

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/101236 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 6/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042522
- (22) 国際出願日: 2017年11月28日(28.11.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-234279 2016年12月1日(01.12.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 トクヤマ デンタル
(TOKUYAMA DENTAL CORPORATION) [JP/
JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目
3 8 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋 積 宏 伸 (AKIZUMI Hironobu);
〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9
号 株式会社 トクヤマ デンタル内 Tokyo (JP).
松尾 拓馬 (MATSUO Takuma); 〒1100016 東京
都台東区台東 1 丁目 3 8 番 9 号 株式会
社 トクヤマ デンタル内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 加藤 竜太, 外 (KATO Ryuta et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Provided is a curable composition containing a polymerizable monomer (A), an organic-inorganic composite filler (B), and a polymerization initiator (C), wherein the organic-inorganic composite filler (B) includes an organic resin matrix (b1) and a spherical inorganic filler (b2) having an average primary particle size of 230-1000 nm, 90% or more of the number of individual particles constituting the spherical inorganic filler (b2) are present in a range of 5% greater or less than the average primary particle size, and the curable composition satisfies the following formulas (1) and (2): $n_P < n_{F_{b2}}$ (formula 1) and $n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}}$ (formula 2). In the formulas, n_P represents the refractive index of the polymer of the polymerizable monomer (A) at 25 °C, $n_{F_{b2}}$ represents the refractive index of the spherical inorganic filler (b2) at 25°C, and $n_{M_{b1}}$ represents the refractive index of the organic resin matrix (b1) at 25°C.

(57) 要約: 重合性単量体 (A)、有機無機複合フィラー (B)、及び重合開始剤 (C) を含有する硬化性組成物であって、有機無機複合フィラー (B) が、有機樹脂マトリックス (b1) と平均一次粒子径が 230 ~ 1000 nm の球状無機フィラー (b2) とを含み、球状無機フィラー (b2) を構成する個々の粒子の数のうち 90% 以上が平均一次粒子径の前後の 5% の範囲に存在し、且つ、下記式 (1) 及び (2): $n_P < n_{F_{b2}}$ (1) $n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}}$ (2) を満足する硬化性組成物を提供する。式中、 n_P は、重合性単量体 (A) の重合体の 25 °C における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー (b2) の 25 °C における屈折率を表し、 $n_{M_{b1}}$ は、有機樹脂マトリックス (b1) の 25 °C における屈折率を表す。



WO 2018/101236 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、歯科材料、記録材料（インク、フィルム等）、建築材料などの用途、特に歯科材料に有用な新規な硬化性組成物に関する。詳しくは、染料及び顔料を使用することなく、外観色調を制御でき、且つ、退色及び変色がない硬化性組成物に関し、特に、簡便性及び審美性に優れる歯科用充填修復材料等の歯科用硬化性組成物として用いることができる硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、歯科材料、記録材料、建築材料等の種々の分野において、重合性単量体と無機又は有機のフィラーとを含有する硬化性組成物が使用されている。歯科用硬化性組成物、特に歯科用充填修復材料の分野において、硬化性組成物は、天然歯牙色と同等の色調を付与ことができ、操作が容易なことから、齲蝕、破折等により損傷を受けた歯牙の修復用の材料として急速に普及し、近年においては、機械的強度の向上及び歯牙との接着力の向上により、前歯部の修復のみならず、高い咬合圧が加わる臼歯部に対しても使用されている。

[0003] 近年、咬合の回復だけではなく、自然な歯に見えるような審美的な修復への要求が高まりつつあり、単なる同等の色調だけではなく、歯牙の各所の透明性や色調を再現できる修復材料が求められている。

[0004] 天然歯は、象牙質及びエナメル質からなり、各部位で色調（色相、彩度、明度）が異なる。例えば、切端部は象牙質層が薄くほとんどエナメル質となるため透明性が高い。逆に歯頸部は象牙質層が厚いため不透明であり、切端部と比較して明度（色の濃淡）及び彩度（色の鮮やかさ）が高い。すなわち、天然歯は、象牙質層が厚い歯頸部から象牙質層の薄い切端部の方向に彩度及び明度が低下しているのである。このように、歯牙は部位によって色調が

異なるため、歯牙の修復において高い審美性を得るには、色調が異なる複数種の硬化性ペーストを用意し、その中から、実際の修復歯牙及びその隣接歯牙（以下、「修復歯牙周辺」ともいう。）と色調が最も良く適合したものを選定して使用することが大切になる（例えば、非特許文献 1 参照）。

[0005] このような色調の選定は、歯科医師が、用意された硬化性ペーストの各硬化体サンプルが集められたシェードガイド（色見本）を用い、それぞれの色調と、口腔内を覗き込んで確認される修復歯牙周辺の色調とを見比べて、最も近いと感じられるものを選ぶことにより行われる。

[0006] また、修復歯牙の損傷が軽く、窩洞が浅い場合でなければ、上記色調の適合を、単一種の硬化性ペーストの充填で実現することは困難になる。すなわち、窩洞が深い（例えば、4 級窩洞）と、歯牙の色調は、単に歯面部（エナメル質部分）の色調だけではなく、透けて見える深層部（象牙質部分）までの色調も融合してグラデーションに富む状態で観取される。このため、一定の深さごとに充填する硬化性ペーストの色調を変え、積層充填することにより、この微妙な色調を再現している。通常は、最深部から、象牙質部分の色調を再現した象牙質修復用の硬化性ペーストの複数種を用いて積層し（通常は、層ごとに硬化させながら積層していく）、最後の表層部に、エナメル質修復用の硬化性ペーストを積層することにより実施されている（例えば、非特許文献 1 及び 2 参照）。

[0007] このように、歯牙の色調は個人差及び部位差があるため、これらを考慮して色調を厳格にコントロールして用意することは、硬化性ペーストの数が膨大になり実質不可能なのが実際である。また、用意した色調の異なる複数種の硬化性ペーストから歯牙の色調にあった硬化性ペーストを選択する手間が掛かる。

[0008] さらに、従来から、硬化性ペースト等の硬化性組成物の色調調整には顔料又は染料が用いられており、色調の異なる顔料又は染料の配合割合を変更して種々の色調を準備していた。しかし、このような顔料又は染料の着色性は経年劣化によって退色又は変色する傾向にある。歯科用充填修復材料におい

ては、修復直後は高い色調適合性を示すが、修復後から時間が経過するに従って変色し、修復部位の外観が天然歯と適合しないといった現象が多々生じていた。

[0009] これに対し、顔料及び染料を用いずに着色する技術としては、光の干渉を利用するものが内装建材又は記録物の分野で知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-276492号公報

特許文献2：特開2001-239661号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：松村英雄、田上順次監修，「接着YEARBOOK 2006」，第1版，クインテッセンス出版株式会社，2006年8月，p. 129-137

非特許文献2：宮崎真至著，「コンポジットレジン修復のサイエンス&テクニック」，第1版，クインテッセンス出版株式会社，2010年1月，p. 48-49

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 光の干渉による着色光（以下、「干渉光」ともいう。）を利用した硬化性組成物による歯牙の修復は、顔料等の着色物質を用いた場合に見られる退色及び変色がないという利点がある。しかし、該修復には、個体差又は修復箇所により濃淡がある天然歯牙の色調に適合させるために複数種の硬化性組成物を用意する必要がある上、深い窩洞を修復する場合に色調の異なる複数種の硬化性組成物を用いる必要があるという課題がある。

[0013] したがって、本発明の目的は、前述したような色調の異なる複数種の硬化性組成物を用意する必要がなく、さらに色調の異なる複数種の硬化性組成物

を用いて積層することなく、形成される硬化物の外観が天然歯牙の色調と適合する修復が可能であり、且つ、形成される硬化物の天然歯牙との調和が継続する硬化性組成物、並びに該組成物を用いた歯科用硬化性組成物及び歯科用充填修復材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 上記の課題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を続けてきた。その結果、特定の硬化性組成物を用いることで上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、本発明の硬化性組成物は、重合性単量体（A）、有機無機複合フィラー（B）、及び重合開始剤（C）を含有する硬化性組成物であって、有機無機複合フィラー（B）が、有機樹脂マトリックス（b1）と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b2）とを含み、該球状無機フィラー（b2）を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（1）及び（2）：

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

（式（1）中、 n_P は、重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

$$n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}} \quad (2)$$

（式（2）中、 $n_{M_{b1}}$ は、有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

を満足する。

[0016] また、本発明の硬化性組成物は、重合性単量体（A）、有機無機複合フィラー（B）、及び重合開始剤（C）を含有する硬化性組成物であって、有機無機複合フィラー（B）が、有機樹脂マトリックス（b1）と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b2）とを含み、該球状無機フィラー（b2）を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次

粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式(1)：

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

(式(1)中、 n_P は、重合性単量体(A)の重合体の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー(b2)の25℃における屈折率を表す。)

を満足し、色差計を用いて、背景色黒で、硬化性組成物の厚み1mmの硬化体の分光反射率を測定したときの反射率の極大点の波長が550～770nmである。

発明の効果

[0017] 本発明の硬化性組成物は、歯科用硬化性組成物、特に歯科用充填修復材料として用いることができ、固体差又は修復個所により異なる天然歯牙の色調に応じた発色を示す。このため、色調の異なる複数種の硬化性組成物を用意する必要がなく、色調の異なる複数種の硬化性組成物を用いて積層することなく、形成される硬化物の外観が天然歯牙の色調と適合する修復が可能である。また、本発明の硬化性組成物は、干渉光を利用しているため、退色及び変色がなく、形成される硬化物の天然歯牙との調和が継続する。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の硬化性組成物は、重合性単量体(A)、有機無機複合フィラー(B)、及び重合開始剤(C)を含有する。本発明の硬化性組成物は、有機無機複合フィラー(B)が配合されているため、べたつき感が少なく、硬化時の重合収縮が小さい利点がある。

[0019] 本発明の最大の特徴は、窩洞の修復作業性の簡便性、並びに優れた審美性及び天然歯牙との調和の継続を達成するために、特定の有機無機複合フィラー(B)を用いることにある。該有機無機複合フィラー(B)は、有機樹脂マトリックス(b1)と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー(b2)とを含み、該球状無機フィラー(b2)を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式(1)及び(2)：

