

(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
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/058773 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 6/887 (2020.01) *A61K 6/79* (2020.01)
A61K 6/30 (2020.01) *A61K 6/836* (2020.01)
A61K 6/64 (2020.01)

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037737

(22) 国際出願日: 2022年10月7日(07.10.2022)

(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 2021-166531 2021年10月8日(08.10.2021) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社
(**KURARAY NORITAKE DENTAL INC.**) [JP/
JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2
1 番地 Okayama (JP).

(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, ME, 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))

(72) 発明者: 川 名 麻 梨 子 (**KAWANA Mariko**);
〒9592653 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 クラ
レノリタケデンタル株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(**KAMADA Koichi et al.**);
〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番
2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

(54) **Title:** CURABLE DENTAL COMPOSITION AND DENTAL KIT

(54) 発明の名称: 歯科用硬化性組成物及び歯科用キット

(57) **Abstract:** The present invention provides a curable dental composition that has excellent working time and excellent properties such as bond strength to the dentin. The present invention pertains to a curable dental composition comprising: a polymerizable monomer (A) that has an acidic group; a polymerizable monomer (B) that has no acidic group; a chemical polymerization initiator (C); a polymerization accelerator (D); a transition metal compound (E); and a ligand compound (F), wherein the ligand compound (F) is at least one compound selected from the group consisting of phosphorus atom-containing ligands and nitrogen atom-containing ligands.

(57) 要約: 本発明は、操作余裕時間、及び象牙質への接着強さ等の性能に優れる歯科用硬化性組成物を提供する。本発明は、酸性基を有する重合性単量体 (A)、酸性基を有しない重合性単量体 (B)、化学重合開始剤 (C)、重合促進剤 (D)、遷移金属化合物 (E)、及び配位子化合物 (F) を含有し、前記配位子化合物 (F) が、リン原子を含む配位子、及び窒素原子を含む配位子からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物である、歯科用硬化性組成物に関する。



WO 2023/058773 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用硬化性組成物及び歯科用キット

技術分野

- [0001] 本発明は、歯科治療において、クラウン、インレー、ブリッジ等の歯科用補綴物と歯質との接着、及び支台築造等に用いられる歯科用硬化性組成物及びそれを用いた歯科用キットに関する。より詳しくは、化学硬化性、象牙質への接着強さ、及び機械的強度に優れる歯科用硬化性組成物及びそれを用いた歯科用キットに関する。また、本発明は、適度な操作余裕時間を有する、歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）又は歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）と、歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）とを備える歯科用キットに関する。
- [0002] う蝕、破折等により損傷を受けた歯牙の欠損部位の修復治療のために、接着材料及び充填修復材料が広く使用されている。歯牙の修復に使用する接着材料、充填修復材料としては、ラジカル重合性単量体、重合開始剤、フィラーなどからなるレジン系の歯科用硬化性組成物が汎用されている。
- [0003] レジン系の歯科用硬化性組成物のうち、補綴物と歯質との接着に用いる材料は歯科用レジンセメントと呼ばれている。また、歯髄に達する深いう蝕の修復治療においては、歯髄を除去し支台歯を築造することが必要となるが、これに用いる材料は歯科支台築造用コンポジットレジンと呼ばれている。歯科用レジンセメント、歯科支台築造用コンポジットレジン、いずれもペースト状の組成物であり、一般に重合性単量体、重合開始剤系、安定剤等を溶解させた液状の重合性単量体含有組成物と粉末状のフィラー等とを混合することにより製造され、容器に充填された状態で使用者である歯科医師に提供される。歯科用硬化性組成物は、その使用期限内において、一定の性能を維持することが求められる。
- [0004] また、歯質又は補綴物とペースト状組成物との接着強さの増強のために、あらかじめ被着面に塗布する液状の組成物が併用されることがあり、これらを歯科用水系接着性組成物（プライマー）ならびに歯科用接着性組成物（ボンド）と呼ぶ。歯科用硬化性組成物は、単独で歯質や補綴物との接着に用い

ることができる自己接着型と、液状の組成物とのキットとに分類され、それぞれ目的や用途により使い分けられている。歯科用硬化性組成物は、ペースト状の組成物及び液状の組成物、いずれにおいても、容器に充填された状態で使用者である歯科医師に提供される。

[0005] 歯科用セメント、歯科用支台築造材料、歯科用水系接着性組成物及び歯科用接着性組成物には、重合性単量体として（メタ）アクリレートが一般的に用いられている。また、歯科用セメントに歯質又は補綴物に対する自己接着性を付与するためにはリン酸基、或いはカルボキシル基等の酸性基を有する重合性単量体が配合されている。酸性基を有する重合性単量体が含有され、接着性が付与された歯科用レジンセメントは、自己接着性歯科用レジンセメントと呼ばれる。

[0006] これらの歯科用硬化性組成物を化学重合により重合硬化させるために、化学重合開始剤、重合促進剤からなるレドックス型の重合開始剤系が用いられることがある。この場合、化学重合開始剤と重合促進剤とは、例えば化学重合開始剤を含有する第一剤と、重合促進剤を含有する第二剤とに分包されており、分包型の歯科用硬化性組成物の状態で使用者である歯科医師に提供される。歯科医師がこの分包型の歯科用硬化性組成物を使用する直前に、化学重合開始剤を含む第一剤と重合促進剤を含む第二剤とを混合させることで、レドックス反応によりラジカルが発生し、歯科用硬化性組成物の重合硬化が進行する。

[0007] 従来、歯科用硬化性組成物に使用されるレドックス型の重合開始剤系としては、過酸化ベンゾイルと芳香族アミン化合物とからなる重合開始剤系が汎用されてきた。しかしながら、この開始剤系を用いると、過酸化ベンゾイルの熱的安定性が低いことに起因して組成物の保存安定性が低いという問題があった。具体的には、過酸化ベンゾイルを含む組成物は室温以上の温度環境において長期間保存されると、過酸化ベンゾイルの分解による硬化性の低下、使用前の組成物における固化などの不具合が生じることがあった。そのため、過酸化ベンゾイルを含む組成物を歯科医師等の使用者に提供する際には

、例えば保管温度を室温よりも低く規定する、使用期限を短く設定するなどの対策が必要であり、使用性、品質の安定性の観点で改善の余地があった。

[0008] そこで、近年では化学重合開始剤として、過酸化ベンゾイルに代わる安定性のより高い有機過酸化物を含む化学重合開始剤系が使用されている。具体的には、安定性の高い過酸化物とチオ尿素誘導体を組み合わせたレドックス重合開始剤を含む歯科用硬化性組成物が挙げられる。この化学重合開始剤系は、熱的安定性が高く、これを含む歯科用硬化性組成物は、室温での保存安定性が高い。しかしながら、その一方で、硬化性が低いという問題があった。この問題を解決するために、当該化学重合開始剤系に遷移金属化合物を添加した重合開始剤系が開発されている（例えば、特許文献1～3）。

[0009] 特許文献1では、ヒドロペルオキシド、チオ尿素誘導体、及び遷移金属化合物として銅化合物を含む化学重合開始剤系が開示されている。当該化学重合開始剤系により、高い保存安定性と硬化性を実現したとの記載がある。

[0010] また、特許文献2では、 α -ブチルヒドロペルオキシド、チオ尿素誘導体、及び遷移金属化合物としてバナジウム化合物を含む化学重合開始剤系が開示されている。この化学重合開始剤系により、さらに保存安定性が向上したとの記載がある。

[0011] また、歯科用硬化性組成物と前処理剤とを備えるキットにおいても、安定性の高い有機過酸化物と遷移金属化合物を含む組成物が開示されている。特許文献3では、ヒドロペルオキシド、環状チオ尿素化合物、バナジウム及び／又は銅化合物を含むペースト及び前処理剤のキットが開示されている。当該歯科用硬化性組成物は、接着性、硬化性、及び保存安定性に優れるとの記載がある。

[0012] また、過酸化物とチオ尿素誘導体の組み合わせ以外の安定性の高いレドックス重合開始剤系として、特許文献4では、銅化合物と、ベンゾトリアゾール化合物又はベンゾイミダゾール化合物とを含む歯科用硬化性組成物が開示されている。当該歯科用硬化性組成物は、前述の化合物を組み合わせた重合開始剤系を用いることにより、硬化性に優れ、変色の小さい組成物が得られ

るとの記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2007-056020号

特許文献2：特開2009-144054号

特許文献3：国際公開第2014/156077号

特許文献4：国際公開第2012/086189号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 特許文献1及び2に記載の化学重合開始剤系では、操作時間と、歯質に対する接着性の両立は評価されていない。化学硬化性が高いと機械的強度、歯質に対する接着性等に優れるものの、化学硬化性が高すぎると、所望の操作時間が確保できない場合があった。

特許文献3及び4では、歯科用セメント組成物として良好な接着性が得られていたものの、硬化性について、用途等の多様な実用面を考慮すると、組成等の条件を変更した場合にはさらに改善の余地があることが本発明者によって見出された。

[0015] そこで本発明では、操作余裕時間、及び象牙質への接着強さ等の性能に優れる歯科用硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは歯科用硬化性組成物に関して鋭意検討を重ねた結果、酸性基を有する重合性単量体、酸性基を有しない重合性単量体、化学重合開始剤、重合促進剤、遷移金属化合物を含有する歯科用硬化性組成物に、配位子化合物を含有させることで、重合開始剤系の著しい活性向上が達成され、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明は、以下の歯科用硬化性組成物を提供する。

[1] 酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体

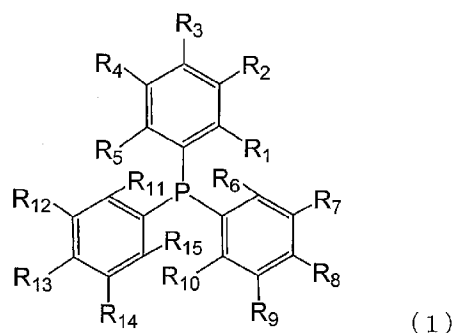
(B)、化学重合開始剤(C)、重合促進剤(D)、遷移金属化合物(E)、及び配位子化合物(F)を含有し、

前記配位子化合物(F)が、リン原子を含む配位子、及び窒素原子を含む配位子からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、歯科用硬化性組成物。

[2] 前記配位子化合物(F)がリン原子を含む配位子であり、

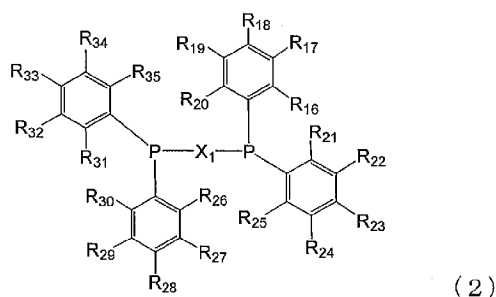
前記リン原子を含む配位子が、下記一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物、一般式(3)で表される化合物、及び一般式(4)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、[1]に記載の歯科用硬化性組成物。

[化1]



($R_1 \sim R_{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。)

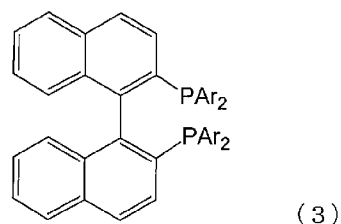
[化2]



($R_{16} \sim R_{35}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ

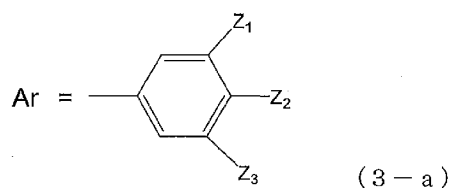
基を表し、 X_1 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

[化3]

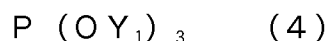


(Arはそれぞれ独立して、下記一般式(3-a)で表される基を表す。)

[化4]



($Z_1 \sim Z_3$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であり、 $Z_1 \sim Z_3$ の少なくとも1つが水素原子である。)



(Y_1 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)

[3] 前記リン原子を含む配位子が、一般式(1)で表される化合物、及び一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、[2]に記載の歯科用硬化性組成物。

[4] 前記配位子化合物(F)が窒素原子を含む配位子であり、

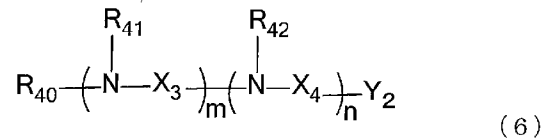
前記窒素原子を含む配位子が、一般式(5)で表される化合物、一般式(6)で表される化合物、及び含窒素複素環を含む多座配位子(7)からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物であり、

前記多座配位子(7)が、窒素原子を含む5員環又は6員環を含む複素環を含み、分子中に窒素原子を2個以上有し、2座以上の配位子化合物である、[1]に記載の歯科用硬化性組成物。



($R_{36} \sim R_{39}$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_2 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

[化5]



(R_{40} 、 R_{41} 、及び R_{42} はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_3 、及び X_4 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよく、酸素原子、及び／又は窒素原子を含んでいてもよい二価の脂肪族基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、 Y_2 は置換基を有していてもよいモノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を表し、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び Y_2 のうち任意の2つ以上が一緒になって環を形成していてもよい。 R_{41} 、 R_{42} 、 X_3 、及び X_4 が複数存在する場合、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。)

[5] 前記化学重合開始剤(C)が、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、及びペルオキシ二硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つである、[1]～[4]のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[6] 前記重合促進剤(D)が、チオ尿素化合物、芳香族スルフィン酸及びその塩、及びアスコルビン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、[1]～[5]のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[7] 前記遷移金属化合物(E)が、銅化合物及び／又はバナジウム化合物である、[1]～[6]のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[8] フィラー(G)をさらに含有する、[1]～[7]のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[9] 第一剤と第二剤を備える2ペースト型である、[1]～[8]のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

[10] 前記第一剤が、酸性基を有する重合性単量体(A)、酸性基を有し

ない重合性単量体（B）、及び化学重合開始剤（C）を含有し、

前記第二剤が、酸性基を有しない重合性単量体（B）、及び重合促進剤（D）を含有し、

前記第一剤又は第二剤が、遷移金属化合物（E）及び配位子化合物（F）を含有する、〔9〕に記載の歯科用硬化性組成物。

〔11〕前記配位子化合物（F）の含有量が、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～5質量部である、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

