノ

ベンゾイックアシッドイソアミルエステル、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッド２－ブトキシエチル、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッド２－エチルヘキシル、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッドアミノエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロパノールアニリン、ｐ－Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチル－トルイジン、ｐ－Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシプロピル－トルイジン、ｐ－ジメチルアミノフェニルアルコール、ｐ－ジメチルアミノスチレン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３，５－キシリジン、４－ジメチルアミノピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－α－ナフチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ナフチルアミン等が挙げられる。この中でも、ｐ－ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエステルが好ましい。

【００８６】

ホスフィン化合物とはＰ原子に有機基が３置換した化合物を指し、芳香族ホスフィン化合物はＰ原子に１つ以上の置換基を有しても良いフェニル基が置換したものを指す。ホスフィン化合物の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリ－ｎ－オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ（２－チエニル）ホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル（３－メチル－２－ブテニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、２－（ジフェニルホスフィノ）スチレン、３－（ジフェニルホスフィノ）スチレン、４－（ジフェニルホスフィノ）スチレン、アリルジフェニルホスフィン、２－（ジフェニルホスフィノ）ベンズアルデヒド、３－（ジフェニルホスフィノ）ベンズアルデヒド、４－（ジフェニルホスフィノ）ベンズアルデヒド、２－（フェニルホスフィノ）安息香酸、３－（フェニルホスフィノ）安息香酸、４－（フェニルホスフィノ）安息香酸、トリス（２－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（３－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－メトキシフェニル）ホスフィン、２－（ジフェニルホスフィノ）ビフェニル、トリス（４－フルオロフェニル）ホスフィン、トリ（ｏ－トリル）ホスフィン、トリ（ｍ－トリル）ホスフィン、トリ（ｐ－トリル）ホスフィン、２－（ジメチルアミノ）フェニルジフェニルホスフィン、３－（ジメチルアミノ）フェニルジフェニルホスフィン、４－（ジメチルアミノ）フェニルジフェニルホスフィン、２，２’－ビス（ジフェニルホスフィノ）ビフェニル、ビス［２－（ジフェニルホスフィノ）フェニル］エーテルなどが挙げられる。この中でもトリフェニルホスフィン、４－（フェニルホスフィノ）安息香酸、トリ（ｏ－トリル）ホスフィン、トリ（ｍ－トリル）ホスフィン、トリ（ｐ－トリル）ホスフィンが好ましい。

【００８７】

脂肪族アミン化合物はアンモニア（NH_3）の１つ以上のＨがアルキル基に置換している化合物を指す。アルキル基はCH_3-又はCH_2-を第１級アルキル基、$-CH_2-$の１つのＨが置換基を有するものを第２級アルキル基、$-CH_2-$の２つのＨが置換基を有するものを第３級アルキル基と分類する。脂肪族アミンはNH_3のうち１つのＨがアルキル基と置換されているものを脂肪族第１級アミン化合物、NH_3の２つのＨがアルキル基と置換されているものを脂肪族第２級アミン化合物、NH_3の３つのＨがアルキル基と置換されているものを脂肪族第３級アミン化合物と分類される。

【００８８】

脂肪族第１級アミン化合物の具体例としてはベンズヒドリルアミン、トリフェニルメチルアミン、グリシンなどのアミノ酸又はアミノ酸エステル類などが挙げられ、脂肪族第２級アミン化合物の具体例としてはジベンジルアミン、Ｎ－ベンジル－１－フェニルエチルアミン、ビス（１－フェニルエチル）アミン、ビス（４－シアノベンジル）アミン、Ｎ－ベンジル保護アミノ酸又はＮ－ベンジル保護アミノ酸エステルなどが挙げられ、脂肪族第３級アミン化合物の具体例としては、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルドデシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルステアリルアミン、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドジ

メチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジプロピルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジ－ｔｅｒｔ－ブチルアセタール、１－（２－ヒドロキシエチル）エチレンイミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソプロパノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、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、Ｎ－ステアリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリベンジルアミン、ジベンジルグリシンエチルエステル、Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリメチルエチレンジアミン、２－（ジメチルアミノ）－２－メチル－１－プロパノール、Ｎ，Ｎ－ジメチル－２，３－ジヒドロキシプロピルアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、１－メチル－３－ピロリジノール、１－（２－ヒドロキシエチル）ピロリジン、１－イソプロピル－３－ピロリジノール、１－ピペリジンエタノール、２－［２－（ジメチルアミノ）エトキシ］エタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシンメチル、Ｎ，Ｎ－ジエチルグリシンメチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシンエチル、Ｎ，Ｎ－ジエチルグリシンナトリウム、酢酸２－（ジメチルアミノ）エチル、Ｎ－メチルイミノ二酢酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノエチルメタクリレート、３－ジメチルアミノプロピオニトリル、トリス（２－シアノエチル）アミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアリルアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアリルアミン、トリアリルアミンなどが挙げられる。

【００８９】

上記の有機金属化合物を具体的に例示すると、スカンジウム（Ｓｃ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、錫（Ｓｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）を含む有機金属化合物であり、好ましくは錫（Ｓｎ）、バナジウム（Ｖ）、銅（Ｃｕ）を含む有機金属化合物である。錫（Ｓｎ）を含む有機金属化合物の具体例としてはジブチル－錫－ジアセテート、ジブチル－錫－ジマレエート、ジオクチル－錫－ジマレエート、ジオクチル－錫－ジラウレート、ジブチル－錫－ジラウレート、ジオクチル－錫－ジバーサテート、ジオクチル－錫－Ｓ，Ｓ’－ビス－イソオクチルメルカプトアセテート、テトラメチル－１，３－ジアセトキシジスタノキサン等が挙げられ、バナジウム（Ｖ）を含む有機金属化合物の具体例としてはアセチルアセトンバナジウム、四酸化二バナジウム、バナジルアセチルアセトナート、ステアリン酸酸化バナジウム、シュウ酸バナジル、硫酸バナジル、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、ビス（マルトラート）オキソバナジウム、五酸化バナジウム、メタバナジン酸ナトリウム等が挙げられ、銅（Ｃｕ）を含む有機金属化合物の具体例としてはアセチルアセトン銅、ナフテン酸銅、オクチル酸銅、ステアリン酸銅、酢酸銅が挙げられる。

【００９０】

これらの中でも、３又は４価のバナジウム化合物、２価の銅化合物が好ましく、中でもより高い重合促進能を有する３又は４価のバナジウム化合物がより好ましく、最も好ましくは４価のバナジウム化合物である。これらの第４周期の遷移金属化合物は必要に応じて複数の種類のものを併用してもよい。遷移金属化合物の配合量は（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部に対して０．０００１～１質量部が好ましく、０．０００１質量部未満では重合促進効果が不十分となる場合があり、１質量部を超えると変色や歯科用硬化性組成物のゲル化の要因となり貯蔵安定性が低下する場合がある。

【００９１】

チオ尿素誘導体としては公知のチオ尿素誘導体であれば制限なく使用できる。具体例としては、ジメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、（２－ピリジル）チオ尿素、Ｎ－メチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、Ｎ－アリルチオ尿素、Ｎ－アリル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）チオ尿素、Ｎ－ベンジルチオ尿素、１，３－ジシクロ

ヘキシルチオ尿素、Ｎ,Ｎ'－ジフェニルチオ尿素、１，３－ジ（ｐ－トリル）チオ尿素、１－メチル－３－フェニルチオ尿素、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、ジシクロヘキシルチオ尿素等があげられる。これらの中でも（２－ピリジル）チオ尿素、Ｎ－アセチルチオ尿素、Ｎ－ベンゾイルチオ尿素が好ましい。これらのチオ尿素誘導体は必要に応じて複数の種類のものを併用してもよい。チオ尿素誘導体の配合量は（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部に対して０．１～５質量部が好ましく、０．１質量部未満では重合促進能が不十分となる場合があり、５質量部を超えると貯蔵安定性が低下する場合がある。

【００９２】

スルフィン酸及びその塩としては、ｐ－トルエンスルフィン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸カリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸リチウム、ｐ－トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリメチ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ナトリウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、２，４，６－トリイソプロピ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、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム、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が特に好ましい。

【００９３】

ボレート化合物として、１分子中に１個のアリール基を有するボレート化合物の具体例としては、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、トリアルキル［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、トリアルキル（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素及びトリアルキル（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基はｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基及びｎ－ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも１種である）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、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、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。１分子中に２個のアリール基を有するボレート化合物の具体例としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、ジアルキルジ［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素及びジアルキルジ（ｍ－オクチルオキシフェニ

ル）ホウ素（アルキル基はｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基及びｎ－ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも１種である）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、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、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。１分子中に３個のアリール基を有するボレート化合物の具体例としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、モノアルキルトリ［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素及びモノアルキルトリ（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基はｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基又はｎ－ドデシル基等から選択される１種である）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、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、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩などが挙げられる。１分子中に４個のアリール基を有するボレート化合物を具体的に例示すると、例えば、テトラフェニルホウ素、テトラキス（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、テトラキス（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、テトラキス［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、テトラキス（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、（ｐ－フロロフェニル）トリフェニルホウ素、（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルトリフェニルホウ素、（ｐ－ニトロフェニル）トリフェニルホウ素、（ｍ－ブチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（ｐ－ブチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（ｍ－オクチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素及び（ｐ－オクチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、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、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩などが挙げられる。

【００９４】

これらアリールボレート化合物の中でも、保存安定性の観点から、１分子中に３個又は４個のアリール基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。また、これらアリールボレート化合物は１種又は２種以上を混合して用いることも可能である。

【００９５】

硫黄を含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、亜二チオン酸塩等が挙げられ、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、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。

【００９６】

窒素を含有する還元性無機化合物としては、亜硝酸塩が挙げられ、具体例としては、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸アンモニウムなどが挙げられる。