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

(式(1)中、 n_P は、重合性単量体(A)の重合体の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー(b2)の25℃における屈折率を表す。)

$$n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}} \quad (2)$$

(式(2)中、 $n_{M_{b1}}$ は、有機樹脂マトリックス(b1)の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、球状無機フィラー(b2)の25℃における屈折率を表す。)

を満足する。

[0020] これにより、染料及び顔料を用いなくても光の干渉による着色光が明瞭に確認でき、天然歯に近い修復が可能な色調適合性の良好な、歯科用硬化性組成物、特に歯科用充填修復材料として用いることができる硬化性組成物を得ることができる。

[0021] 球状無機フィラー(b2)は、平均一次粒子径が230～1000nmであり、これを構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在している。球状無機フィラー(b2)の粒子径と光の干渉現象との関係は、ブラッグ回折条件に従うと考えられる。

[0022] 天然歯牙は、色調に個人差があり、修復する部位によっても色調が異なる。しかし、本発明の光の干渉現象を利用した硬化性組成物は様々な色調に対応できる。具体的には、下地となる歯牙の色度(色相及び彩度)が高い場合には、照射光等の外光が高色度の背景によって吸収され、光の干渉現象を利用した歯科充填用修復材料から生じる着色光(干渉光)以外の光が抑制されるため、着色光が観察できる。一方、下地となる歯牙の色度が低い場合には、照射光等の外光が低色度の背景で散乱反射し、光の干渉現象を利用した歯科充填用修復材料から生じる着色光(干渉光)よりも強いために打ち消され、弱い着色光となる。

[0023] したがって、色度の高い天然歯牙に対しては強い着色光が生じ、色度の低い天然歯牙に対しては弱い着色光が生じるため、色調の異なる複数種のペー

ストを用いることなく、１種のペーストで幅広い色調適合性を示すことができる。このように、１種のペーストで色度の高低によらず天然歯と色調が適合する技術は、顔料等の着色物質の配合により調整されるペーストでは達成は困難である。

[0024] 本発明の硬化性組成物は、干渉現象によって球状無機フィラー（b 2）の平均一次粒子径に応じた着色光が発生することを特徴としているが、該着色光が発生するか否かは、色差計を用いて黒背景（マンセル表色系による明度が１の下地）下及び白背景（マンセル表色系による明度が９．５の下地）下の双方の条件で硬化性組成物の硬化体の分光反射率特性を測定することにより確認される。黒背景下では、上述した条件を満たす場合、球状無機フィラー（b 2）の平均一次粒子径に応じた特定の可視スペクトル（波長３８０～７８０nm）の光がその着色光に応じて特有の反射スペクトルとして明瞭に確認されるが、白背景下では、可視スペクトルの実質的な全範囲に亘り実質的に均一な反射率を示し、可視スペクトルの光は確認されず、実質的に無色である。これは、黒背景下においては、外光（例えばＣ光源、Ｄ６５光源）が吸収又は遮光されて干渉による着色光が強調され、白背景下においては、外光の散乱反射光が強いため干渉による着色光が観察され難くなるためと考えられる。

[0025] 本発明の色調適合性に優れるという効果を発現させる上では、屈折率の関係を、下記式（１）及び（２）を満足するように選択する点が重要である。

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

$$n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}} \quad (2)$$

[0026] 式（１）に示したように、本発明の硬化性組成物は、重合性単量体（Ａ）の重合体の屈折率 n_P と球状無機フィラー（b 2）の屈折率 $n_{F_{b2}}$ との関係が $n_P < n_{F_{b2}}$ であり、式（２）に示したように、有機樹脂マトリックス（b 1）の屈折率 $n_{M_{b1}}$ と球状無機フィラー（b 2）の屈折率 $n_{F_{b2}}$ との関係が $n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}}$ である。球状無機フィラー（b 2）の屈折率 $n_{F_{b2}}$ が高く、重合性単量体（Ａ）の重合体の屈折率 n_P 及び有機樹脂マトリックス（b

1) の屈折率 $n_{M_{b1}}$ が低い場合、ブラッグ回折条件に従った干渉光が発現するが、逆の場合、短波長の光が干渉されやすくなり、得られる着色光は短波長化して青みを帯びた着色光となり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては歯質との色調適合性が不良となりやすい。

[0027] なお、本発明の硬化性組成物の硬化体は、球状無機フィラー (b 2) の平均一次粒子径に応じて、黄色～赤色系 (例えば、波長 550～770 nm) の着色光を発現する。したがって、上記式 (1) 及び (2) の条件を満足する硬化性組成物は、「上記式 (1) の条件を満足し、且つ、色差計を用いて、背景色黒で (すなわち、マンセル表色系による明度が 1 の下地を背景として)、硬化性組成物の厚み 1 mm の硬化体の分光反射率を測定したときの反射率の極大点の波長 (ピーク波長) が 550～770 nm である硬化性組成物」であってもよい。

[0028] 以下、本発明の硬化性組成物の各成分について説明する。

[0029] <重合性単量体 (A)>

重合性単量体としては、公知のものが特に制限なく使用できる。重合速度の観点から、ラジカル重合性又はカチオン重合性の単量体が好ましい。特に好ましいラジカル重合性単量体は (メタ) アクリル化合物であり、以下に例示する (メタ) アクリレート類が挙げられる。また、特に好ましいカチオン重合性単量体としては、エポキシ類及びオキセタン類が挙げられる。

[0030] 一般に、好適に使用される (メタ) アクリル化合物として、(メタ) アクリレート類を例示すれば、下記 (I) ～ (IV) に示されるものが挙げられる。

[0031] (I) 単官能重合性単量体

(I-i) 酸性基及び水酸基を有さないもの

メチル (メタ) アクリレート、

エチル (メタ) アクリレート、

n-ブチル (メタ) アクリレート、

2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、

n-ラウリル（メタ）アクリレート、
n-ステアリル（メタ）アクリレート、
テトラフルフリル（メタ）アクリレート、
グリシジル（メタ）アクリレート、
メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
エトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、
エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
エトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、
フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、
フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
シクロヘキシル（メタ）アクリレート、
ベンジル（メタ）アクリレート、
イソボロニル（メタ）アクリレート、
トリフルオロエチル（メタ）アクリレート等。

[0032] (I-i) 酸性基を有するもの

(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、
N- (メタ) アクリロイル-5-アミノサリチル酸、
2- (メタ) アクリロイルオキシエチルヒ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ヒ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ヒドロジェンマレート、

6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸、

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-アミノサリチル酸等

及びこれらの化合物のカルボキシ基を酸無水物基化した化合物；

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、

10-（メタ）アクリロイルオキシデカン-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、

6-（メタ）アクリロイルオキシヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、

2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-3'-メタクリロイルオキシ-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、

4-（2-（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-（2-（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、

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、

4-（メタ）アクリロイルオキシブチルトリメリテート、

6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸無水物、

6-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸無水物、

4-（メタ）アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオノイル-1, 8-ナフタル酸無水物、

4-（メタ）アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 8-トリカルボン酸無水物、

9-（メタ）アクリロイルオキシノナン-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、

11-（メタ）アクリルアミドウンデカン-1, 1-ジカルボン酸、

2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンフォスフェート、

2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンフォスフェート、

10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンフォスフェート、

6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンフォスフェート、

2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ブロモエチルヒドロジェンフォスフェート、

2-（メタ）アクリルアミドエチルジヒドロジェンフォスフェート、

2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、

10-スルホデシル（メタ）アクリレート、

3-（メタ）アクリロキシプロピル-3-ホスホプロピオネート、

3-（メタ）アクリロキシプロピルホスホノアセテート、

4-（メタ）アクリロキシブチル-3-ホスホプロピオネート、

4-（メタ）アクリロキシブチルホスホノアセテート、

5-（メタ）アクリロキシペンチル-3-ホスホプロピオネート、

5 - (メタ) アクリロキシペンチルホスホノアセテート、
6 - (メタ) アクリロキシヘキシル-3-ホスホノプロピオネート、
6 - (メタ) アクリロキシヘキシルホスホノアセテート、
10 - (メタ) アクリロキシデシル-3-ホスホノプロピオネート、
10 - (メタ) アクリロキシデシルホスホノアセテート、
2 - (メタ) アクリロキシエチル-フェニルホスホネート、
2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルホスホン酸、
10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルホスホン酸、
N - (メタ) アクリロイル- ω -アミノプロピルホスホン酸、
2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、
2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル-2'-ブromoエチルヒ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ホスホネートなど。

[0033] (I-i-i) 水酸基を有するもの

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、
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) アクリルアミド等。

[0034] (I-I) 二官能重合性単量体

(I-I-i) 芳香族化合物系のもの

2, 2-ビス (メタクリロイルオキシフェニル) プロパン、
2, 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) フェニル] プロパン、
2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシフェニル) プロパン、
2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン、
、
2, 2-ビス (4-メタ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-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 (4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、
2 (4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4-メタ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-メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル) プロパン等

及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート又はこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト；

ジ (メタクリロキシエチル) ジフェニルメタンジウレタンなど。

[0035] (I I - i i) 脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、
ジエチレングリコールジメタクリレート、
トリエチレングリコールジメタクリレート、
テトラエチレングリコールジメタクリレート、
ネオペンチルグリコールジメタクリレート、
1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、
1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、
1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート等

及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

1, 6-ビス（メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ）トリメチルヘキサン等の、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート又はこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）のようなジイソシアネート化合物との付加体から得られるジアダクト；

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）エチルなど。

[0036] (I I I) 三官能重合性単量体

トリメチロールプロパントリメタクリレート、
トリメチロールエタントリメタクリレート、
ペンタエリスリトールトリメタクリレート、
トリメチロールメタントリメタクリレート等

及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレートなど。

[0037] (I V) 四官能重合性単量体

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、
ペンタエリスリトールテトラアクリレート；
ジイソシアネートメチルベンゼン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、
イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリ
メチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシ
ルイソシアネート）、４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレ
ン－２，４－ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とグリシドール
ジメタクリレートとの付加体から得られるジアダクトなど。

