

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082931 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/52, (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI,Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目1番6号五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
A61K 6/00, 6/083, A61L 24/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03020
- (22) 国際出願日: 2003年3月13日 (13.03.2003)
- (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2002-092992 2002年3月28日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンメディカル株式会社 (SUN MEDICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒524-0044 滋賀県守山市古高町571-2 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富川 保 (TOMIKAWA,Tamotsu) [JP/JP]; 〒524-0044 滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内 Shiga (JP). 曾 維平 (ZENG,Weiping) [CN/JP]; 〒524-0044 滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PASTE POLYMERIZATION INITIATOR COMPOSITION, DENTAL OR SURGICAL ADHESIVE AND ADHESIVE KIT

(54) 発明の名称: ペースト状重合開始剤組成物、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤キット

(57) Abstract: A paste polymerization initiator composition comprising 100 pts.wt. of an organic boron compound (A) being liquid at 25 °C and 4 to 400 pts.wt. of particles of 0.001 to 50 μm average diameter (B) being inert to the organic boron compound (A), the paste polymerization initiator composition having a consistency at 25 °C, as measured under a load of 300 g in accordance with the method specified in ISO 4823, of 15 to 100 mm. This composition constitutes, for example, a dental kit together with a separately packaged polymerizable monomer. This composition enables safely using organic boron compounds, and further its use is very easy because of paste form.

(57) 要約: 本発明は、(A)25°Cで液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物(A); 100重量部に対して、(B)平均粒子径が0.001~50μmの範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物(A)に対して不活性な粒子; 4~400重量部とを含有してなり、ISO4823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25°Cにおける稠度が15~100mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物であり、この組成物は別梱包された重合性モノマーと共に歯科用などのキットを構成する。本発明によれば、有機ホウ酸化合物を安全に使用することができ、さらにペーストであるので非常に使用しやすい。



WO 03/082931 A1

明 細 書

ペースト状重合開始剤組成物、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤キット

5 技術分野

本発明は、歯科用又は外科用接着剤の重合開始剤に好適に使用されるペースト状重合開始剤組成物及びこれを用いた歯科用又は外科用接着剤及びそのキットに関する。さらに詳しくは本発明は、保存安定性、操作性及び経済性に優れたペースト状重合開始剤組成物及び優れた歯質や硬質組織との接着性を有する歯科用又は外科用接着剤及び歯科用又は外科用接着剤キットに関する。

背景技術

有機ホウ素化合物、とりわけトリブチルホウ素 (TBB) 又は TBB 部分酸化物は、その優れた歯質への接着性能から長年にわたり歯科用接着剤の重合開始剤として使用されている。

しかしながら、TBB は、使用温度（室温）では粘度の低い液体であり、室温で空気中の酸素と反応する。この反応は発熱反応であり、紙などの可燃物と接触した状態で反応すると発火することがある。このため、TBB の反応活性を多少低下させて取り扱いやすくするために、TBB の一部を予め酸素と反応させて TBB の部分酸化物にして使用されることが多い。しかしながら、このような TBB の部分酸化物であっても、酸素と接触すると、反応が進行することから、特殊な気密性のあるシリンジ容器に充填されて使用されており、その取り扱い性の向上、容器の簡素化が求められている。

有機ホウ素化合物の発煙・発火性を抑制する試みがこれまでにいくつかなされてきた。

特公昭 51-37092 号公報には、重合開始剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を 0.3~0.9 モル反応させて活性を低下させた生成物（部分酸化トリアルキルホウ素）を使用した歯科用又は外科用接着剤が開示されている。

特開昭 48-11892 公報にはトリアルキルホウ素またはその誘導体に、ワセリン、パラフィン、シリコーン（シリコーンオイル）など疎水性で粘性を持つ物質、および、必要に応じてケイ酸、アルミナなどの吸着剤を加えてペーストとし、発煙に対する安全性を改良する方法が開示されている。

また、特公平 3-54683 号公報（米国特許第 4,676,858 号明細書、ヨーロッパ特許第 78994 号公報）には有機ホウ素化合物にシリコーンオイル、ワックス、オリゴエステル、オリゴアミドなどの有機オリゴマーあるいは有機ポリマーを加えて均一な混合物とした重合開始剤が提案されている。

特開平 3-264509 公報には、トリブチルホウ素または部分酸化トリブチルホウ素に、粒子径 1~100 μm の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合物を加えペーストとして安全性を改良する方法が提案されている。

特開平 9-110913 号公報には有機ホウ素化合物に不活性、低沸点溶剤とポリマー、オリゴマーを混合した組成物が記載されている。

さらに、特開 2000-95806 号公報には特定オリゴエステルを安定化剤として有機ホウ素化合物に含有させ、重合可能な反応性成分に有機過酸化物を配合することにより、最終強度に達する時間、接着強度を最適化すること、さらに金属 фольと酸素拡散性が小さい合成物質を積層してなるプラスチックアンプルに開始剤成分を封入してキットにすることが記載され

ている。

上記公報等が開示されているように TBB については種々の改良が提案されているが、いずれの方法も TBB の取り扱い性の向上、容器の簡素化という点に関してはさらに改善の余地がある。

5

発明の開示

本発明の目的は、液体状有機ホウ素化合物を含有して、空気中で紙等に触れても焦げや発火性を示さないペースト又はクリーム状であって、曳糸性がほとんどなく、そして空気中の酸素で活性化されて重合性組成物に高い重合活性を付与して、それを短時間で硬化させることのできるペースト状重合開始剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、曳糸性がほとんどなく、一回の使用量が数mg乃至数10mgというような少量であるにもかかわらず、そのような使用量を正確に採取することができる例えばアルミニウムチューブのような汎用容器に入れられて操作性、容器コストの改善された、特に歯科用又は外科用接着剤に好適な重合開始剤組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、高い接着性能を示す、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤キットを提供することにある。

20 本発明のペースト状重合開始剤組成物は、(A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が0.001~50 μ mの範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物(A)に対して不活性な粒子; 4~400重量部とを含有してなり、ISO4823 に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃

における稠度が1.5～100 mmの範囲内にあることを特徴としている。

また、本発明の歯科用または外科用接着剤は、(A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が0.001～50 μmの範囲内にあり、上記有機ホウ素
5 化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4～400 重量部とを含有してなり、
ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重300 gで測定した25℃
における稠度が1.5～100 mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組
成物と、

上記ペースト状重合開始剤とは別包された (C) 重合性モノマーとからな
10 ることを特徴としている。

さらに、本発明の歯科用または外科用接着剤キットは、(A) 25℃で液
体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対し
て、

(B) 平均粒子径が0.001～50 μmの範囲内にあり、上記有機ホウ素
15 化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4～400 重量部とを含有してなり、
ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重300 gで測定した25℃
における稠度が1.5～100 mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組
成物が押し出し可能に充填された第1の容器と、

上記ペースト状重合開始剤とは別に (C) 重合性モノマーが充填された第
20 2の容器とからなることを特徴としている。

すなわち、本発明では、有機ホウ素化合物 (A) に、所定の粉体 (B) を配合
することにより、室温で液体である有機ホウ素化合物 (A) を特定の稠度を有
する半固体にする。有機ホウ素化合物 (A) を上記のようにして特定の稠度を
有するように半固体状態にしてチューブあるいはシリンジに充填し、使用

5 する都度、必要な量（必要な長さ）だけ押し出すことにより、有機ホウ素化合物を定量的に使用することができ、しかも搾り出された（あるいは押し出された）ペースト状の有機ホウ素化合物（ペースト状重合開始剤組成物）は、所定の稠度を有するために押し出された形状を維持し、流れ出さない。こうして押し出されたペーストは、重合性ポリマーと容易に混合することができる。

しかも、有機ホウ素化合物の量を、押し出されたペーストの長さに換算することができるので、計量などの煩雑な操作を経ずに有機ホウ素化合物を定量的に使用することができる。

10

図面の簡単な説明

図1は、本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器の例を示す断面図である。

15 図2は、本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器の他の例を示す断面図である。

図3は、本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器のさらに他の例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の態様

20 次の本発明のペースト状重合開始剤組成物、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤キットについて、具体的に説明する。

本発明のペースト状重合反応開始剤組成物は、

(A) 有機ホウ素化合物と、

(B) 粒子と、

からなる。

本発明において使用される有機ホウ素化合物（A）は室温（25℃）で液体であることが好ましく、（メタ）アクリル酸エステルのような不飽和基含有化合物の重合を開始しうる重合開始剤である。例えばトリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素を好ましいものとして挙げるることができる。これらは1種または2種以上混合して使用することができる。

トリアルキルホウ素としては、例えばトリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリブチルホウ素、トリ-sec-ブチルホウ素、トリイソブチルホウ素、トリペンチルホウ素、トリヘキシルホウ素、トリオクチルホウ素、トリデシルホウ素、トリドデシルホウ素、トリシクロペンチルホウ素、トリシクロヘキシルホウ素などを挙げるることができる。

アルコキシアルキルホウ素としては、例えばブトキシジブチルホウ素などを挙げるることができる。

ジアルキルボランとしては、例えば9-ボラビシクロ[3・3・1]ノナンを挙げるることができる。

部分酸化トリアルキルホウ素としては、例えば部分酸化トリブチルホウ素などを挙げるることができる。部分酸化トリアルキルホウ素としては、トリアルキルホウ素1モルに対して好ましくは0.3～0.9モル、より好ましくは0.4～0.6モルの酸素を付加させた部分酸化物を挙げるることができる。