【００９７】
バルビツール酸誘導体としては、バルビツール酸、１，３－ジメチルバルビツール酸、１，３－ジフェニルバルビツール酸、１，５－ジメチルバルビツール酸、５－ブチルバルビツール酸、５－エチルバルビツール酸、５－イソプロピルバルビツール酸、５－シクロヘキシルバルビツール酸、１，３，５－トリメチルバルビツール酸、１，３－ジメチル－５－エチルバルビツール酸、１，３－ジメチル－ｎ－ブチルバルビツール酸、１，３－ジメチル－５－イソブチルバルビツール酸、１，３－ジメチルバルビツール酸、１，３－ジメチル－５－シクロペンチルバルビツール酸、１，３－ジメチル－５－シクロヘキシルバルビツール酸、１，３－ジメチル－５－フェニルバルビツール酸、１－シクロヘキシル－１－エチルバルビツール酸、１－ベンジル－５－フェニルバルビツール酸、５－メチルバルビツール酸、５－プロピルバルビツール酸、１，５－ジエチルバルビツール酸、１－エチル－５－メチルバルビツール酸、１－エチル－５－イソブチルバルビツール酸、１，３－ジエチル－５－ブチルバルビツール酸、１－シクロヘキシル－５－メチルバルビツール酸、１－シクロヘキシル－５－エチルバルビツール酸、１－シクロヘキシル－５－オクチルバルビツール酸、１－シクロヘキシル－５－ヘキシルバルビツール酸、５－ブチル－１－シクロヘキシルバルビツール酸、１－ベンジル－５－フェニルバルビツール酸及びチオバルビツール酸類の塩（アルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい）が挙げられ、これらバルビツール酸類の塩の具体例としては、５－ブチルバルビツール酸ナトリウム、１，３，５－トリメチルバルビツール酸ナトリウム及び１－シクロヘキシル－５－エチルバルビツール酸ナトリウム等が挙げられる。

【００９８】
ハロゲン化合物の具体例としては、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

【００９９】
重合開始剤であるこれらの（Ｂ―１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤、（Ｂ－３）重合促進剤は必要に応じて、微粉砕や担体吸着、マイクロカプセルに内包するなどの二次的な処理を施しても何等問題はない。さらにこれらの様々な種類の光重合開始剤は重合様式や重合方法に関係なく、単独又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【０１００】
（Ｂ）重合開始剤は（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部に対して０．５～１０質量部が好ましい。０．５質量部未満の場合、機械的強度が不十分となる場合がある。１０質量部より多く配合する場合は、十分な硬化性は有するものの、環境光安定性が短くなり、硬化体が褐色や黄色を帯びるなど変色が増大する場合があり好ましくない。

【０１０１】
（Ｂ）重合開始剤の中でも、（Ｂ）重合開始剤として、（Ｂ－１）光増感剤、（Ｂ－２）光酸発生剤、及び、（Ｂ－３）重合促進剤の組み合わせを含むことが好ましい。この場合、（Ｂ－２）光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩化合物を含むことが好ましい。また、（Ｂ－３）重合促進剤として第３級アミン化合物を含むことが好ましい。（Ｂ－２）光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩化合物を含み、かつ、（Ｂ－３）重合促進剤として第３級アミン化合物を含むことにより、優れた光硬化特性を有することができる。

【０１０２】
さらに好ましくは、（Ｂ－３）重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まないことが好ましい。実質的に含まないとは意図して配合していないことを指す。例えば、歯科用硬化性組成物に含まれる成分の不純物等に芳香族アミンが含まれる場合や歯科用硬化性組成物中に含まれる（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部に対して０．１質量部未満の微量のみ含まれる場合において、歯科用硬化性組成物の特性に影響を与えない場合は実質的に含まないことに該当する。重合促進剤として芳香族アミン化合物を用いた場合に

は、脂肪族アミン化合物を用いた場合と比較して、光重合促進能が高い傾向にあるものの、太陽光安定性が顕著に低下するという課題がある。そのため、芳香族アミン化合物を用いる場合には、太陽光安定性を確保するために紫外線吸収剤を多量に配合する必要が生じるため、蛍光性や機械的特性を低下する可能性が生じる。本発明の歯科用硬化性組成物は（Ｂ－３）重合促進剤としてアミン化合物を含む場合は脂肪族アミン化合物であることが好ましい。

【０１０３】

［（Ｃ）蛍光剤］

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ｃ）蛍光剤を含む。（Ｃ）蛍光剤は、一般的に用いられている公知の蛍光剤を何等制限なく使用することができる。

【０１０４】

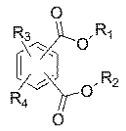
本発明で使用することができる（Ｃ）蛍光剤を具体的に例示すると、ジメチル－２，５－ジヒドロキシテレフタレート、ジエチル－２，５－ジヒドロキシテレフタレート、ジメチル－２，５－ジアミノテレフタレート、ジエチル－２，５－ジアミノテレフタレート、ジメチルアミノテレフタレート、ジエチルアミノテレフタレート等のテレフタル酸エステル化合物、２，５－チオフェンジイルビス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－１，３－ベンゾオキサゾール）、２，２‘－（１，２－エチレンジイルジ－４，１－－フェニレン）ビスベンゾキサゾール等のベンゾオキサゾール化合物、ｏ－フタルアルデヒド等のフタル酸誘導体等が挙げられる。

【０１０５】

これら蛍光剤の中でも、比較的入手しやすく、歯科用硬化性組成物に配合した際に色調に影響を及ぼすことがなく、天然歯に似た蛍光を発することから、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物が好ましく、特に式（３）で示される構造に該当するジエチル－２，５－ジヒドロキシテレフタレートを用いることがより好ましい。また、これら蛍光剤は単独で用いても、２種以上を混合して使用してもよい。なお、蛍光剤として、式（３）で示されるテレフタル酸エステル化合物のみを含んでもよく、蛍光剤として、ジエチル－２，５－ジヒドロキシテレフタレートのみを含んでもよい。

［式（３）］

【化４】



（式中、R_1及びR_2はそれぞれ独立にアルキル基であり、R_3は水素原子、アミノ基、又は水酸基であり、R_4はアミノ基又は水酸基である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ―プロピル基、i-プロピル基等の炭素数１～３である。）

【０１０６】

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部の総量に対して（Ｃ）蛍光剤を０．００１～０．１質量部含むことが好ましく、さらに好ましくは０．００５～０．１質量部である。蛍光剤の配合量が０．００１質量部未満の場合、蛍光性が乏しくなる場合がある。０．１質量部より多く配合する場合、蛍光性が天然歯と比較して強すぎるため不自然に見える場合がある。

【０１０７】

［（Ｄ）紫外線吸収剤］

本発明の歯科用硬化性組成物は紫外線吸収剤を含む。

【０１０８】

本発明では、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が

１～４である化合物を含む。このような（Ｄ－１）に該当する化合物には、２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有さない化合物は含まれない。またこのような（Ｄ－１）に該当するには、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有さない化合物は含まれない。このような（Ｄ－１）に該当する化合物は、一般的に用いられている公知の紫外線吸収剤から選択することができる。

【０１０９】

本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物のみを含むものとすることができる。本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｄ－１）に該当しない化合物を（Ｄ）紫外線吸収剤として含まないものとすることができる。このような（Ｄ－１）に該当しない化合物からなる（Ｄ）紫外線吸収剤としては、一般的に用いられている公知の紫外線吸収剤を使用することができる。

【０１１０】

また本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を１種のみ含むことができる。

【０１１１】

また本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｄ）紫外線吸収剤として、（Ｄ－１）２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である化合物を２種以上含むことができる。

【０１１２】

歯科用硬化性組成物に配合される蛍光剤の多くは、３２０～４００ｎｍの近紫外光を吸収し、蛍光を放つ。また、歯科用硬化性組成物に配合される重合開始剤の中には３２０～４００ｎｍの近紫外域に吸収を有するものが存在する。本発明者らの検討では、２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４の化合物を紫外線吸収剤として用いた場合には、蛍光性、機械的特性、太陽光安定性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明において吸収極大とは紫外線吸収剤の吸収スペクトルにおいて吸光度の曲線が上に凸で微分すると０になる点を指す。本発明において第一の吸収極大とは３２０～４００ｎｍの波長域に存在する吸収極大であり、第二の吸収極大とは３２０～４００ｎｍの波長域に存在する吸収極大である。本発明の（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物は、第一の吸収極大及び第二の吸収極大をそれぞれ少なくとも一つ有する。また、第一の吸収極大及び／又は第二の吸収極大はそれぞれ複数有していてもよい。

【０１１３】

本発明の（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物における、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比は、１～４であり、好ましくは１．１～３、さらに好ましくは１．２～２である。吸光度の比が１未満の化合物を（Ｄ）紫外線吸収剤としてを用いた場合には、蛍光剤及び重合開始剤の近紫外域における吸収が阻害され、硬化性組成物の蛍光性及び機械的特性が低下する傾向を示すとともに、波長域２５０～４００ｎｍにおける紫外吸収の分布が偏ることで、太陽光安定性も低下する。一方、吸光度の比が４より大きい化合物を（Ｄ）紫外線吸収剤としてを用いた場合には、優れた蛍光性を示すものの、波長域２５０～４００ｎｍにおける紫外吸収の分布が偏ることで、太陽光安定性が低下する。

【０１１４】

本発明に用いる（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物は、第

二の吸収極大波長が３５０ｎｍ未満であることが好ましい。（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物の第二の吸収極大波長が３５０ｎｍ未満である場合、特に優れた蛍光性、機械的特性、太陽光安定性を発現する。第二の吸収極大波長が３５０ｎｍ以上に存在する場合、蛍光剤及び重合開始剤の紫外吸収域との重なりが大きくなり、蛍光性や機械的特性がやや低下する場合がある。

【０１１５】

（Ｄ－１）に該当する化合物を含む紫外線吸収剤の吸収極大波長における吸光度は、紫外線吸収剤が可溶な有機溶媒に溶解させ分光光度計にて測定することで求めることができる。有機溶媒は各化合物が可溶なものであれば特に限定されないが、（Ｄ－１）に該当する化合物を含む紫外線吸収剤の紫外域の吸光度を阻害しないように、２５０～４００ｎｍの紫外域における透過率が５０％以上の有機溶媒を選択する必要がある。２５０～４００ｎｍの紫外域における透過率が５０％以上の有機溶媒を例示すると、アセトニトリル、ｎ－ヘキサン、メタノール、エタノール等が挙げられ、この中から（Ｄ－１）に該当する化合物を含む紫外線吸収剤が可溶なものを任意で選択可能である。これらの有機溶媒の中でも、２５０～４００ｎｍの紫外域の透過率が高いアセトニトリルが特に好ましい。