〔12〕前記化学重合開始剤（C）の含有量と、前記配位子化合物（F）の含有量との質量比が、化学重合開始剤（C）：配位子化合物（F）＝1：0.0001～1：10である、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の歯科用硬化性組成物。

〔13〕歯科用水系接着性組成物（I）と歯科用ペースト組成物（II）とを備え、

前記歯科用水系接着性組成物（I）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、配位子化合物（F）、及び水を含み、

前記歯科用ペースト組成物（II）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及びフィラー（G）を含む、歯科用キット。

〔14〕歯科用接着性組成物（III）と歯科用ペースト組成物（II）とを備え、

前記歯科用接着性組成物（III）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、配位子化合物（F）、光重合開始剤系（H）を含み、

前記歯科用ペースト組成物（II）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）及びフィラー（G）を含む、歯科用キット。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、操作余裕時間、及び象牙質への接着強さに優れる歯科用硬化性組成物を提供できる。

また、本発明によれば、硬化物の機械的強度に優れる歯科用硬化性組成物を提供できる。

さらに、本発明によれば、化学硬化性、及び生物学的安全性に優れる歯科用硬化性組成物を提供できる。

また、本発明によれば、機械的強度の耐久性に優れる歯科用硬化性組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及び特定構造を有する少なくとも一つ以上の配位子化合物（F）を含有する。以下、本発明の歯科用硬化性組成物に含有される成分についてそれぞれ説明する。

[0020] 本発明の重合開始剤系における配位子化合物（F）の作用機序については明らかになっていないが、以下のように推測される。

配位子化合物（F）は、遷移金属化合物（E）の金属原子に配位することにより、触媒サイクルを活性化することが可能であると考えられる。

遷移金属化合物（E）を含む重合開始剤系において、金属が重合開始剤系の各成分により酸化及び還元を受け、それに伴いラジカルが発生して重合反応が生じるという触媒サイクルが存在する。この重合開始剤系にさらに配位子化合物（F）を添加すると、配位子化合物（F）が金属に配位して酸化反応及び／又は還元反応を促進し、触媒サイクルを加速することが可能であると考えられる。

配位子化合物（F）が電子供与性基を有するものであれば、より高い酸化状態の金属を安定化させることができるため、金属が酸化される過程を加速することができる。一方、配位子化合物（F）が電子吸引性基を有するものであれば、より低い酸化状態の金属を安定化させることができるため、金属

が還元される過程を加速することができる。

以上のことから、配位子化合物（F）が電子供与性基、電子吸引性基を有するいずれの場合においても、触媒サイクルを活性化することができ、結果として重合反応を促進することが可能である。

上記のような要因により重合反応が促進されると、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）を過度に増量することなく配位子化合物（F）の添加によって操作時間を適切な範囲に調整することが可能であり、また、重合促進に伴う重合率の向上により接着界面への水分の侵入を防ぐことができるため、接着強さの向上につながる。

[0021] 酸性基を有する重合性単量体（A）は、本発明の歯科用硬化性組成物が接着性を発現するために必須の成分である。酸性基を有する重合性単量体（A）は、歯質を脱灰する作用を有する。酸性基を有する重合性単量体（A）は、リン酸基、ホスホン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸性基を少なくとも1個有し、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基等の重合性基を少なくとも1個有する重合性単量体である。歯質に対する接着性の観点から、酸性基を有する重合性単量体（A）は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基又はメタクリルアミド基のいずれか1個を重合性基として有する単官能性であることが好ましい。具体例としては、下記のもものが挙げられる。

[0022] リン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-（メタ）アクリロイル

オキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16-（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20-（メタ）アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、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ー2-ブromoエチ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ー（4-メトキシフェニル）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プロピルー（4-メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート等のリン酸基を有する単官能性（メタ）アクリレート化合物、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩；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等のリン酸基を有する二官能性（メタ）アクリレート化合物、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩等が挙げられる。

[0023] ホスホン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルー3-ホスホプロピオネート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルー3-ホスホプロピオネート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルー3-ホスホプロピオネート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルホスホアセテート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシ

ルホスホノアセテート、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩等が挙げられる。

[0024] ピロリン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ビス〔2－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩等が挙げられる。

[0025] チオリン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンチオホスフェート、4－（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンチオホスフェート、5－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンチオホスフェート、6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンチオホスフェート、7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンチオホスフェート、8－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンチオホスフェート、9－（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンチオホスフェート、10－（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート、11－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンチオホスフェート、12－（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンチオホスフェート、16－（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンチオホスフェート、20－（メタ）アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

[0026] カルボン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、4－〔2－〔（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チルトリメリット酸、4－（メタ

）アクリロイルオキシブチルオキシカルボニルフタル酸、4－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルオキシカルボニルフタル酸、4－（メタ）アクリロイルオキシオクチルオキシカルボニルフタル酸、4－（メタ）アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸及びこれらの酸無水物；5－（メタ）アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、6－（メタ）アクリロイルオキシヘキサン－1，1－ジカルボン酸、8－（メタ）アクリロイルオキシオクタン－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、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩等が挙げられる。

[0027] スルホン酸基を有する重合性単量体としては、例えば、2－（メタ）アクリルアミドー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、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩等が挙げられる。

[0028] 前記酸性基を有する重合性単量体（A）の中では、リン酸基を有する重合性単量体、ピロリン酸基を有する重合性単量体、及びカルボン酸基を有する重合性単量体が歯質に対してより優れた接着力を発現するので好ましく、特に、リン酸基を有する重合性単量体、及びカルボン酸基を有する重合性単量体が好ましい。それらの中でも、分子内に主鎖として $C_6 \sim C_{20}$ のアルキル基又は $C_6 \sim C_{20}$ のアルキレン基を有するリン酸基を有する（メタ）アクリレート系単官能性重合性単量体又はカルボン酸基含有（メタ）アクリレート系重合性単量体がより好ましく、分子内に主鎖として $C_8 \sim C_{12}$ のアルキレン基を有するリン酸基を有する（メタ）アクリレート系単官能性重合性単量体がさらに好ましい。また、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、4－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸及び4－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物が特に好ましく、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が最も好ましい。

[0029] 酸性基を有する重合性単量体（A）は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせで配合してもよい。酸性基を有する重合性単量体（A）の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、接着力がより高い点から、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部において、1～50質量部の範囲が好ましく、2～25質量部の範囲がより好ましく、2～10質量部の範囲がさらに好ましい。

本明細書において、「歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部」とは、第一剤に含まれる重合性単量体と、第二剤に含まれる重合性単量体の合計を100質量部に換算した場合を意味する。

また、後述する歯科用キット（Y-1）、歯科用キット（Y-2）等の歯科用キットの実施形態において、各成分の含有量は、歯科用水系接着性組成物（I）、歯科用ペースト組成物（II）、歯科用接着性組成物（III）のそれぞれにおける含有量を意味する。そのため、「重合性単量体成分の全量100質量部」も、歯科用水系接着性組成物（I）における重合性単量体成分と、歯科用ペースト組成物（II）における重合性単量体成分との合計量を100質量部としたものではない。

[0030] 酸性基を有しない重合性単量体（B）は、重合開始剤系によりラジカル重合反応が進行して高分子化する重合性単量体である。本発明における酸性基を有しない重合性単量体（B）を構成する重合性単量体は、1種に限定されず2種以上でもよい。

酸性基を有しない重合性単量体（B）としては、下記の親水性重合性単量体（B-1）及び疎水性重合性単量体（B-2）が好適に挙げられる。

[0031] 親水性重合性単量体（B-1）とは、25℃における水に対する溶解度が10質量%以上の重合性単量体を意味する。同溶解度が30質量%以上のものが好ましく、25℃において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。

親水性重合性単量体（B-1）は、歯科用硬化性組成物の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分（コラー

ゲン)に接着する。

親水性重合性単量体 (B-1) としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (以下、「HEMA」と略称することがある)、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド等の単官能性 (メタ) アクリル酸エステル系重合性単量体；ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (オキシエチレン基の平均付加モル数：9 以上) 等の二官能性 (メタ) アクリル酸エステル系重合性単量体などが挙げられ、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味し、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」等の表現も同様である。

[0032] 疎水性重合性単量体 (B-2) とは、25℃における水に対する溶解度が10質量%未満の架橋性の重合性単量体を意味する。

疎水性重合性単量体 (B-2) としては、例えば、芳香族化合物系の単官能性重合性単量体及び二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の単官能性重合性単量体及び二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体などが挙げられる。疎水性重合性単量体 (B-2) は、歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度、取り扱い性などを向上させる。

[0033] 芳香族化合物系の単官能性重合性単量体としては、ベンジル (メタ) アクリレート、p-クミルーフェノキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-フェノキシベンジル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらの中でもベンジルメタクリレート、p-クミルーフェノキシエチレングリコールメタクリレートが好ましい。

[0034] 芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、芳香族ジ (メタ) アク

リレートなどが挙げられる。芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の具体例としては、2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(以下、「Bis-GMA」と略称することがある)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシ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)ピロメリテートなどが挙げられる。これらの中でも、2, 2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(エトキシ基の平均付加モル数: 2.6)(以下、「D2.6E」と略称することがある)が好ましい。

[0035] 脂肪族化合物系の単官能性重合性単量体としては、メチル(メタ)アクリ

レート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、イソボルニルメタクリレートが好ましい。

[0036] 脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、エリスリトールジ（メタ）アクリレート、ソルビトールジ（メタ）アクリレート、マンニトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート（以下、「TEGDMA」と略称することがある）、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス（2-カルバモイルオキシエチル）ジメタクリレート、1, 2-ビス（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）エタン等の二官能性（メタ）アクリル酸エステル系重合性単量体；N-メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、N-メタクリロイルオキシプロピルアクリルアミド、N-メタクリロイルオキシブチルアクリルアミド、N-（1-エチル-（2-メタクリロイルオキシ）エチル）アクリルアミド、N-（2-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）エチル）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系重合性単量体などが挙げられる。これらの中でも、グリセロールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ（メ

タ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート及び1, 2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エタンが好ましい。

[0037] 三官能性以上の重合性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N, N-(2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール]テトラメタクリレート、1, 7-ジアクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキサヘプタンなどが挙げられる。

[0038] 前記酸性基を有しない重合性単量体(B)の中でも、本発明の歯科用硬化性組成物の接着強さ及び重合硬化性の観点から、HEMA、Bis-GMA、D2, 6E、TEGDMAがより好ましい。

[0039] 上記の酸性基を有しない重合性単量体(B)(親水性重合性単量体(B-1)及び疎水性重合性単量体(B-2))は、いずれも1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせで配合してもよい。

酸性基を有しない重合性単量体(B)の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、組成物の歯質への浸透性が高く接着性に優れるとともに、十分な機械的強度を有する点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部において、50~99質量部の範囲が好ましく、60~98質量部の範囲がより好ましく、70~95質量部の範囲がさらに好ましい。

また、ある実施形態においては、親水性重合性単量体(B-1)の含有量は、配位子化合物(F)等と組み合わせた際に、歯質に対する接着性、機械

的強度に優れることに加えて、機械的強度の耐久性にも優れる点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部中、0～30質量部の範囲が好ましく、0～20質量部の範囲がより好ましく、0～15質量部の範囲がさらに好ましい。

[0040] 続いて、重合開始剤系について述べる。

本発明の歯科用硬化性組成物は、重合開始剤系として、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及び特定の構造から選ばれる少なくとも1つの配位子化合物（F）を含む。化学重合開始剤（C）と重合促進剤（D）は、別々に包装された包装形態をとり、使用する直前に両者を混合する必要がある。

[0041] 化学重合開始剤（C）としては、有機過酸化物、及び無機過酸化物等が挙げられる。これらは特に制限されることなく公知のものが使用できる。

化学重合開始剤（C）は1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせ合わせて配合してもよい。

[0042] 代表的な有機過酸化物として、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシド、ペルオキシケタール、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

[0043] より具体的には、ヒドロペルオキシドとしては、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド（以下、「THP」と略称することがある）などが挙げられる。

[0044] ペルオキシエステルとしては、ペルオキシ基（-O-O-基）の一方にアシル基、もう一方に炭化水素基（又はそれに類する基）を有するものであれば公知のものを何ら制限なく使用することができる。具体例としては、 α , α -ビス（ネオデカノイルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオ

デカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(以下、「BPB」と略称することがある)、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソフタレートなどが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を適宜組合せて用いることができる。これらの内でも、保存安定性と反応性の観点から、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアセテートが好ましく、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートがより好ましい。

[0045] ケトンペルオキシドとしては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシドなど

が挙げられる。

- [0046] ペルオキシケタールとしては、例えば、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロデカン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バレレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパンなどが挙げられる。
- [0047] ジアルキルペルオキシドとしては、例えば、 α , α -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) 3-ヘキシンなどが挙げられる。
- [0048] ジアシルペルオキシドとしては、例えば、イソブチリルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアリルペルオキシド、スクシニクアシッドペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドが挙げられる。
- [0049] ペルオキシジカーボネートとしては、例えば、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジ (2-エトキシエチル) ペルオキシジカーボネート、ジ (2-エチルヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジ (2-メトキシブチル) ペルオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。
- [0050] 無機過酸化物としては、ペルオキシ二硫酸塩及びペルオキシニリン酸塩などが挙げられ、これらの中でも、硬化性の点で、ペルオキシ二硫酸塩が好ま

しい。

ペルオキシ二硫酸塩の具体例としては、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム（以下、「KPS」と略称することがある）、ペルオキシ二硫酸アルミニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムが挙げられる。

ある実施形態としては、化学重合開始剤（C）が、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、及びペルオキシ二硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つである、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0051] 化学重合開始剤（C）の含有量は、硬化性の観点から、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.01～8質量部であることがより好ましく、0.02～5質量部であることがさらに好ましい。