これらの液体の有機ホウ素化合物の中ではトリアルキルホウ素あるいは部分酸化トリアルキルホウ素を用いることが特に好ましい。最も好ましい

液体の有機ホウ素化合物はトリブチルホウ素 (TBB) あるいは部分酸化トリブチルホウ素である。

本発明において使用される有機ホウ素化合物 (A) には、室温 (25℃) で液体でないものでも溶媒に溶解又は分散して溶液又はディスパーション
5 にできるものも含まれる。このような有機ホウ素化合物にはフェニルボレート化合物が例示される。

具体的には、テトラフェニルホウ素アルカリ金属塩、テトラフェニルホウ素トリエタノールアミン塩、テトラフェニルホウ素ジメチル-p-トルイジン塩、テトラフェニルホウ素ジメチルアミノ安息香酸エチル、テトラ
10 キス (p-フルオロフェニル) ホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ素トリエチルアミン塩、テトラフェニルホウ素ジメチルアミノエチルメタクリレート塩、ブチルトリ (p-フルオロフェニル) ホウ素ナトリウムなどである。

本発明に使用される粒子 (B) は前述の有機ホウ素化合物 (A) に不活性であ
15 っ、かつ25℃で固体であり、かつ平均粒径が0.001~50μmの粒子である。この粒子 (B) は、上記有機ホウ素化合物 (A) に溶解又は均一に分散しての有機ホウ素化合物 (A) を、例えばチューブ容器から定量的に押し出せる程度の稠度に調整することができるものである。このような稠度の半固体は、一般にはペースト状、ゼリー状又はクリーム状などと称されるが本発明では、以下これらを総称して「ペースト状」と記載することもある。
20 ある。

本発明においては、このような粒子 (B) として、室温 (25℃)、好ましくは37℃で固体の粒子を用いることが望ましく、このような粒子が、歯科用や外科用接着剤の硬化材として使用された場合には、接着強度の耐久

性を向上させることができる利点がある。

本発明において、粒子 (B) として、有機ホウ素化合物 (A) に不活性な 25℃で固体の粒子を使用するものであり、このような粒子の例としては、水酸基やアミノ基などのような活性水素を有する基を有していないポリマ
5 ー粒子および／または無機粒子を挙げることができる。そして、このような粒子 (B) の平均粒径は、0.001～50 μm の範囲内にあるポリマ
ー粒子および／または無機粒子が好ましく使用される。さらに、本発明では、
粒子 (B) としては、平均粒径 0.001～30 μm のポリマ
ー粒子および／
または平均粒径 0.001～10 μm の無機粒子がより好ましく、平均粒
10 径 0.005 μm 以上 1 μm 未満のポリマ
ー粒子および／または無機粒子
が特に好適である。

本発明において粒子 (B) としてポリマ
ー粒子を使用する場合、このポリマ
ー粒子を構成する好適なポリマ
ーの例としては、ポリ (メタ) アクリル酸
エステル、ポリスチレン、MBS などのブタジエン系重合体、ポリアクリ
15 ロニトリル、ポリアミド (ナイロンTM)、シリコーン樹脂、ポリウレタン、
メラミン樹脂、フェノール樹脂、および、フッ素樹脂などの合成ポリマ
ー；
ならびに、セルロース、酢酸セルロース、および、キトサンなどの天然ポ
リマ
ー等を挙げることができる。これらの中でも ポリ (メタ) アクリル酸
エステルが特に好適に使用される。また、本発明では、粒子 (B) は、室温で
20 固体であればよく、ポリマ
ー粒子の代わりにオリゴマ
ー粒子を使用しても
かまわない。ポリマ
ー粒子を構成するポリマ
ー又はオリゴマ
ーの分子量は
通常 1000～1000000 である。このポリマ
ー粒子は、球状体であ
っても不定形体であってもよいが、球状体であることが好ましい。

本発明において、粒子 (B) として、ポリ (メタ) アクリル酸エステル粒

子を使用する場合に、この粒子を構成する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 - sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 - t-ブチル、アクリル酸ペンチル、および、アクリル酸ヘキシルなどのアクリル酸アルキル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 - sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - t-ブチル、メタクリル酸ペンチル、および、メタクリル酸ヘキシルなどのメタアクリル酸アルキルなどのモノマーを挙げることで、これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらのポリマー粒子としては、通常の重合法で製造したものをそのままあるいは粉碎してものを使用することができる。

室温で液体の有機ホウ素化合物に溶解しないポリマー粒子を使用する場合、ポリマー粒子の平均粒子径の小さい方が有機ホウ素化合物と混合したときの増粘作用が大きく、その配合量が少量であっても室温で液体の有機ホウ素化合物をペースト状にしやすく、また、得られたペーストの性状、保存安定性、容器吐出ノズルからの吐出性も良い。また、粒子が小さいほど、得られるペースト状重合反応開始剤組成物とモノマーとを混合した際に、重合反応の進行に及ぼす影響が少なく、さらに、モノマーへの混合、分散も容易になることから、重合物の接着性能への影響も小さくなる。

一方、ポリマー粒子の平均粒子径の比較的大きい粒子は、ホウ素化合物と混合したときの増粘作用が小さく、液体の有機ホウ素化合物に粒子径の小さいものより多量配合できる。その結果、ペースト状重合開始剤組成物中のホウ素化合物の割合を小さくすることができるので、ペースト状重合

開始剤組成物の吐出量（吐出したペーストの長さに比例する）のバラツキを小さくしたい場合やペースト状重合開始剤の使用量を多くする場合、さらにはペースト状重合開始剤中の有機ホウ素化合物の割合を調整する場合に平均粒子径の大きな粒子単独又は粒子径の小さいものとの併用すること
5 により所期の目的を達成することができる。

本発明で粒子 (B) として、ポリマー粒子を使用する場合には、有機ホウ素化合物に不活性であれば、25℃で液体の有機ホウ素化合物に可溶なものを不溶なものと一緒に組み合わせることで適宜選択して使用することができる。

すなわち、好ましい態様の一つは25℃で液体の有機ホウ素化合物に不要なポリマー粒子を多量配合し、可溶なポリマーおよび／又は無機粒子を
10 少量配合する。

また、液体の有機ホウ素化合物に溶解せず分散する2種以上のポリマー粒子および／または無機粒子を組み合わせることも良い。

この場合、粒子 (B) が、平均粒径0.001 μm以上1 μm未満の粒子
15 (b1) と平均粒径1 μm～50 μmの粒子 (b2) との混合物であると、粒子 (b2) を単独で使用した場合よりも、内径の小さい吐出ノズルの場合のペースト吐出性が良好となるので好ましい。混合割合は目的に応じて任意に選択できるが、ポリマー粒子の高配合を目的とする場合は (b2)
100重量部に対して (b1) を5～200重量部、好ましくは5～10
20 0重量部である。

ポリマー粒子は架橋または非架橋のどちらでも適宜使用される。

ポリマー粒子は接着剤の接着力に影響しなければ、接着剤の重合性モノマー成分に可溶でも不溶でも良いが、液体の有機ホウ素化合物に溶解するポリマー粒子は、重合性モノマーにも可溶なものが本発明では好ましく使

用される。

一方、液体の有機ホウ素化合物に溶解しないポリマー粒子は接着強度に影響を与えなければ、重合性モノマーに可溶でも不溶でもかまわない。

本発明に使用される平均粒径 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ の無機粒子は、形状
5 としては、球状体であっても不定形体であってもよく、粒子径と共に適宜
選択され、種類としても公知のものが使用できる。例えば、周期律第 I 族
元素、II 族元素、III 族元素、IV 族元素、遷移金属およびそれらの酸化物、
水酸化物、塩化物、硫酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、および
これらの混合物、複合塩等が挙げられる。より詳しくは、二酸化珪素、ス
10 トロンチウムガラス、ランタンガラス、バリウムガラス等のガラス粉末、
石英粉末、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、バリウム塩、
炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラス繊維、フッ化バリウム、鉛塩、タ
ルクを含有するガラスフィラー、コロイダルシリカ、シリカゲル、ジルコ
ニウム酸化物、スズ酸化物、その他のセラミックス粉末等からホウ素化合
15 物と反応しないものが適宜選択され使用される。

これらの無機粒子は 2 種以上併用しても良いし、前記ポリマー粒子と併
用しても良い。

無機粒子の平均粒径は接着性やペースト性状から $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$
がより好ましく、最も好ましくは $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満である。

20 また、ポリマー粒子と同様に平均粒径 $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満の無
機微細粒子 (b3) と平均粒径 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の無機粒子 (b4) との混合物を
用いると、平均粒径 $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満の無機微細粒子 (b3) を単
独で用いた場合よりも、内径の小さい吐出ノズルからのペースト状重合開
始剤組成物の吐出性が良好となる。このように平均粒径の異なる粒子を組

み合わせて使用する場合、それぞれの粒子の混合割合は目的に応じて任意に選択できるが、無機粒子の高配合を目的とする場合は無機粒子 (b4) 100重量部に対して無機微細粒子 (b3) を5～200重量部、好ましくは5～100重量部の範囲内の量で使用する。