【０１１６】

（Ｄ－１）に該当する化合物を含むの吸光度測定には、２５０～４００ｎｍの紫外域に吸収を有さないセルを使用する。このようなセルとして一般的に石英セルが使用される。

【０１１７】

（Ｄ－１）に該当する化合物を含む紫外線吸収剤の有機溶媒中の濃度は、第一の吸収極大及び第二の吸収極大の両方が吸光度が０．２～２の範囲となるように適宜調整すればよい。吸光度がこの範囲から外れると透過度の有効範囲から外れるため測定誤差が大きくなる。また、紫外線吸収剤の種類によって吸光係数が異なるため、吸光度が０．２～２の範囲となるように調整した際の有機溶媒中の濃度は紫外線吸収剤ごとに異なる。しかし、本発明の紫外線吸収剤（（Ｄ－１）に該当する化合物を含む）の吸光度の測定結果から導かれる第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比は、吸光度が０．２～２の範囲に適切に調整されていれば有機溶媒中の紫外線吸収剤の濃度によって影響を受けることはない。

【０１１８】

紫外線吸収剤の第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比は、２５０～３２０ｎｍの波長域に存在する第一の吸収極大のピークトップの吸光度を、３２０～４００ｎｍの波長域に存在する第二の吸収極大のピークトップの吸光度で除することによって算出される。２５０～３２０ｎｍの波長域及び／又は３２０～４００ｎｍの波長域に複数の吸収極大が存在する場合は、各波長域に存在するすべての吸収極大のピークトップの吸光度を合計したものを使用する。

【０１１９】

本発明で使用することができる（Ｄ－１）に該当する化合物を具体的に例示すると、２－（２Ｈ－ベントトリアゾール－２－イル）－ｐ－クレゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル）－ベンゾトリアゾール、２―［２－ヒドロキシ－５－［２－（メタクリロイロキシ）－エチル］フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２―（５－クロロ－２－ベンゾトリアゾリル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール等のベンゾトリアゾール化合物、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物、２－（４，６－ジフェニル‐１,３,５－トリアジン－２－イル）－５－〔２－（２－エチルヘキサノイルオキシ）エトキシ〕フェノール等のトリアジン化合物が挙げられる。

【０１２０】

これらの化合物の中でも、太陽光安定性、蛍光性、機械的特性に優れるとともに、重合性単量体への溶解性に優れる点で、ベンゾフェノン化合物が好ましい。本発明者らの検討結果から、ベンゾフェノン化合物はトリアジン化合物と比較して、重合性単量体への溶解

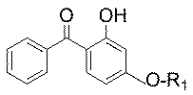
性に優れることが明らかとなった。また、ベンゾフェノン化合物はベンゾトリアゾール化合物と比較して、良好な機械的特性と高い蛍光性を示す傾向があることが明らかとなった。

【０１２１】

ベンゾフェノン化合物の中でも、ヒドロキシ基を有するベンゾフェノン化合物がより好ましく、さらに好ましくは、式（１）で表されるベンゾフェノン化合物が重合性単量への溶解性、蛍光性、機械的特性、太陽光安定性に優れるため、特に好ましい。

［式（１）］

【化５】



（式中、R_1は炭素数２～１０の有機基である。）

【０１２２】

式（１）で表されるベンゾフェノン化合物のR_1は炭素数２～１０の有機基であれば問題なく使用することができる。より具体的にR_1の構造を例示すると炭素数２～１０の直鎖のアルキル基が挙げられる。

【０１２３】

式（１）で表されるベンゾフェノン化合物を具体的に挙げると、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルオキシベンゾフェノンなどが挙げられる。この中でも、特に溶解性が高いことから２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルオキシベンゾフェノンが好ましい。

【０１２４】

重合促進剤として芳香族アミン化合物を用いた場合には、太陽光安定性を確保するために紫外線吸収剤を多量に配合する必要が生じるが、化学式（１）で表される本発明の（Ｄ－１）に該当する化合物は、重合性単量体への溶解性に優れるため、多量に配合することが可能であり、重合促進剤として芳香族アミン化合物を用いた場合であっても太陽光安定性を十分に低下させることが可能である。しかし、紫外線吸収剤として（Ｄ－１）に該当する化合物を過剰量配合すると蛍光性や機械的特性が低下する可能性があるため、本発明の特に好ましい態様としては重合促進剤として芳香族アミン化合物を実質的に含まないことが好ましい。特に（Ｂ）重合開始剤として、（Ｂ－１）光増感剤、ジアリールヨードニウム塩化合物を含む（Ｂ－２）光酸発生剤、第３級アミン化合物を含む（Ｂ－３）重合促進剤を用いることで、芳香族アミン化合物を含まない場合でも、十分に高い機械的特性を発現するため、紫外線吸収剤として（Ｄ－１）に該当する化合物を多量に配合せずとも太陽光安定性を低下させることが可能となる。

【０１２５】

したがって、本発明における（Ｄ）紫外線吸収剤としての（Ｄ－１）に該当する化合物は、太陽光安定性、蛍光性、機械的特性に優れるとともに、重合性単量体への溶解性に優れることから、歯科用硬化性組成物を製造する上での汎用性に優れ、製造にかかる時間が短く、硬化性組成物の色むらが生じにくいという効果を有する。

【０１２６】

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ａ）重合性単量体の総量１００質量部の総量に対して（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物を０．０１～２質量部含むことが好ましく、さらに好ましくは０．１～１質量部である。紫外線吸収の合量が０．０１質量部未満の場合、太陽光安定性が十分でなく紫外線の暴露により変色する場合がある。２質量部より多く配合する場合、太陽光安定性は十分に発現するものの、機械的特性が低下する場合がある。

【０１２７】

本発明における（Ｄ）紫外線吸収剤として含まれる（Ｄ－１）に該当する化合物は、歯

科用硬化性組成物に単独で配合した場合でも優れた蛍光性、太陽光安定性、機械的特性を発現する。そのため本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ｄ－１）に該当しない化合物を紫外線吸収剤として含まない。（Ｄ－１）に該当しない化合物を複数組み合わせて配合することで、２５０～３２０ｎｍの波長域に少なくとも一つの第一の吸収極大を有し、３２０～４００ｎｍの波長域に少なくとも一つの第二の吸収極大を有し、第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４となるように調整した場合には、重合性単量体への紫外線吸収剤、重合開始剤、蛍光剤及びその他の重合禁止剤等の添加剤の溶解性が低下し、長期保存後にこれらの成分が析出するなどして、本発明の効果は十分に発揮されない。

【０１２８】

［（Ｅ）充填剤］

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ｅ）充填剤を含んでもよい。（Ｅ）充填剤は、一般的に用いられている公知の充填剤を何等制限なく使用することができる。

【０１２９】

（Ｅ）充填剤の種類としては公知の充填剤であれば制限なく、その用途に応じた充填剤を配合することができ、無機充填剤、有機充填剤、有機無機複合充填剤又はイオン徐放性ガラス等の充填剤を配合することが好ましい。本発明の歯科用硬化性組成物は例示した充填剤を単独又は２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１３０】

無機充填剤としては、それらの化学的組成は特に限定されないが、具体例としては二酸化珪素、アルミナ、チタニア、シリカ－チタニア、シリカ－チタニア－酸化バリウム、シリカ－ジルコニア、シリカ－アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウム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、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。特に歯科用グラスアイオノマーセメントやレジン強化型グラスアイオノマーセメント及びレジンセメント等に使用されているフルオロアルミノケイ酸バリウムガラス、フルオロアルミノケイ酸ストロンチウムガラス、フルオロアルミノケイ酸ガラス等も好適に使用できる。ここで言うフルオロアルミノケイ酸ガラスとは、酸化珪素及び酸化アルミニウムを基本骨格とし、非架橋性酸素導入のためのアルカリ金属を含む。さらに修飾・配位イオンとしてストロンチウムを含むアルカリ土類金属及びフッ素を有する。また、更なるＸ線不透過性を付与するためにランタノイド系列の元素を骨格に組み込んだ組成物である。このランタノイド系列元素は組成域により修飾・配位イオンとしても組成に組み込まれる。

【０１３１】

無機充填剤として疎水化無機微粒子を含んでも良い。疎水性無機微粒子は一次粒子の平均粒子径が０．１～５０ｎｍであることが好ましく、疎水化はシランカップリング剤及び／又は変性シリコーンオイルで処理されていることが好ましい。配合することで、曲げ強さの向上以外にも無機充填剤の沈降抑制やレオロジー特性の付与が期待できる。

【０１３２】

有機充填剤の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレート－エチルメタクリレート共重合体、エチルメタクリレート－ブチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート－トリメチロールプロパンメタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ナイロン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のポリマーが挙げられる。

【０１３３】

有機無機複合充填剤としては、例えば充填剤の表面を重合性単量体により重合被覆したもの、充填剤と重合性単量体を混合・重合させた後、適当な粒子径に粉砕したもの、ある

いは予め重合性単量体に充填剤を分散させて乳化重合又は懸濁重合させたもの、予め充填剤を重合性単量体及び溶媒に分散させて噴霧乾燥した後に重合させたもの、予め充填剤を溶媒に分散させて噴霧乾燥した後に重合性単量体を含侵させてから重合させたもの、などが挙げられるが、これらに何等限定するものではない。

【０１３４】

イオン徐放性ガラスとしては、少なくともフッ素イオン、ストロンチウムイオン、ホウ酸イオン、アルミニウムイオン、ケイ酸イオンのいずれか１種を徐放することを特徴とする。これらのイオン中でも同時に複数が同時に徐放されることが好ましい。

【０１３５】

本発明に用いられるイオン徐放性ガラスは、ガラス骨格を形成する１種以上のガラス骨格形成元素とガラス骨格を修飾する１種以上のガラス修飾元素を含むものであれば何等制限なくいずれのイオン徐放性ガラスも用いることができる。これらのイオン徐放性ガラスは単独だけではなく複数のイオン徐放性ガラスを組み合わせて用いることもできる。また、本発明においてはガラス組成によってガラス骨格形成元素又はガラス修飾元素のいずれの役割も有しているガラス両性元素は、ガラス骨格形成元素の範疇として含めるものである。イオン徐放性ガラスに含まれるガラス骨格形成元素を具体的に例示するとシリカ、アルミニウム、ボロン、リン等が挙げられるが、これらは単独だけでなく複数を組み合わせて用いることができる。また、ガラス修飾元素を具体的に例示するとフッ素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類元素、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属類元素、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属類元素等が挙げられるが、これらは単独だけでなく複数を組み合わせて用いることができる。これらの中でもガラス骨格形成元素としてシリカ、アルミニウム、ボロンを含み、且つガラス修飾元素としてフッ素、ナトリウム、ストロンチウムを含むことが好ましく、具体的にはストロンチウム、ナトリウムを含んだシリカガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、フルオロボロシリケートガラス、フルオロアルミノボロシリケートガラス等が挙げられる。さらに、フッ素イオン、ストロンチウムイオン、ホウ酸イオン、アルミニウムイオンを徐放する観点から、より好ましくはストロンチウムを含んだフルオロアルミノボロシリケートガラスである。そのガラス組成範囲を具体的に例示すると、SiO_2：１５～３５質量％、Al_2O_3：１５～３０質量％、B_2O_3：５～２０質量％、ＳｒＯ：２０～４５質量％、Ｆ：５～１５質量％、Na_2O：０～１０質量％である。このガラス組成は元素分析、ラマンスペクトル及び蛍光Ｘ線分析等の機器分析を用いることにより確認することができるが、いずれかの分析方法においても実測値がこれらの組成範囲に合致していれば何等問題はない。