[0038] これらの（メタ）アクリレート系重合性単量体は、必要に応じて複数の種
類のものを併用してもよい。

[0039] さらに、必要に応じて、上記（メタ）アクリレート系単量体以外の重合性
単量体を用いてもよい。

[0040] 本発明において、重合性単量体（Ａ）としては、硬化性組成物の硬化体の
物性（機械的特性、及び歯科用途では歯質に対する接着性）調整のため、一
般に、複数種の重合性単量体が使用されるが、その際、重合性単量体（Ａ）
の２５℃における屈折率が１．３８～１．５５の範囲となるように、重合性
単量体の種類及び量を設定することが、後述する有機無機複合フィラー（Ｂ）
を構成する球状無機フィラー（ｂ２）との屈折率差の観点から望ましい。
すなわち、球状無機フィラー（ｂ２）として屈折率の調整が容易なシリカ・
チタン族元素酸化物系複合酸化物を用いる場合、その屈折率 $n_{F_{b2}}$ はシリカ
分の含有量に応じて１．４５～１．５８程度の範囲となるが、重合性単量体
（Ａ）の屈折率を１．３８～１．５５の範囲に設定することにより、重合性
単量体（Ａ）から得られる重合体の屈折率 n_P を、おおよそ１．４０～１．
５７の範囲に設定でき、式（１）を満足させることが容易である。なお、重
合性単量体（Ａ）として複数種の重合性単量体を用いる場合、複数種の重
合性単量体を混合した混合物の屈折率が上記範囲に入っていればよく、個々の
重合性単量体は必ずしも上記範囲に入っていなくてもよい。

[0041] なお、重合性単量体又は重合性単量体の硬化体の屈折率は、２５℃にてア

ッペ屈折率計を用いて求めることができる。

[0042] <有機無機複合フィラー（B）>

本発明において有機無機複合フィラー（B）は、有機樹脂マトリックス（b 1）と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b 2）とを含む。

[0043] 本発明の最大の特徴は、有機無機複合フィラー（B）を構成する、平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b 2）が、球状であり、個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（1）で示される重合性単量体成分（A）の重合体の屈折率 n_P と球状無機フィラー（b 2）の屈折率 $n_{F_{b2}}$ との関係、及び下記式（2）で示される有機樹脂マトリックス（b 1）の屈折率 $n_{M_{b1}}$ と球状無機フィラー（b 2）の屈折率 $n_{F_{b2}}$ との関係を満足させた点にある。

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

$$n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}} \quad (2)$$

[0044] これにより、染料及び顔料を用いなくても光の干渉による着色光が明瞭に確認でき、天然歯に近い修復が可能な色調適合性の良好な、歯科用硬化性組成物、特に歯科用充填修復材料として用いることができる硬化性組成物を得ることができる。

[0045] 本発明の硬化性組成物において特徴的なことは、有機無機複合フィラー（B）を構成する球状無機フィラー（b 2）の粒子径分布が狭い点である。干渉による着色光は、構成する粒子が規則的に集積された際に生じる。したがって、球状無機フィラー（b 2）は、球状であり且つ粒子径分布が狭いため、干渉による着色光が生じる。一方、粉碎等によって製造される不定形粒子の場合、粒子径分布が広く、形状も不均一であるため、規則的に集積されず、着色光は生じない。

[0046] 上記したように、球状無機フィラー（b 2）は、その平均一次粒子径が230～1000nmであり、且つ、球状無機フィラー（b 2）を構成する個々の粒子の90%（個数）以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在

することが重要である。つまり、球状無機フィラー（b 2）は、複数の一次粒子から構成されており、該複数の一次粒子の平均粒子径の前後の5%の範囲に、全体の一次粒子のうち90%以上の数の一次粒子が存在している。干渉による着色光の発現は、ブラッグ条件に則って回折干渉が起こり、特定波長の光が強調されることによるものであり、上記粒子径の粒子を配合すると、その粒子径に従ってその硬化性組成物の硬化体には、黄色～赤色系の着色光が発現するようになる。エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対して歯質との優れた色調適合性を得る観点から、着色光の波長は、550～770nmであることが好ましい。

[0047] 干渉による着色光の発現効果を一層に高める観点から、球状無機フィラー（b 2）の平均一次粒子径は230～800nmが好適であり、230～500nmがより好適であり、230～350nmがさらに好適であり、260～350nmが特に好適である。平均一次粒子径が150～230nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は青色系であり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては、歯質との色調適合性が不良となりやすい。また、平均一次粒子径が100nmよりも小さい球状無機フィラーを用いた場合、可視光の干渉現象が生じ難い。他方、平均一次粒子径が1000nmよりも大きい球状無機フィラーを用いた場合、光の干渉現象の発現は期待できるが、本発明の硬化性組成物を歯科充填用修復材料として用いる場合には、球状無機フィラーの沈降、研磨性の低下等の問題が生じるため好ましくない。

[0048] 本発明の硬化性組成物は、球状無機フィラー（b 2）の粒径に応じて、様々な着色光を発現する。したがって、所望の色光が得られるように、球状無機フィラー（b 2）の平均一次粒子径を230～1000nmの範囲から決定すればよい。平均一次粒子径が230～260nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は黄色系であり、シェードガイド「VITAPAN Classical」におけるB系（赤黄色）の範疇にある歯牙の修復に有用で、特にエナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞の修

復に有用である。平均一次粒子径が260～350nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は赤色系であり、シェードガイド「VITAPAN Classical」におけるA系（赤茶色）の範疇にある歯牙の修復に有用で、特にエナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞の修復に有用である。象牙質の色相はこのような赤色系のものが多いため、平均一次粒子径が260～350nmの範囲の球状無機フィラーを用いる態様において、多様な色調の修復歯牙に対して幅広く適合性が良くなり最も好ましい。一方、平均一次粒子径が150～230nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、上記したように、得られる着色光は青色系であり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては歯質との色調適合性が不良となりやすいが、エナメル質の修復には有用であり、特に切端部の修復に有用である。

[0049] なお、球状無機フィラー（b2）は、平均一次粒子径が上記範囲にあることが重要である。

[0050] 本発明において、球状無機フィラー（b2）及び後述する球状無機フィラー（D）の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡により粉体の写真を撮影し、その写真の単位視野内に観察される粒子の30個以上を選択し、それぞれの粒子径（最大径）を求めた平均値をいう。

[0051] また、本発明において、球状無機フィラー（b2）及び後述する球状無機フィラー（D）の球状とは、略球状であればよく、必ずしも完全な真球である必要はない。走査型電子顕微鏡で粒子の写真を撮り、その単位視野内にあるそれぞれの粒子（30個以上）について最大径を測定し、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均斉度が0.6以上、より好ましくは0.8以上のものであればよい。

[0052] 上記したように、干渉による着色光は、下記式（1）及び（2）を満足する場合に天然歯牙と色調適合性良く発現する。

[0053] $n_P < n_{F_{b2}}$ （1）

（式（1）中、 n_P は、重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折

率を表し、 $n F_{b2}$ は、球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

$$n M_{b1} < n F_{b2} \quad (2)$$

（式（2）中、 $n M_{b1}$ は、有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率を表し、 $n F_{b2}$ は、球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

[0054] すなわち、球状無機フィラー（b2）の屈折率 $n F_{b2}$ は、重合性単量体（A）の重合体の屈折率 $n P$ 及び有機樹脂マトリックス（b1）の屈折率 $n M_{b1}$ よりも高い状態にあるということである。

[0055] 本発明の硬化性組成物を歯科用硬化性組成物として使用する場合に、天然歯に近い修復が可能な色調適合性を実現するため、球状無機フィラー（b2）の屈折率 $n F_{b2}$ と重合性単量体（A）の重合体の屈折率 $n P$ との屈折率差、及び球状無機フィラー（b2）の屈折率 $n F_{b2}$ と有機樹脂マトリックス（b1）の屈折率 $n M_{b1}$ との屈折率差は、0.001以上とすることが好ましく、0.002以上とすることがより好ましい。

[0056] また、本発明の硬化性組成物の硬化体が適度な透明性を有する場合に、干渉による着色光が鮮明に発現し、色調適合性が向上することから、球状無機フィラー（b2）の屈折率 $n F_{b2}$ と重合性単量体（A）の重合体の屈折率 $n P$ との屈折率差、及び球状無機フィラー（b2）の屈折率 $n F_{b2}$ と有機樹脂マトリックス（b1）の屈折率 $n M_{b1}$ との屈折率差は、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下とし、透明性をできるだけ損なわないようにするのがよい。

[0057] 球状無機フィラー（b2）としては、硬化性組成物の成分として使用されるようなものが制限なく使用できる。具体的には、非晶質シリカ、シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子（シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア等）、石英、アルミナ、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ランタンガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、フッ化イッテルビウム、ジルコニア、チタニア、コロイダルシリカ等の無機粉体が挙げられる。

- [0058] このうちフィラーの屈折率の調整が容易であることから、シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子が好ましい。
- [0059] 本発明においてシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子とは、シリカとチタン族元素（周期律表第4族元素）酸化物との複合酸化物であり、シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア・ジルコニア等が挙げられる。このうち、フィラーの屈折率の調整が可能であるほか、高いX線不透過性も付与できることから、シリカ・ジルコニアが好ましい。その複合比は特に制限されないが、十分なX線不透過性を付与すること、及び屈折率を後述する好適な範囲に調整する観点から、シリカの含有率が70～95モル%であり、チタン族元素酸化物の含有率が5～30モル%であるものが好ましい。シリカ・ジルコニアの場合、このように各複合比を変化させることにより、その屈折率を自在に変化させることができる。
- [0060] なお、これらシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子には、少量であれば、シリカ及びチタン族元素酸化物以外の金属酸化物の複合も許容される。具体的には、酸化ナトリウム、酸化リチウム等のアルカリ金属酸化物を10モル%以内で含有させてもよい。
- [0061] シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子の製造方法は特に限定されないが、本発明の特定の球状無機フィラーを得るためには、例えば、加水分解可能な有機ケイ素化合物と加水分解可能な有機チタン族金属化合物とを含んだ混合溶液を、アルカリ性溶媒中に添加し、加水分解を行って反応生成物を析出させる、いわゆるゾルゲル法が好適に採用される。
- [0062] これらのシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子は、シランカップリング剤により表面処理されていてもよい。シランカップリング剤による表面処理により、有機無機複合フィラーとしたときに有機樹脂マトリックス（b1）との界面強度に優れたものになる。代表的なシランカップリング剤としては、γ-メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等の有機ケイ素化合物が挙げられる。これらシランカップリング剤の表面処理量に特に制限はなく、得られる硬化性組成物の硬化体の機