- 5 本発明のペースト状重合開始剤組成物において、有機ホウ素化合物 (A) 100重量部に対して、粒子 (B) は、4～400重量部の量で含有されており、さらに本発明では、粒子 (B) が、5～300重量部の範囲内の量で含有されていることが好ましく、さらに5～200重量部の範囲内の量で含有されていることが特に好ましい。
- 10 そして、上記のように有機ホウ素化合物 (A) と粒子 (B) とからなる本発明のペースト状重合開始剤組成物について IS04823 に規定される方法に準拠して25℃で測定した稠度が15～100mmの範囲内にある。本発明のペースト状重合開始剤組成物の稠度が上記範囲内に調整されていること
- 15 によって、本発明のペースト状重合開始剤組成物をチューブあるいはシリンジのような容器に充填し、この容器に形成されたノズルから押し出すこと（あるいは搾り出すこと）が可能になる。

- すなわち、本発明の組成物の稠度を測定する IS04823 に規定される方法は、25℃において、組成物0.5mlを開口部の直径が10mmのシリンジを用いてガラス板の上に置き、さらに、この組成物上に別のガラス板を載
- 20 せて、このガラス板の上に載置したガラス板とおもりとの合計の重量が300g±3gになるようにおもりを静かに載せ、1分間後におもりを取り除きガラス板上に広がった組成物の形状の外縁に接する一対の平行線を多数引き、これらの平行線間の最大値と最小値を求めその測定値を1mmの単位まで算定した値である。

したがって、この値が大きい値を示すということは、ペーストが流れ出しやすいという特性を有しており、重合性モノマーとの混合は容易になるが、容器から押し出された組成物はその形態を維持することができずにながれ易いことを意味し、したがって、押し出されたペーストの形状が変化

5 しやすいから、押し出されたペーストの長さとお機ホウ素化合物の量との定量関係に誤差が生じ易い。逆に低い値を示すということはペーストの粘度が高く、容器から押し出されときの形態が維持されることを意味する。この場合、押し出されたペーストの長さとお機ホウ素化合物の量との定量

10 関係に誤差が生じにくい、容器から押し出しにくくなると共に、重合性モノマーとの混合性も低下する。

これらのバランスは、本発明のペーストの稠度を、20～90 mm の範囲内、特に好ましくは20～80 mm の範囲内に調整することにより、非常に良好になる。

本発明のペースト状重合開始剤組成物は、上記のように特定の有機ホウ

15 素化合物 (A) と粒子 (B) とからなり、その稠度が上記特定の範囲内にあるものであるが、このペースト状重合開始剤組成物は、その特性を損なわない範囲内で他の成分を含有させることができる。

例えば、本発明のペースト状重合開始剤組成物にはさらに光重合タイプの重合開始剤を含有しても良い。

20 光重合タイプで使用される重合開始剤としては、可視光線を照射することによって光重合することができる重合開始剤が好ましい。光重合開始剤はホウ素化合物と反応しないものであれば特に制限はないが、例えば、ベンジル、ジアセチル、d, l-カンファーキノン (CQ) のような α ジケトン化合物、アシルホスフィンオキシド、ケタール化合物、チオキサントン化

合物などを挙げるができる。

この光重合タイプの重合開始剤は、有機ホウ素化合物 (A) 100 重量部に対して通常は 0.1 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 30 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 20 重量部の量で用いられる。

- 5 また、本発明のペースト状重合反応開始剤組成物には、還元性化合物を併用することができる。ここで還元性化合物としては有機還元性化合物を用いることが好ましく、このような有機還元性化合物の例としては、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン (DMPT)、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン (DEPT)、N,N-ジメチル-p-tert-ブチルアニリン、N,N-ジメチルアニシジン、N,N-ジメチル-p-クロルアニリン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、N,N-ジエチルアミノ安息香酸 (DEABA) およびそのアルキルエステル、N,N-ジメチルアミノベンツアルデヒド (DMABAd) などの芳香族アミン類；
- 10 N,N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-フェニルグリシン (NPG)、N-トリルグリシン (NTG)、N,N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) フェニルグリシン (NPG-GMA) などを挙げるができる。

これらの中では、DMPT、DEPT、DEABA、DMABAd、NPG、NTG が好ましく使用できる。

- 20 上記の有機還元性化合物は有機ホウ素化合物 (A) 100 重量部に対して、通常は 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部、特に好ましくは 1 ~ 5 重量部の量で使用される。

これらの光重合開始剤および還元性化合物は、直接ペースト状重合開始剤組成物に配合することもできるし、また、スポンジやマイクロブラシに

含有させておき、使用直前にペースト状重合開始剤組成物と混合して使用することもできる。

本発明のペースト状重合開始剤組成物には、さらに非プロトン性溶媒が含有されていても良い。ここで非プロトン性溶媒は、有機ホウ素化合物 (A) や粒子 (B)、特にポリマー粒子に対する溶媒としてペースト稠度の調節機能の他に、液体の有機ホウ素化合物 (A) が可燃物と接触したときの発煙、発火を抑制する機能を有する。

非プロトン性溶媒としては、沸点が通常は30～150℃の溶媒、好ましくは沸点が30～120℃の範囲内、特に好ましいは沸点が30～80℃の範囲にある溶媒が使用される。

非プロトン性溶媒としては、接着剤の接着性能を低下させることがないように、使用後には、短時間で揮発・飛散して硬化組成物中に残存しないものが好ましい。

このような非プロトン性溶媒としては、液体の有機ホウ素化合物 (A) と反応するようなヒドロキシ基、メルカプト基などの活性水素を有していない溶媒であって、液体の有機ホウ素化合物 (A) を溶解若しくは均一に分散して均一な溶液（あるいは分散液）を形成しうる溶媒が好ましく用いられる。

本発明で用いることができる非プロトン性溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼンおよびトルエンなどの炭化水素類；クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジクロロエタンおよび所謂フロン™などのハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンおよびジ

エチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸イソプロピルなどのエステル類を挙げることができる。これらの中ではケトン類、エーテル類およびエステル類が好ましく、とりわけアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルが特に好ましい。これらの非プロトン性溶媒は単独
5 で使用しても、2種以上併用してもよい。

非プロトン性溶媒は、有機ホウ素化合物 (A) 100重量部に対して通常は10～150重量部、好ましくは20～100重量部の範囲内の量で使用される。

上記有機ホウ素化合物に不活性で25℃で固体の粒子 (B) と25℃で液体の有機ホウ素化合物 (A) と必要により他の成分とは、好ましくは窒素ガス雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で、攪拌混合機、スタティックミキサー、自転／公転式攪拌脱法機等のペーストを製造する際に使用される通常
10 の混合装置を使用して混合することができる。

例えば上記のようにして調製された本発明のペースト状重合開始剤組成物は、例えば図1乃至図3に示すような、空気及び水蒸気不透過性でホウ素化合物に不活性な金属又はプラスチック、ガラスなど材料を使用したチューブ50やシリンジ20、40などの容器又はアルミ箔とプラスチックフィルムとの積層フィルムの包装袋に充填し、密封される。また、このペースト状重合開始剤組成物が光重合触媒を含有する場合には、遮光性の容
15 器が使用される。
20

本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器を形成する金属材料としては、アルミニウム、錫、鉛、真鍮、ステンレスなどの金属や、例えば真鍮をニッケルメッキした複合体を使用することができる。

また、本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器を形成する

プラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリペルフルオロアルキルビニルエーテル (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体 (FEP)、フッ化エチレン-フッ化プロピレンエーテル共重合体 (EPE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) などのフッ素樹脂が好適に使用される。

また、チューブの材質としてはアルミニウムや錫などの金属単独又はプラスチックをラミネートしたラミネータチューブが好適に使用される。

図 1 には、本発明のペースト状重合開始剤組成物 10 を充填したシリンジの例が示されている。このシリンジ 20 は、ペースト状重合開始剤組成物 10 を充填する円筒状のシリンダー 21 と、このシリンダー 21 の先端部に形成されたノズル 22 と、充填されたペースト状重合開始剤組成物 10 を押し出すための可動栓 23 とを有している。シリンダー 21 は、可動栓 23 を押し込み可能なように円筒状に形成されている。このシリンダー 21 は、充填されているペースト状重合開始剤組成物 10 を安定に保つために、遮光されていることが好ましい。また、このシリンダー 21 の後端部は、中心部に、可動栓 23 の侵入孔を有する密閉蓋 24 により密閉されていることが望ましい。なお、図 1 に示されるシリンジ 20 には、シリンダー 21 の後端部に、可動栓 23 を押す際に指かけとなるリング状のフィンガーグループ 25 が形成されている。また、このシリンダー 21 の先端部には、ノズル 22 が形成されており、このノズル 22 内には、ノズル 22 の先端からのペースト状重合開始剤組成物 10 の逆流を防止するための逆止弁 26 が配置されていることが好ましい。このように逆止弁 26 を配置する場合、通常は、逆止弁 26 は、弾性部材 27 によって、シリンダー

21の後端部方向に賦勢されている。ノズル22は、シリンダー21の先端部に固定されて形成されており、上記のような稠度を有するペースト状重合開始剤組成物10が押し出し可能な程度の内径Dを有しており、さらに、このノズル22は、シリンダー21内に充填されたペースト状重合開始剤組成物10が、ノズル22先端から侵入する空気、水蒸気などの影響を受けないように所定の長さLを有する。