【０１３６】

これらのイオン徐放性ガラスの製造方法は特に制限はなく、溶融法あるいはゾルーゲル法等の製造方法で製造することができる。その中でも溶融炉を用いた溶融法で製造する方法が原料の選択も含めたガラス組成設計の容易さの点から好ましい。本発明に用いられるイオン徐放性ガラスは非晶質構造であるが、一部結晶質構造を含んだものでも何等問題はなく、さらにそれらの非晶質構造を有するガラスと結晶構造を有するガラスの混合物であっても何等問題はない。ガラス構造が非晶質であるか否かの判断はＸ線回折分析や透過型電子顕微鏡等の分析機器を用いて確認することができる。その中でも本発明に用いるイオン徐放性ガラスは外部環境におけるイオン濃度との平衡関係により各種イオンが徐放することから、均質な構造である非晶質構造であることが好ましい。

【０１３７】

さらに、イオン徐放性ガラスからのイオン徐放性を高めるために、ガラス表面を表面処理することにより機能化してイオン徐放性を向上させることが好ましい態様である。表面処理に用いる表面処理材を具体的に例示すると界面活性剤、脂肪酸、有機酸、無機酸、モノマー、ポリマー、各種カップリング材、シラン化合物、金属アルコキシド化合物及びその部分縮合物等が挙げられる。これらの表面処理材の中でも、酸性ポリマー及びシラン化合物を用いて複合表面処理を行うことが好ましい。

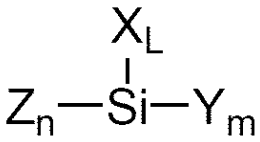
【０１３８】

この複合表面処理はシラン化合物によりイオン徐放性ガラス表面に被覆した後に、酸性ポリマーを用いて表面処理する方法であり、以下において具体的に説明する。粉砕等により所望の平均粒子径（Ｄ５０）に微粉砕されたイオン徐放性ガラスを含有する水性分散体中に、式（４）で表されるシラン化合物を混合し、これを系中で加水分解又は部分加水分解してシラノール化合物を経て、次いでこれを縮合させ、ポリシロキサンとした後にイオン徐放性ガラス表面を被覆し、ポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスとする。

【０１３９】

［式（４）］

【化６】



【０１４０】

（式中、ＺはＲＯ⁻、Ｘはハロゲン、ＹはＯＨ⁻、Ｒは炭素数が８以下の有機基、ｎ、ｍ、Ｌは０から４の整数で、ｎ＋ｍ＋Ｌ＝４である）

【０１４１】

式（４）で表されるシラン化合物を具体的に例示すると、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス（２-エチルヘキシロキシ）シラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリイソプロポキシクロロシラン、トリメトキシヒドロキシシラン、ジエトキシジクロロシラン、テトラフェノキシシラン、テトラクロロシラン、水酸化ケイ素（酸化ケイ素水和物）等が挙げられ、より好ましくはテトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランである。

【０１４２】

また式（４）で表されるシラン化合物の低縮合体であることがより好ましい。例えばテトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランを部分加水分解して縮合させた低縮合シラン化合物である。これらの化合物は単独又は組み合わせて使用することができる。またポリシロキサン処理時に式（４）で表されるシラン化合物の一部としてオルガノシラン化合物も添加することができる。

【０１４３】

前工程で得られたポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスは酸性ポリマーと反応させる酸性ポリマー処理を施すことによってイオン徐放性ガラスを得ることができる。酸性ポリマー処理は乾式流動型の撹拌機であれば業界で一般に使用されている設備を用いることができ、ヘンシルミキサー、スーパーミキサー、ハイスピードミキサー等が挙げられる。ポリシロキサン被膜が形成されたイオン徐放性ガラスへの酸性ポリマーの反応は、酸性ポリマー溶液を含浸や噴霧等により接触させることにより行うことができる。例えばポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスを乾式流動させ、その流動させた状態で上部から酸性ポリマー溶液を分散させ、十分撹拌するだけでよい。このとき酸性ポリマー溶液の分散法は特に制限はないが、均一に分散できる滴下又はスプレー方式がより好ましい。また反応は室温付近で行うことが好ましく、温度が高くなると酸反応性元素と酸性ポリマーの反応が速くなり、セメント相の形成が不均一になる。

【０１４４】

反応後熱処理を行うことにより、セメント反応相内の水分を除去させることが好ましい。セメント反応相内に水分が残存すると強度的に不利となるが、本発明の充填剤はカップリング剤縮合体皮膜がカバーして強化しているため機械的強度の低下が抑制される。酸性ポリマー処理後の熱処理方法は、特に限定されず、公知の一般的な方法で行うことができる。熱処理に使用する設備は、箱型の熱風乾燥機等や、均一な加熱が可能な回転式熱処理装置等が好ましい。熱処理温度は室温から２００℃の範囲、より好ましくは４０～１５０

℃の範囲である。温度がこの範囲より低い場合は、水性媒体除去が不十分であり、この範囲より高い場合は酸性ポリマーの有機層が分解や変色する恐れがある。熱処理時間は乾燥機等の能力等にもよるため、水性媒体が十分除去できる時間ならば何ら問題はない。熱処理後、熱処理物の解砕は剪断力又は衝撃力を加えることにより容易に可能であり、解砕方法としては上記反応に用いた設備などで行うことができる。

【０１４５】

反応に用いる酸性ポリマー溶液の調製に用いる溶媒は、酸性ポリマーが溶解する溶媒であれば何等問題はなく、水、エタノール、エタノール、アセトン等が挙げられる。これらの中で特に好ましいのは水であり、これは酸性ポリマーの酸性基が解離し、芯である塩基性充填剤の表面と均一に反応することができる。

【０１４６】

酸性ポリマー溶液中に溶解したポリマーの重量平均分子量は２０００～５００００の範囲であり、好ましくは５０００～４００００の範囲である。２０００未満の重量平均分子量を有する酸性ポリマーで処理した場合はポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラス中に酸性ポリマー反応相が形成されず、その結果イオン徐放性が低くなる傾向にある。一方、５００００を超える重量平均分子量を有する酸性ポリマーで処理した場合は酸性ポリマー溶液の粘性が高くなるため、均質にポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスを処理することが困難となる。また酸性ポリマー溶液中１００質量部に占める酸性ポリマー濃度は３～２５質量部の範囲が好ましく、より好ましくは８～２０質量部の範囲である。酸性ポリマー濃度が３質量部未満になると上記で述べた酸性ポリマー反応相が脆弱になり、イオン徐放が向上する効果が得られない。また酸性ポリマー濃度が２５質量部を超えるとポリシロキサン層（多孔質）を均一な状態で拡散しにくく、均質な酸性ポリマー反応相が得られず、またポリシロキサン被覆されているイオン徐放性ガラスに接触すると直ぐに反応が起こるため、強固に反応した凝集物が生成する等の問題が発生する。またポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスに対する酸性ポリマー溶液の添加量は６～４０質量部の範囲が好ましく、より好ましくは１０～３０質量部である。この添加量で換算するとポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスに対する酸性ポリマー量は１～７質量部、また水量は１０～２５質量部の範囲が最適値となる。

【０１４７】

上記の方法によりポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラスの表面に酸性ポリマー反応相を形成させるために用いることのできる酸性ポリマーは、酸性基として、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基、スルホン酸基等の酸性基を有する重合性単量体の共重合体又は単独重合体であれば何等問題なく用いることができる。これらの重合性単量体を具体的に例示するとアクリル酸、メタクリル酸、２－クロロアクリル酸、３－クロロアクリル酸、アコニット酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマール酸、グルタコン酸、シトラコン酸、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、５－（メタ）アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、１１－（メタ）アクリロイルオキシ－１，１－ウンデカンジカルボン酸、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、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、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、１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピル－２－ジハイドロジェンホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２'－ブロモエチルリン酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、ピロリン酸ジ（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスホスフェート、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等が挙げられる。これらの重合性単量体を用いて（共）重合された重合体の中でもポリシロキサン被覆イオン徐放性ガラス中に含まれる酸反応性元素との酸-塩基反応が比較的遅い、α-β不飽和カルボン酸の単独重合体又は共重合体を用いることが好ましく、具体的にはアクリル酸重合体、アクリル酸－マ

レイン酸共重合体、アクリル酸－イタコン酸共重合体等が挙げられる。

【０１４８】

上述の（Ｅ）充填剤は、重合性単量体との親和性、重合性単量体への分散性、硬化体の機械的強度及び耐水性を向上させることを目的にシランカップリング材に代表される表面処理材で処理することができる。かかる表面処理材及び表面処理方法は、特に限定されるものではなく、粉体状の充填剤を撹拌しながら表面処理材を噴霧する方法、充填剤及び表面処理材を溶媒に分散・混合する方法、蒸気あるいはガス状になるシランカップリング材を充填剤表面に供給する方法など、公知の方法が制限なく採用できる。充填剤の表面処理に用いられるシランカップリング材としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ)シラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピ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、１１－（メタ）アクリロキシウンデシルトリメトキシシランあるいはヘキサメチルジシラザン等が好ましい。また、シランカップリング材以外にも、チタネート系カップリング材、アルミネート系カップリング材を用いる方法により、充填剤の表面処理を行うことができる。充填剤における表面処理材による処理量は処理前の充填剤１００質量部に対して、０.０１～３０質量部が好ましく、０．５～２０質量部がより好ましい。

【０１４９】

（Ｅ）充填剤の形状は特に限定されず、球状、針状、板状、破砕状、鱗片状等の任意の形状の充填剤を使用することが出来る。また、充填剤の平均粒子径は、好ましくは０．０１μｍ～５０μｍ、さらに好ましくは０．０１μｍ～３０μｍ、さらに好ましくは、０．０５μｍ～２０μｍ、より好ましくは０．０５μｍ～１０μｍの範囲である。