[0052] 重合促進剤（D）としては、芳香族アミン、芳香族スルフィン酸及びその塩、硫黄を有する還元性無機化合物、チオ尿素化合物、アスコルビン酸化合物、ボレート化合物、バルビツール酸化合物、ベンゾトリアゾール化合物又はベンゾイミダゾール化合物が挙げられる。重合促進剤（D）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

ある実施形態としては、重合促進剤（D）が、チオ尿素化合物、芳香族スルフィン酸及びその塩、及びアスコルビン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0053] 芳香族アミンとしては、公知の芳香族第2級アミン、芳香族第3級アミンなどを用いてもよく、芳香環に電子吸引性基を有しない芳香族第3級アミンが好ましい。

芳香環に電子吸引性基を有しない芳香族第3級アミンとしては、例えば、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジメチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－p－トルイジン（以下、「DEPT」と略称することがある）、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，4－ジメチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－エチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－イソプロピルアニ

リン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－*t*－ブチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジイソプロピルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジ－*t*－ブチルアニリン、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジメチル－*p*－トルイジン、N，N－ジメチル－*m*－トルイジン、N，N－ジエチル－*p*－トルイジン、N，N－ジメチル－3，5－ジメチルアニリン、N，N－ジメチル－3，4－ジメチルアニリン、N，N－ジメチル－4－エチルアニリン、N，N－ジメチル－4－イソプロピルアニリン、N，N－ジメチル－4－*t*－ブチルアニリン、N，N－ジメチル－3，5－ジ－*t*－ブチルアニリンが挙げられる。これらの中でも、レドックス反応性の点で、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－*p*－トルイジンが好ましい。

[0054] 芳香族アミンの含有量は、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～4質量部がより好ましく、0.1～3質量部がさらに好ましい。同含有量が0.01質量部以上である場合には、得られる硬化物の機械的強度が優れる。また、同含有量が5質量部以下である場合には、得られる歯科用硬化性組成物の硬化物の水中における変色を抑制できる。

[0055] 芳香族スルフィン酸及びその塩としては、ベンゼンスルフィン酸、*p*－トルエンスルフィン酸、*o*－トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸（ナトリウム塩は以下、「TPSS」と略称することがある）、*p*－クロロベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉄塩、亜鉛塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩が挙げられる。これらの中でも、得られる歯科用硬化性組成物の硬化性及び保存安定性の点で、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸及び2，4，6

ートリイソプロピルベンゼンスルフィン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましく、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩がより好ましい。

[0056] 芳香族スルフィン酸及びその塩の含有量は、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～4質量部がより好ましく、0.1～3質量部がさらに好ましい。同含有量が0.01質量部以上及び5質量部以下である場合はいずれも、得られる歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度が優れる。

[0057] 硫黄を有する還元性無機化合物としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオン酸塩、亜ジチオン酸塩などが挙げられ、これらの中でも亜硫酸塩、重亜硫酸塩が好ましい。

硫黄を有する還元性無機化合物の具体例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムなどが挙げられる。

[0058] 該還元性無機化合物の含有量としては、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.05～10質量部がより好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。同含有量が0.01質量部以上である場合は、得られる歯科用硬化性組成物の歯質などの湿潤体に対する接着強さの低下を抑制できる。一方、同含有量が15質量部以下である場合は、得られる歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度が低下するおそれがない。

[0059] チオ尿素化合物としては、例えば、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジー-n-プロピルチオ尿素、N, N'-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリ-n-プロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-n-プロピルチオ尿素、テトラシクロヘキ

シルチオ尿素、1-(2-ピリジル)-2-チオ尿素（以下、「PyTU」と略称することがある）、4,4-ジメチルエチレンチオ尿素、フェニルチオ尿素、N-(2-ヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2,6-ジヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)チオ尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)チオ尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-メトキシフェニル)チオ尿素、N-(2-エトキシフェニル)チオ尿素、N-(2,6-ジメトキシフェニル)チオ尿素、N-(2,4-ジメトキシフェニル)チオ尿素、N-(2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2-ジメチルアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-ジエチルアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-ジメチルアミノ-4-メトキシフェニル)チオ尿素、N-(2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)チオ尿素、N-(2-アミノフェニル)チオ尿素、N-(2,4-ジアミノフェニル)チオ尿素、N-(2,6-ジアミノフェニル)チオ尿素、N-(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)チオ尿素等が挙げられる。

[0060] チオ尿素化合物の含有量としては、本発明の歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01~15質量部が好ましく、0.05~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部がさらに好ましい。同含有量が0.01質量部以上である場合は、得られる歯科用硬化性組成物の歯質などの湿潤体に対する接着強さの低下を抑制できる。一方、同含有量が15質量部以下である場合は、得られる歯科用硬化性組成物の硬化物の機械的強度に優れる。

[0061] アスコルビン酸化合物としてはアスコルビン酸の塩、エステル、エーテル等が挙げられる。これらの中でもアスコルビン酸の塩及びエステルが好まし

い。

[0062] アスコルビン酸の塩としては、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸カルシウム、アスコルビン酸カリウム及びこれらの立体異性体（例えば、イソアスコルビン酸ナトリウム等）等が挙げられる。これらの中でも、L-アスコルビン酸ナトリウムが好ましい。

[0063] また、アスコルビン酸のエステルとしては、アスコルビン酸のヒドロキシ基のうちの1つ以上を、カルボン酸と反応させることによって形成されるものが挙げられる。

カルボン酸の好適な例としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノールエライジン酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エルカ酸、及びドコサヘキサエン酸等の炭素数6～30の飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸等の脂肪酸が挙げられる。前記脂肪酸の炭素数としては、10～28が好ましく、12～26がより好ましく、14～24がさらに好ましい。これらの中でも、特にステアリン酸とアスコルビン酸のエステル、パルミチン酸とアスコルビン酸のエステル（パルミチン酸アスコルビル）が好適に用いられる。

[0064] アスコルビン酸のエーテルとしては、アスコルビン酸エチルエーテル、アスコルビン酸セチルエーテル等が挙げられる。

[0065] アスコルビン酸化合物の含有量は、硬化性、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性の観点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～8質量部の範囲が好ましく、0.1～5質量部の範囲がより好ましく、0.5～2質量部の範囲がさらに好ましい。

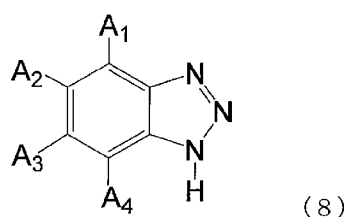
[0066] ボレート化合物としては、例えば、1分子中に1～4個のアリール基を有するアリールボレート化合物（例えば、テトラフェニルホウ素、テトラキス

(*p*-クロロフェニル) ホウ素等) 及びこれらの塩などが挙げられる。

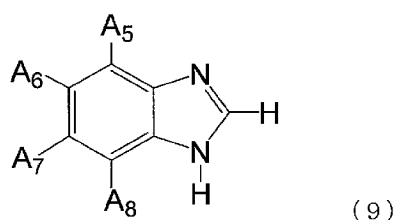
バルビツール酸化合物としては、例えば、バルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、1, 3, 5-トリメチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

[0067] ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物として、下記一般式(8)及び(9)の化合物が挙げられる。

[化6]



[化7]



[0068] それぞれの一般式において、 $A_1 \sim A_8$ はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、又はハロゲン原子を示す。

$A_1 \sim A_8$ で示されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数が1～10のものが好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプタニル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、シクロノ

ニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。これらの中でも特にメチル基、エチル基が好ましい。

A₁～A₈で示されるアリール基は、炭素数が6～14のものが好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

A₁～A₈で示されるアルコキシ基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数が1～8のものが好ましい。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

A₁～A₈で示されるアルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数が2～6のものが好ましい。アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

A₁～A₈で示されるアラルキル基の例としては、アリール基（特に、炭素数6～10のアリール基）で置換されたアルキル基（特に、炭素数1～10のアルキル基）が挙げられ、具体的にはベンジル基等が挙げられる。

A₁～A₈で示されるハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。A₁～A₈としては、水素原子、又はメチル基が好ましい。

[0069] ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物の具体例としては、1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、5,6-ジメチルベンゾイミダゾール等が挙げ

られる。これらの中でも、組成物の色調や保存安定性の点で、1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールが好ましい。

[0070] ベンゾトリアゾール化合物及びベンゾイミダゾール化合物の含有量は、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性の観点から歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部がさらに好ましい。

[0071] 歯科用硬化性組成物における総量として、重合促進剤(D)の含有量は、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性の観点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.001～15質量部が好ましく、0.01～12質量部がより好ましく、0.05～10質量部がさらに好ましい。

また、ある好適な実施形態としては、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性に優れつつ、化学重合開始剤系(化学重合開始剤(C)、重合促進剤(D))の含有量を減らす観点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.02～3質量部がより好ましく、0.03～2質量部がさらに好ましい。さらに、必要に応じて上限値を1質量部未満、0.5質量部未満とすることもできる。

[0072] 遷移金属化合物(E)としては、銅化合物及び／又はバナジウム化合物が好適に用いられる。遷移金属化合物(E)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] 銅化合物としては、カルボン酸銅(II)、 β -ジケトン銅(II)、 β -ケトエステル銅(II)、銅アルコキシド、ジチオカルバミン酸銅、銅と無機酸の塩等が挙げられる。

カルボン酸銅(II)としては、クエン酸銅(II)、酢酸銅(II)、フタル酸銅(II)、酒石酸銅(II)、オレイン酸銅(II)、オクチル酸銅(II)、オクテン酸銅(II)、ナフテン酸銅(II)、メタクリル

酸銅 (11)、4-シクロヘキシル酪酸銅 (11) 等が挙げられる。

β -ジケトン銅 (11) としては、アセチルアセトン銅 (11)、トリフルオロアセチルアセトン銅 (11)、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅 (11)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート銅 (11)、ベンゾイルアセトン銅 (11) 等が挙げられる。

β -ケトエステル銅 (11) としては、アセト酢酸エチル銅 (11) 等が挙げられる。

銅アルコキシドとしては、銅 (11) メトキシド、銅 (11) エトキシド、銅 (11) イソプロポキシド、銅 (11) 2-(2-ブトキシエトキシ) エトキシド、銅 (11) 2-(2-メトキシエトキシ) エトキシド等が挙げられる。

ジチオカルバミン酸銅としては、ジメチルジチオカルバミン酸銅 (11) 等が挙げられる。

銅と無機酸の塩としては、硝酸銅 (11)、臭化銅 (11) 及び塩化銅 (11) が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を適宜組合せて用いてもよい。これらの内でも、重合性単量体に対する溶解性と反応性の観点から、カルボン酸銅 (11)、 β -ジケトン銅 (11)、 β -ケトエステル銅 (11) が好ましく、酢酸銅 (11)、アセチルアセトン銅 (11) が特に好ましい。

[0074] バナジウム化合物としては、好ましくはIV価及び／又はV価のバナジウム化合物類である。

IV価及び／又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化ニバナジウム (IV)、バナジルアセチルアセトナート (IV)、シュウ酸バナジル (IV)、硫酸バナジル (IV)、オキソビス(1-フェニル-1, 3-ブタンジオネート) バナジウム (IV)、ビス(マルトラート) オキソバナジウム (IV)、五酸化バナジウム (V)、メタバナジン (V) 酸ナトリウム、メタバナジン (V) 酸アンモニウム等の特開2003-96122号公報に記載されている化合物が挙げられる。これらは1種を単独で用いて

もよく、2種以上を適宜組合せて用いてもよい。

[0075] 前記遷移金属化合物（E）の含有量は、硬化性、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性の観点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.0001～1質量部の範囲が好ましく、0.0002～0.5質量部の範囲がより好ましく、0.0003～0.2質量部の範囲がさらに好ましい。

[0076] ある好適な実施形態では、硬化性、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性に加えて、遷移金属化合物（E）は一般に人体への摂取量の増加に伴い毒性が高まり、生物学的安全性を優先する観点からは、遷移金属化合物（E）の含有量は、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.0001質量部以上0.1質量部未満の範囲が好ましく、0.0002質量部以上0.08質量部以下の範囲がより好ましく、0.0003質量部以上0.05質量部未満の範囲がさらに好ましい。

化学重合開始剤系に用いられる遷移金属元素の中には生体必須微量元素と呼ばれるものもあるが、これらを含めて一般に人体への摂取量の増加に伴い毒性が高まる。

また、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）はレドックス反応時のラジカル発生には寄与するが、過剰に存在する場合、患者の口腔内の唾液等の体液中へ長期的に溶出し、硬化物の機械的強度の低下又は生物学的安全性の低下を招くおそれがある。したがって、歯科用硬化性組成物中の遷移金属化合物（E）の含有量によっては、生物学的安全の低下を招くおそれがある。

また、従来技術の化学重合開始剤系は確かに保存安定性及び硬化性に優れるが、所望の性能を得るために化学重合開始剤系（化学重合開始剤、及び重合促進剤）の含有量を増量しなければならず、化学重合開始剤系の含有量を最低限に抑える観点からは、遷移金属化合物（E）の含有量が少ない場合に、操作余裕時間と、歯質に対する接着性等の効果を合わせ持つことができていなかった。

さらに、遷移金属化合物（E）の中には、口腔内細菌が産生する硫化物と

化合することで黒色の硫化物を生成して組成物を変色させるものが多く存在する。

以上のように、遷移金属化合物（E）の含有量は、生物学的安全性及び審美性の観点で許容可能な範囲まで低減されることが好ましい。

本発明の配位子化合物（F）を化学重合開始剤系（化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E））と組み合わせることで、遷移金属化合物（E）の含有量を従来技術に比べて減らしたとしても、配位子化合物（F）を含まない歯科用硬化性組成物に比べて、歯質に対する接着性等の効果がより優れる。

以上の点から、本発明の歯科用硬化性組成物において、遷移金属化合物（E）の含有量と、配位子化合物（F）の含有量との質量比は、遷移金属化合物（E）：配位子化合物（F）＝1：5～1：10000が好ましく、遷移金属化合物（E）の金属原子に配位して、触媒サイクルをより活性化し、硬化性、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性により優れる点から、1：15～1：7500がより好ましく、1：20～1：7000がさらに好ましい。