械的物性等を予め実験で確認したうえで最適値を決定すればよいが、好適な範囲を例示すれば、球状無機フィラー（b 2）100質量部に対して0.1～1.5質量部の範囲である。

[0063] 有機無機複合フィラー（B）中の球状無機フィラー（b 2）の含有率は、30～95質量%が好ましい。球状無機フィラー（b 2）の含有率が30質量%以上であると、硬化性組成物の硬化体の着色光が良好に発現するようになり、機械的強度も十分に高めることができる。なお、球状無機フィラー（b 2）の含有率を95質量%超とすることは操作上困難である。有機無機複合フィラー（B）中の球状無機フィラー（b 2）の含有率は、40～90質量%がより好ましい。

[0064] 球状無機フィラー（b 2）のうち、屈折率の調整が容易なシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物の屈折率は、シリカ分の含有量に応じて1.45～1.58程度の範囲となる。すなわち、球状無機フィラー（b 2）としてシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物を用いる場合、重合性単量体（A）の屈折率を前述した範囲（1.38～1.55の範囲）に設定しておくことにより、重合性単量体（A）から得られる重合体の屈折率 n_P を、おおよそ1.40～1.57の範囲に設定できるので、前述した条件（式（1））を満足するように、球状無機フィラー（b 2）を容易に選択することができる。すなわち、適当な量のシリカ分を含むシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物（シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア等）を使用すればよい。

[0065] 有機無機複合フィラー（B）において、有機樹脂マトリックス（b 1）としては、前述の重合性単量体（A）として記載したものと同一重合性単量体を用いて得られる単独重合体又は複数種の共重合体が制限なく採択可能である。上述したように、球状無機フィラー（b 2）として屈折率の調整が容易なシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物を用いる場合、その屈折率は、シリカ分の含有量に応じて1.45～1.58程度の範囲となるため、有機樹脂マトリックス（b 1）の屈折率 $n_{M_{b1}}$ を、おおよそ1.40～1.57の範囲に設定することにより、前述した条件（式（2））を満足させること

ができる。

[0066] 有機樹脂マトリックス (b 1) は、重合性単量体 (A) から得られる重合体と同じでも異なってもよいが、有機樹脂マトリックス (b 1) の屈折率 $n_{M_{b1}}$ と重合性単量体 (A) の重合体の屈折率 n_P との屈折率差は、得られる硬化性組成物の透明性の観点から、0.005 以下が好ましい。屈折率差を 0.005 以下とすることにより、透明性が向上し、干渉による着色光の減弱が抑えられる傾向にある。さらに、屈折率差によって光の拡散性を付与でき、硬化性組成物と歯牙との色調適合性が向上できるという観点から、屈折率差は、0.001～0.005 の範囲がより好ましい。

[0067] 有機無機複合フィラー (B) の製造方法は特に限定されず、例えば、球状無機フィラー (b 2)、重合性単量体、及び重合開始剤の各成分の所定量を混合し、加熱、光照射等の方法で重合させた後、粉砕する一般的な製造方法を採用することができる。あるいは、国際公開第 2011/115007 号又は国際公開第 2013/039169 号に記載された製造方法を採用することもできる。この製造方法では、球状無機フィラー (b 2) が凝集してなる無機凝集粒子を、重合性単量体、重合開始剤、及び有機溶媒を含む重合性単量体溶媒に浸漬した後、有機溶媒を除去し、重合性単量体を加熱又は光照射等の方法で重合硬化させる。国際公開第 2011/115007 号又は国際公開第 2013/039169 号に記載された製造方法によれば、無機一次粒子が凝集した無機凝集粒子の各無機一次粒子の表面を覆うとともに、各無機一次粒子を相互に結合する有機樹脂相を有し、各無機一次粒子の表面を覆う有機樹脂相の間に凝集間隙が形成されている有機無機複合フィラーが得られる。

重合開始剤としては、公知の重合開始剤が特に制限なく用いられるが、より黄色度の低い硬化体を得ることができることから、熱重合開始剤を用いるのが好ましく、構造中に芳香族環を有していない化合物からなる熱重合開始剤を用いるのがより好ましい。

[0068] 特に、重合工程や得られた硬化体を粉砕する工程において、摩擦による熱

等により有機無機複合フィラー中の有機成分が変色し、黄色度の高い有機無機複合フィラーとなる。このような有機無機複合フィラーを用いた硬化性組成物は、その硬化体も黄色度の高いものとなる。硬化性組成物の硬化体の黄色度は、本発明のような干渉による着色光を有する材料から確認される着色光の色相に影響を与える。

[0069] よって、本発明においては、有機無機複合フィラー（B）は、黄色度の低いことが好ましい。具体的には、C I E L a bにおける青～黄を表す b^* が黒背景色において -2.5 以下であるものが好ましく、 -3.0 以下であるものがより好ましい。

[0070] 有機無機複合フィラー（B）の平均粒子径は、特に制限されるものではないが、硬化体の機械的強度及び硬化性ペーストの操作性を良好にする観点から、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、形状については、特に制限されるものではなく、球状無機フィラー（b2）、重合性単量体、及び重合開始剤の各成分の所定量を混合し、加熱、光照射等の方法で重合させた後、粉砕して得られる不定形のものや、国際公開第2011/115007号又は国際公開第2013/039169号に記載の方法に従って製造される、球状又は略球状のものが挙げられる。

[0071] 有機無機複合フィラー（B）は、その効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を含有していてもよい。添加剤として具体的には、顔料、重合禁止剤、蛍光増白剤等が挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ、通常、有機無機複合フィラー100質量部に対して、 $0.0001 \sim 5$ 質量部の割合で使用される。

[0072] また、有機無機複合フィラー（B）は、洗浄又はシランカップリング剤等による表面処理がなされていてもよい。

[0073] 有機無機複合フィラー（B）の含有量は、重合性単量体（A）100質量部に対して、 $50 \sim 1000$ 質量部であることが好ましい。有機無機複合フィラー（B）の配合により硬化性組成物のペーストの操作性及び硬化体の機

械的強度を良好にするためには、有機無機複合フィラー（Ｂ）の含有量は、重合性単量体（Ａ）１００質量部に対して、７０～６００質量部であることがより好ましく、１００～４００質量部であることがさらに好ましい。

[0074] <重合開始剤（Ｃ）>

重合開始剤は、本組成を重合硬化させる目的で配合されるが、公知の如何なる重合開始剤であっても特に制限されることなく用いられる。

[0075] 中でも、口腔内で硬化させる場合が多い歯科の直接充填修復用途では、光重合開始剤又は化学重合開始剤が好ましく、混合操作の必要が無く簡便な点から、光重合開始剤がより好ましい。

[0076] 光重合に用いる重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類；ベンゾフェノン、４，４'-ジメチルベンゾフェノン、４-メタクリロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；ジアセチル、２，３-ペンタジオンベンジル、カンファーキノン、９，１０-フェナントラキノン、９，１０-アントラキノン等の α -ジケトン類；２，４-ジエトキシチオキサンソン、２-クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン化合物；ビス-（２，６-ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、ビス-（２，６-ジクロロベンゾイル）-２，５-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-（２，６-ジクロロベンゾイル）-４-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-（２，６-ジクロロベンゾイル）-１-ナフチルホスフィンオキサイド、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サイド等のビスアシルホスフィンオキサイド類；などが使用できる。

[0077] なお、光重合開始剤には、しばしば還元剤が添加されるが、その例としては、２-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、４-ジメチルアミノ安息香酸エチル、Ｎ-メチルジエタノールアミン等の第３級アミン類；ラウリルアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等

のアルデヒド類； 2-メルカプトベンゾオキサゾール、 1-デカンチオール、チオサルチル酸、チオ安息香酸等の含イオウ化合物；などが挙げられる。

[0078] さらに、光重合開始剤及び還元剤に加えて光酸発生剤を加えて用いる例がしばしば見られる。このような光酸発生剤としては、ジアリール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、ハロメチル置換-S-トリアジン誘導体、ピリジニウム塩系化合物等が挙げられる。

[0079] これらの重合開始剤は、単独で用いることもあるが、2種以上を混合して使用してもよい。重合開始剤の含有量は、目的に応じて有効量を選択すればよいが、重合性単量体（A）100質量部に対して、通常0.01～10質量部の割合であり、好ましくは0.1～5質量部の割合で使用される。

[0080] <球状無機フィラー（D）>

本発明の硬化性組成物には、硬化体の干渉による着色光を効果的に発現させ、色調適合性をより良好にする目的で、有機無機複合フィラー（B）のほかに平均一次粒子径が230～1000nmである球状無機フィラー（D）をさらに配合することができる。該球状無機フィラー（D）は、球状無機フィラー（b2）と同様に、構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（3）及び（4）：

$$n_P < n_{F_D} \quad (3)$$

（式（3）中、 n_P は、重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率を表し、 n_{F_D} は、球状無機フィラー（D）の25℃における屈折率を表す。）

$$n_{M_{b1}} < n_{F_D} \quad (4)$$

（式（4）中、 $n_{M_{b1}}$ は、有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率を表し、 n_{F_D} は、球状無機フィラー（D）の25℃における屈折率を表す。）

を満足する。

[0081] 球状無機フィラー（D）の粒子性状は、前述した有機無機複合フィラー（

B) を構成する球状無機フィラー (b 2) と同様である。

[0082] 球状無機フィラー (D) は、球状無機フィラー (b 2) と同様に、球状であり且つ粒子径分布が狭い。したがって、球状無機フィラー (D) においても干渉による着色光を生じる。