また、このノズル22にはキャップ30を配置して、ノズル22の先端部から空気などが侵入しにくくすることが好ましい。このキャップ30のノズル22の先端部が接触する部分にはゴム製押え31が形成されていることが好ましく、このゴム製押え31によって、不使用時にノズル22先端がゴム製押え31に当接して、ノズル22の先端部にあるペースト状重合開始剤組成物10が空気等と接触するのを防止できる。またこのキャップ30は、例えばシリンダー21の外周部に形成された環状凸部28と嵌合する環状凹溝29により、シリンジ20と一体化するように形成されていることが好ましい。なお、キャップ30はシリンジ20と螺合するように形成してもよい。

また、本発明のペースト状重合開始剤組成物10は、上記のようなシリンジ以外にも、例えば図2に示すように簡易型シリンジ40に充填して使用することができる。

図2に例示されるペースト状重合開始剤組成物10が充填されたシリンジ40は、図1に示されるシリンジ20と同様に、ペースト状重合開始剤組成物10を充填する円筒状のシリンダー41と、このシリンダー41の先端部に形成されたノズル42と、充填されたペースト状重合開始剤組成物10を押し出すための可動栓43とを有している。

このシリンジ40のシリンダー41および可動栓43は、上記図1に示すシリンジ20と同様に形成されている。なお、このシリンジ40にもフィンガーグループ45が形成されているが、このフィンガーグループ45はリング状ではない。

5 また、このシリンジ40を形成しているノズル42は、図1に示すシリンジに形成されているノズルよりも短く、このノズル42内に逆止弁は形成されていない。しかしながら、このノズル42も所定の長さLを有するとともに、充填されているペースト状重合開始剤組成物10が一定の吐出長さで必要な吐出量となるようにノズルの直径Dも所定の値に形成され

10 ている。

 また、このノズル42にはキャップ30を配置して、ノズル42の先端部から空気などが侵入しにくくすることが好ましい。このキャップ30のノズル42の先端部が接触する部分にはゴム製押え31が形成されていることが好ましく、このゴム製押え31によって、不使用時にノズル42先端がゴム製押え31に当接して、ノズル42の先端部にあるペースト状重合開始剤組成物10が空気等と接触するのを防止できる。またこのキャップ30は、例えばシリンダー41の外周部に形成された環状凸部48と嵌合する環状凹溝49により、シリンジ40と一体化するように形成されていることが好ましい。なお、キャップ30はシリンジ40と螺合するよう

15 に形成されていてもよい。

20

 また、本発明のペースト状重合開始剤組成物10は、例えば、図3に示されるようなチューブ50に充填されていてもよい。

 このチューブ50は、チューブ本体51と、ノズル部52とを有しており、このノズル部52は、チューブ本体51の上端部に螺合するように形

成されている。また、このノズル部52にキャップ30を螺合することにより、ノズル部52の先端にあるペースト状重合開始剤組成物10が空気あるいは水蒸気と接触するのを防止することができる。

このチューブ50の本体51は通常は遮光性材料で形成されており、さらに、このチューブ本体51は空気および水分などが透過しないような素材で形成されている。

このチューブ51の接続しているノズル部52は、上記のような稠度を有するペースト状重合開始剤組成物10が一定の吐出長さで必要量となるよう押し出し可能な程度の内径Dを有しており、さらに、このノズル部52は、チューブ本体51内に充填されたペースト状重合開始剤組成物10が、ノズル52先端から侵入する空気、水蒸気などの影響を受けないように、また吐出操作が容易になるように所定の長さLを有する。

なお、図3に示されたノズル部52には逆止弁が配置されていない態様が示されているが、図1に示されるような逆止弁および弾性部材を配置してもよい。

また、このノズル部52にはキャップ30を配置して、ノズル部52の先端部から空気などが侵入しにくくすることが好ましい。このキャップ30のノズル部52の先端部が接触する部分にはゴム製押え31が形成されていることが好ましく、このゴム製押え31によって、不使用時にノズル部52先端がゴム製押え31に当接して、ノズル部52の先端部にあるペースト状重合開始剤組成物10が空気等と接触するのを防止できる。またこのキャップ30は、ノズル部52の外周に螺合して、ノズル部52の先端と、キャップ30のゴム製押え31とが確実に密着するように形成されている。

本発明のペースト状重合開始剤組成物の一回使用分の充填量は歯科用の場合、通常10～20mgである。

本発明のペースト状重合開始剤組成物をシリンジ又はチューブなどの容器に充填する場合には、通常数十回分として0.5～5g程度を充填する。

- 5 容器の構造や材質は酸素や水蒸気また必要に応じて光を不透過とするものである必要がある。さらに歯科用接着剤の硬化材として使用するには、硬化材の量は可使時間、硬化時間、接着性能に影響するので一定量のある程度正確に計量する必要がある。例えば押出した重合開始剤の量が押出した重合開始剤の長さと同程度であれば非常に操作性の良い計量方法となる。
- 10 例えばTBBの部分酸化物のような有機ホウ素化合物の部分酸化物の一回の使用量は歯科用では通常約0.01gであるから、計量を正確にするためにこの量で0.5～2cm程度の長さの重合開始剤ペーストにするためには、シリンジ20、40やチューブ50吐出ノズル先端の内径Dは0.4～4mmであることが好ましく、0.8～3mmがより好ましい。
- 15 また、容器の吐出ノズルの長さLは、通常の操作方法あるいは保管方法においては、酸素や水蒸気の影響がチューブやシリンジ本体に充填されている重合開始剤組成物に達しない程度に長ければ良く、長すぎると高粘度の重合開始剤組成物を押し出しにくくなる。ノズルの長さLは、通常2～50mm、好ましくは5～20mm、より好ましくは5～15mmである。
- 20 このような細管ノズルにより容易に押し出すことができ、かつ押し出した重合開始剤組成物が押し出方法に拘らず、一定の太さまたは重量になるようにするためには、重合開始剤組成物の稠度を調整することは非常に重要である。

図1に示すようなシリンジ20、図2に示すようなシリンジ40または

図3に示すようなチューブ50のノズル先端には、不使用時、保存時などにノズルを封止するキャップ30を設けることが好ましく、このキャップ30によって本発明のペースト状重合開始剤組成物が、空気や水蒸気との接触をより少なくすることができる。このキャップ30は、前記の容器と同様の有機ホウ素化合物に不活性な樹脂、金属などで形成することができる。このキャップ30のノズル当接部には、例えばフッ素ゴム、シリコーンゴムなどの弾性体によってゴム製押え31が形成されており、充填されている本発明のペースト状重合開始剤組成物10が空気あるいは水蒸気と接触するのを防止している。

- 10 上記有機ホウ素化合物(A)および粒子(B)、さらに必要により他の成分を含有する本発明のペースト状重合開始剤組成物は、①通常取り扱い方法において、空気中で紙等に触れても焦げまたは発火性を示さず、②ペースト状であり、かつ、③空気中の酸素で活性化されて高い重合活性を示す。

このペースト状重合開始剤組成物は、歯科用または外科用接着剤キットとして使用することができる。

すなわち、本発明によれば、さらに、(a)重合性モノマー20~90重量部、(b)フィラー0~70重量部および(c)本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物1~30重量部(但し、(a)、(b)および(c)成分の合計を100重量部)とした歯科用又は外科用接着剤が提供される。

- 20 さらに本発明によれば、(a)重合性モノマー30~95重量部と(b)フィラー5~70重量部(但し(a)、(b)の合計を100重量部)からなるペースト状モノマー組成物と(c)本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物から少なくとも構成される歯科用又は外科用の2剤タイプのペースト接着剤が提供される。

さらに、本発明によれば、(a) 重合性モノマー 20～90 重量部の入った容器と、(c) 本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物 1～30 重量部が入った容器、必要に応じ (b) フィラー 0～70 重量部が入った容器（但し、(a)、(b) および (c) 成分の合計を 100 重量部）から少なくとも

5 構成される歯科用又は外科用接着剤キットが提供される。

さらに、本発明によれば、(a) 重合性モノマー 30～95 重量部と (b) フィラー 5～70 重量部（但し (a)、(b) の合計を 100 重量部）からなるペースト状モノマー組成物が入った容器と (c) 本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物が入った容器から少なくとも構成される歯科用又は

10 外科用 2 剤タイプのペースト接着剤キットが提供される。

この歯科用又は外科用 2 剤タイプのペースト接着剤キットに、さらに P MMA などのポリマー粒子などのフィラーの入った容器が付属させても良い。これらのフィラーは接着剤の硬化性、接着性能、色調の改良、調整の機能がある。

15 ここでペースト状モノマーとペースト状重合開始剤組成物とは任意の割合で混合して使用しても良いが、計量操作上押し出したペーストの長さが同じになるようにするのが好ましい。

すなわち、このようにモノマーおよび重合開始剤組成物を共にペースト状にすることにより、使用量を重さで測定するのではなく、ペーストの押し出された長さで計測することができる。