[0077] 本発明の歯科用硬化性組成物は、配位子化合物（F）を含有し、前記配位子化合物（F）が、リン原子を含む配位子、及び窒素原子を含む配位子からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

リン原子を含む配位子は、リン原子を配位原子として含む。窒素原子を含む配位子は、窒素原子を配位原子として含む。

配位子化合物（F）としては、リン原子を含む配位子と、窒素原子を含む配位子とを併用してもよい。上記したように、歯科用硬化性組成物が遷移金属化合物（E）の金属原子に配位する化合物である配位子化合物（F）を含むことで、配位子化合物（F）が化学重合開始剤系と一体となって、化学重合開始剤系の活性を顕著に向上させることができる。

また、配位子化合物（F）を含むことによる化学重合開始剤系に対する効果は、重合性単量体によって妨げられる事情もないことから重合性単量体の

種類を問わず得られると考えられ、種々の歯科用途でも同様の効果を奏することができる。さらに、歯科用硬化性組成物が配位子化合物（F）を含むことで、機械的強度の耐久性に優れる。

[0078] ある好適な実施形態としては、配位子化合物（F）が、窒素原子を含む配位子を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

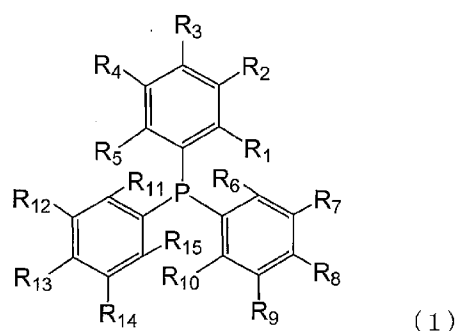
[0079] 他の好適な実施形態としては、配位子化合物（F）が、リン原子を含む配位子を含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0080] 前記リン原子を含む配位子としては、例えば、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子が挙げられる。

前記リン原子を含む配位子としては、具体的には、下記一般式（1）で表される化合物、一般式（2）で表される化合物、一般式（3）で表される化合物及び一般式（4）で表される化合物等が挙げられる。これらの配位子は酸素の存在下での安定性が高く、保存条件が限定されない上、重合開始剤系の活性をより顕著に向上させることができる。

リン原子を含む配位子は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

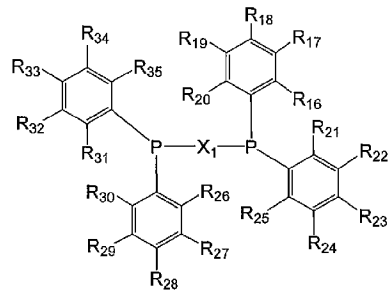
[0081] [化8]



（ $R_1 \sim R_{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。）

[0082]

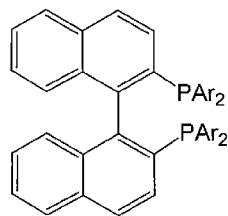
[化9]



(2)

($R_{16} \sim R_{35}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、 X_1 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

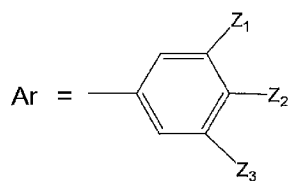
[0083] [化10]



(3)

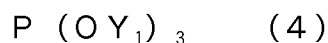
(A_r はそれぞれ独立して、下記一般式(3-a)で表される基を表す。)

[化11]



(3-a)

($Z_1 \sim Z_3$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であり、 $Z_1 \sim Z_3$ の少なくとも1つが水素原子である。)



(Y_1 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)

[0084] リン原子を含む配位子の中でも、硬化性、硬化物の機械的強度、及び歯質に対する接着性の観点から、上記一般式(1)で表される化合物、及び一般

式(2)で表される化合物がより好ましい。

[0085] $R_1 \sim R_{15}$ は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であることがより好ましい。

[0086] $R_{16} \sim R_{35}$ は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であることがより好ましい。

[0087] $Z_1 \sim Z_3$ は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であることがより好ましい。

[0088] $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の炭素数は、特に限定されず、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。

$R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基は無置換であってもよい。

$R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、いずれも炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、アミノ基等が挙げられる。

$R_1 \sim R_{15}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

$R_1 \sim R_{15}$ の極性基としては、酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、アルデヒド基、エポキシ基、シアノ基、アミノ基、モノアルキル置換アミノ基、ジアルキル置換アミノ基、イミド基、オキサゾリン

基などが挙げられ、硬化性、硬化物の機械的強度の点から、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、アルデヒド基が好ましく、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸塩基、アルデヒド基がより好ましく、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸塩基がさらに好ましい。

カルボン酸塩基及びスルホン酸塩基の塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩：マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属塩などが挙げられる。 $R_1 \sim R_{15}$ の極性基である場合、極性基の数は1～9が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

$R_1 \sim R_{15}$ が置換基を有するアルキル基である場合、具体的には、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0089] $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のアルコキシ基の炭素数は、特に限定されず、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。 $R_1 \sim R_{15}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、*sec*-ヘキシルオキシ基、*tert*-ヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基等が挙げられる。 $R_1 \sim R_{15}$ のアルコキシ基の置換基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の置換基と同様のものが挙げられる。

[0090] $R_1 \sim R_{15}$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ は、例え

ば、一部が同じ水素原子、アルキル基又はアルコキシ基であってもよい。

[0091] $R_{16} \sim R_{35}$ の置換基を有していてもよいアルキル基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。

$R_{16} \sim R_{35}$ の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルコキシ基と同様である。

$R_{16} \sim R_{35}$ のハロゲン原子としては、 $R_1 \sim R_{15}$ のハロゲン原子と同様である。

$R_{16} \sim R_{35}$ の極性基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ の極性基と同様である。

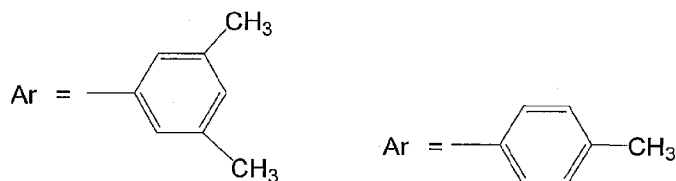
[0092] X_1 の置換基を有していてもよい二価の脂肪族基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。二価の脂肪族基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～16がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～8が特に好ましい。

二価の脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられ、アルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチルプロピレン基、ジメチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

X_1 の二価の脂肪族基の置換基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の置換基と同様のものが挙げられる。

[0093] 式(3)において、それぞれの A_r は、同一であってもよく、異なってもよい。一般式(3-a)で表される基において、 $Z_1 \sim Z_3$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $Z_1 \sim Z_3$ の置換基を有していてもよいアルキル基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。 $Z_1 \sim Z_3$ の少なくとも1つは水素原子であり、 $Z_1 \sim Z_3$ はすべて水素原子であってもよい。 A_r の具体例としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化12]



[0094] ある実施形態では、 $Z_1 \sim Z_3$ のうち、1つ又は2つが水素原子であり、 $Z_1 \sim Z_3$ の他の1つ又は2つは、ハロゲン原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基であってもよく、フッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基であってもよく、トリフルオロメチル基であってもよい。 $Z_1 \sim Z_3$ の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルコキシ基と同様である。ある好適な実施形態としては、一般式(3)で表される化合物において、すべてのArが、3,5-ジメチルフェニル基である、ホスフィン化合物が挙げられる。他の好適な実施形態としては、一般式(3)で表される化合物において、すべてのArが、4-メチルフェニル基である、ホスフィン化合物が挙げられる。

[0095] 一般式(4)で表されるホスファイト配位子について、3つの Y_1 は、同一であってもよく、異なってもよい。

Y_1 の置換基を有していてもよいアルキル基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。

Y_1 の置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

Y_1 のアリール基の置換基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の置換基と同様のものが挙げられる。

Y_1 の置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基；トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、テトラメチルフェニル基等

のアルキル基で置換されたフェニル基等が挙げられる。

ある好適な実施形態としては、3つの Y_1 が、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基である、ホスファイト化合物が挙げられる。

他の好適な実施形態としては、3つの Y_1 が、2, 4, -ジ-tert-ブチルフェニル基である、ホスファイト化合物が挙げられる。

[0096] 上記一般式(1)で表される単座ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン(以下、「TPP」と略称することがある)、ジフェニル(orthoリル)ホスフィン、トリ(orthoリル)ホスフィン、トリ(porthoリル)ホスフィン、トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2-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)(以下、「TMOPP」と略称することがある)、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン(以下、「DMPP」と略称することがある)、ジフェニル(2-メトキシフェニル)ホスフィン、4-(ジメチルアミノ)トリフェニルホスフィン等の電子供与性基を有するホスフィン化合物；(2-フルオロフェニル)ジフェニルホスフィン、(2-クロロフェニル)ジフェニルホスフィン、(2-ブロモフェニル)ジフェニルホスフィン、(ペンタフルオロフェニル)ジフェニルホスフィン、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルホスフィン(以下、「BPFPP」と略称することがある)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン(以下、「TPFPP」と略称することがある)、トリス(4-フルオロフェニル)ホスフィン(以下、「TFPP」と略称することがある)、トリス(4-クロロフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブロモフェニル)ホスフィン、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム、トリフェニルホスフィン-3, 3', 3''-トリスルホン酸三ナトリウム等の電子吸引性基を有するホスフィン化合物が挙げられる。

[0097] 上記一般式(2)の2座ホスフィン配位子としては、ビス(ジフェニルホ

スフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、1, 6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサン、1, 2-ビス[ビス(ペンタフルオロフェニル)-ホスフィノ]エタン等のホスフィン化合物が挙げられる。

[0098] 上記一般式(3)の2座ホスフィン配位子としては、(±)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下、「BINAP」と略称することがある)、(±)-2, 2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、(±)-2, 2'-ビス(ジ-p-フルオロホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、(±)-2, 2'-ビス(ジ-p-トリフルオロメチルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、(±)-2, 2'-ビス[ジ(3, 5-キシリル)ホスフィノ]-1, 1'-ビナフチル等が挙げられる。

[0099] 上記一般式(4)のホスファイト配位子として、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

[0100] 前記窒素原子を含む配位子としては、例えば、一般式(5)で表される化合物、一般式(6)で表される化合物、及び含窒素複素環を含む多座配位子(7)等が挙げられる。

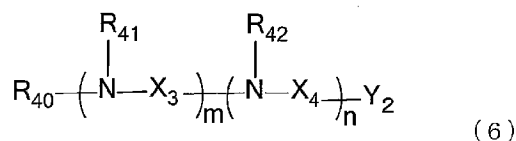
窒素原子を含む配位子は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0101] $R_{36}R_{37}N-X_2-NR_{38}R_{39}$ (5)

($R_{36} \sim R_{39}$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_2 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

[0102]

[化13]



(R_{40} 、 R_{41} 、及び R_{42} はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_3 、及び X_4 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよく、酸素原子、及び／又は窒素原子を含んでいてもよい二価の脂肪族基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、 Y_2 は置換基を有していてもよいモノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を表し、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び Y_2 のうち任意の2つ以上が一緒になって環を形成していてもよい。 R_{41} 、 R_{42} 、 X_3 、及び X_4 が複数存在する場合、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。)

[0103] $R_{36} \sim R_{39}$ の置換基を有していてもよいアルキル基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。

[0104] X_2 の置換基を有していてもよい二価の脂肪族基は、 X_1 の置換基を有していてもよい二価の脂肪族基と同様である。

[0105] R_{40} 、 R_{41} 、及び R_{42} の置換基を有していてもよいアルキル基は、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。 Y_2 のモノアルキルアミノ基($-NHR^a$ (R^a はアルキル基を表す))及びジアルキルアミノ基($-NR^bR^c$ (R^b 及び R^c はアルキル基を表す))の炭素数は、特に限定されず、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。 Y_2 のモノアルキルアミノ基及びジアルキルアミノ基のアルキル基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ の置換基を有していてもよいアルキル基のうち前記炭素数を満たすものが挙げられる。ジアルキルアミノ基としては、それぞれのアルキル基が前記炭素数を有するものであってもよい。

Y_2 の置換基を有していてもよいモノアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基

、ヘキシルアミノ基等が挙げられる。

Y_2 の置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、エチルメチルアミノ基が挙げられる。 Y_2 のモノアルキルアミノ基及びジアルキルアミノ基のアルキル基は、置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、 $R_1 \sim R_{15}$ のアルキル基の置換基と同様のものが挙げられる。

[0106] X_3 及び X_4 の二価の脂肪族基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。二価の脂肪族基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～16がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～8が特に好ましい。

二価の脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられ、アルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、ジメチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

X_3 及び X_4 の二価の脂肪族基の置換基としては、 X_1 の二価の脂肪族基の置換基と同様のものが挙げられる。 X_3 及び X_4 の二価の脂肪族基は、酸素原子、及び／又は窒素原子を含んでいてもよい。 X_3 及び X_4 は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0107] m 及び n はそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、1～8の整数であることが好ましく、1～6の整数であることがより好ましく、1～5の整数であることがさらに好ましく、1～3であることが特に好ましい。 m 及び n は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0108] R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び Y_2 のうち任意の2つ以上が一緒になって環を形成していてもよい。例えば、 R_{40} 、 R_{41} 、又は R_{42} と、 Y_2 とが一緒になって環を形成していてもよい。また、 R_{40} と Y_2 、 Y_2 と R_{42} がそれぞれ一緒になって環を形成し、化合物としては2つの環を有していてもよい。さらに、 Y_2 のアミノ基の

窒素原子と R_{40} とが一緒になって環を形成していてもよい。前記環は、酸素原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい。

さらに、ある実施形態では、一般式（6）で表される化合物は、ビシクロ環を有する化合物であってもよい。例えば、ある実施形態では、一般式（6）で表される化合物において、 Y_2 と R_{40} とが一緒になって形成された環と、 R_{41} 又は R_{42} と、 Y_2 とが一緒になって形成された環とを有する、ビシクロ環を有する化合物であってもよい。

[0109] ある好適な実施形態では、 R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} は、炭素数 1 ～ 6 の置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。