[0083] 球状無機フィラー (D) は、その平均一次粒子径が 230～1000 nm であり、且つ、球状無機フィラー (D) を構成する個々の粒子の 90% (個数) 以上が平均一次粒子径の前後の 5% の範囲に存在することが重要である。つまり、球状無機フィラー (D) は、複数の一次粒子から構成されており、該複数の一次粒子の平均粒子径の前後の 5% の範囲に、全体の一次粒子のうち 90% 以上の数の一次粒子が存在している。干渉による着色光の発現は、ブラッグ条件に則って回折干渉が起こり、特定波長の光が強調されることによるものであり、上記粒子径の粒子を配合すると、その粒子径に従ってその硬化性組成物の硬化体には、黄色～赤色系の着色光が発現するようになる。エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対して歯質との優れた色調適合性を得る観点から、着色光の波長は、550～770 nm であることが好ましい。

[0084] 干渉による着色光の発現効果を一層に高める観点から、球状無機フィラー (D) の平均一次粒子径は 230～800 nm が好適であり、230～500 nm がより好適であり、230～350 nm がさらに好適であり、260～350 nm が特に好適である。平均一次粒子径が 150～230 nm の範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は青色系であり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては、歯質との色調適合性が不良となりやすい。また、平均一次粒子径が 100 nm よりも小さい球状無機フィラーを用いた場合、可視光の干渉現象が生じ難い。他方、平均一次粒子径が 1000 nm よりも大きい球状無機フィラーを用いた場合、光の干渉現象の発現は期待できるが、本発明の硬化性組成物を歯科充填用修復材料として用いる場合には、球状無機フィラーの沈降、研磨性の低下等の問題が生じるため、好ましくない。

- [0085] 球状無機フィラー（D）を配合した本発明の硬化性組成物は、球状無機フィラー（b2）及び球状無機フィラー（D）の粒径に応じて、前述したように、様々な着色光を発現する。平均一次粒子径が230～260nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は黄色系であり、シェードガイド「VITAPAN Classical」におけるB系（赤黄色）の範疇にある歯牙の修復に有用で、特にエナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞の修復に有用である。平均一次粒子径が260～350nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、得られる着色光は赤色系であり、シェードガイド「VITAPAN Classical」におけるA系（赤茶色）の範疇にある歯牙の修復に有用で、特にエナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞の修復に有用である。一方、平均一次粒子径が150～230nmの範囲の球状無機フィラーを用いた場合、上記したように、得られる着色光は青色系であり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては歯質との色調適合性が不良となりやすいが、エナメル質の修復には有用であり、特に切端部の修復に有用である。
- [0086] 球状無機フィラー（D）は、略球状であればよく、必ずしも完全な真球である必要はない。上記した平均均斉度が0.6以上、より好ましくは0.8以上のものであればよい。
- [0087] 球状無機フィラー（D）としては、有機無機複合フィラー（B）を構成する球状無機フィラー（b2）として使用されるものが制限なく使用できる。具体的には、非晶質シリカ、シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子（シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア等）、石英、アルミナ、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ランタンガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、フッ化イッテルビウム、ジルコニア、チタニア、コロイダルシリカ等の無機粉体が挙げられる。
- [0088] この中でも、フィラーの屈折率の調整が容易であることから、球状無機フィラー（b2）と同様に、シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子が好ましい。

[0089] シリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子としては、シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア・ジルコニア等が挙げられる。このうちフィラーの屈折率の調整が可能であるほか、高いX線不透過性も付与できることから、シリカ・ジルコニアが好ましい。その複合比は特に制限されないが、十分なX線不透過性を付与すること、及び屈折率を後述する好適な範囲にする観点から、シリカの含有量が70～95モル%であり、チタン族元素酸化物の含有量が5～30モル%であるものが好ましい。シリカ・ジルコニアの場合、このように各複合比を変化させることにより、その屈折率を自在に変化させることができる。

[0090] なお、これらシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子には、少量であれば、シリカ及びチタン族元素酸化物以外の金属酸化物の複合も許容される。具体的には、酸化ナトリウム、酸化リチウム等のアルカリ金属酸化物を10モル%以内で含有させてもよい。

[0091] これらのシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子は、球状無機フィラー（b2）と同様に、シランカップリング剤により表面処理されていてもよい。シランカップリング剤による表面処理により、本発明の硬化性組成物を硬化させたとき、重合性単量体（A）の硬化体部分との界面強度に優れたものになる。代表的なシランカップリング剤としては、γ-メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等の有機ケイ素化合物が挙げられる。これらシランカップリング剤の表面処理量に特に制限はなく、得られる硬化性組成物の硬化体の機械的物性等を予め実験で確認したうえで最適値を決定すればよいが、好適な範囲を例示すれば、球状無機フィラー（D）100質量部に対して0.1～1.5質量部の範囲である。

[0092] 上述したように、干渉による着色光は、下記式（3）及び（4）を満たす場合に天然歯牙と色調適合性よく発現する。

[0093]
$$n_P < n_{F_D} \quad (3)$$

（式（3）中、 n_P は、重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率を表し、 n_{F_D} は、球状無機フィラー（D）の25℃における屈折率を表す

。)

$$nM_{b1} < nF_D \quad (4)$$

(式(4)中、 nM_{b1} は、有機樹脂マトリックス(b1)の25℃における屈折率を表し、 nF_D は、球状無機フィラー(D)の25℃における屈折率を表す。)

[0094] すなわち、球状無機フィラー(D)の屈折率 nF_D は、重合性単量体(A)の重合体の屈折率 nP 及び有機樹脂マトリックス(b1)の屈折率 nM_{b1} よりも高い状態にあるということである。

[0095] 本発明の硬化性組成物を歯科用硬化性組成物として使用する場合に、天然歯に近い修復が可能な色調適合性を実現するため、球状無機フィラー(D)の屈折率 nF_D と重合性単量体(A)の重合体の屈折率 nP との屈折率差、及び球状無機フィラー(D)の屈折率 nF_D と有機樹脂マトリックス(b1)の屈折率 nM_{b1} との屈折率差は、0.001以上とすることが好ましく、0.002以上とすることがより好ましい。

[0096] また、本発明の硬化性組成物の硬化体の透明性が高い場合に、より鮮明に着色光が発現し、良好な色調適合性を示すことから、球状無機フィラー(D)の屈折率 nF_D と重合性単量体成分(A)の重合体の屈折率 nP との屈折率差、及び球状無機フィラー(D)の屈折率 nF_D と有機樹脂マトリックス(b1)の屈折率 nM_{b1} との屈折率差は、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下とし、透明性をできるだけ損なわないようにするのがよい。

[0097] 本発明の硬化性組成物が球状無機フィラー(D)を含有する場合、その含有量は、重合性単量体(A)100質量部に対して、50～1500質量部であることが好ましい。球状無機フィラー(D)を50質量部以上配合することにより、干渉による着色光が良好に発現するようになる。一方、1500質量部を超えて配合させることは操作上困難である。50～1500質量部の範囲での配合では、硬化性組成物の操作性が良好であり、歯科用硬化性組成物、特に歯科用充填修復材料のように窩洞に充填操作をする材料として好適である。これらを勘案すると、球状無機フィラー(D)の含有量は、重

合性単量体（A）100質量部に対して、100～1500質量部であることがより好ましく、150～1500質量部であることがさらに好ましい。

[0098] 有機無機複合フィラー（B）のみで構成する場合、上述したように、有機無機複合フィラー（B）の含有量は、重合性単量体成分（A）100質量部に対して、50～1000質量部であることが好ましい。硬化性組成物のペーストの操作性及び硬化体の機械的強度を良好にするためには、有機無機複合フィラー（B）の含有量は、重合性単量体成分（A）100質量部に対して、70～600質量部であることがより好ましく、100～400質量部であることがさらに好ましい。また、該有機無機複合フィラー（B）中の球状無機フィラー（b2）の含有率は、30～95質量%が好ましく、40～90質量%がより好ましい。したがって、干渉による着色光の発現に影響を及ぼす球状無機フィラーの配合量は、硬化性組成物中10質量%（ $(50/150) \times 30\%$ ）以上86.4質量%（ $(1000/1100) \times 95\%$ ）以下である。

[0099] 有機無機複合フィラー（B）と球状無機フィラー（D）とを併用する場合、無機フィラー成分の配合量が硬化性組成物中10～86質量%になるように配合することで、干渉による着色光が良好に発現するようになる。無機フィラー成分の配合量は、より好ましくは15～86質量%であり、さらに好ましくは20～86質量%である。硬化性組成物のペーストの操作性及び硬化体の機械的強度を良好にするためには、有機無機複合フィラー（B）と球状無機フィラー（D）との配合比を10：90～90：10とすることが好ましく、20：80～80：20とすることがより好ましく、30：70～70：30とすることがさらに好ましい。

[0100] 球状無機フィラー（D）のうち、屈折率の調整が容易なシリカ系フィラー、特にシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物の屈折率は、シリカ分の含有量に応じて1.45～1.58程度の範囲となる。すなわち、球状無機フィラー（D）としてシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物を用いる場合、重合性単量体（A）の屈折率が前述した範囲（1.38～1.55の範囲）で

あると、重合性単量体（Ａ）から得られる重合体の屈折率 n_P が、おおよそ 1.40～1.57 の範囲となるので、前述した条件（式（３））を満足するように、球状無機フィラー（Ｄ）を容易に選択することができる。すなわち、適当な量のシリカ分を含むシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物（シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア等）を使用すればよい。

[0101] また、球状無機フィラー（Ｄ）としては、球状無機フィラー（b2）と実質的に同一の平均一次粒子径及び屈折率を有する球状無機フィラーを用いることが好ましい。これにより、光の干渉による着色光が明瞭に確認できる。なお、本発明において、実質的に同一の平均一次粒子径及び屈折率を有するとは、平均一次粒子径に関しては、その差が10nm以内、より好ましくは5nm以内であり、屈折率に関しては、その差が0.01以内、より好ましくは0.005以内である。

[0102] さらに、硬化性組成物中の球状無機フィラー（Ｄ）の充填率（球状無機フィラー（Ｄ）の重量／（重合性単量体（Ａ）の重量＋球状無機フィラー（Ｄ）の重量））と、有機無機複合フィラー（Ｂ）中の球状無機フィラー（b2）の充填率（球状無機フィラー（b2）の重量／有機無機複合フィラー（Ｂ）の重量）との差が0～35％であることが、光の干渉による着色光が明瞭に確認できるため好ましい。充填率の差は、0～30％であることがより好ましく、0～25％であることがさらに好ましい。