20

ここで使用される容器としては、図 1、図 2 あるいは図 3 に示されるシリンジ 20、40 あるいはチューブ 50 を使用することができる。

本発明の歯科用又は外科用接着剤に使用する (b) フィラーは、有機質フィラー (b-1)、無機質フィラー (b-2)、有機・無機複合フィラー

(b-3) から適宜選択して使用される。

有機質フィラー (b-1) の例としては、重合体の粉碎もしくは重合によって得られる粉末重合体のフィラーを挙げることができる。このような有機質フィラーを形成するために使用される重合体としては、前述の重合性単量体の単独重合体あるいは共重合体を好ましく使用することができる。例えば、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル (PBMA)、ポリ (エチレングリコールジメタクリレート)、ポリ (トリメチロールプロパントリメタクリレート) などのアルキル (メタ) アクリレート重合体を挙げることができる。さらに、上記以外の重合体として、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、およびこれらの共重合体、MBS のようなブタジエン系共重合体などを挙げることができる。

本発明では、平均粒子径が、通常は $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある有機質フィラーが使用される。

また、無機質フィラー (b-2) の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、アルミナ石英、ガラス (バリウムガラスを含む)、チタニア (酸化チタン)、ジルコニア (酸化ジルコニウム)、シリカジルコニア、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、雲母、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウムを挙げることができる。このような無機質フィラーは、シランカップリング剤などのカップリング剤で表面処理されていてもよい。

本発明では、平均粒子径が、通常は $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある無機質フィラーが使用される。

有機・無機複合フィラー (b-3) の例としては、無機質フィラーと重合性単量体とを混合して重合した後、粉碎して得られるフィラーを挙げる

ことができる。具体的には、例えば、無機質フィラーのうち、微粉末シリカまたは酸化ジルコニウムなどをトリメチロールプロパントリメタクリレートの主成分とする重合性単量体で重合被覆し、得られた重合体を粉碎したフィラーなどを挙げるることができる。

- 5 本発明では、平均粒子径が、通常は $0.01\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲内にある有機・無機複合フィラーが使用される。

本発明の歯科用または外科用接着剤において、上記重合性モノマー(a)としては、公知の単官能モノマーもしくは多官能モノマーが何ら制限なく
10 使用できる。これらの中でも(メタ)アクリレート系モノマーは、人体への刺激性が比較的低いため好ましく用いられる。また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーは、特に歯質に対する高い接着力を与える成分として好ましい。それ故、(メタ)アクリレートとカルボキシル基又はその無水物基、リン酸基、スルホン酸基などの酸性基を有する重合性モノマーの組
15 合せも好ましく用いられる。

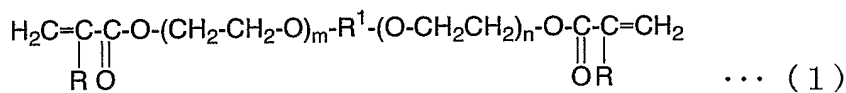
本発明で使用可能な単官能性の(メタ)アクリレートとしては、例えば
(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)
20 アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニルなどの(メタ)アクリル酸アルキル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシ

ヘキシル (メタ) アクリレート、1, 2-または 1, 3-ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレート、エリスリトールモノ (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル ; ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、
5 ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどのポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート ; エチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリ
10 レート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル (メタ) アクリレートなどの (ポリ) グリコールモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート ; パーフルオロオクチル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロブチル (メタ)
15 アクリレートなどの (メタ) アクリル酸のフルオロアルキルエステル ; γ - γ (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - γ (メタ) アクリロキシプロピルトリ (トリメチルシロキシ) シランなどの (メタ) アクリロキシアルキル基を有するシラン化合物 ; およびテトラフルフルル (メタ) アクリレートなどの複素環を有する (メタ) アクリレートなどを挙げ
20 ることができる。

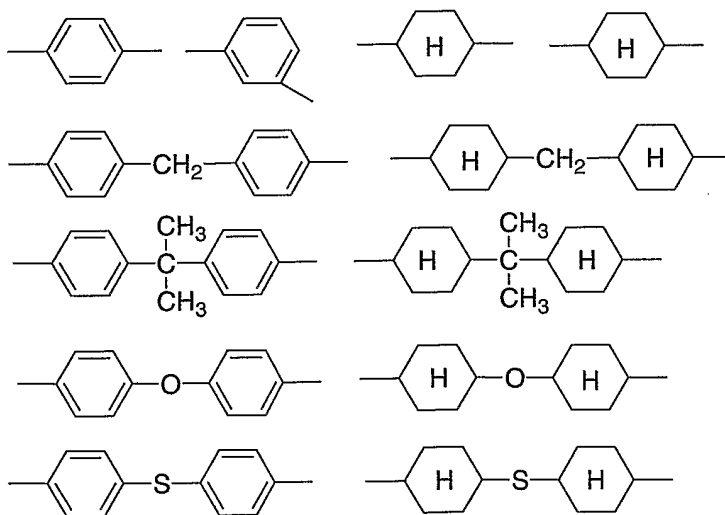
また、多官能性の (メタ) アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキシレングリコールジ (メタ) アクリ

レート、トリメチロープロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトールテトラ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールポリ（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルカンポリオールポリ（メタ）アクリレート；

下記式（1）で表わされる脂肪族または芳香族のジ（メタ）アクリレート；

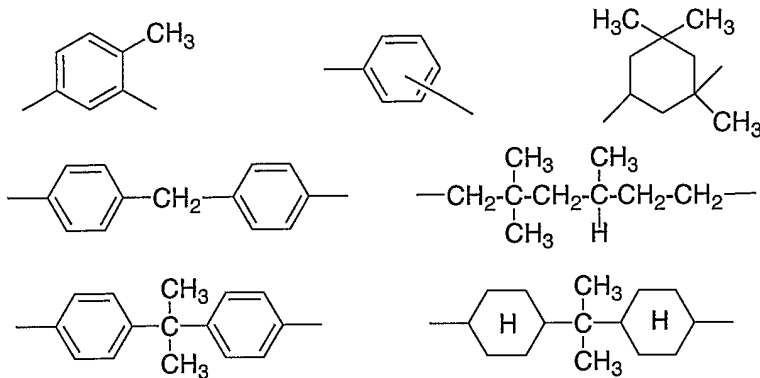


ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mおよびnは同一もしくは異なり0～10の数であり、そしてR¹は



15 のいずれかである；

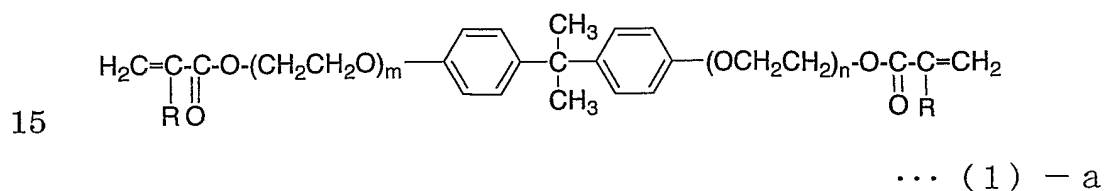
さらに、下記式（2）で表わされる脂肪族または芳香族エポキシジ（メ



である。

- これらのうち、単官能性（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルのような（メタ）アクリル酸アルキル；
- 5 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレートのように水酸基含有（メタ）アクリレート；トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートのように分子内にエチレングリコール鎖を有する（メタ）
- 10 アクリレートなどが特に好ましく用いられる。

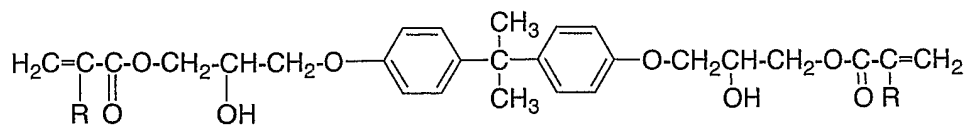
また、多官能性（メタ）アクリレートとしては、例えばトリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのような分子内にエチレングリコール鎖を有するジ（メタ）アクリレート、下記式（1）-aで表される化合物



ここで、R、mおよびnの定義は式（1）に同じである；

・下記式（2）-aで表される化合物；

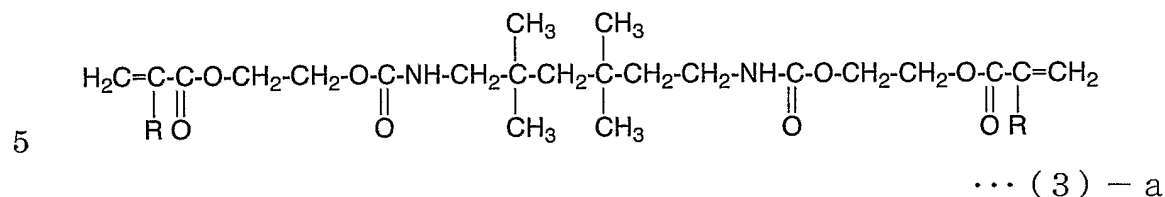
30



... (2) - a

ここで、Rの定義は式(2)に同じである；

下記式(3) - aで表される化合物



5

... (3) - a

ここで、Rの定義は式(3)に同じである、

などが特に好ましく用いられる。

これらは単独で、または2種類以上併用することができる。

- 10 また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸およびその無水物、1,4-ジ(メタ)アクリロキシエチルピロメリット酸、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン-1,2,6-トリカルボン酸、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、N-(メタ)アクリロイル-m-アミノ安息香酸、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、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロキシブチルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロキシデシルトリメリット酸およびその無水物、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、β-(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、β-(メタ)
- 15
- 20