【０１５０】

（Ｅ）充填剤の形状は特に限定されず、球状、針状、板状、破砕状、鱗片状等の任意の形状の充填剤を使用することが出来る。また、充填剤の平均粒子径は、好ましくは０．０１μｍ～５０μｍ、さらに好ましくは０．０１μｍ～３０μｍ、さらに好ましくは、０．０５μｍ～２０μｍ、より好ましくは０．０５μｍ～１０μｍの範囲である。

【０１５１】

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ｅ）充填剤としてレオロジー特性を付与するために一次粒子の平均粒子径が１～４０ｎｍである疎水化シリカ微粒子を含むことが好ましい。一次粒子径とは粉体を構成する一つの粒子（一次粒子）の直径を示す。ここで本発明における平均粒子径とは、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置等によって測定された体積基準の粒度分布に基づいて算出された平均粒子径とすることができ、例えばレーザー回折式粒度測定機（マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ：日機装社製）により測定することができる。その他、動的光散乱粒子径測定や、一次粒子が強く凝集して二次粒子を形成しているものに関しては電子顕微鏡写真を用いて一次粒子径を測定することができる。シリカ微粒子の一次粒子の平均粒子径は１～４０ｎｍであることが好ましい。シリカ微粒子の疎水化方法としてはジメチルシリコーンオイルなどの変性シリコーンオイルによる表面処理、及び／又は、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、メチルシリル基、炭素数が３以上１８以下のアルキル鎖を有する（メタ）アクリロイル基を有してもよいアルキルシリル基を有するシランカップリング材による表面処理が挙げられる。

【０１５２】

疎水化されたシリカ微粒子の具体例としては、例えば日本アエロジル株式会社により、Ａｅｒｏｓｉｌの商品名で製造市販されているもので、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ９７２、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ９７４、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ９７６、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ７１１、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ７２００、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ９７６Ｓ、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ２０２、ＡｅｒｏｓｉｌＲ８１２、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ８１２Ｓ、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ８０５、Ａｅｒｏｓｉ

ｌ Ｒ８２００、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ１０４、Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒｌ０６、Ａｅｒｏｓｉｌ ＲＹ２００、Ａｅｒｏｓｉｌ ＲＸ２００、Ａｅｒｏｓｉｌ ＲＹ２００Ｓ、Ａｅｒｏｓｉｌ ＲＡ２００Ｈ、Ａｅｒｏｓｉｌ ＲＡ２００ＨＳが挙げられる。

【０１５３】

一次粒子の平均粒子径が１～４０ｎｍである疎水化シリカ微粒子を含むことで、歯科用硬化性組成物は適度なチキソトロピー性が発現するために操作性が良好となる。本発明の歯科用硬化性組成物自体が良好な保存安定性を示すために、歯科用硬化性組成物の充填剤の配合量が少なくても良好な保存安定性が期待できる。一般に充填剤の配合量が多い場合は透明性が低下や伸縮性及び柔軟性の低下が生じる場合がある。透明性や伸縮性及び柔軟性は歯科用コーティング材、歯科用裏層材、歯科用セメント、歯科用ボンディング材、歯科動揺歯固定用接着材料、歯科用マニキュア材で求められる場合がある。そのような場合を回避するために、歯科用硬化性組成物の充填剤の配合量を減量すると、操作性の低下が生じる場合がある。このような場合に微量な配合量でレオロジー特性を付与し、操作性の向上が期待できる一次粒子の平均粒子径が１～４０ｎｍである疎水化シリカ微粒子が好適に使用できる。一次粒子の平均粒子径が１～４０ｎｍである疎水化シリカ微粒子は（Ａ）重合性単量体１００質量部に対して１～３０質量部含むことが好ましい。１質量部未満ではレオロジー特性が発現しない場合があり、３０質量部以上では歯科用硬化性組成物の操作性が低下する場合がある。

【０１５４】

本発明においては、重合性単量体、光重合開始剤、蛍光剤、紫外線吸収剤及び、必要に応じて充填剤の一部を含むペーストよりも低粘度の媒体であるマトリックスを作製後に充填剤と混合し、ペースト状の歯科用硬化性組成物を作製してもよい。このように作製することにより、重合性単量体中に光重合開始剤、蛍光剤、紫外線吸収剤等を溶解させてペースト中に光重合開始剤を均一に分散することが可能となる。特に常温で固体のものはマトリックス中に溶解させておかなかった場合、沈降や性能のバラツキが生じる原因となる。マトリックスには沈降が生じず均一に分散されるのであれば１次粒子径が１００ｎｍ以下の充填剤等を配合した後に、１００ｎｍを超過する大きさの充填剤と混合しても良い。製造上、マトリックスが溶解したことを確認するプロセスを作ることが好ましいので、マトリックス中にはマトリックス中に溶解しない充填剤を含まないことが好ましい。

【０１５５】

本発明の歯科用硬化性組成物は（Ａ）重合性単量体１００質量部に対して（Ｅ）充填剤の配合量が０～９００質量部であることができる。本発明の一態様として歯科充填用コンポジットレジンの場合、（Ｅ）充填剤の配合量が１００～９００質量部であることが好ましい。充填剤が１００質量部以下である場合は機械的特性の低下や操作性が悪い場合があり、９００質量部を超過する場合は歯科用硬化性組成物の操作性が低下する場合がある。

【０１５６】

＜その他の成分＞

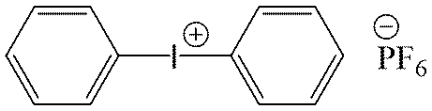
また、本発明の歯科用硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、上記の（Ａ）～（Ｄ）の成分以外の成分を含んでもよい。例えば、フュームドシリカに代表される賦形剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、２、５－ジターシャリーブチル－４－メチルフェノール等の重合禁止剤、α－アルキルスチレン化合物、ｎ－ブチルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタンなどのメルカプタン化合物、リモネン、ミルセン、α－テルピネン、β－テルピネン、γ－テルピネン、テルピノレン、β－ピネン、α－ピネンなどのテルペノイド系化合物等の連鎖移動剤、アミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤等の金属補足剤、変色防止剤、抗菌剤、着色顔料、水及び水と任意の比率で混和することが可能な溶媒、その他の従来公知の添加剤等の成分を必要に応じて任意に添加できる。

【０１５７】

本発明の歯科用硬化性組成物は、（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）蛍光剤、（Ｄ）紫外線吸収剤のみ含んでもよい。また（Ａ）～（Ｄ）以外の成分として、上記

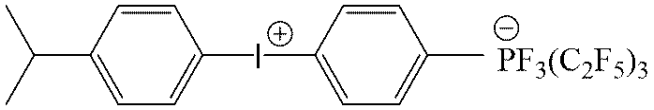
した成分の１以上のみを含んでもよい。
【０１５８】
本発明の歯科用硬化性組成物を製造する方法は特に制限されるものではない。歯科用硬化性組成物の一般的な製造方法として、予め（Ａ）重合性単量体、（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）蛍光剤及び（Ｄ）紫外線吸収剤を自転公転ミキサー、タンブラー型ミキサー、ミックスローター、ディゾルバー、プラネタリーミキサーなど公知の方法で混合したマトリクスを作製した後、このマトリクスと（Ｅ）充填剤を自転公転ミキサー、タンブラー型ミキサー、ミックスローター、ディゾルバー、プラネタリーミキサーなど公知の方法で混練し、減圧下で気泡を除去して均一なペースト状に調製する方法が挙げられる。本発明においても、上記の製造方法で何ら問題なく、製造することができる。
【０１５９】
本発明の歯科用硬化性組成物は、歯科用接着剤、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料、歯科用レジンセメント、歯科用コーティング材、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用マニキュア材、歯科動揺歯固定用接着材、歯科切削加工用材料、歯科用３Ｄプリンタ用材料に使用することが好ましく、特に好ましくは歯科用接着材、歯科用コンポジットレジン、歯科用支台築造材料、歯科用レジンセメント、歯科用コーティング材、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科用マニキュア材、歯科動揺歯固定用接着材料、歯科矯正用材料に使用することが好ましい。
【実施例】
【０１６０】
以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【０１６１】
実施例及び比較例で使用した材料とその略称を以下に示す。
[（Ａ）重合性単量体]
＜ラジカル重合性単量体＞
・Ｂｉｓ－ＧＭＡ：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
・２．６Ｅ：エトキシ基の平均付加モル数が２．６である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
・ＵＤＭＡ：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）エタノール]メタクリレート
・ＮＰＧ：ネオペンチルグリコールジメタクリレート
・ＴＥＧＤＭＡ：トリエチレングリコールジメタクリレート
・ＨＥＭＡ：ヒドロキシエチルメタクリレート
【０１６２】
＜（Ａ１）酸性基を有する重合性単量体＞
・ＭＤＰ：１０－メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート
・ＭＨＰＡ：６－メタクリロキシヘキシルフォスフォノアセテート
【０１６３】
[（Ｂ）重合開始剤]
[（Ｂ－１）光増感剤]
・ＣＱ：カンファーキノン
・ＢＡＰＯ：フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド
【０１６４】
[（Ｂ－２）光酸発生剤]
・ＤＰＩ：ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート

【化７】



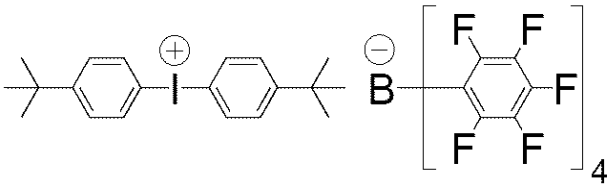
・ＩＦＰ：ｐ－クメニル（ｐ－トリル）ヨードニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート

【化８】



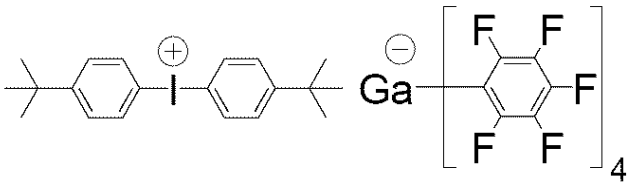
・ＩＦＢ：ビス（４－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル）ヨードニウム テトラキスペンタフルオロフェニルボラート

【化９】



・ＩＦＧ：ビス（４－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル）ヨードニウム テトラキスペンタフルオロフェニルガレート

【化１０】



【０１６５】

［（Ｂ－３）重合促進剤］

＜脂肪族第３級アミン＞＜脂肪族第３＞

・ＴＢＡ：トリベンジルアミン

・ＤＭ：２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチルメタクリレート

＜芳香族第３級アミン＞

・ＤＭＢＥ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチル

【０１６６】

［（Ｃ）蛍光剤］

・ＤＨＴ：ジエチル－２，５－ジヒドロキシテレフタレート

・ＴＢ：２，５－チオフェンジイルビス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－１，３－ベンゾオキサゾール）