[0103] ＜その他の添加剤＞

本発明の硬化性組成物には、その効果を阻害しない範囲で、上記（Ａ）～（Ｄ）成分のほか、公知の他の添加剤を配合することができる。具体的には、重合禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。また、粘度調整等を目的として、光の波長よりも十分に小さく、色調及び透明性に影響を与え難い0.1 μ m未満の粒径のフィラーを配合することができる。

[0104] 本発明では上述したとおり、顔料等の着色物質を用いなくても、天然歯との色調適合性が良好な修復が、単一のペースト（硬化性組成物）で可能になる。したがって、時間とともに変色する虞のある顔料は配合しない態様が

好ましい。ただし、本発明においては、顔料の配合自体を否定するものではなく、球状フィラーの干渉による着色光の妨げにならない程度の顔料は配合しても構わない。具体的には、重合性単量体（A）100質量部に対して0.0005～0.5質量部程度、好ましくは0.001～0.3質量部程度の顔料であれば配合しても構わない。

[0105] 本発明の硬化性組成物は、上記のように歯科用硬化性組成物、特に光硬化性コンポジットレジンに代表される歯科用充填修復材料として好適に使用されるが、それに限定されるものではなく、その他の用途にも好適に使用できる。その他の用途としては、例えば、歯科用セメント、支台築造用の修復材料等が挙げられる。

実施例

[0106] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0107] 本発明における各種物性測定方法は、それぞれ以下のとおりである。

[0108] （1）平均一次粒子径

走査型電子顕微鏡（「XL-30S」、フィリップス社製）で粉体の写真を5000～100000倍の倍率で撮り、画像解析ソフト（「IP-1000PC」、「旭化成エンジニアリング社製」）を用いて撮影した画像の処理を行い、その写真の単位視野内に観察される粒子の数（30個以上）及び粒子径（最大径）を測定し、測定値に基づき下記式により平均一次粒子径を算出した。

[0109] [数1]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{数平均})$$

（n：粒子の数、 x_i ：i番目の粒子の一次粒子径（最大径））

[0110] （2）平均粒径粒子の存在割合

上記（１）で得られた平均一次粒子径から前後５％を超えた粒子数を計測し、写真の単位視野内に観察される粒子の数（３０個以上）で除し、得られた値を１から引いて１００倍して、平均一次粒子径の前後５％の範囲に存在する粒子の割合を算出し、平均粒径粒子の存在割合とした。

[0111] （３）平均均斉度

走査型電子顕微鏡で粉体の写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子について、その数（ n ：３０以上）、粒子の最大径を長径（ L_i ）、該長径に直交する方向の径を短径（ B_i ）を求め、下記式により平均均斉度を算出した。

[0112] [数2]

$$\text{平均均斉度} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i / L_i}{n}$$

[0113] （４）有機無機複合フィラーの平均粒子径（粒度）

０．１ｇの有機無機複合フィラーをエタノール１０ｍＬに分散させ、超音波を２０分間照射した。レーザー回折－散乱法による粒度分布計（「ＬＳ２３０」、ベックマンコールター社製）を用い、光学モデル「フラウンホーファー」（*Fraunhofer*）を適用して、体積統計のメディアン径を求めた。

[0114] （５）屈折率の測定

＜重合性単量体成分（Ａ）の屈折率＞

用いた重合性単量体（又は重合性単量体の混合物）の屈折率は、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて２５℃の恒温室にて測定した。

[0115] ＜重合性単量体成分（Ａ）の重合体の屈折率（ n_P ）＞

用いた重合性単量体（又は重合性単量体の混合物）の重合体の屈折率は、窩洞内での重合条件とほぼ同じ条件で重合した重合体を、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて２５℃の恒温室にて測定した。

[0116] すなわち、０．２質量％のカンファークリノン、０．３質量％のＮ，Ｎ－ジ

メチル p-安息香酸エチル、及び 0.15 質量%のヒドロキノンモノメチルエーテルを混合した均一な重合性単量体（又は重合性単量体の混合物）を、7 mm ϕ $\times$ 0.5 mm の孔を有する型に入れ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。その後、光量 500 mW / cm² のハロゲン型歯科用光照射器（「Demetron LC」、サイブロン社製）を用いて 30 秒間光照射して硬化させた後、型から取り出して、重合性単量体の重合体を作製した。アッペ屈折率計（アタゴ社製）に重合体をセットする際に、重合体と測定面を密着させる目的で、試料を溶解せず、且つ、試料よりも屈折率の高い溶媒（ブロモナフタレン）を試料に滴下し、屈折率を測定した。

[0117] <有機樹脂マトリックス（b1）の屈折率 $n_{M_{b1}}$ >

有機樹脂マトリックスの屈折率は、有機無機複合フィラーの製造時の重合条件とほぼ同じ条件で重合した重合体を、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて 25℃ の恒温室にて測定した。

[0118] すなわち、0.5 質量%のアゾビスイソブチロニトリルを混合した均一な重合性単量体（又は重合性単量体の混合物）を、7 mm ϕ $\times$ 0.5 mm の孔を有する型に入れ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。その後、窒素加圧下で一時間加熱して重合硬化後、型から取り出して、重合性単量体の重合体（有機樹脂マトリックス）を作製した。アッペ屈折率計（アタゴ社製）に重合体をセットする際に、重合体と測定面を密着させる目的で、試料を溶解せず、且つ、試料よりも屈折率の高い溶媒（ブロモナフタレン）を試料に滴下し、屈折率を測定した。

[0119] <球状無機フィラー（b2）、球状無機フィラー（D）、及び不定形無機フィラーの屈折率>

用いた球状無機フィラー及び不定形無機フィラーの屈折率は、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて液浸法によって測定した。

[0120] すなわち、25℃ の恒温室において、100 mL のサンプル瓶中、球状無機フィラー若しくは不定形無機フィラー又はその表面処理物 1 g を無水トルエン 50 mL 中に分散させた。この分散液をスターラーで攪拌しながら 1-

ブロモトルエンを少しずつ滴下し、分散液が最も透明になった時点の分散液の屈折率を測定し、得られた値を無機フィラーの屈折率とした。

[0121] (6) 目視による着色光の評価

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを7 mm ϕ $\times$ 1 mmの孔を有する型にいれ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。可視光線照射器（パワーライト、トクヤマ社製）で両面を30秒間ずつ光照射して硬化させた後、型から取り出して、10 mm角程度の黒いテープ（カーボンテープ）の粘着面に載せ、目視にて着色光の色調を確認した。

[0122] (7) 着色光の波長

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを7 mm ϕ $\times$ 1 mmの孔を有する型にいれ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。可視光線照射器（パワーライト、トクヤマ社製）で両面を30秒間ずつ光照射し硬化させた後、型から取り出して、色差計（「TC-1800MK II」、東京電色社製）を用いて、背景色黒（マンセル表色系による明度が1の下地が背景）及び背景色白（マンセル表色系による明度が9.5の下地が背景）で分光反射率を測定し、背景色黒における反射率の極大点を着色光の波長とした。

[0123] (8) 色調適合性の評価

右上1番の切端部欠損窩洞（幅2 mm、高さ1 mm）を再現した硬質レジン歯、右下6番のⅠ級窩洞（直径4 mm、深さ2 mm）を再現した硬質レジン歯、又は右上3番の歯頸部欠損窩洞（直径4 mm、深さ2 mm）を再現した硬質レジン歯を用いて、欠損部に硬化性ペーストを充填して硬化、研磨し、色調適合性を目視にて確認した。評価基準を以下に示す。

なお、硬質レジン歯としては、シェードガイド「VITAPAN Classical」におけるA系（赤茶色）の範疇の中であって、高彩度の硬質レジン歯（A4相当）及び低彩度の硬質レジン歯（A1相当）、並びにシェードガイド「VITAPAN Classical」におけるB系（赤黄色）の範疇の中であって、高彩度の硬質レジン歯（B4相当）及び低彩度の硬

質レジン歯（B 1 相当）を用いた。

—評価基準—

- 5 : 修復物の色調が硬質レジン歯と見分けがつかない。
- 4 : 修復物の色調が硬質レジン歯と良く適合している。
- 3 : 修復物の色調が硬質レジン歯と類似している。
- 2 : 修復物の色調が硬質レジン歯と類似しているが適合性は良好でない。
- 1 : 修復物の色調が硬質レジン歯と適合していない。

[0124] (9) 色調経時変化

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを 7 mm φ × 1 mm の孔を有する型にいれ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。可視光線照射器（パワーライト、トクヤマ社製）で両面を 30 秒間ずつ光照射して硬化させた後、型から取り出して、水中下 37℃ にて 4 カ月間保管し、色調を、色差計（「TC-1800MK II」、東京電色社製）を用いて測定し、以下に式に従って、保管前後の色調の差を CIE L a b における ΔE* で表した。

$$[0125] \quad \Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

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

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

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

なお、L1* : 保管後の硬化体の明度指数、a1*、b1* : 保管後の硬化体の色質指数、L2* : 保管前の硬化体の明度指数、a2*、b2* : 保管前の硬化体の色質指数、ΔE* : 色調変化量である。

[0126] 実施例及び比較例で用いた重合性単量体、重合開始剤等は以下のとおりである。

[0127] [重合性単量体]

- ・ 1, 6-ビス（メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ）トリメチルヘキサン（以下、「UDMA」と略す。）
- ・ トリエチレングリコールジメタクリレート（以下、「3G」と略す。）

・ 2, 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)フェニル]プロパン (以下、「bis-GMA」と略す。)

[0128] [重合開始剤]

- ・カンファーキノン (以下、「CQ」と略す。)
- ・N, N-ジメチルp-安息香酸エチル (以下、「DMBE」と略す。)
- ・アゾビスイソブチロニトリル (以下、「AIBN」と略す。)

[0129] [重合禁止剤]

- ・ヒドロキノンモノメチルエーテル (以下、「HQME」と略す。)

[0130] [着色剤]