[0110] また、他のある好適な実施形態としては、配位子化合物（F）が一般式（1）で表される化合物、一般式（4）で表される化合物、一般式（5）で表される化合物、一般式（6）で表される化合物、及び含窒素複素環を含む多座配位子（7）からなる群から選ばれる少なくとも一つである、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0111] また、他のある好適な実施形態としては、配位子化合物（F）が一般式（6）で表される化合物であり、前記一般式（6）で表される化合物において、 R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} が、炭素数 1 ～ 6 の置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、 X_3 及び X_4 の二価の脂肪族基が、酸素原子及び窒素原子を含まないアルキレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立して、1 以上の整数を表し、 Y_2 は置換基を有していてもよいモノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を表し、 Y_2 と R_{40} とが一緒になって環を形成する、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0112] また、他のある好適な実施形態としては、前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方が、配位子化合物（F）を含有し、前記配位子化合物（F）が一般式（6）で表される化合物であり、前記一般式（6）において、 m が 1 であり、 n が 2 である、化合物全体として窒素原子を 4 つ含む化合物である、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0113] 前記含窒素複素環を含む多座配位子（7）は、窒素原子を含む 5 員環又は

6員環を含む複素環を含み、分子中に窒素原子を2個以上有し、2座以上の配位子化合物を表す。多座配位子(7)が分子中に有する窒素原子は2個以上であり、3個以上であってもよい。多座配位子(7)が含む複素環の数は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。

前記含窒素複素環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環等の含窒素5員環；ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピペラジン環、ピリミジン環、トリアジン環等の含窒素6員環等が挙げられる。

前記含窒素複素環は、前記窒素原子を含む5員環又は6員環と他の環(例えば芳香環)との縮合環であってもよく、窒素原子を含む5員環又は6員環同士の縮合環であってもよい。

前記窒素原子を含む5員環又は6員環と芳香環との縮合環としては、キノリン環、イソキノリン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環等が挙げられる。

多座配位子(7)は、窒素原子を含む5員環又は6員環を含む複素環を含んでいればよく、例えば、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環等の縮合環と、窒素原子を含む5員環又は6員環を含む複素環とを含む配位子化合物が挙げられる。多座配位子(7)の多座性としては、2座以上であればよく、3座、4座等であってもよい。

[0114] 上記一般式(5)の多座アミン配位子としては、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下、「TMEDA」と略称することがある)、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン(以下、「TMPDA」と略称することがある)、N, N, N', N'-テトラメチルー1, 4-ジアミノブタン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン(以下、「TEEDA」と略称することがある)、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等の2座配位の多座アミン化合物等が挙げられる。

[0115] 上記一般式(6)で表される化合物としては、1, 4, 8, 11-テトラメチルー1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン等のシクロ環を

有する化合物；4，11-ジメチル-1，4，8，11-テトラアザビシクロヘキサデカン等のビシクロ環を有する化合物；2，5，9，12-テトラメチル-2，5，9，12-テトラアザテトラデカン、2，6，9，13-テトラメチル-2，6，9，13-テトラアザテトラデカン、2，5，8，12-テトラメチル-2，5，8，12-テトラアザテトラデカン、N，N，N，N'，N'，N'-ペンタメチルジエチレントリアミン（以下、「PMDETA」と略称することがある）、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミン、N，N-ビス（2-ジメチルアミノエチル）-N，N'-ジメチルエチレンジアミン（以下「HMTETA」と略称することがある）、トリス〔2-（ジメチルアミノ）エチル〕アミン（以下、「Me₆TREN」と略称することがある）等の環を有しない化合物等の多座アミン化合物が挙げられる。

[0116] 上記含窒素複素環を含む多座配位子（7）としては、N-（n-プロピル）ピリジルメタンイミン、N-（n-オクチル）ピリジルメタンイミン等の含窒素複素環を1個有する多座配位子；2，2'-ビピリジン、4，4'-ジ-（5-ノニル）-2，2'-ビピリジン、N-プロピル-N，N-ジ（2-ピリジルメチル）アミン、N'，N'-ジメチル-N'，N'-ビス（（ピリジン-2-イル）メチル）エタン-1，2-ジアミン、2，6-ビス（1-ピラゾール）-ピリジン（以下、「DPP」と略称することがある）、2-（2-ピリジル）ベンゾイミダゾール、トリス〔（2-ピリジル）メチル〕アミン、3，6-ジ（2-ピリジル）-1，2，4，5-テトラジン、N，N，N'，N'-テトラキス（2-ピリジルメチル）エチレンジアミン、2，4，6-トリ（2-ピリジル）-1，3，5-トリアジン等の含窒素複素環を2個以上有する多座配位子等が挙げられる。

[0117] これらの中でも、TPP、トリ（o-トリル）ホスフィン、DMPP、TMOPP、BPFPP、TPFPP、TFPP、BINAP、TMEDA、TMPDA、TEEDA、PMDETA、Me₆TREN、HMTETA、DPPが好適に用いられる。

[0118] 配位子化合物（F）は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせ、2種以上を配合してもよい。配位子化合物（F）は、本発明の歯科用硬化性組成物中の化学重合開始剤系の触媒活性を高めるために用いられる。

配位子化合物（F）の含有量は、硬化性、硬化物の機械的強度、及び歯質に対する接着性の観点から、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.001～10質量部の範囲が好ましく、0.005～8質量部の範囲がより好ましく、0.01～5質量部の範囲がさらに好ましく、0.05～4質量部の範囲が特に好ましい。

ある好適な実施形態としては、歯質に対する接着性がより優れる点から、歯科用セメントとして使用する場合、配位子化合物（F）の含有量が、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.005～2.5質量部の範囲である、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

また、本発明の歯科用硬化性組成物において、化学重合開始剤（C）の含有量と、配位子化合物（F）の含有量との質量比は、化学重合開始剤（C）：配位子化合物（F）＝1：0.0001～1：10が好ましく、硬化性、硬化物の機械的強度、歯質に対する接着性により優れる点から、1：0.005～1：5がより好ましく、1：0.01～1：2.5がさらに好ましい。

前記範囲で、歯科用硬化性組成物が化学重合開始剤（C）に対して所定の割合で配位子化合物（F）を含むことで、重合開始剤系の活性をより顕著に向上させることができる。

[0119] 本発明の歯科用硬化性組成物は、組成物の十分な操作性、さらに硬化物の十分なX線不透過性及び機械的強度を得るため、フィラー（G）をさらに含んでもよい。

[0120] フィラー（G）としては、本発明の効果を損なわない限り、あらゆるフィラーを用いることができ、無機系フィラー、有機系フィラー、及び無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーが挙げられる。

フィラー（G）は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせ

て配合してもよい。

フィラー（G）の平均粒子径は $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、平均粒子径が $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0121] 無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレイ、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O などを含有する、セラミックス及びガラス類が挙げられる。ガラス類としては、リチウムボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラスが挙げられる。無機系フィラーとしては結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムも好適に用いられる。

接着力、取り扱い性の点で、平均粒子径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粒子シリカが好ましく使用される。

ある好適な実施形態としては、フィラー（G）をさらに含み、フィラー（G）が、平均粒子径が $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の無機系フィラーと、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 超 $10 \mu\text{m}$ 以下の無機系フィラーとを含む、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

無機系フィラーとしては、市販品を使用してもよい。市販品としては、「アエロジル（登録商標）OX50」、「アエロジル（登録商標）50」、「アエロジル（登録商標）200」、「アエロジル（登録商標）380」、「アエロジル（登録商標）R972」、「アエロジル（登録商標）130」、「AEROXIDE（登録商標）Alu C」（以上、いずれも日本アエロジル株式会社製、商品名）が挙げられる。

なお、本発明において、無機系フィラーに後記するように表面処理をした場合は、無機系フィラーの平均粒子径は、表面処理前の平均粒子径を意味する

。

[0122] 有機系フィラーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエンゴムが挙げられる。

[0123] 無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合体にてコーティングした無機／有機複合フィラーが挙げられる。

[0124] 硬化性、機械的強度、取り扱い性を向上させるために、フィラー（G）はシランカップリング剤などの公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。

表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0125] 平均粒子径（平均一次粒子径）はレーザー回折散乱法又は粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の超微粒子の粒子径測定には電子顕微鏡観察が簡便である。基準となる $0.1\ \mu\text{m}$ はレーザー回折散乱法により測定した値である。

レーザー回折散乱法は、例えば、 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準でレーザー回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300、株式会社島津製作所製）により測定できる。

電子顕微鏡観察には、走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、SU3800、S-4000等）を使用できる。電子顕微鏡観察は、粒子の電子顕微鏡写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mac-

View（株式会社マウンテック製））を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子径は、粒子の最長の長さで最短の長さの算術平均値として求められ、粒子の数とその粒子径より、平均一次粒子径が算出される。

[0126] フィラー（G）の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、本発明の歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部に対して、50～500質量部の範囲が好ましく、80～400質量部の範囲がより好ましく、100～300質量部の範囲がさらに好ましい。これらの範囲内であれば、硬化物の十分なX線不透過性、又は十分な機械的強度が得られるとともに、十分なペーストの操作性が得られる。

また、フィラー（G）の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、本発明の歯科用硬化性組成物の全量において、50～97質量%が好ましく、55～95質量%がより好ましく、60～90質量%がさらに好ましい。

[0127] 本発明の歯科用硬化性組成物は、レドックス型の重合開始剤を含むものであるが、光照射によっても重合開始するデュアルキュア型の歯科用硬化性組成物とするために、或いは光照射によって重合開始する歯科用接着材との歯科用キット（例えば、後述する歯科用キット（Y-2））とするために、上述の重合開始剤系とは別の成分として、歯科用硬化性組成物中にさらに従来公知の光重合開始剤系（H）を含んでもよい。

[0128] 光重合開始剤系（H）は、 α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、（ビス）アシルホスフィンオキシド類、 α -アミノアセトフェノン類が挙げられる。

[0129] α -ジケトン類としては、例えば、d1-カンファークノン（以下、「CQ」と略称することがある）、ベンジル、2,3-ペンタンジオンが挙げられる。

[0130] ケタール類としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが挙げられる。

[0131] チオキサントン類としては、例えば、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンが挙げられる。

[0132] 前記（ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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メトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルビス（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフィンオキシド、特公平3-57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキシド化合物、及びこれらの塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等が挙げられる。

ビスアシルホスフィンオキシド類としては、例えば、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、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シド、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シド、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シド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、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）-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ジベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、トリス（2, 4-ジメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、トリス（2-メトキシベンゾイル）ホスフィンオキシド、及びこれらの塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等が挙げられる。これら（ビス）アシルホスフィンオキシド類の中でも、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、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメ

トキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド及び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ナトリウム塩が好ましい。

[0133] α -アミノアセトフェノン類としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-ブタノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-ペンタノン、2-ベンジル-2-ジエチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-ペンタノンが挙げられる。

[0134] また、光硬化性を高めるために、光重合開始剤と、光重合開始剤用の重合促進剤とを併用してもよい。光重合開始剤用の重合促進剤としては、第3級アミン類、アルデヒド類、ベンズアルデヒド誘導体、チオール化合物、トリハロメチル基により置換されたトリアジン系化合物などが挙げられる。

[0135] 第3級アミン類としては、例えば、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチル-p-トルイジン、N，N-ジメチル-m-トルイジン、N，N-ジエチル-p-トルイジン、N，N-ジメチル-3，5-ジメチルアニリン、N，N-ジメチル-3，4-ジメチルアニリン、N，N-ジメチル-4-エチルアニリン、N，N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N，N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N，N-ジメチル-3，5-ジ-t-ブチルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3，5-ジメチルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3，4-ジメチルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-エチルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-イソプロピルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-4-t-ブチルアニリン、N，N-ビス（2-ヒドロキ

シエチル) - 3, 5 - ジイソプロピルアニリン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリン、4 - (N, N - ジメチルアミノ) 安息香酸 n - ブトキシエチル、4 - (N, N - ジメチルアミノ) 安息香酸 2 - (メタクリロイルオキシ) エチル、4 - (N, N - ジメチルアミノ) 安息香酸エチル、4 - (N, N - ジメチルアミノ) 安息香酸ブチル、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、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 - 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、トリエタノールアミン、2 - (ジメチルアミノ) エチル (メタ) アクリレート、N - メチルジエタノールアミンジ (メタ) アクリレート、N - エチルジエタノールアミンジ (メタ) アクリレート、トリエタノールアミンモノ (メタ) アクリレート、トリエタノールアミンジ (メタ) アクリレート、トリエタノールアミントリ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

アルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。

ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p - メトキシベンズアルデヒド、p - エトキシベンズアルデヒド、p - n - オクチルオキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。

チオール化合物としては、例えば、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、デカンチオール、チオ安息香酸などが挙げられる。

トリハロメチル基により置換されたトリアジン系化合物としては、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基などのトリハロメチル基を少なくとも一つ有する s - トリアジン化合物であれば公知の化合物が何ら制限なく使用できる。

[0136] 前記光重合開始剤及び光重合開始剤用の重合促進剤はそれぞれ 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

光重合開始剤及び光重合開始剤用の重合促進剤の含有量は特に限定されな

いが、得られる歯科用セメントの硬化性等の観点からは、重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.001～10質量部であることが好ましく、0.005～5質量部がより好ましく、0.01～3質量部がさらに好ましい。

[0137] 本発明の歯科用硬化性組成物は、さらにフッ素イオン放出性物質を含んでもよい。フッ素イオン放出性物質を配合することによって、歯質に耐酸性を付与することができる歯科用セメントが得られる。

フッ素イオン放出性物質としては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオライドとの共重合体などのフッ素イオン放出性ポリマー；セチルアミンフッ化水素酸塩、シクロヘキシルアミンフッ化水素酸塩、ジイソブチルアミンフッ化水素酸塩、トリエチルアミン三フッ化水素酸塩などの脂肪族又は脂環式第1、第2又は第3級アミンのフッ化水素酸塩；フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物類等が挙げられる。