5 アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレエート、 β -（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、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、p-ビニル安息香酸などのカルボン酸基またはその無水物を含有する（メタ）アクリル酸エステルモノ
10 マー；（2-（メタ）アクリロキシエチル）ホスホリッック酸、（2-（メタ）アクリロキシエチルフェニル）ホスホリッック酸、10-（メタ）アクリロキシデシルホスホリッック酸などの燐酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー；また、p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有するモノマーを挙げる
15 ことができる。

これらの酸性基を有するモノマーは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これら酸性基を含有する重合性モノマーは、全重合性モノマー（a）を100重量部とした場合、2～20重量部の範囲内の量で使用することが好ましい。

15 本発明の接着剤に含有される（メタ）アクリレート重合体（b）の例としては、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート・エチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・ブチル（メタ）アクリレート共重合体、
20 メチル（メタ）アクリレート・スチレン共重合体などの非架橋性ポリマー、メチル（メタ）アクリレート・エチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸メチルとブタジエン系モノマーとの共重合体などの架橋性ポリマーを挙げる
25 ことができる。

これらのアルキルメタクリレート系重合体で金属酸化物や金属塩をコー

トした無機粒子を使用することも可能である。成分 (b) または成分 (d) は成分 (a) と予め混合して用いることもできる。

本発明の接着剤において、(a) 成分 20～90 重量部に対し、好ましくは (b) 成分は 0～70 重量部および (c) 成分は 3～25 重量部である。

5 但し、(a) + (b) + (c) の合計は 100 重量部である。

本発明の接着剤には、必要に応じ、カンファキノン、アセトンなどの有機溶剤、着色剤、ヒドロキノン類などの重合禁止剤を適量配合させることもできる。

本発明の接着剤は、歯科用又は外科用に用いられる。本発明の接着剤を
10 歯科もしくは外科用に使用するに際しては、歯に前処理を施した後、使用することが好ましい。前処理としては、例えば酸性溶液による接着面のエッチング処理、プライマーによる接着面の改質処理あるいはエッチング能を有するプライマーによる接着面のエッチングおよび改質処理などを挙げることができる。エッチング処理に用いられる酸性溶液としては、例えば
15 5～60 重量%のリン酸水溶液、および 10 重量%のクエン酸と 3 重量%の塩化第二鉄とを含む水溶液を挙げることができる。接着面の改質処理に用いられるプライマーとしては、例えば濃度 20～50 重量%の 2-ヒドロキシエチル (メチル) アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ
(メタ) アクリレートを含有する水溶液を挙げることができる。また、接
20 着面のエッチングと改質処理に用いられるエッチング能を有するプライマーとしては、例えば有機酸 (酸性基を有するモノマーを含む) と、脱灰した歯質を改質し、歯質への接着剤の拡散を促進する成分とを含有する水溶液などが好ましく用いられる。歯質への接着剤の拡散を促進する成分としては、例えばアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、2-ヒド

ロキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレートなどの水酸基含有モノマーあるいはポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

本発明のペースト状重合開始剤組成物とそれを用いた接着剤は、生体組織とよい親和性を有し、生体組織の接着修復、例えば歯牙の接着修復、硬組織又は軟組織創傷部の保護または外科処置時の接着固定などに好適である。

産業上の利用の可能性

10 本発明のペースト状重合開始剤組成物は、室温で液体の有機ホウ素化合物に所定の粒子を配合して、一定の稠度に調整しているため、チューブあるいはシリンジなどの容器に充填して必要な量だけ押し出して使用することができる。しかも、その使用量は、重さで計測するのではなく、押し出された組成物の長さで測定することができる。さらに、本発明のペースト

15 状重合開始剤組成物は、上記のような稠度を有するので、例えばシリンジのような容器からの押し出しが容易であるとともに、押し出されたペースト状重合開始剤組成物の形状が崩れることなく、ほぼ押し出されたままの形態を保持することができる。このためその押し出されたペースト状重合開始剤組成物の長さにより、重合開始剤の量を正確に秤量することができる。

20 。

また、本発明の歯科用あるいは外科用接着剤は、上記ペースト状重合開始剤組成物と、このペースト状重合開始剤組成物とは別に包装された重合性モノマーとからなり、重合開始剤を長さで正確に測定することができる。しかも、両者をペースト状にすることにより両者の混合が非常に容易にな

る。

また、本発明の歯科用または外科用接着剤キットは、重合開始剤組成物がペースト状であるのでその使用量を長さとして測定することにより定量的に使用することができ、さらに重合性モノマーとの混合が非常に容易で

5 ある。

実施例

次に本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

10 [測定方法]

[有機ホウ素化合物を含有するペースト状重合開始剤組成物の調製]

1) 窒素雰囲気下で、所定量のフィラーおよび有機ホウ素化合物（部分酸化有機ホウ素化合物を含む）をスパチュラで混合して、ペースト状重合開始剤組成物を調製した。実施例10, 11は、さらにアセトンをそれぞれ

15 15重量%、13重量%含有する。

2) 上記1) で得られたペースト状重合開始剤組成物を窒素雰囲気下で直径10mmのシリンジに充填して、チャック付きのアルミニウムコーティング多重袋に入れ窒素ボックスに保管した。

3) 接着剤の調製には、内径0.9mm、または内径1.8mmの吐出口を有するシリンジを用いて、各成分を所定の長さに採取し、これらを混合して接着剤を調製した。

[稠度の測定]

ISO4823記載の方法に準じて測定した。すなわち、25℃の温度条件で組成物0.5mlを直径10mmのシリンジ(開口部10mm)より押し出し、

第1のガラス板表面に置く。組成物の上部に第2のガラス板とおもり（合計300g±3g）を静かに載せ、1分間後に重りを取り除く。ガラス板上に広がった組成物の形状の外縁に接する一対の平行線を引き、この平行線間の最大値と最小値を求め、その平均値を算定し、1mm単位で表す。

5 [実施例1～11]

トリブチルホウ素（酸素付加量；0.8モル%）に表1に示す各種フィラーを上記のようにして混合してペースト状重合開始剤組成物を調製した。

このペースト状重合開始剤組成物を市販の2.5mlプラスチックシリンジに充填し、吐出ノズル（内径0.9mm、または、1.8mm、長さ10mm）

10 から吐出させ、ペースト状重合開始剤組成物の吐出性を調べた。

表1において、

AAは吐出良好、

BBは吐出不良、

CCは吐出しない、を意味する。

15 また、上記のペースト状重合開始剤組成物を用いて象牙質接着強度を下記のようにして測定した。

（1）注水下、牛の前歯の唇面側を切削して象牙質を露出させ、600番エメリー紙で研磨して接着面を形成した。

20 この接着面を乾燥させた後、10重量%のクエン酸と3重量%の塩化鉄とを含むエッチング液で10秒間処理し、水洗を10秒、エアブロー乾燥を15秒間行い、その後直径4mmの円孔をあけたセロハンテープを接着面に貼付して接着面積を規定した。

（2）ダッペンティッシュにMMA/4-META=95/5（重量部）からなる重合モノマー4滴（0.32g）、ペースト状重合開始剤組成物を

TBBOが約0.07gとなるように採り、10秒間軽く混和してレジ
5 泥とした。

- (3) このレジ
5 泥を(1)で準備した接着面に塗布して、アクリル棒
を接着して接着試験用サンプルとした。接着試験用サンプルを30分間室
温で放置し、さらに37℃の蒸留水中に24時間浸漬した後、引っ張り試
験を行い、アクリル棒と象牙質との接着強度を測定した。接着強度は3個
の試験片で測定した値の平均値である。

表 1

	ファイラー	T B B含有率 (重量%)	象牙質接着強度 (MPa) ^{*12}	稠 度 (mm)	ペーラスト吐出性	
					内径 0.9mm	内径 1.8mm
実施例1	PMMA パーブル(0.34 μm) ^{*1}	72	17.0	41	AA	AA
実施例2	架橋PMMAパーブル(1 μm) ^{*2}	56	13.7	33	AA	AA
実施例3	PMMA パーブル(0.34 μm) ^{*3}	34	18.2	16	CC	BB
実施例4	PMMA パーブル(30 μm) ^{*4} / (0.34 μm) ^{*3} = 1/1	50	17.4	30	AA	AA
実施例5	SiO ₂ (16nm) ^{*5}	86	11.9	60	AA	AA
実施例6	SiO ₂ (16nm) ^{*6}	83	13.1	29	AA	AA
実施例7	SiO ₂ (7 μm) ^{*7}	17	14.4	32	AA	AA
実施例8	ZrO ₂ (50nm) ^{*8}	53	19.9	28	AA	AA
実施例9	PMMA パーブル(0.34 μm) / SiO ₂ ^{*9} = 9 / 1	63	15.3	28	AA	AA
実施例10	SiO ₂ (16nm) ^{*10}	69	13.8	33	AA	AA
実施例11	架橋PMMAパーブル(1 μm) ^{*11}	46	15.2	26	BB	AA

註) *1 綜研化学(株) MP2200, *2 綜研化学(株) MR-2G, *3 積水化成成品工業(株) MB8, *4 新中村(株) D-250ML,
 *5 日本アエロジル R972, *6 日本アエロジル R972, *7 電気化学工業 FB-6D, *8 安達新産業 ナテック ZrO₂,
 *9 日本アエロジル R972, *10 日本アエロジル R972, *11 日本アエロジル R972, *12 37℃水中 24時間浸漬,