- ・二酸化チタン (白顔料)
- ・ピグメントイエロー (黄顔料)
- ・ピグメントレッド (赤顔料)
- ・ピグメントブルー (青顔料)

[0131] [重合性単量体の混合物の調製]

表1に示すような重合性単量体を混合し、重合性単量体M1、M2、M3、M4を調製した。表1中の括弧内の数値は、各重合性単量体の質量比を表す。

[0132] [表1]

	重合性単量体	屈折率	
		硬化前	硬化後
M1	UDMA(60)/3G(40)	1.474	1.509
M2	bis-GMA(50)/3G(50)	1.506	1.540
M3	bis-GMA(1)/3G(40)/UDMA(59)	1.474	1.510
M4	bis-GMA(8)/3G(40)/UDMA(52)	1.479	1.514

[0133] [球状無機フィラー及び不定形無機フィラーの製造]

球状無機フィラーは、特開昭58-110414号公報、特開昭58-156524号公報等に記載の方法で製造した。すなわち、加水分解可能な有機ケイ素化合物 (テトラエチルシリケート等) と加水分解可能な有機チタン

族金属化合物（テトラブチルジルコネート、テトラブチルチタネート等）とを含んだ混合溶液を、アンモニア水を導入したアンモニア性アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等）溶液中に添加し、加水分解を行って反応生成物を析出させる、いわゆるゾルゲル法を用いて製造した。

[0134] 不定形無機フィラーは、特開平2-132102号公報、特開平3-197311号公報等に記載の方法で製造した。すなわち、アルコキシシラン化合物を有機溶剤に溶解し、これに水を添加して部分加水分解した後、さらに複合化する他の金属のアルコキサイド及びアルカリ金属化合物を添加して加水分解してゲル状物を生成させ、次いで該ゲル状物を乾燥後、必要に応じて粉碎し、焼成する方法を用いて製造した。

[0135] 実施例で用いた球状無機フィラー及び不定形無機フィラーを表2に示す。

[0136]

[表2]

	フィラーの組成、形状		平均粒子径	屈折率	平均粒径粒子の存在割合※	平均均斉度
	組成(モル%)	形状	nm		%	
PF1	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	球状	178	1.515	91	0.98
PF2	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	球状	230	1.515	92	0.97
PF3	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	球状	281	1.515	94	0.96
PF4	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	球状	80	1.515	92	0.94
PF5	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	球状	280	1.515	87	0.94
PF6	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 88.7/10.8/1.2	球状	282	1.522	93	0.92
PF7	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 83.9/14.3/1.8	球状	286	1.542	91	0.90
PF8	SiO ₂ /TiO ₂ /Na ₂ O = 90.1/9.4/1.2	球状	280	1.522	95	0.95
PF9	SiO ₂ /TiO ₂ /Na ₂ O = 90.6/7.5/1.8	球状	281	1.515	90	0.96
PF10	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 88.7/10.8/1.2	球状	340	1.522	91	0.93
PF11	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 88.7/10.8/1.2	球状	260	1.522	93	0.94
PF12	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O = 89.8/9.0/1.2	不定形	500	1.515	50	—

※平均粒径粒子の存在割合とは、平均粒子径の前後5%に存在する粒子の割合(%)である。

[0137] [不定形の有機無機複合フィラーの製造]

表1に示す重合性単量体中に、0.5質量%の熱重合開始剤(AIBN)を予め溶解させておき、無機フィラーを所定量(表3)添加混合し、乳鉢でペースト化した。これを、95℃の窒素加圧下で一時間加熱することによって、重合硬化させた。この硬化体を、振動ボールミルを用いて粉碎し、さらにγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.02質量%によって、エタノール中、90℃で5時間還留することで表面処理を行い、下

記表 3 に示す不定形の有機無機複合フィラー C F 1 ～ C F 1 6 を得た。表 3 中の括弧内の数値は、重合性単量体及び無機フィラーの使用量（単位：質量部）を表す。

[0138] [表3]

	重合性単量体	無機 フィラー	フィラー 充填率 (wt%)	平均粒径 (μm)
CF1	M1(100)	PF1(300)	75	30
CF2	M1(100)	PF2(300)	75	28
CF3	M1(100)	PF3(300)	75	23
CF4	M1(100)	PF4(300)	75	24
CF5	M1(100)	PF5(300)	75	29
CF6	M1(100)	PF6(300)	75	26
CF7	M2(100)	PF7(300)	75	25
CF8	M1(100)	PF8(300)	75	24
CF9	M1(100)	PF12(300)	75	28
CF10	M1(100)	PF3(233)	70	28
CF11	M1(100)	PF3(150)	60	33
CF12	M1(100)	PF3(400)	80	31
CF13	M4(100)	PF6(150)	75	28
CF14	M2(100)	PF6(150)	75	28
CF15	M1(100)	PF10(300)	75	28
CF16	M1(100)	PF11(300)	75	28

[0139] [略球形状の有機無機複合フィラー（C F 1 7）の製造]

1 0 0 g の球状無機フィラー（P F 3）を 2 0 0 g の水に加え、循環型粉碎機 S C ミル（日本コークス工業社製）を用いてこれらの水分散液を得た。

[0140] 一方、4 g（0. 0 1 6 m o l）の γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランと 0. 0 0 3 g の酢酸とを 8 0 g の水に加え、1 時間 3 0 分攪拌し、p H 4 の均一な溶液を得た。この溶液を上記球状無機フィラー分散液に添加し、均一になるまで混合した。その後、分散液を軽く混合しながら、高速で回転するディスク上に供給して噴霧乾燥法により造粒した。

[0141] 噴霧乾燥は、回転するディスクを備え、遠心力で噴霧化する噴霧乾燥機 T

S R - 2 W (坂本技研社製) を用いて行った。ディスクの回転速度は 1 0 0 0 0 r p m、乾燥雰囲気空気の温度は 2 0 0 °C であった。その後、噴霧乾燥により造粒されて得られた粉体を 6 0 °C、1 8 時間真空乾燥し、略球形状の凝集体を 7 3 g 得た。

[0142] 次いで、重合性単量体 M 1 を 1 . 8 g、熱重合開始剤として A I B N を 0 . 0 0 5 g、さらに有機溶媒としてメタノールを 5 . 0 g 混合した重合性単量体溶液 (有機溶媒 1 0 0 質量部に対して重合性単量体 3 6 質量部を含有) に、上記凝集体 1 0 g 浸漬させた。十分攪拌し、この混合物がスラリー状になったことを確認した後、1 時間静置した。

[0143] 上記の混合物を、ロータリーエバポレーターに移した。攪拌状態で、減圧度 1 0 h P a、加熱条件 4 0 °C (温水バスを使用) の条件下で、上記混合物を 1 時間乾燥し、有機溶媒を除去した。有機溶媒を除去すると、流動性の高い粉体を得られた。

[0144] 得られた粉体を、ロータリーエバポレーターで攪拌しながら、減圧度 1 0 h P a、加熱条件 1 0 0 °C (オイルバス使用) の条件下で、1 時間加熱することにより、上記粉体中の重合性単量体を重合硬化させた。この操作により、球形状の凝集体の表面が有機重合体で被覆された、略球形状の有機無機複合フィラー (C F 1 7) を 9 g 得た。この有機無機複合フィラーの平均粒子径は 3 3 μ m であった。

[0145] [実施例 1 ~ 2 2]

重合性単量体 M 1、M 2、M 3、M 4 に対して、0 . 3 質量% の C Q、1 . 0 重量% の D M B E、0 . 1 5 質量% の H Q M E を加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、乳鉢に表 2 及び表 3 に示した各フィラーを計りとり、上記重合性単量体を赤色光下にて徐々に加えていき、暗所にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し硬化性組成物を製造した。得られた硬化性組成物について、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表 4 及び表 5 に示す。表 4 中の括弧内の数値は、重合性単量体 (A)、有機無機複

合フィラー（B）、及び球状無機フィラー（D）の使用量（単位：質量部）を表し、「－」はその成分を使用していないことを表す。

[0146] [比較例 1 ～ 6、8、9]

重合性単量体M1又はM2に対して、0.3質量%のCQ、1.0質量%のDMBE、0.15質量%のHQMEを加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、乳鉢に表2及び表3に示した各フィラーを計りとり、上記重合性単量体を赤色光下にて徐々に加えていき、暗所にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し硬化性組成物を製造した。得られた硬化性組成物について、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表4及び表5に示す。

[0147] [比較例 7]

重合性単量体M1に対して、0.3質量%のCQ、1.0質量%のDMBE、0.15質量%のHQMEを加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、乳鉢に表3に示した有機無機複合フィラーを計りとり、上記重合性単量体を赤色光下にて徐々に加えていき、さらに二酸化チタン（白顔料）を0.040g、ピグメントイエロー（黄顔料）を0.0008g、ピグメントレッド（赤顔料）を0.0004g、ピグメントブルー（青顔料）を0.0002g加えて暗所にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し、比較例1に示した組成に顔料を添加して高彩度硬質レジン歯のA系統に適合する色調（A4相当）に調整した硬化性組成物を製造した。目視評価にて高彩度硬質レジン歯のA系統に適合する色調（A4相当）であった。続いて、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表4及び表5に示す。

[0148]

[表4]