【０１６７】

［（Ｄ）紫外線吸収剤］

各種紫外線吸収剤をアセトニトリルに１００ｐｐｍの濃度になるように溶解させることで試料を作製し、紫外可視分光光度計（Ｖ－７５０、日本分光株式会社）を用いて各試料の２５０ｎｍ～４００ｎｍの波長における吸光度を測定した。吸光度測定結果から各紫外線吸収剤を分類した。

【０１６８】

＜＜２５０ｎｍ以上３２０ｎｍ未満の範囲にのみ吸収極大を有する紫外線吸収剤＞＞
Ｄ１：ベンゾフェノン
Ｄ２：サリチル酸４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル
【０１６９】
＜＜３２０ｎｍ以上４００ｎｍ未満の範囲にのみ吸収極大を有する紫外線吸収剤＞＞
・Ｄ３：１，４－ナフトキノン
【０１７０】
＜＜第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１．０未満の紫外線吸収剤＞＞
Ｄ４：２，２‘－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン（第二の吸収極大に対する第一の吸収極大の吸光度の比：０．７３）
Ｄ５：２―［２－ヒドロキシ－５－［２－（メタクリロイロキシ）－エチル］フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール（第二の吸収極大に対する第一の吸収極大の吸光度の比：０．７９）
Ｄ６：２－（２Ｈ-ベントトリアゾール－２－イル）－ｐ－クレゾール（第二の吸収極大に対する第一の吸収極大の吸光度の比：０．８４）
【０１７１】
〈〈第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１～４である紫外線吸収剤〉〉
Ｄ７：２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルオキシベンゾフェノン（第二の吸収極大に対する第一の吸収極大の吸光度の比：１．４７）
Ｄ８：２－（４，６－ジフェニル‐１,３,５－トリアジン－２－イル）－５－〔２－（２－エチルヘキサノイルオキシ）エトキシ〕フェノール（第二の吸収極大に対する第一の吸収極大の吸光度の比：２．０９）
【０１７２】
［（Ｅ）充填剤］
歯科用硬化性組成物の調製に用いた各充填剤の製造方法を以下に示す。
【０１７３】
（充填剤Ｅ１）
フルオロアルミノボロシリケートガラス（平均粒径１．０μｍ）１００．０ｇに対して、水５０．０ｇ、エタノール３５．０ｇ、シランカップリング材として３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン３．０ｇを２時間室温で撹拌し得られたシランカップリング処理液を加え、３０分間撹拌混合した。その後、１００℃にて熱処理を１５時間施し、充填剤Ｅ１を得た。
【０１７４】
（充填剤Ｅ２）
ジルコニウムシリケートフィラー（平均粒径０．８μｍ：ジルコニア８５ｗｔ％、シリカ１５ｗｔ％）１００．０ｇに対して、水５０．０ｇ、エタノール３５．０ｇ、シランカップリング材として３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン５．０ｇを２時間室温で撹拌し得られたシランカップリング処理液を加え、３０分間撹拌混合した。その後、１００℃にて熱処理を１５時間施し、充填剤Ｅ２を得た。
【０１７５】
（充填剤Ｅ３）
二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、フッ化ナトリウム、炭酸ストロンチウムの各種原料を混合後、その混合物を１４００℃で溶融してガラスＡ（ガラス組成：SiO_2：２２．５質量％、Al_2O_3：２０．０質量％、B_2O_3：１２．３質量％、ＳｒＯ：３５．７質量％、Na_2O：２．５質量％、Ｆ：７．０質量％）を得た。次に得られたガラスＡを振動ミルを用いて１００時間粉砕後、さらに湿式ビーズミルを用いて３時間粉砕した。得られた粉砕物１００ｇに対して、シラン化合物の低縮合物「ＭＫＣシリケートＭＳ５６Ｓ」（SiO_2含有量５６．０質量％、重合度２～１００、三菱化学社製）を

４．５ｇ添加し、約９０分間撹拌混合した。所定時間混合後、得られた処理スラリーを熱風乾燥機中で、５０℃で４０時間熟成した後、１５０℃まで昇温して６時間係留し、それから冷却させて熱処理物を得た。得られた熱処理物をヘンシェルミキサー中に入れ、１８００ｒｐｍで５分間解砕を行った。解砕後、流動性の良い、ポリシロキサン処理物を得た。

（酸性ポリマー処理）

ポリシロキサン処理物１００ｇをヘンシェルミキサーに投入して、撹拌しつつ、上からポリアクリル酸水溶液（ポリマー濃度１３質量％、重量平均分子量２０，０００：ナカライ社製）１６．０ｇを噴霧した。噴霧後、ミキサーから取り出した粉体を熱風乾燥機中で１００℃３時間加熱してポリシロキサン－ポリアクリル酸処理物を得た。

（シラン処理）

ポリシロキサン－ポリアクリル酸処理物：１００ｇに対して、水１００．０ｇ、エタノール８０．０ｇ、リン酸０．００３ｇ、シランカップリング材として８－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン１２．０ｇを２時間室温で撹拌し得られたシランカップリング処理液を加え、３０分間撹拌混合した。その後、１００℃にて熱処理を１５時間施し、充填剤Ｅ３を得た。

【０１７６】

上記のポリシロキサン処理物１００ｇに対して、水１００．０ｇ、エタノール８０．０ｇ、リン酸０．００３ｇ、シランカップリング材として８－メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン１２．０ｇを２時間室温で撹拌し得られたシランカップリング処理液を加え、３０分間撹拌混合した。その後、１００℃にて熱処理を１５時間施し、充填剤Ｅ３を得た。

【０１７７】

（充填剤Ｅ４）

ＢｉｓＧＭＡ６０質量部、ＴＥＧＤＭＡ４０質量部、ＢＰＯ０．２質量部を混合し、均一なマトリクスを作製した。前記マトリクスとフルオロボロアルミノシリケートガラス（平均１次粒子径０．５μｍ）３００質量部、アエロジルＲ７２００を２０質量部、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１５質量部をニーダーを用いて窒素雰囲気下にて混合・重合させることで硬化物をえた。硬化物をロールクラッシャーで粗粉砕、振動ミルで微粉砕を行うことで平均粒子径２０μｍの微粉砕物を得た。微粉砕物のフルイ品１００質量部と水１質量部、エタノール１質量部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン６質量部を混合し、９０℃で１０時間乾燥することで有機無機複合フィラーを得た。

【０１７８】

（充填剤Ｅ５）

Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ８２００（Ｅｖｏｎｉｋ社製）

（充填剤Ｅ６）

Ａｅｒｏｓｉｌ Ｒ７１１（Ｅｖｏｎｉｋ社製）

（充填剤Ｅ７）

Ａｅｒｏｓｉｌ ＡｌｕＣ８０５（Ｅｖｏｎｉｋ社製）

【０１７９】

［重合禁止剤］

・ＭｅＨＱ：ｐ－メトキシフェノール

・ＢＨＴ：ジブチルヒドロキシトルエン

【０１８０】

［化学重合開始剤］

・ＢＰＯ：過酸化ベンゾイル

・ＴＭＢＨ：１，１，３，３‐テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド

・ＰＴＵ：ピリジルチオ尿素

・ＤＥＰＴ：ｐ‐トリルジエタノールアミン

・ＶＯＡ：バナジルアセチルアセトナート
・ＣＡＡ：アセチルアセトン銅
・ＫＰＳ：ペルオキソ二硫酸カリウム
【０１８１】
＜マトリックスの製造方法＞
表１及び２に示される（Ｅ）充填剤を除くすべてを広口ポリ容器に投入し、ミックスローターＶＭＲＣ－５を用いて５０℃１００ｒｐｍの条件で４８時間混合することでマトリックスを得た。なお、表１及び２中においては、各成分の略号の後に各成分の質量部が括弧を付して記載されている。
【０１８２】
＜１剤型歯科用光硬化性組成物の製造方法＞
表１及び２に示される（Ｅ）充填剤を除くすべてを混合することで作製したマトリックスと（Ｅ）充填剤をプラネタリーミキサーにて混練し、ＰＰ製シリンジに充填し歯科用硬化性組成物を調製した。なお、表１及び２中においては、各成分の略号の後に各成分の質量部が括弧を付して記載されている。
【０１８３】
＜２剤型歯科用硬化性組成物の製造方法＞
表３に示される（Ｅ）充填剤を除くすべてを混合することで作製したマトリックスと（Ｅ）充填剤をプラネタリーミキサーにて混練し、第１ペーストと第２ペーストを別々に得た後、ミックスパック社製ダブルシリンジ（５ｍＬ）に充填することで歯科用光硬化性組成物を調製した。なお、表３中においては、各成分の略号の後に各成分の質量部が括弧を付して記載されている。なお、２剤型歯科用硬化性組成物を実施例で評価する場合はすべて松風ミキサーチップ（株式会社松風）を用いて練和した後に行った。
【０１８４】

【表１】

実施例	マトリックス								(E)充填剤
	(A)重合性単量体		(B) 重合開始剤			重合禁止剤	(C) 蛍光剤	(D) 紫外線吸収剤	
	(A1)以外の重合性単量体	(A1)酸性基を有する重合性単量体	(B-1)光増感剤	(B-2)光酸発生剤	(B-3)光重合促進剤				
実施例1	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.005)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例2	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.01)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例3	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFP(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.05)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例4	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	DM(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例5	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFP(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例6	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFG(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例7	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	DPI(0.5)	DM(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例8	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(0.2)	TBA(0.2)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例9	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFP(0.1)	TBA(0.2)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例10	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFG(0.1)	TBA(0.2)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例11	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	DPI(0.2)	TBA(0.2)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例12	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(1)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例13	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(2)	TBA(6)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例14	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.4)	-	TBA(6)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例15	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.4)	-	DMBE(2)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例16	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(5)	TBA(8)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例17	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFP(5)	TBA(8)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例18	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFG(3)	TBA(8)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例19	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.5)	DPI(0.5)	TBA(9)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例20	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.2)	-	TBA(3)	-	DHT(0.01)	D7 (0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例21	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.2)	IFG(3)	TBA(3)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例22	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.2)	IFB(3)	DMBE(3)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例23	Bis-GMA(45), UDMA(30), NPG(25)	-	CQ(0.2)	-	DMBE(3)	-	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例24	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.15)	IFB(2)	TBA(2)	MeHQ(0.01)	DHT(0.001)	D7(0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例25	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	DM(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.005)	D7(0.3)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例26	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFP(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.05)	D7(0.5)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例27	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(4)	TBA(4)	MeHQ(0.01)	DHT(0.15)	D7(0.8)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例28	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.3)	IFB(2)	TBA(3)	-	DHT(0.01)	D7 (0.8)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例29	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.3)	IFP(3)	TBA(2)	-	DHT(0.01)	D7 (0.8)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例30	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(4)	TBA(4)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (1.0)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例31	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFG(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (1.5)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例32	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFP(2)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7 (2.0)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例33	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(1.5)	TBA(1.5)	MeHQ(0.01)	TB(0.001)	D7(0.05)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例34	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	TB(0.004)	D7(0.15)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例35	UDMA(60), TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(4)	TBA(4)	MeHQ(0.01)	TB(0.01)	D7(0.5)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)