請求の範囲

1. (A)有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 1
00 重量部に対して、
(B)平均粒子径が0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ
5 素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してな
り、ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重300 g で測定した2
5℃における稠度が15~100 mm の範囲内にあることを特徴とするペ
ースト状重合開始剤組成物。
- 10 2. 上記有機ホウ素化合物 (A) が25℃で液体の有機ホウ素
化合物であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤
組成物。
- 15 3. 上記有機ホウ素化合物 (A) が、トリアルキルホウ素又
はその部分酸化物であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状
重合開始剤組成物。
- 20 4. 上記 (B) 粒子が、上記有機ホウ素化合物 (A) に不活性
で、かつ溶解せずに均一分散可能なポリマー粒子であることを特徴とする
請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。
5. 上記 (B) 粒子が、平均粒径が0.001~10 μm の
範囲内にあり、かつ有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な金属酸化物
粒子であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組

成物。

6. 上記 (B) 粒子が、平均粒径が $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満の微細粒子 (b1) と、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子 (b2) とを含有する混合物であることを特徴とする請求項第 1 項記載のペースト状重合開始剤組成物。

7. 上記ペースト状重合開始剤組成物が、空気及び水蒸気を透過しない容器に密封されており、該容器には該ペースト状重合開始剤組成物が押し出し可能に形成されたノズルを有し、該ノズルの先端の内径が $0.4 \sim 4 \text{mm}$ の範囲内にあり、ノズルの長さが $2 \sim 50 \text{mm}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項第 1 項記載のペースト状重合開始剤組成物。

8. 上記空気及び水蒸気が透過しない容器が、チューブ又はシリンジであることを特徴とする請求項第 7 項記載のペースト状重合開始剤組成物。

9. (A) 有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ;
100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; $4 \sim 400$ 重量部とを含有してなり、ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重 300g で測定した 25°C における稠度が $15 \sim 100 \text{mm}$ の範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物と、

上記ペースト状重合開始剤組成物とは別包された (C) 重合性モノマー

とからなることを特徴とする歯科用または外科用接着剤。

10. 上記有機ホウ素化合物 (A) が、トリアルキルホウ素又はその部分酸化物であることを特徴とする請求項第 9 項記載の歯科用または外科用接着剤。

11. (A) 有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、(B) 平均粒子径が 0.001 ~ 50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4 ~ 400 重量部とを含有してなり、ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重 300 g で測定した 25 $^{\circ}\text{C}$ における稠度が 15 ~ 100 mm の範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物が押し出し可能に充填された第 1 の容器と、

上記ペースト状重合開始剤とは別に (C) 重合性モノマーを充填する第 2 の容器とからなることを特徴とする歯科用または外科用接着剤キット。

12. 上記第 1 の容器が、空気及び水蒸気と実質的に接触せずに該ペースト状重合開始剤組成物を収容可能であると共に該ペースト状重合開始剤組成物を押し出し可能なノズルを有し、該ノズルの先端の内径が 0.4 ~ 4 mm の範囲内にあり、ノズルの長さが 2 ~ 50 mm の範囲内にあることを特徴とする請求項第 11 項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

13. 上記第 1 の容器に形成されたノズルの先端の内径が 0.5 ~ 3 mm の範囲内にあることを特徴とする請求項第 12 項記載の歯科用ま

たは外科用接着剤キット。

14. 上記有機ホウ素化合物（A）が、トリアルキルホウ素又はその部分酸化物であることを特徴とする請求項第11項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

15. 上記重合性モノマーが、ペースト状重合開始剤組成物と同等の稠度を有することを特徴とする請求項第11項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

1 / 3

図 1

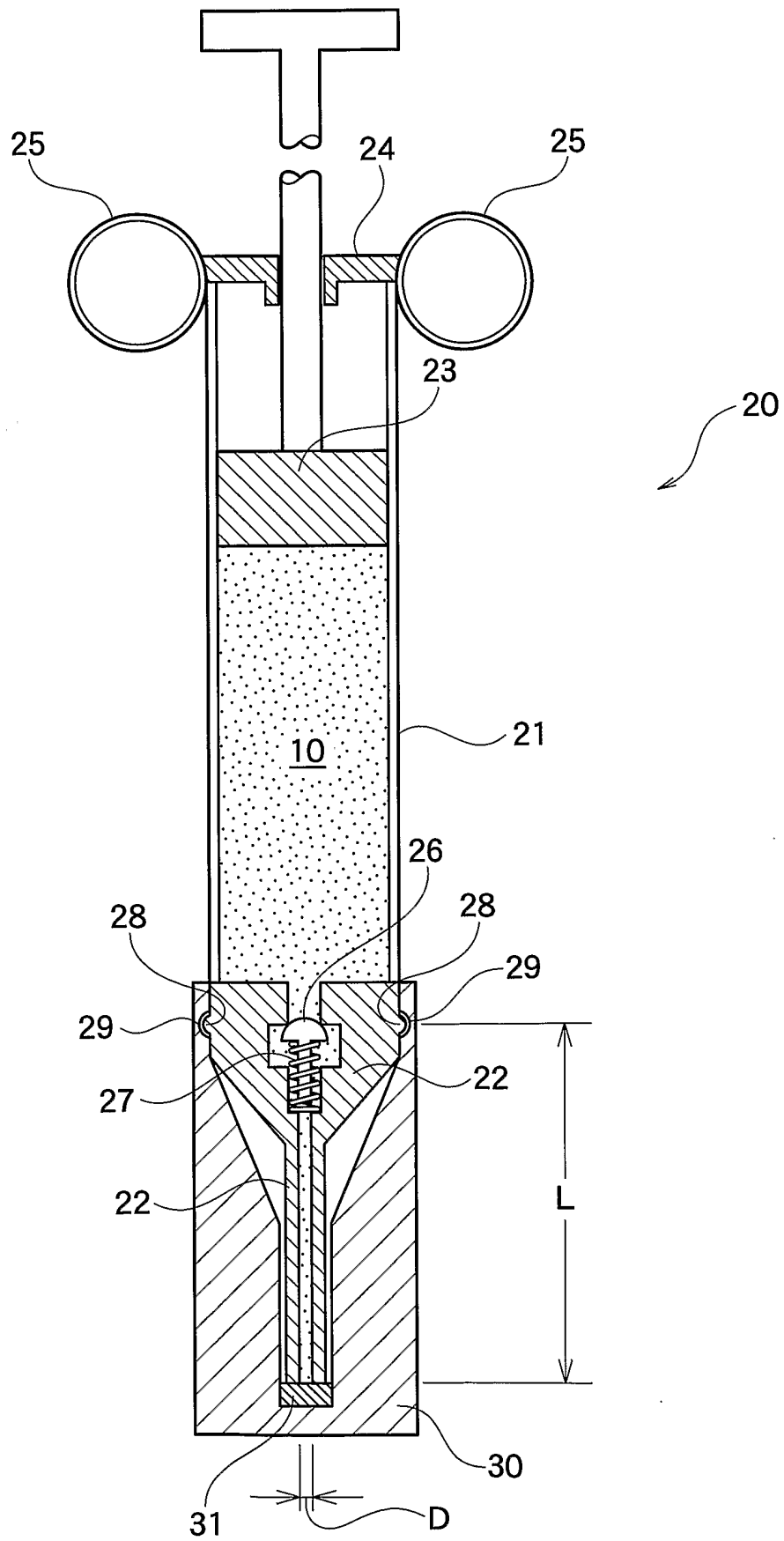
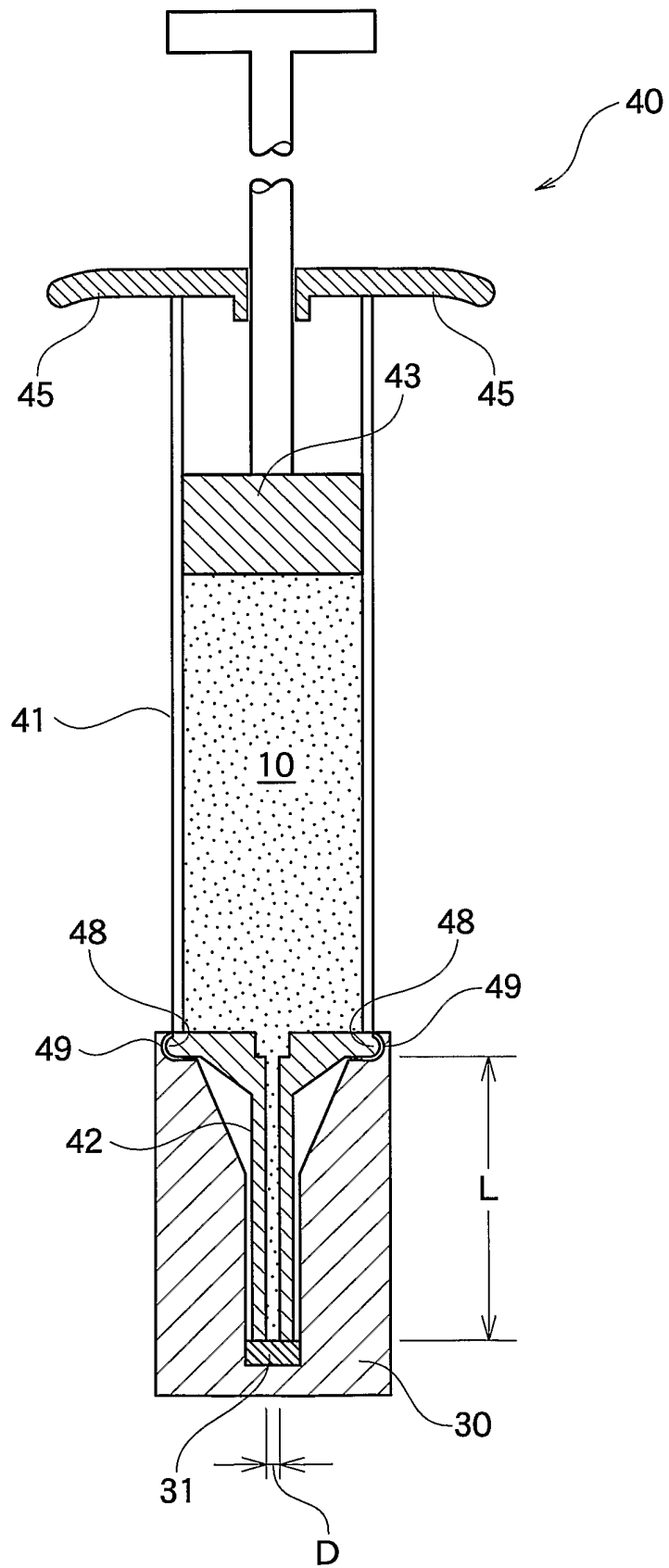
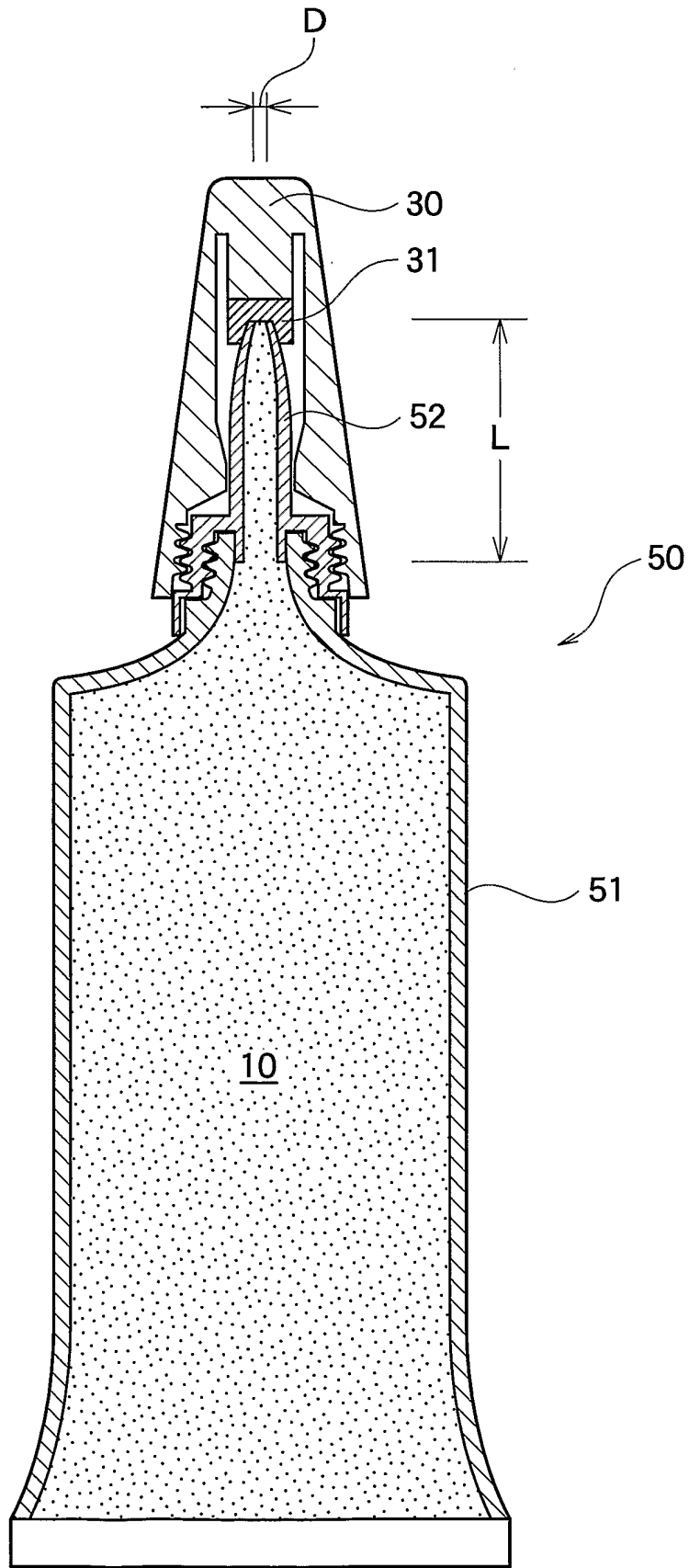