	重合性 単量体 (A)	有機無機複合 フィラー (B)	球状無機 フィラー (D)	屈折率差※	着色光 目視評価	着色光 波長(nm) 黒背景化	着色光 波長(nm) 白背景化	色調 経時変化 ΔE*
実施例1	M1(100)	CF2(400)	—	0	黄	607	極大無し	2.2
実施例2	M1(100)	CF3(400)	—	0	赤	748	極大無し	1.7
実施例3	M1(100)	CF6(400)	—	0	赤	756	極大無し	1.6
実施例4	M1(100)	CF6(400)	—	0	赤	756	極大無し	1.6
実施例5	M1(100)	CF6(400)	—	0	赤	756	極大無し	1.6
実施例6	M2(100)	CF7(400)	—	0	赤	748	極大無し	1.8
実施例7	M1(100)	CF8(400)	—	0	赤	751	極大無し	1.9
実施例8	M3(100)	CF3(400)	—	-0.001	赤	746	極大無し	1.8
実施例9	M4(100)	CF3(400)	—	-0.005	赤	758	極大無し	1.9
実施例10	M1(100)	CF2(240)	PF2(160)	0	黄	612	極大無し	1.4
実施例11	M1(100)	CF3(240)	PF3(160)	0	赤	759	極大無し	1.6
実施例12	M1(100)	CF3(240)	PF9(160)	0	赤	754	極大無し	1.7
実施例13	M1(100)	CF3(100)	PF3(300)	0	赤	752	極大無し	1.5
実施例14	M1(100)	CF10(167)	PF3(233)	0	赤	754	極大無し	1.8
実施例15	M1(100)	CF11(250)	PF3(150)	0	赤	756	極大無し	1.6
実施例16	M1(100)	CF12(250)	PF3(167)	0	赤	757	極大無し	1.4
実施例17	M4(100)	CF13(250)	PF6(167)	0	赤	751	極大無し	1.3
実施例18	M1(100)	CF17(400)	—	0	赤	750	極大無し	1.2
実施例19	M1(100)	CF15(400)	—	0	赤	741	極大無し	1.3
実施例20	M1(100)	CF16(400)	—	0	赤	668	極大無し	1.2
実施例21	M1(100)	CF17(240)	PF3(160)	0	赤	748	極大無し	1.3
実施例22	M1(100)	CF17(300)	PF3(100)	0	赤	743	極大無し	1.3
比較例1	M1(100)	CF4(400)	—	0	なし	403	極大無し	1.8
比較例2	M1(100)	CF5(400)	—	0	淡い赤	739	極大無し	2.3
比較例3	M1(100)	CF9(400)	—	0	なし	極大無し	極大無し	2.4
比較例4	M2(100)	CF14(400)	—	0	青	475	極大無し	2.1
比較例5	M1(100)	CF4(240)	PF4(160)	0	なし	411	極大無し	2.0
比較例6	M1(100)	CF5(240)	PF5(160)	0	淡い赤	745	極大無し	1.8
比較例7	M1(100)	CF4(400)	—	0	—	—	—	4.8
比較例8	M1(100)	CF1(400)	—	0	青	480	極大無し	1.7
比較例9	M1(100)	CF1(400)	—	0	青	480	極大無し	1.7

※有機樹脂マトリックスの屈折率 - 重合性単量体の硬化後の屈折率

[0149]

[表5]

	硬質 レジン歯	充填部位	色調適合性			
			A系統		B系統	
			(低彩度)	(高彩度)	(低彩度)	(高彩度)
実施例1	右下6番	咬合面中央部	3	3	4	4
実施例2	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例3	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例4	右上3番	歯頸部	4	4	4	4
実施例5	右上1番	切端部	4	4	4	4
実施例6	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例7	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例8	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	4
実施例9	右下6番	咬合面中央部	5	4	4	4
実施例10	右下6番	咬合面中央部	4	3	4	4
実施例11	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例12	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例13	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例14	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例15	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例16	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例17	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例18	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例19	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例20	右下6番	咬合面中央部	4	4	4	3
実施例21	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	5
実施例22	右下6番	咬合面中央部	5	5	5	4
比較例1	右下6番	咬合面中央部	1	1	1	1
比較例2	右下6番	咬合面中央部	2	2	2	2
比較例3	右下6番	咬合面中央部	1	1	1	1
比較例4	右下6番	咬合面中央部	1	1	2	2
比較例5	右下6番	咬合面中央部	1	1	1	1
比較例6	右下6番	咬合面中央部	2	3	2	2
比較例7	右下6番	咬合面中央部	2	3	1	1
比較例8	右上1番	切端部	4	4	4	4
比較例9	右下6番	咬合面中央部	1	1	2	2

[0150] 実施例1～22の結果から理解されるように、本発明で規定する条件を満足していると、歯科用充填修復材料は黒背景化で着色光を示し、且つ、色調適合性が良好であり、さらに、得られる硬化体の色調経時変化が小さいことが分かる。

[0151] 比較例1～6の結果から理解されるように、本発明で規定する条件を満足

していないと、歯科用充填修復材料は黒背景化で着色光を示さず（比較例 1、5：球状無機フィラーの平均一次粒子径が 80 nm、比較例 3：フィラーの形状が不定形）、着色光が弱く（比較例 2、6：球状無機フィラーの平均粒径の存在量が 87%）、硬化及び研磨後に所望の色調が得られず（比較例 4： $n_{M_{b1}} < n_{F_{b2}}$ を満たしていない）、色調適合性に劣っていることが分かる。

[0152] 比較例 7 の結果から理解されるように、比較例 1 に示した組成に顔料を添加して高彩度硬質レジン歯の A 系統に適合する色調に調整した歯科用充填修復材料は、色差計（「TC-1800MK II」、東京電色社製）を用いて、背景色黒及び背景色白で分光反射率を測定したところ、背景色黒及び背景色白ともに添加した顔料に応じた分光反射特性を示すことが観察された。高彩度硬質レジン歯の A 系統に適合する色調（A 4 相当）への色調適合性は良好であったが、他の模型歯への色調適合性は低いものであった。さらに、色調経時変化の大きいものとなった。

[0153] 比較例 8、9 の結果から理解されるように、平均一次粒子径が 230 nm 未満の球状フィラーを用いた場合、着色光は青色系であり、エナメル質から象牙質に亘って形成された窩洞に対しては歯質との色調適合性に劣っていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 重合性単量体（A）、有機無機複合フィラー（B）、及び重合開始剤（C）を含有する硬化性組成物であって、

前記有機無機複合フィラー（B）が、有機樹脂マトリックス（b1）と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b2）とを含み、該球状無機フィラー（b2）を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（1）及び（2）：

$$n P < n F_{b2} \quad (1)$$

（式（1）中、 $n P$ は、前記重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率を表し、 $n F_{b2}$ は、前記球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

$$n M_{b1} < n F_{b2} \quad (2)$$

（式（2）中、 $n M_{b1}$ は、前記有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率を表し、 $n F_{b2}$ は、前記球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

を満足する硬化性組成物。

[請求項2] 前記重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率 $n P$ と、前記有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率 $n M_{b1}$ との差が0.005以下である請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率 $n P$ と、前記有機樹脂マトリックス（b1）の25℃における屈折率 $n M_{b1}$ との差が0.001～0.005である請求項2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] さらに、平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（D）を含有し、該球状無機フィラー（D）を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（3）及び（4）：

$$n_P < n_{F_D} \quad (3)$$

(式(3)中、 n_P は、前記重合性単量体(A)の重合体の25℃における屈折率を表し、 n_{F_D} は、前記球状無機フィラー(D)の25℃における屈折率を表す。)

$$n_{M_{b1}} < n_{F_D} \quad (4)$$

(式(4)中、 $n_{M_{b1}}$ は、前記有機樹脂マトリックス(b1)の25℃における屈折率を表し、 n_{F_D} は、前記球状無機フィラー(D)の25℃における屈折率を表す。)

を満足する請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記球状無機フィラー(D)の充填率(球状無機フィラー(D)の重量/(重合性単量体(A)の重量+球状無機フィラー(D)の重量))と、前記有機無機複合フィラー(B)中の前記球状無機フィラー(b2)の充填率(球状無機フィラー(b2)の重量/有機無機複合フィラー(B)の重量)との差が0～35%である請求項4に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 前記重合性単量体(A)が(メタ)アクリル化合物を含み、該重合性単量体(A)の25℃における屈折率が1.38～1.55の範囲にある請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記球状無機フィラー(b2)と前記球状無機フィラー(D)とが実質的に同一の平均一次粒子径及び屈折率を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記球状無機フィラー(b2)及び/又は前記球状無機フィラー(D)が球形のシリカ・チタン族元素酸化物系複合酸化物粒子であり、その屈折率(25℃)が1.45～1.58の範囲にある請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 重合性単量体(A)、有機無機複合フィラー(B)、及び重合開始剤(C)を含有する硬化性組成物であって、

前記有機無機複合フィラー(B)が、有機樹脂マトリックス(b1

）と平均一次粒子径が230～1000nmの球状無機フィラー（b2）とを含み、該球状無機フィラー（b2）を構成する個々の粒子の数のうち90%以上が平均一次粒子径の前後の5%の範囲に存在し、且つ、下記式（1）：

$$n_P < n_{F_{b2}} \quad (1)$$

（式（1）中、 n_P は、前記重合性単量体（A）の重合体の25℃における屈折率を表し、 $n_{F_{b2}}$ は、前記球状無機フィラー（b2）の25℃における屈折率を表す。）

を満足し、

色差計を用いて、背景色黒で、前記硬化性組成物の厚み1mmの硬化体の分光反射率を測定したときの反射率の極大点の波長が550～770nmである硬化性組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物。

[請求項11] 請求項10に記載の歯科用硬化性組成物からなる歯科用充填修復材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. A61K6/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. A61K6/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPIus/JMEDPIus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/158742 A1 (TOKUYAMA DENTAL CORPORATION) 22 December 2011, claims, embodiment 6 & US 2013/0096226 A1 claims, example 6 & EP 2583660 A1 & CN 102905673 A	1, 4-8, 10-11 2, 3, 9
A	WO 2014/50634 A1 (TOKUYAMA DENTAL CORPORATION) 03 April 2014, paragraph [0086] & US 2015/0272833 A1 paragraphs [0350]-[0362] & EP 2902007 A1	1-11
A	WO 2015/125470 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 27 August 2015, entire text & US 2017/0049665 A1 & EP 3108868 A1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K6/08 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K6/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2011/158742 A1 (株式会社トクヤマデンタル) 2011.12.22, 請求の範囲, 実施例 6 & US 2013/0096226 A1 Claims, Example 6 & EP 2583660 A1 & CN 102905673 A	1, 4-8, 10-11 2, 3, 9
A	WO 2014/50634 A1 (株式会社トクヤマデンタル) 2014.04.03, [0086] & US 2015/0272833 A1 [0350]-[0362]& EP 2902007 A1	1-11
A	WO 2015/125470 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 2015.08.27, 全文 & US 2017/0049665 A1 & EP 3108868 A1	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2018

国際調査報告の発送日

23.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 裕美子

4 C

3402

電話番号 03-3581-1101 内線 3452