【０１８５】

【表２】

実施例	マトリックス								(E)充填剤
	(A)重合性単量体		(B) 重合開始剤			重合禁止剤	(C) 蛍光剤	(D) 紫外線吸収剤	
	(A1)以外の重合性単量体	(A1)酸性基を有する重合性単量体	(B-1)光増感剤	(B-2)光酸発生剤	(B-3)光重合促進剤				
実施例36	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFP(4)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	TB(0.05)	D7(0.5)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例37	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(1.5)	MeHQ(0.01)	TB(0.1)	D7(0.8)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例38	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFG(2.5)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D8(0.005)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例39	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(2.5)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D8（0.05)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
実施例40	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.05)	D8（0.5)	E1(300),E3(100),E4(470),E6(4),E7(3)
実施例41	2.6E(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.3) BAPO（0.3)	-	TBA(3)	-	DHT(0.05)	D8（0.5)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例42	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(8)	MeHQ(0.01)	DHT(0.05)	D8（0.5)	E1(300),E3(100),E4(470),E6(4),E7(3)
実施例43	UDMA(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D8(0.8)	E2(150),E5(8)
実施例44	UDMA(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.3)	-	TBA(3)	-	DHT(0.01)	D8(0.8)	E2(150),E5(8)
実施例45	UDMA(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.3)	-	DMBE(3)	-	DHT(0.01)	D8(0.8)	E2(150),E5(8)
実施例46	UDMA(50)、NPG(35)	MDP(15)	CQ(0.1)	DPI(0.7)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D8（1.0)	E2(180),E3(50),E5(5)
実施例47	2.6E(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D8（2.0)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例48	UDMA(50)、NPG(35)	MDP(15)	CQ(0.1)	IFB(3)	DM(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.001)	D8(0.05)	E2(180),E3(50),E5(5)
実施例49	UDMA(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.05)	D8(0.5)	E2(280),E5(8)
実施例50	UDMA(70)、TEGDMA(30)	-	CQ(0.1)	DPI(0.5)	DM(5)	MeHQ(0.01)	DHT(0.1)	D8(0.7)	E2(280),E5(8)
実施例51	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.008)	D7（0.5)	-
実施例52	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.008)	D8(0.5)	-
実施例53	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.3) BAPO（0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.008)	D7（0.8)	-
実施例54	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	BAPO(0.5)	-	DMBE(0.5)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
実施例55	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	DPI(0.5)	DMBE(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7（0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
実施例56	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.2)	IFP(2)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D7（0.2) D8（0.2)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
比較例1	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D3(0.5)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
比較例2	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D1(0.5)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)
比較例3	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D4(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
比較例4	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D5(0.5)	E1(320),E3(80),E6(3)
比較例5	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D2(0.25) D3(0.25)	E1(320),E3(80),E6(3)
比較例6	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D6(0.01)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
比較例7	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D6(0.1)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
比較例8	UDMA(50)、NPG(35)	MDP(15)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D6(0.5)	E2(180),E3(50),E5(5)
比較例9	UDMA(50)、NPG(35)	MDP(15)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D6(1.5)	E2(180),E3(50),E5(5)
比較例10	UDMA(60)、TEGDMA(30)	MHPA(10)	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D6(2.0)	E2(180),E3(50),E5(3),E7(5)
比較例11	Bis-GMA(45)、UDMA(30)、NPG(25)	-	CQ(0.1)	IFB(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.01)	D1(0.25) D3(0.25)	E1(320),E3(80),E6(3)
比較例12	Bis-GMA(60)、TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	IFG(3)	TBA(3)	MeHQ(0.01)	-	D7（0.1)	E1(230),E3(100),E5(5),E7(6)

【０１８６】

【表３】

実施例		(A)重合性単量体		(B) 重合開始剤				重合禁止剤	(C) 蛍光剤	(D) 紫外線吸収剤	(E)充填剤
		(A1)以外の重合性単量体	(A1)酸性基を有する重合性単量体	(B-1) 光増感剤	(B-2) 光酸発生剤	(B-3) 光重合促進剤	その他の重合開始剤				
実施例101	第一ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	-	TBA(3)	DEPT(1.2)	BHT(0.01)	DHT(0.02)	D7 (0.9)	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
	第二ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(3)	-	BPO(1.5)	BHT(0.1)	-	-	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
実施例102	第一ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFG(2)	TBA(1.5)	DEPT(1.2)	-	DHT(0.02)	D7 (4)	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
	第二ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	CQ(0.2)	-	-	BPO(1.5)	BHT(0.1)	-	-	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
実施例103	第一ペースト	Bis-GMA(40), TEGDMA(40),UDMA(20)	-	-	-	TBA(1)	DEPT(1.2)	MeHQ(0.01)	DHT(0.02)	D7 (0.9)	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
	第二ペースト	Bis-GMA(40), TEGDMA(40),UDMA(20)	-	CQ(0.1)	IFP(1.1)	-	BPO(1.5)	BHT(0.1)	-	-	E1(200),E3(50),E5(5),E7(6)
実施例104	第一ペースト	Bis-GMA(40), TEGDMA(40)	MDP(20)	CQ(0.1)	-	-	TMBH(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.02)	D7 (0.9)	E2(290),E5(5)
	第二ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(3)	TBA(3)	PTU(3)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E5(5)
実施例105	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(40)	MHPA(10)	CQ(0.1)	-	TBA(3)	TMBH(3)	BHT(0.1)	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(2)	-	PTU(3),VOA(0.005)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
実施例106	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(20),HEMA(20)	MDP(10)	CQ(0.1)	-	TBA(3)	TMBH(3)	BHT(0.1)	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(2)	-	PTU(3),CAA(0.05)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
実施例107	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(40)	MDP(10)	CQ(0.2)	-	TBA(2)	TMBH(3)	BHT(0.1)	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(5)	-	PTU(3),CAA(0.1),KPS(0.5)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
実施例108	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(20),HEMA(20)	MDP(10)	CQ(0.2)	-	TBA(2)	PTU(3)	-	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(5)	-	TMBH(3)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
実施例109	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(20),HEMA(20)	MDP(10)	CQ(0.2)	-	-	TMBH(3)	-	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	-	TBA(2)	PTU(2),CAA(0.1)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
実施例110	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(20),HEMA(20)	MDP(10)	-	-	-	PTU(2),VOA(0.05)	-	DHT(0.02)	D7 (0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	-	-	TMBH(4)	BHT(0.1)	-	-	E1(150),E3(50),E6(10)
比較例101	第一ペースト	Bis-GMA(40), TEGDMA(40)	-	CQ(0.1)	-	-	TMBH(3)	MeHQ(0.01)	DHT(0.02)	D4 (1)	E1(250),E3(80),E5(3)
	第二ペースト	Bis-GMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(3)	TBA(3)	PTU(3)	BHT(0.1)	-	-	E1(250),E3(80),E5(3)
比較例102	第一ペースト	UDMA(50), TEGDMA(20),HEMA(20)	MDP(10)	CQ(0.2)	-	-	PTU(2),CAA(0.1)	-	DHT(0.02)	D1(0.5)	E2(230),E6(10)
	第二ペースト	UDMA(60), TEGDMA(40)	-	-	IFB(5)	-	TMBH(3)	BHT(0.1)	-	D3(0.5)	E1(150),E3(50),E6(10)

【０１８７】

（１）蛍光性

調製した歯科用硬化性組成物をステンレス製金型（１５φ×１ｍｍ：円盤状）に満たした後、上部からカバーガラスを置きガラス板を用いて圧接した。カバーガラス上から光重合照射器（ペンブライト：松風製）を用いて１分間、光照射を行い硬化させ、カバーガラスを外してから金型から硬化物を取り出す。この硬化物を蛍光性評価の試験体とした。この試験体と天然歯に波長366nmの紫外線を照射し、それぞれの蛍光状態を３名の評価者が観察し評価を実施した。評価は以下の基準で判定し、最も多い評価を採用した。

Ａ：天然歯と同等の蛍光性を有し良好

Ｂ：天然歯よりも蛍光性がやや劣る、又は、蛍光性がやや強いが使用上問題がなく適応可

Ｃ：天然歯よりも蛍光性が劣る、又は蛍光性が強く、使用上に問題があるため不適

Ｄ：天然歯よりも蛍光性が明らかに劣る、又は蛍光性が明らかに強く、不自然であり使用上に問題があるため不適

とした。

天然歯と比較して蛍光性が強すぎても弱すぎても、太陽光下など紫外線を含む光源の環境下で見ると、天然歯とは異なる発光をして修復部分が目立つために審美的に好ましくない。

【０１８８】

（２）曲げ強さ

調製した歯科用硬化性組成物をステンレス製金型に充填した後、両面にカバーガラスを置き、ガラス練板で圧接した後、光重合照射器（ペンブライト：松風製）を用いて５ヶ所１０秒間ずつ光照射を行い、硬化させた。硬化後、金型から硬化物を取り出した後、再び同様に裏面も光照射を行い、それを試験体（２５×２×２ｍｍ：直方体型）とした。その試験体を３７℃、２４時間水中に浸漬した後、曲げ試験を行った。曲げ試験は、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い支点間距離２０ｍｍ、クロスヘッドスピード１ｍｍ／ｍｉｎにて行った。歯科用硬化性組成物の曲げ強さは１２０ＭＰａ以上の場合を特に良好、１２０～１００ＭＰａ未満を良好、１００未満である場合に不十分と判断した。