前記フッ素イオン放出性物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0138] この他、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pH調整剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、有機溶媒、水等の溶媒、増粘剤、着色剤、抗菌剤、香料等を配合してもよい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

pH調整剤としては、光重合開始剤用の重合促進剤として例示した第3級アミン類等が挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類（例えば、エタノール、メタノール、イソプロパノール等）、エーテル類、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等）などを用いることができる。

[0139] 本発明の歯科用硬化性組成物は、前記含有成分に応じて、常法に従い調製すればよい。本発明の歯科用硬化性組成物は、粉剤と液剤の形態、ペーストと液剤の形態、2ペースト型と液剤の形態、及び2ペースト型の形態、等か

ら適宜選択して実施できる。

操作性の観点でより好ましい実施形態としては、ペーストと液剤の形態、2ペースト型と液剤の形態、2ペースト型の形態で用いられる。

2ペースト型においては、それぞれのペーストをペースト同士が隔離された状態で保存し、使用直前にその2つのペーストを混練し、化学重合を進行させて硬化させることが好ましい。前記ペーストは、通常、フィラー（G）以外の成分を混合して調製した液状成分とフィラー（G）（粉末）とを混練することにより調製される。2ペースト型と液剤、或いはペーストと液剤の形態においては、液剤とペーストが接触することにより、その界面部分で化学重合が開始するように構成されている。

[0140] ある好適な実施形態（X）としては、第一剤と第二剤を備える2ペースト型である歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0141] 前記2ペースト型の歯科用硬化性組成物において、前記第一剤が、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、及び化学重合開始剤（C）を含有し、前記第二剤が、酸性基を有しない重合性単量体（B）、及び重合促進剤（D）を含有し、前記第一剤又は第二剤が、遷移金属化合物（E）及び配位子化合物（F）を含有することが好ましい。

[0142] ある好適な実施形態（X-1）としては、前記第一剤が遷移金属化合物（E）を含有し、前記第二剤が配位子化合物（F）を含有する歯科用硬化性組成物が挙げられる。

他の好適な実施形態（X-2）としては、前記第一剤が遷移金属化合物（E）及び配位子化合物（F）を含有する歯科用硬化性組成物が挙げられる。

さらに他の好適な実施形態（X-3）としては、前記第一剤が配位子化合物（F）を含有し、前記第二剤が遷移金属化合物（E）を含有する歯科用硬化性組成物が挙げられる。

さらに他の好適な実施形態（X-4）としては、前記第二剤が遷移金属化合物（E）及び配位子化合物（F）を含有する歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0143] 本発明の歯科用硬化性組成物の硬化物の曲げ強さは、用途に応じて、目的とする曲げ強さが得られる限り、特に限定されない。例えば、歯科用硬化性組成物を支台築造材料に用いる場合、80MPa以上が好ましく、85MPa以上がより好ましく、90MPa以上がさらに好ましい。例えば、歯科用硬化性組成物を歯科用レジンセメント（好適には、自己接着性歯科用レジンセメント）に用いる場合、20MPa以上が好ましく、25MPa以上がより好ましく、30MPa以上がさらに好ましい。曲げ強さの測定方法は、実施例に記載のとおりである。

[0144] 他のある実施形態（X-5）としては、前記したいずれかの2ペースト型である歯科用硬化性組成物において、重合促進剤（D）が、芳香族アミン、芳香族スルフィン酸及びその塩、硫黄を有する還元性無機化合物、チオ尿素化合物、アスコルビン酸化合物、ボレート化合物、及びバルビツール酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0145] 特許文献4では、歯科用硬化性組成物としては、歯質に対する良好な接着性が得られていたものの、この接着性を得るための触媒系以外の大きな要因としては、実施例で示されるように、親水性重合性単量体（B-1）であるHEMAと、酸性基を有する重合性単量体（A）であるMDPとの合計含有量が多いことが挙げられる。このような場合、これらの成分の合計含有量が多いことに起因して吸水性が上がり、機械的強度の耐久性が低下してしまうおそれがある。また、親水性重合性単量体（B-1）と、酸性基を有する重合性単量体（A）との合計含有量が少ない場合には、化学硬化性にさらに改善の余地があることが見い出された。一方で、本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体（A）と親水性重合性単量体（B-1）との合計含有量が、歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部において、20質量部未満であっても、配位子化合物（F）を含むことで、機械的強度の耐久性が低下することを抑制しつつ、歯質に対する良好な接着性が得られる。

本発明の歯科用硬化性組成物は、酸性基を有する重合性単量体（A）と親水性重合性単量体（B－1）との合計含有量が、歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部において、18質量部以下であってもよい。

また、本発明の歯科用硬化性組成物は、配位子化合物（F）を含むことで、重合開始剤系の活性を顕著に向上させることができ、優れた機械的強度の耐久性が得られるため、酸性基を有する重合性単量体（A）と親水性重合性単量体（B－1）との合計含有量が、歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部において、20質量部以上であってもよい。酸性基を有する重合性単量体（A）と親水性重合性単量体（B－1）との合計含有量が、歯科用硬化性組成物の重合性単量体成分の全量100質量部において、20質量部以上である場合においても、本発明の歯科用硬化性組成物は、配位子化合物（F）を含むことで、特許文献4に比べて歯質に対してより良好な接着性が得られる。

[0146] 本発明の歯科用硬化性組成物は、デュアルキュア型の歯科用硬化性組成物としてもよい。他のある実施形態（X－6）としては、前記したいずれかの2ペースト型である歯科用硬化性組成物において、重合促進剤（D）が、ベンゾトリアゾール化合物又はベンゾイミダゾール化合物と、芳香族アミン、芳香族スルフィン酸塩、硫黄を有する還元性無機化合物、チオ尿素化合物、及びアスコルビン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとを含有し、光重合開始剤系（H）を含有する、歯科用硬化性組成物が挙げられる。

[0147] 前記した2ペースト型である歯科用硬化性組成物のいずれの実施形態（実施形態（X－1）～実施形態（X－6）等）においても、上述の説明に基づいて、各成分の種類及び量を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。例えば、上記実施形態において、遷移金属化合物（E）の含有量と、配位子化合物（F）の含有量との質量比、及び／又は化学重合開始剤（C）の含有量と、配位子化合物（F）の含有量との質量比を、所望の比率に規定することができる。

また、上記したいずれの実施形態においても、各歯科用硬化性組成物の組成を適宜変更することで、各特性（硬化物の曲げ強さ、曲げ弾性率、操作余裕時間等）の値を用途に応じた好適な範囲に調整することができる。

[0148] 本発明は、単剤（例えば、２ペースト型の歯科用硬化性組成物）の実施形態以外に、前記した歯科用硬化性組成物の各成分を備える歯科用キットの実施形態を包含する。以下に、各歯科用キットの実施形態について説明する。

[0149] 各歯科用キットにおいても、本発明の歯科用硬化性組成物と同様に、配位子化合物（F）を含み、重合開始剤系等の他の成分と組み合わせることで、重合開始剤系の活性を顕著に向上させることができるため、本発明の効果が得られる。また、他の成分が、重合開始剤系の活性を妨げることがない。そのため、前記した２ペースト型の歯科用硬化性組成物以外にも、後述する歯科用キット（Y-1）、歯科用キット（Y-2）等の実施形態も本発明の変形例として使用できる。このように、本発明は、用途が限定されず、種々の歯科用途に用いることもできる。各歯科用キットにおいて、特に記載される場合を除いて、本発明の歯科用硬化性組成物の成分と同様の種類、含有量を使用できる。

[0150] 本発明のある好適な実施形態としては、歯科用水系接着性組成物（I）と歯科用ペースト組成物（II）（以下、「ペースト状の歯科用硬化性組成物（II）」と称することがある）とを備え、

前記歯科用水系接着性組成物（I）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、配位子化合物（F）、及び水を含み、

前記歯科用ペースト組成物（II）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及びフィラー（G）を含む、歯科用キット（Y-1）が挙げられる。

[0151] 前記歯科用水系接着性組成物（I）における酸性基を有する重合性単量体（A）の含有量は、歯科用水系接着性組成物（I）の液成分の全量１００質量部において、３～３５質量部であることが好ましく、５～３０質量部であることがより好ましく、１０～２５質量部であることがさらに好ましい。

前記歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）における配位子化合物（F）の含有量は、歯科用キットにおいて重合開始剤系の活性を顕著に向上させることができる点、硬化性、硬化物の機械的強度、及び歯質に対する接着性の観点から、歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）の液成分の全量１００質量部に対して、０．１～１０質量部であることが好ましく、０．３～８質量部であることがより好ましく、０．５～５質量部であることがさらに好ましい。

前記歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）における水の含有量は、歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）の液成分の全量１００質量部において１５～６０質量部であることが好ましく、１８～５５質量部であることがより好ましく、２０～５０質量部であることがさらに好ましい。歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）は、水以外の溶媒（例えば、有機溶媒）を含有していてもよい。

[0152] 本明細書において、歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）に含まれ得る「液成分」としては、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、溶媒（水、有機溶媒等）が挙げられる。

[0153] 歯科用キット（Y-1）における歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）は、配位子化合物（F）を含んでもよく、含まなくてもよい。前記歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）における各成分の種類及び含有量は、本発明の歯科用硬化性組成物と同様である。

[0154] 本発明の他のある好適な実施形態としては、歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）と歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）とを備え、

前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、配位子化合物（F）、光重合開始剤系（H）を含み、

前記歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）及びフィラー（G）を含む、歯科用キット（Y-2）が挙げられる。

[0155] 前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）における酸性基を有する重合性単量体（A）の含有量は、歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）の液成分１００質量部に

において、1～50質量部であることが好ましく、1～45質量部であることがより好ましく、2～40質量部であることがさらに好ましい。

前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）における酸性基を有しない重合性単量体（B）の含有量は、歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）の液成分100質量部において、40～99質量部であることが好ましく、45～98質量部であることがより好ましく、50～98質量部であることがさらに好ましい。

前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）における配位子化合物（F）の含有量は、歯科用キットにおいて重合開始剤系の活性を顕著に向上させることができる点、硬化性、硬化物の機械的強度、及び歯質に対する接着性の観点から、歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）の液成分100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.3～8質量部であることがより好ましく、0.5～5質量部であることがさらに好ましい。

前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）における光重合開始剤系（H）の含有量は、前記歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.001～20質量部であることが好ましく、0.005～15質量部であることがより好ましく、0.01～10質量部であることがさらに好ましい。

[0156] 歯科用キット（Y-2）における歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）は、配位子化合物（F）を含んでもよく、含まなくてもよい。前記歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）における各成分の種類及び含有量は、本発明の歯科用硬化性組成物と同様である。

[0157] 本発明の歯科用硬化性組成物は、歯牙患部の欠損部に対してクラウン、インレー、ブリッジ等の歯科用補綴物と歯質との接着、及び支台築造等に用いられる。

本発明の歯科用硬化性組成物は、歯科用レジンセメント等の歯科用セメントとして使用できる。本発明の歯科用硬化性組成物は、特に、歯科用レジンセメント、自己接着性歯科用レジンセメント、支台築造材料として好適に用いられる。

[0158] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、前記構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0159] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下で用いる略称及び略号については次の通りである。以下の実施例及び比較例に用いた化合物及びフィラーは、特に製造方法を記載した場合を除いて、市販品を用いた。

[0160] 〔酸性基を有する重合性単量体（A）〕

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

[0161] 〔酸性基を含有しない重合性単量体（B）〕

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

Bis-GMA：2,2-ビス〔4-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル〕プロパン

D2.6E：2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エトキシ基の平均付加モル数：2.6）

TEGDMA：トリエチレングリコールジメタクリレート

#801：1,2-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

[0162] 〔化学重合開始剤（C）〕

THP：1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド

BPB：t-ブチルペルオキシベンゾエート

KPS：ペルオキソ二硫酸カリウム

[0163] 〔重合促進剤（D）〕

DEPT：N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン

TPSS：2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸

亜硫酸ナトリウム： Na_2SO_3

BTA：1H-ベンゾトリアゾール

P y T U : 1 - (2 - ピリジル) - 2 - チオ尿素

D M E T U : 4 , 4 - ジメチルエチレンチオ尿素

P A : パルミチン酸アスコルビル

[0164] [遷移金属化合物 (E)]

C u A : 酢酸銅 (I I)

V O A A : バナジルアセチルアセトナート (I V)

[0165] [配位子化合物 (F)]

T P P : トリフェニルホスフィン

B P F P P : ビス (ペンタフルオロフェニル) フェニルホスフィン

T P F P P : トリス (ペンタフルオロフェニル) ホスフィン

T F P P : トリス (4 - フルオロフェニル) ホスフィン

D M P P : トリス (2 , 6 - ジメトキシフェニル) ホスフィン

T M O P P : トリス (4 - メトキシフェニルホスフィン)

B I N A P : (±) - 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル

P M D E T A : N , N , N , N ' , N ' ' , N ' ' - ペンタメチルジエチレントリアミン

T E E D A : N , N , N ' , N ' - テトラエチルエチレンジアミン

M e ₆ T R E N : トリス [2 - (ジメチルアミノ) エチル] アミン

[0166] [フィラー (G)]

表面処理 B a ガラス粉末 :

バリウムガラス (エステック社製、商品コード「E - 3 0 0 0」) をボールミルで粉砕し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉の平均粒子径をレーザー回折式粒子径分布測定装置 (株式会社島津製作所製、型式「S A L D - 2 3 0 0」) を用いて体積基準で測定したところ、2 . 4 μ m であった。このバリウムガラス粉 1 0 0 質量部に対して常法により 3 質量部の γ - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、表面処理 B a ガラス粉末を得た。

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

アルミナ：日本アエロジル株式会社製の酸化アルミニウム、商品名「A E R O X I D E（登録商標）A l u C」、平均粒子径：1 3 n m

[0167] [光重合開始剤系（H）]

C Q : d l - カンファーキノン

[0168] [光重合開始剤用の重合促進剤]

P D E : 4 - (N , N - ジメチルアミノ) 安息香酸エチル

[0169] [p H調整剤]

D M A E M A : 2 - (ジメチルアミノ) エチルメタクリレート

T T A : トリエタノールアミン

[0170] [重合禁止剤]

B H T : 2 , 6 - ジー t - プチル - 4 - メチルフェノール

[0171] (実施例 1 - 1 ~ 1 - 2 1 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 3)