図 2



3/3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/03020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/52, A61K6/00, A61K6/083, A61L24/00

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.Cl⁷ C08F4/52, A61K6/00-6/10, A61L15/00-33/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-264509 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 November, 1991 (25.11.91), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 8; page 3, lower left column, lines 7 to 20 (Family: none)	1-4, 6-15
Y	JP 7-291819 A (Sun Medical Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims 17 to 19 (Family: none)	1-4, 6-15
Y	JP 2001-19605 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims (Family: none)	1-4, 6-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 01 May, 2003 (01.05.03)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2003 (20.05.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------


Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-139411 A (Tokuyama Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. No. [0053] (Family: none)	7, 8, 12, 13
A	JP 5-154168 A (Showa Yakuhin Kako Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims; Par. No. [0033] (Family: none)	7, 8, 12, 13
A	JP 9-110913 A (Sun Medical Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Full description & CA 2183040 A & EP 758544 A2 & KR 97010794 A & US 5866632 A & US 6037388 A	1-15
A	WO 94/24985 A1 (Japan Institute of Advanced Dentistry), 10 November, 1994 (10.11.94), Full description & JP 2576850 B2	1-15
A	JP 48/11892 A (Mochida Pharmaceutical Co., Ltd.), 14 February, 1973 (14.02.73), Full description (Family: none)	1-15
A	JP 58-84803 A (Henkel KGaA), 21 May, 1983 (21.05.83), Full description & DE 3207263 A & EP 78994 A1 & US 4676858 A	1-15

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷, C08F 4/52, A61K 6/00, A61K 6/083, A61L 24/00</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷, C08F 4/52, A61K 6/00-6/10, A61L 15/00-33/00</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年</p>														
<p>国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 3-264509 A (三井石油化学工業株式会社), 1991. 11. 25, 特許請求の範囲, 2頁左下欄2-8行, 3頁左下欄7-20行 (ファミリーなし)</td> <td>1-4, 6-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 7-291819 A (サンメディカル株式会社), 1995. 11. 07, 請求項17-19 (ファミリーなし)</td> <td>1-4, 6-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-19605 A (株式会社クラレ), 2001. 01. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-4, 6-15</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	Y	JP 3-264509 A (三井石油化学工業株式会社), 1991. 11. 25, 特許請求の範囲, 2頁左下欄2-8行, 3頁左下欄7-20行 (ファミリーなし)	1-4, 6-15	Y	JP 7-291819 A (サンメディカル株式会社), 1995. 11. 07, 請求項17-19 (ファミリーなし)	1-4, 6-15	Y	JP 2001-19605 A (株式会社クラレ), 2001. 01. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6-15
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 請求の範囲の番号												
Y	JP 3-264509 A (三井石油化学工業株式会社), 1991. 11. 25, 特許請求の範囲, 2頁左下欄2-8行, 3頁左下欄7-20行 (ファミリーなし)	1-4, 6-15												
Y	JP 7-291819 A (サンメディカル株式会社), 1995. 11. 07, 請求項17-19 (ファミリーなし)	1-4, 6-15												
Y	JP 2001-19605 A (株式会社クラレ), 2001. 01. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6-15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.05.03</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.05.03</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>小出 直也</p> 	<p>4 J 9640</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3455</p>												

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-139411 A (株式会社トクヤマ), 2001. 05. 22, 特許請求の範囲, 【0053】 (ファミリーなし)	7, 8, 12, 13
A	JP 5-154168 A (昭和薬品化工株式会社), 1993. 06. 22, 特許請求の範囲, 【0033】 (ファミリーなし)	7, 8, 12, 13
A	JP 9-110913 A (サンメディカル株式会社), 1997. 04. 28, 明細書全体 &CA 2183040 A &EP 758544 A2 &KR 97010794 A &US 5866632 A &US 6037388 A	1-15
A	WO 94/24985 A1 (株式会社総合歯科医療研究所), 1994. 11. 10, 明細書全体 &JP 2576850 B2	1-15
A	JP 48-11892 A (持田製薬株式会社), 1973. 02. 14, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 58-84803 A (ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャフト・アウフ・アクティーン), 1983. 05. 21, 明細書全体 &DE 3207263 A &EP 78994 A1 &US 4676858 A	1-15