【０１８９】

（３）太陽光安定性

調製した歯科用硬化性組成物をステンレス製金型（１５φ×１ｍｍ：円盤状）に満たした後、上部からカバーガラスを置きガラス板を用いて圧接した。カバーガラス上から光重合照射器（ペンブライト：松風製）を用いて１分間、光照射を行い硬化させ、光照射を行い硬化させ、カバーガラスを外してから金型から硬化物を取り出す。この硬化物の色調を測色した。測色は標準白色板（Ｄ６５／１０°Ｘ＝８１．０７、Ｙ＝８６．１５、Ｚ＝９３．３８）の背景上に試験体を置き、分光色彩計（ビックケミー社製）を用いて所定の一定条件下（光源：Ｃ、視野角：２°、測定面積：１１ｍｍ）にて行った。その後、キセノ

ンランプ光暴露試験機（サンテストＣＰＳ＋）にて試験体を２４時間光暴露させた後、試験体の色調を再び測定し、その変色の差を下記式より算出されるΔＥで表した。

$$\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L1^* - L2^*$$

$$\Delta a^* = a1^* - a2^*$$

$$\Delta b^* = b1^* - b2^*$$

ここで、Ｌ1*は光暴露前の明度指数、Ｌ2*は光暴露後の明度指数、ａ1*、ｂ1*は光暴露前の色質指数、ａ2*、ｂ2*は光暴露後の色質指数である。ΔＥが３未満である場合を良好、ΔＥが５未満である場合を適応可、ΔＥが５以上である場合を安定性に劣るとした。太陽光安定性は硬化体が露光を受ける箇所にて長期使用された場合の色調変化を予測するために行っており、ΔＥが小さいほど硬化体が長期間露光を受けても色の変化が小さい。色の変化が小さい歯科用硬化性組成物は審美性が重視される歯科材料に好適に使用できる。

【０１９０】

（４）溶解性

マトリックス製造時に各実施例の（Ｅ）充填剤及び化学重合開始剤以外を広口ポリ容器に投入し、５０℃に設定にした撹拌機（ミックスローター：ＶＭＲＣ‐５,アズワン）にて混合した。混合開始後、３時間・３６時間・４８時間で固形物が残っているか目視確認を行う。評価は、

Ａ：３時間経過後に固形物がないものを優良

Ｂ：３時間経過後に固形物が存在するが、３６時間経過後に固形物がないものを良好

Ｃ：３６時間経過後に固形物が存在するが、４８時間経過後に固形物がないものを不適とした。

溶解性が良い場合は短時間で製造することができるために好ましい。さらに、低温保管時に光酸発生剤が析出するリスクが低い場合があるために好ましい。一方で、溶解性が悪い紫外線吸収剤は組成物中に均一に溶解させた場合であっても長期保管後に析出が生じる場合があり、好ましくない。また、組成物の製造に時間がかかることや、高温に長時間晒す必要があるために、調製時に材料の劣化等が生じる場合があるために好ましくない。

【０１９１】

表４及び５に示した各試験の結果について述べる。

【０１９２】

【表４】

実施例	蛍光性	曲げ強さ	太陽光安定性	溶解性	実施例	蛍光性	曲げ強さ	太陽光安定性	溶解性
		MPa	ΔE				MPa	ΔE	
実施例1	A	127	4.8	A	実施例36	B	118	2.3	A
実施例2	A	123	4.2	A	実施例37	B	104	2	A
実施例3	A	129	3.7	A	実施例38	A	125	4.9	B
実施例4	A	129	2.7	A	実施例39	A	120	4.3	B
実施例5	A	126	2.8	A	実施例40	A	121	2.8	B
実施例6	A	123	2.7	A	実施例41	A	123	2.9	B
実施例7	A	121	2.9	A	実施例42	A	123	4.9	B
実施例8	A	112	1.1	A	実施例43	A	116	2.3	B
実施例9	A	102	1.3	A	実施例44	A	110	2.3	B
実施例10	A	104	1.1	A	実施例45	A	112	4.2	B
実施例11	A	111	1.4	A	実施例46	A	114	2.3	B
実施例12	A	122	1.8	A	実施例47	A	104	2.1	B
実施例13	A	121	2.6	A	実施例48	B	115	4.5	B
実施例14	A	112	3.2	A	実施例49	A	115	2.1	B
実施例15	A	116	4.1	A	実施例50	B	122	1.9	B
実施例16	A	124	4.5	A	実施例51	A	113	2.4	A
実施例17	A	123	4.7	A	実施例52	A	115	2.3	B
実施例18	A	124	4.8	A	実施例53	A	114	1.8	A
実施例19	A	123	2.8	A	実施例54	A	113	4.2	A
実施例20	A	108	2.3	A	実施例55	A	124	4.9	A
実施例21	A	122	2.2	A	実施例56	A	121	2.5	B
実施例22	A	125	4.8	A	比較例1	B	120	12.7	B
実施例23	A	110	4.8	A	比較例2	A	124	18.8	B
実施例24	B	122	2.2	A	比較例3	D	97	9.6	B
実施例25	A	125	2.3	A	比較例4	C	105	7.3	B
実施例26	A	114	1.8	A	比較例5	C	114	8.4	C
実施例27	B	118	1.5	A	比較例6	C	113	7.8	B
実施例28	A	127	1.9	A	比較例7	C	115	5.3	B
実施例29	A	126	1.9	A	比較例8	C	113	4.2	B
実施例30	A	121	1.9	A	比較例9	D	108	3.0	B
実施例31	A	111	1.4	A	比較例10	D	102	2.9	B
実施例32	B	109	1.2	A	比較例11	A	117	10.7	C
実施例33	B	124	3.1	A	比較例12	D	125	2.6	A
実施例34	B	122	2.8	A					
実施例35	B	123	2.7	A					

【０１９３】

【表５】

実施例		蛍光性	曲げ強さ	太陽光安定性	溶解性
			MPa	ΔE	
実施例101	第一ペースト	A	122	4.4	A
	第二ペースト				
実施例102	第一ペースト	B	108	2.7	A
	第二ペースト				
実施例103	第一ペースト	A	121	4.3	A
	第二ペースト				
実施例104	第一ペースト	A	124	2.6	A
	第二ペースト				
実施例105	第一ペースト	A	129	2.4	A
	第二ペースト				
実施例106	第一ペースト	A	128	2.9	A
	第二ペースト				
実施例107	第一ペースト	A	129	2.8	A
	第二ペースト				
実施例108	第一ペースト	A	129	2.7	A
	第二ペースト				
実施例109	第一ペースト	A	111	2.5	A
	第二ペースト				
実施例110	第一ペースト	A	101	2.6	A
	第二ペースト				
比較例101	第一ペースト	D	95	9.4	B
	第二ペースト				
比較例102	第一ペースト	A	115	10.1	C
	第二ペースト				

【０１９４】

実施例に記載の組成物は良好な蛍光性、曲げ強さ、太陽光安定性、溶解性を有することが確認された。

【０１９５】

重合開始剤の配合量が少ない実施例９～１０は曲げ強さに劣る傾向にあった。重合開始剤の配合量が多い実施１６～１８、４２は曲げ強さは良好であるものの、太陽光安定性が劣る傾向があった。

【０１９６】

蛍光剤の配合量が少ない実施例２４、３３、３４、４８は蛍光性がやや劣る傾向があった。また、蛍光剤の配合量が多い実施例２７、３７、５０は蛍光性が高すぎて不自然に発光する又は物性がやや劣る傾向があった。

【０１９７】

紫外線吸収剤の配合量が少ない実施例１、２、３８は太陽光安定性に劣る傾向があった。紫外線吸収剤の配合量が多い実施例３１、３２、４７は太陽光安定性が優れているものの曲げ強さが劣る傾向にあった。

【０１９８】

式１で示されるベンゾフェノン化合物であるＤ７を含む実施例１～３７等は、特に溶解性に優れる傾向にあった。

【０１９９】

脂肪族アミンであるＴＢＡ及びＤＭを配合した実施例７、２０、４４は、芳香族アミンであるＤＭＢＥを配合した実施例２３、４５、５５と比較して太陽光安定性の結果が優れる傾向にあった。

【０２００】

（Ｂ－２）光酸発生剤を含まない実施例２０、２３は、（Ｂ－２）光酸発生剤を含む実施例２１、２２と比較して曲げ強さが劣る傾向にあった。

【０２０１】

２５０～３２０ｎｍの波長域又は３２０～４００ｎｍの波長域のどちらか一つにしか吸収極大がない紫外線吸収剤を使用した比較例１、２は太陽光安定性が著しく劣る傾向にあった。

【０２０２】

第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１未満である紫外線吸収剤を使用した比較例３～１０は蛍光性が著しく劣る傾向にあった。

【０２０３】

第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１未満である紫外線吸収剤を使用した比較例６～１０は、紫外線吸収剤の添加量を増やすことで太陽光安定性を向上させることができるが、蛍光性が著しく低下する傾向を示した。

【０２０４】

２５０～３２０ｎｍの波長域又は３２０～４００ｎｍの波長域のどちらか一つにしか吸収極大がない紫外線吸収剤を組み合わせて使用した比較例５、１１は溶解性が著しく劣る傾向があった。

【０２０５】

２剤型歯科用硬化性組成物の実施例である実施例１０１～１１０も良好な蛍光性、曲げ強さ、太陽光安定性、溶解性を有することが確認された。芳香族アミン化合物であるｐ‐トリルジエタノールアミンを含む実施例１０１～１０３のうち、紫外線吸収剤の配合量が過剰である実施例１０３は太陽光安定性の結果が優れる傾向にあったが、曲げ強さ及び蛍光性が低下する傾向にあった。一方で、実施例１０１及び実施例１０３は芳香族アミン化合物を含まない実施例である１０４～１１０と比較して太陽光安定性に劣る傾向にあった。

【０２０６】

２剤型歯科用硬化性組成物の比較例１０１、１０２である。紫外線吸収剤として第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が１．０未満の紫外線吸収剤であるＤ４を含む比較例１０１は蛍光性、曲げ強さ、太陽光安定性に劣り、紫外線吸収剤のマトリクスに対する溶解性もやや低い傾向にあった。紫外線吸収剤として第二の吸収極大の吸光度に対する第一の吸収極大の吸光度の比が４．０を超過する紫外線吸収剤の組み合わ

せであるＤ１とＤ３を含む比較例１０２は蛍光性が良好であるものの、太陽光安定性に劣り、紫外線吸収剤のマトリクスに対する溶解性も劣る傾向にあった。

【産業上の利用可能性】

【０２０７】

本発明によれば、蛍光性、機械的物性を犠牲にすることなく溶解性及び太陽光安定性に優れた歯科用硬化性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

Ｆターム（参考）　4C089　AA06 AA10 BC03 BC05 BD00