表 1 及び表 2 に記載の各成分の内、フィラー以外の成分を常温で混合し、均一な液状成分とした後、得られた液状成分とフィラーとを混練することにより、実施例 1 - 1 ~ 1 - 2 1 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の歯科用硬化性組成物を調製した。

次いで、これらの歯科用硬化性組成物を用い、後述の方法に従って、2 3 °C 操作時間、牛歯象牙質への接着強さ、曲げ強さ及び曲げ弾性率を測定した。表 1 及び表 2 に、この歯科用硬化性組成物の配合比（質量部）及び試験結果を示す。

[0172]

[表1]

	成分(質量部)													
	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6	実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	実施例1-10	実施例1-11	実施例1-12	実施例1-13	実施例1-14
第一剤	酸性基含有重合性単量体(A)	MDP												
	酸性基を有しない重合性単量体(B)	HEMA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		Bis-GMA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		D28E	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		TEGDMA	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	化学重合開始剤(C)	THP												
		BPB	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
		KPS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	遷移金属化合物(E)	CuA	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0005	0.0005
	配位子化合物(F)	PMDETA												
Me6TREN														
TEEDA														
第二剤	重合禁止剤	BHT												
		表面処理Baガラス粉末	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
		R972	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	酸性基を有しない重合性単量体(B)	D28E	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
		TEGDMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		DEPT	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
		TPSS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	重合促進剤(D)	亜硫酸ナトリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
		BITA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
		PyTU												
PA											0.7	0.7	0.7	
第三剤	遷移金属化合物(E)	VOAA												
		TPP												
		BPFP	2	0.000	0.02	4	5.5					2	2	
	配位子化合物(F)	TPFP												2
		TFPP												
		DMPP												
		TMOPP						2						
	BINAP							2						
	PMDETA								2					
	TEEDA									2				
重合禁止剤	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	フィラー(G)	表面処理Baガラス粉末	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
		アルミナ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		23℃操作時間(分)	3.5	3.9	3.7	2.2	2.1	2.2	2.1	3.8	2.2	3.4	2.5	2.9
性能	象牙質への引張接着強度(MPa)(37℃1日後)	9.8	7.3	9.5	9.7	7.4	9.7	9.8	10.5	10.0	14.3	9.5	10.9	10.5
	曲げ強度(MPa)	102.1	95.0	102.1	107.4	103.2	101.0	108.9	108.0	104.4	105.6	115.2	113.0	105.0
	曲げ弾性率(GPa)	6.3	6.0	6.4	6.8	6.7	6.5	6.7	6.0	6.2	6.6	6.8	6.8	6.3
	曲げ弾性率(MPa)(50℃28日後)	115.2	100.1	118.8	119.5	110.0	112.1	116.3	116.7	116.2	113.0	123.6	120.2	110.4
曲げ弾性率(GPa)(50℃28日後)	7.3	6.8	6.9	7.7	7.5	7.3	7.5	6.9	7.0	7.3	7.4	7.3	7.0	

[0173]

[表2]

	成分(質量部)	実施例1-15 実施例1-16 実施例1-17 実施例1-18 実施例1-19 実施例1-20 実施例1-21 比較例1-1 比較例1-2 比較例1-3														
		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
第一剤	酸性基含有重合性単量体(A)	MDP														
	HEMA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	酸性基を有しない重合性単量体(B)	Bis-GMA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	D2.6E	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	TEGDMA	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	THP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	化学重合開始剤(C)	BPB														
	KPS															
	遷移金属化合物(E)	CuA	0.005	0.005		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0015	0.01	0.01	0.02	0.02
	配位子化合物(F)	PMDETA														
第二剤	Me6TREN	2														
	TEEDA		2													
	BHT	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	表面処理Baガラス粉末	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	R972	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	D2.6E	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	TEGDMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	DEPT															
	IPSS															
	亜硫酸ナトリウム															
性能	重合促進剤(D)	BTA														
	PvTU	0.7	0.7	0.7												
	PA				2	2	2	2	2	2	2		2	2	0.7	2
	VOAA			0.05												
	遷移金属化合物(E)	TPP			2											
	BPFPP															
	TPHPP															
	TFPP															
	DMPP															
	TMOPP															
性能	BINAP															
	PMDETA															
	TEEDA															
	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	表面処理Baガラス粉末	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	アルミナ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	23°C操作時間(分)	20	21	25	40	33	30	30	31	31	41	35	35	35	35	35
	象牙質への引張接着強さ(37°C1日後)(MPa)	9.5	9.9	10.1	12.4	11.9	12.0	12.3	12.3	12.3	5.8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	曲げ強さ(MPa)	108.9	109.0	112.7	105.0	104.2	108.9	105.4	105.4	105.4	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
	曲げ弾性率(GPa)	6.3	6.2	6.4	6.3	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	5.0	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	曲げ強さ(MPa)耐久性(50°C28日後)	114.2	117.8	117.3	112.4	111.1	115.6	113.2	113.2	83.2	84.9	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	曲げ弾性率(GPa)耐久性(50°C28日後)	6.8	6.8	6.9	6.8	6.9	6.9	6.8	6.8	4.9	5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3

[0174] (製造例A~C)

表3に記載の各成分の内、フィラー以外の成分を常温で混合し、均一な液状成分とした後、得られた液状成分とフィラーとを混練することにより、製造例A～Cの歯科用ペースト組成物（ⅠⅠ）を調製した。

[0175] [表3]

成分(質量部)			製造例A	製造例B	製造例C
第一剤	酸性基含有重合性単量体(A)	MDP	15		15
		HEMA	10	10	10
	酸性基を有しない重合性単量体(B)	Bis-GMA	20	20	20
		D2.6E	30	30	30
		TEGDMA	25	40	25
		THP		3	3
	化学重合開始剤(C)	BPB	1		
		KPS	1		
	遷移金属化合物(E)	CuA	0.001		0.01
	重合禁止剤	BHT	0.15	0.15	0.15
第二剤	フィラー(G)	表面処理Baガラス粉末	200	200	200
		R972	30	30	30
	酸性基を有しない重合性単量体(B)	D2.6E	85	75	85
		HEMA		10	
		TEGDMA	15	15	15
	遷移金属化合物(E)	VOAA		0.15	
	重合促進剤(D)	DEPT	0.3		
		TPSS	2.5		
		亜硫酸ナトリウム	3		
		BTA	3		
		DMETU		4	
		PA			4
	重合禁止剤	BHT	0.05	0.05	0.05
	フィラー(G)	表面処理Baガラス粉末	200	200	200
		アルミナ	30	30	30

[0176] (製造例a～k、m及びn)

表4に記載の各成分を常温で混合し、均一な液状の組成物とした。製造例a～eは歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）、製造例f～kは歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）である。製造例mは歯科用接着性組成物であるものの、配位子化合物（F）を含有しない点で、歯科用接着性組成物（ⅠⅠⅠ）には相当しないものである。製造例nは歯科用水系接着性組成物であるものの、配位子化合物（F）を含有しない点で、歯科用水系接着性組成物（Ⅰ）には相当しないものである。

[0177]

[表4]

成分(質量部)	製造例a	製造例b	製造例c	製造例d	製造例e	製造例f	製造例g	製造例h	製造例i	製造例j	製造例k	製造例m	製造例n
酸性基含有重合性単量体(A)	MDP												
酸性基を有しない重合性単量体(B)	Bis-GMA												
	HEMA												
	#801												
溶媒	水												
光重合開始剤系(H)	エタノール												
光重合開始剤利用の重合促進剤	CQ												
pH調整剤	PDE												
	DMAEMA												
	TTA												
遷移金属化合物(E)	VOAA												
	CuA												
配位子化合物(F)	BPFP												
	TFPP												
	DMPP												
	PMDETA												
	TEEDA												
重合禁止剤	BHT												
フラー(G)	R972												

[0178] (実施例2-1~2-26、比較例2-1~2-2)

表3で得られたペースト状の歯科用硬化性組成物(11)と、表4で得ら

れた歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物とをそれぞれ組み合わせて、後述の試験方法に従って、接触時操作余裕時間、象牙質への引張接着強さを測定した。表5～7に、ペースト状の歯科用硬化性組成物（11）と、歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物との組み合わせ及び試験結果を示す。

[0179] [表5]

ペースト		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8	比較例2-1
歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物		製造例a	製造例c	製造例d	製造例e	製造例f	製造例h	製造例j	製造例k	製造例m
性能	接触時操作余裕時間(秒)	>120	>120	>120	>120	110	80	100	80	×
	象牙質への引張接着強さ(MPa)	20.0	23.8	23.1	22.4	21.2	24.6	25.5	25.1	×

[0180] [表6]

ペースト		実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15	実施例2-16	実施例2-17	比較例2-2
歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物		製造例a	製造例b	製造例d	製造例e	製造例f	製造例g	製造例i	製造例j	製造例k	製造例n
性能	接触時操作余裕時間(秒)	>120	>120	>120	>120	110	60	70	80	70	測定不可
	象牙質への引張接着強さ(MPa)	21.9	22.9	23.6	24.0	20.9	24.6	24.3	23.9	25.1	26.5

[0181] [表7]

ペースト		実施例2-18	実施例2-19	実施例2-20	実施例2-21	実施例2-22	実施例2-23	実施例2-24	実施例2-25	実施例2-26
歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物		製造例a	製造例c	製造例d	製造例e	製造例f	製造例g	製造例i	製造例j	製造例k
性能	接触時操作余裕時間(秒)	>120	>120	>120	>120	110	90	90	100	90
	象牙質への引張接着強さ(MPa)	21.0	23.2	23.6	24.0	20.1	24.5	23.1	25.0	24.2

[0182] [歯科用硬化性組成物の23℃操作時間]

23℃の恒温室中において第一剤と第二剤を質量比1：1で混合し、ヘラにてよく混和して1剤とした。混合した時刻からペーストの硬化開始によって温度が上昇し始める時刻までの時間（操作時間）を記録計（横河電機株式会社製）に接続した熱電対（株式会社岡崎製作所製）により測定した。操作時間は、5個の供試サンプルについての測定値の平均値である。

なお、実用的な操作時間は、2分以上8分以下であり、より実用的である点から、2分以上5分未満がより好ましい。

[0183] [歯科用硬化性組成物の牛歯象牙質への接着強さ]

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して象牙質の平坦面を露出させた。露出した平坦面を流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した。研磨後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150μmの粘着テープを貼

着し、接着面積を規定した。次いで、以下の方法にて試験を実施した。

（実施例 1-1～1-21 及び比較例 1-1～1-3）：

各歯科用硬化性組成物の第一剤及び第二剤を等量採取し、10秒間練和した後に、得られた練和物を、ステンレス製円柱棒（直径7mm、長さ2.5cm）の一方の端面（円形断面）に築盛した。

次いで、上記の丸穴の中心と上記のステンレス製円柱棒の中心とが略一致するように、該歯科用硬化性組成物を築盛した側の端面を丸穴内の平滑面（被着面）に載置し、その平滑面に対して垂直にステンレス製の円柱棒を押し付けて接着して、供試サンプルを作製した。供試サンプルは、5個作製した。供試サンプルを、30分間25℃で静置し、蒸留水に浸漬した。蒸留水に浸漬した供試サンプルを、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。この供試サンプルについて、37℃24時間静置後の引張接着強さを調べた。

引張接着強さは、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ「AG-1 100kN」）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定した。表中の、37℃24時間静置後の引張接着強さは、5個の供試サンプルについての測定値の平均値である。

（実施例 2-1～2-26 及び比較例 2-1～2-2）：

製造例 a～k にて調製した歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物を前記丸穴内の平滑面（被着面）に塗布した。製造例 a～e については3秒静置した後に塗布面をエアブローすることで、塗布した歯科用接着性組成物の流動性がなくなるまで乾燥させた。一方、製造例 f～k については、20秒静置後に同様に塗布面にエアブローを行い、歯科用水系接着性組成物の流動性がなくなるまで乾燥させた。

次いで、各製造例 A～C のペースト状の歯科用硬化性組成物（11）の第一剤及び第二剤を等量採取し、10秒間練和した後に、得られた練和物を、ステンレス製円柱棒（直径7mm、長さ2.5cm）の一方の端面（円形断面）に築盛した。次いで、上記の液剤によって処理した丸穴の中心と上記の

ステンレス製円柱棒の中心とが略一致するように、該歯科用硬化性組成物を築盛した側の端面を丸穴内の平滑面（被着面）に載置し、その平滑面に対して垂直にステンレス製の円柱棒を押し付けて接着して、供試サンプルを作製した。供試サンプルは、5個作製した。供試サンプルを、30分間25℃で静置し、蒸留水に浸漬した。蒸留水に浸漬した供試サンプルを、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。この供試サンプルについて、37℃24時間静置後の引張接着強さを調べた。

引張接着強さは、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ「AG-1 100kN」）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定した。表中の、37℃24時間静置後の引張接着強さは5個の供試サンプルについての測定値の平均値である。

[0184] [歯科用硬化性組成物の硬化物の曲げ強さ、曲げ弾性率]

スライドガラス板上にポリエステルフィルムを敷設し、その上に縦2mm×横25mm×深さ2mmのステンレス製の型枠を載置した。

次いで、本発明の歯科用硬化性組成物の第一剤と第二剤を混和したものを型枠内に充填し、型枠内の組成物の表面をポリエステルフィルムを介してスライドガラスで圧接し、2枚のスライドガラスを幅25mmのダブルクリップを用いて固定した。ダブルクリップで固定したサンプルを37℃の恒温器内で1時間静置して重合硬化させた後、サンプルを恒温器から取り出し、型枠から組成物の重合硬化物を取り外した。重合硬化物を37℃の蒸留水中に24時間浸漬して保管した後、これを試験片として曲げ試験を行った。

曲げ強さ及び弾性率は、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ「AG-1 100kN」）により、スパン20mm、クロスヘッドスピード1mm/分で3点曲げ試験を行って測定した。5個の試験片についての曲げ強さ及び曲げ弾性率の平均値を、それぞれその試料の曲げ強さ及び曲げ弾性率とした。

[0185] [歯科用硬化性組成物の硬化物の曲げ強さ及び曲げ弾性率の耐久性]

スライドガラス板上にポリエステルフィルムを敷設し、その上に縦2mm

×横25mm×深さ2mmのステンレス製の型枠を載置した。

次いで、本発明の歯科用硬化性組成物の第一剤と第二剤を混和したものを型枠内に充填し、型枠内の組成物の表面をポリエステルフィルムを介してスライドガラスで圧接し、2枚のスライドガラスを幅25mmのダブルクリップを用いて固定した。ダブルクリップで固定したサンプルを37℃の恒温器内で1時間静置して重合硬化させた後、サンプルを恒温器から取り出し、型枠から組成物の重合硬化物を取り外した。重合硬化物を37℃の蒸留水中に24時間浸漬して保管した後、さらに50℃の水中に28日間浸漬して保管し、これを試験片として曲げ試験を行った。

曲げ強さ及び弾性率は、万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ「AG-1 100kN」）により、支点間距離（スパン）20mm、クロスヘッドスピード1mm／分で3点曲げ試験を行って測定した。

5個の試験片についての曲げ強さ及び曲げ弾性率の平均値を、それぞれその試料の曲げ強さ及び曲げ弾性率の耐久性とした。

[0186] [接触時操作余裕時間]

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。当該平坦面は、直径9mmの円柱の底面が十分に載せられる大きさとした。得られた平坦面を、#1000のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した後、蒸留水中に浸漬した。続いて、円柱状のSUSチップ（直径9mm及び高さ約7mm）の円断面を、#1000のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨した。

以上のようにして得られた、蒸留水に浸漬した牛歯と、研磨後のSUSチップとを、35℃に設定した恒温器中に2時間静置してから試験に用いた。

[0187] 恒温器中に静置後の牛歯を、表面の水をエアブローすることで乾燥した後、平滑面が上になるように、ユーティリティワックス（株式会社ジーシー製）を用いてスライドガラスの上に固定した。牛歯を載せたスライドガラスを恒温器中の作業面に置き、当該作業面と、牛歯の平滑面が平行になるように

牛歯の位置を調整した。

続いて、歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物を上記の平滑面に筆を用いて塗布し、製造例 a～e については 3 秒静置した後に塗布面をエアブローすることで、塗布した歯科用接着性組成物の流動性がなくなるまで乾燥させた。一方、製造例 f～k については、20 秒静置後に同様に塗布面にエアブローを行い、歯科用水系接着性組成物の流動性がなくなるまで乾燥させた。

次いで、前記 SUS チップの研磨面に、製造例 A～C のペースト状の歯科用硬化性組成物（I I）の第一剤と第二剤とを混和したものを載置した後、組成物を塗布した面が、牛歯の平滑面と接するように、牛歯の上に SUS チップを静かに置いた。その後、直ちに 150 g の円柱状の錘（直径 3 cm）を当該 SUS チップの上に 1 秒間載せてから、錘を除去し、この時点を選定開始時間とした。

測定開始から 30 秒経過後に指で軽く触れて SUS チップが動くか否かを確認し、続いて 10 秒毎に同じ動作を繰り返し、SUS チップが動かなくなったところを接触時の操作余裕時間とした。接触時操作余裕時間はできるだけ長いことが求められ、実用的な接触時操作余裕時間は 50 秒以上である。

[0188] 表 1 及び 2 に示すように、本発明に係る歯科用硬化性組成物（実施例 1-1～1-21）は、23℃操作時間が適度であり、牛歯象牙質への接着強さ、曲げ強さ及び曲げ弾性率に優れる結果であった。

一方で、配位子化合物（F）を含まない比較例 1-1～1-3 の歯科用硬化性組成物は、適度な 23℃操作時間であるものの、他の特性を兼ね備えることができず、実施例 1-1～1-21 と比較して劣る結果であった。

また、配位子化合物（F）を含まない比較例 1-1～1-3 は、例えば、実施例 1-1～1-6 と比較例 1-1 との対比から明らかなように、化学硬化性の向上を期待して、化学重合開始剤系全体として含有量を増量させるために遷移金属化合物（E）の含有量を実施例に比べて増量させたにもかかわらず、実施例と同程度の特性を兼ね備えることができなかった。

本発明は、比較例に比べて遷移金属化合物（E）の含有量を低減させたにもかかわらず、配位子化合物（F）が遷移金属化合物（E）の金属原子に配位することにより、化学重合開始剤系の触媒活性が向上し、所望の操作時間を確保しつつ、牛歯象牙質への接着強さ、曲げ強さ及び曲げ弾性率に優れることが確認された。

[0189] 表5～7に示すように、本発明に係る歯科用硬化性組成物（実施例2－1～2－26）は、歯科用接着性組成物又は歯科用水系接着性組成物とペースト状の組成物を接触させた際の接触時操作余裕時間が問題なく使用できる範囲であり、牛歯象牙質への接着強さに優れる結果であった。

[0190] 一方で、表5に示すように、配位子化合物（F）を含まない製造例mを用いる比較例2－1では、接着強さを得るために歯科用接着性組成物（製造例m）に配位子化合物（F）に代えて遷移金属化合物としてバナジウム化合物を配合したところ、組成物が調整後に固化したため、使用できなかった。

また、表6に示すように、配位子化合物（F）を含まない製造例nを用いる比較例2－2では、高い接着強さを得るために歯科用水系接着性組成物（製造例n）に配位子化合物（F）に代えて高濃度の遷移金属化合物を配合したところ、牛歯象牙質への高い接着強さは得られたものの、接触時操作余裕時間が短くて測定できず、実用的ではないものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0191] 本発明の歯科用硬化性組成物は、歯科治療において、クラウン、インレー、ブリッジ等の歯科用補綴物と歯質との合着、支台築造等に好適に用いることができる。

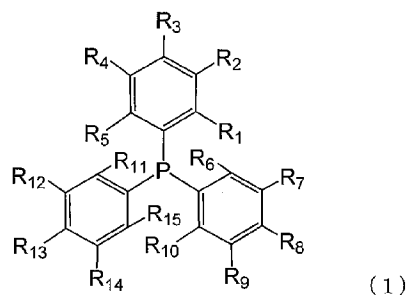
請求の範囲

[請求項1] 酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及び配位子化合物（F）を含有し、

前記配位子化合物（F）が、リン原子を含む配位子、及び窒素原子を含む配位子からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、歯科用硬化性組成物。

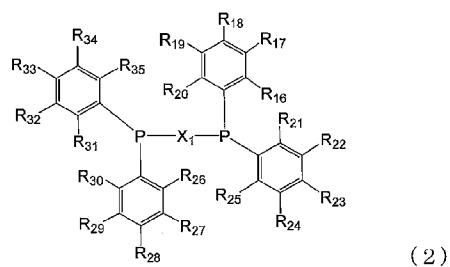
[請求項2] 前記配位子化合物（F）がリン原子を含む配位子であり、
前記リン原子を含む配位子が、下記一般式（1）で表される化合物、一般式（2）で表される化合物、一般式（3）で表される化合物、及び一般式（4）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、請求項1に記載の歯科用硬化性組成物。

[化1]



（ $R_1 \sim R_{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。）

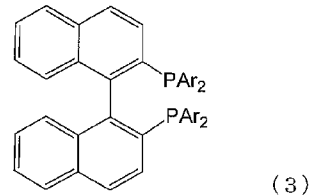
[化2]



（ $R_{16} \sim R_{35}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、極性基

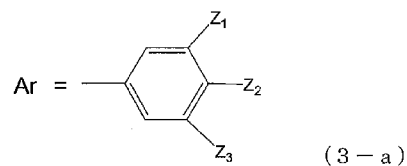
、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、 X_1 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

[化3]

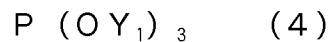


(A_r はそれぞれ独立して、下記一般式(3-a)で表される基を表す。)

[化4]



($Z_1 \sim Z_3$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であり、 $Z_1 \sim Z_3$ の少なくとも1つが水素原子である。)



(Y_1 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。)

[請求項3] 前記リン原子を含む配位子が、一般式(1)で表される化合物、及び一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である、請求項2に記載の歯科用硬化性組成物。

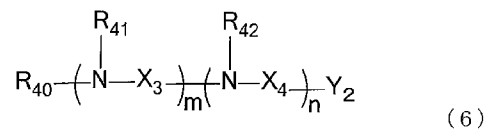
[請求項4] 前記配位子化合物(F)が窒素原子を含む配位子であり、
前記窒素原子を含む配位子が、一般式(5)で表される化合物、一般式(6)で表される化合物、及び含窒素複素環を含む多座配位子(7)からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物であり、
前記多座配位子(7)が、窒素原子を含む5員環又は6員環を含む

複素環を含み、分子中に窒素原子を2個以上有し、2座以上の配位子化合物である、請求項1に記載の歯科用硬化性組成物。



($R_{36} \sim R_{39}$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_2 は置換基を有していてもよい二価の脂肪族基を表す。)

[化5]



(R_{40} 、 R_{41} 、及び R_{42} はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 X_3 、及び X_4 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよく、酸素原子、及び／又は窒素原子を含んでいてもよい二価の脂肪族基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立して、1以上の整数を表し、 Y_2 は置換基を有していてもよいモノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を表し、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び Y_2 のうち任意の2つ以上が一緒になって環を形成していてもよい。 R_{41} 、 R_{42} 、 X_3 、及び X_4 が複数存在する場合、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。)

[請求項5] 前記化学重合開始剤(C)が、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、及びペルオキシ二硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～4のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項6] 前記重合促進剤(D)が、チオ尿素化合物、芳香族スルフィン酸及びその塩、及びアスコルビン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1～5のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項7] 前記遷移金属化合物(E)が、銅化合物及び／又はバナジウム化合

物である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項8] フィラー（G）をさらに含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項9] 第一剤と第二剤を備える 2 ペースト型である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項10] 前記第一剤が、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、及び化学重合開始剤（C）を含有し、

前記第二剤が、酸性基を有しない重合性単量体（B）、及び重合促進剤（D）を含有し、

前記第一剤又は第二剤が、遷移金属化合物（E）及び配位子化合物（F）を含有する、請求項 9 に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項11] 前記配位子化合物（F）の含有量が、歯科用硬化性組成物における重合性単量体成分の全量 100 質量部に対して、0.01 ～ 5 質量部である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項12] 前記化学重合開始剤（C）の含有量と、前記配位子化合物（F）の含有量との質量比が、化学重合開始剤（C）：配位子化合物（F）＝1：0.0001 ～ 1：10 である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項13] 歯科用水系接着性組成物（I）と歯科用ペースト組成物（II）とを備え、

前記歯科用水系接着性組成物（I）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、配位子化合物（F）、及び水を含み、

前記歯科用ペースト組成物（II）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）、及びフィラー（G）を含む、歯科用キット。

[請求項14] 歯科用接着性組成物（III）と歯科用ペースト組成物（II）と

を備え、

前記歯科用接着性組成物（I I I）は、酸性基を有する重合性単量体（A）、酸性基を有しない重合性単量体（B）、配位子化合物（F）、光重合開始剤系（H）を含み、

前記歯科用ペースト組成物（I I）は、酸性基を有しない重合性単量体（B）、化学重合開始剤（C）、重合促進剤（D）、遷移金属化合物（E）及びフィラー（G）を含む、歯科用キット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 6/887**(2020.01)i; **A61K 6/30**(2020.01)i; **A61K 6/64**(2020.01)i; **A61K 6/79**(2020.01)i; **A61K 6/836**(2020.01)i

FI: A61K6/887; A61K6/64; A61K6/79; A61K6/836; A61K6/30

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)

A61K6/887; A61K6/30; A61K6/64; A61K6/79; A61K6/836

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/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	WO 2019/082964 A1 (MITSUI CHEMICALS INC.) 02 May 2019 (2019-05-02) claims 1, 3, 5-6, 8-10, 12, 15, paragraphs [0008], [0065], [0089], [0134], [0168]-[0171], tables 1, 2, example 20	1, 5-12
Y		1-14
Y	JP 2019-502787 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 31 January 2019 (2019-01-31) paragraphs [0018]-[0025]	1-14



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

13 December 2022

Date of mailing of the international search report

27 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037737

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/082964	A1	02 May 2019	US 2020/0291157 A1 claims 1, 3, 5-6, 8-10, 12, 15, paragraphs [0008], [0074], [0075], [0100], [0158], [0159], [0256]-[0258], tables 1, 2, example 20 EP 3702377 A4	
JP	2019-502787	A	31 January 2019	US 2018/0312613 A1 paragraphs [0018]-[0025] WO 2017/095704 A1 EP 3383924 A1 CN 108368202 A KR 10-2018-0089459 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/30(2020.01)i; A61K 6/64(2020.01)i; A61K 6/79(2020.01)i; A61K 6/836(2020.01)i FI: A61K6/887; A61K6/64; A61K6/79; A61K6/836; A61K6/30		
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）） A61K6/887; A61K6/30; A61K6/64; A61K6/79; A61K6/836 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	WO 2019/082964 A1 (三井化学株式会社) 02.05.2019 (2019-05-02) 請求項1, 3, 5-6, 8-10, 12, 15, 段落[0008], [0065], [0089], [0134], [0168]- [0171], 表1-2, 実施例20	1, 5-12
Y		1-14
Y	JP 2019-502787 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 31.01.2019 (2019-01-31) 段落[0018]-[0025]	1-14
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 13. 12. 2022		国際調査報告の発送日 27. 12. 2022
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 梅田 隆志 4C 1785 電話番号 03-3581-1101 内線 3452

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037737

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/082964	A1	02.05.2019	US	2020/0291157	A1	
				Claims			
				1, 3, 5-6, 8-10, 12, 15,			
				Paragraphs [0008], [0074]-			
				[0075], [0100], [0158]-			
				[0159], [0256]-[0258],			
				Tables 1-2, Example 20			
				EP	3702377	A4	
JP	2019-502787	A	31.01.2019	US	2018/0312613	A1	
				Paragraphs [0018]-[0025]			
				WO	2017/095704	A1	
				EP	3383924	A1	
				CN	108368202	A	
				KR	10-2018-0089459	A	