

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-189580

(P2008-189580A)

(43) 公開日 平成20年8月21日(2008.8.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K</b> 6/00 (2006.01)	A 6 1 K 6/00 A	4 C 0 5 2
<b>A 6 1 C</b> 13/00 (2006.01)	A 6 1 C 13/00 B	4 C 0 8 9
<b>A 6 1 C</b> 5/04 (2006.01)	A 6 1 C 13/00 C	
	A 6 1 C 5/04	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2007-24773 (P2007-24773)	(71) 出願人	301069384
(22) 出願日	平成19年2月2日(2007.2.2)		クラレメディカル株式会社
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人	100113181
			弁理士 中務 茂樹
		(74) 代理人	100114535
			弁理士 森 寿夫
		(74) 代理人	100075960
			弁理士 森 廣三郎
		(74) 代理人	100126697
			弁理士 松浦 瑞枝
		(72) 発明者	高瀬 亜希
			ドイツ連邦共和国 マインツ 55131
			アン フォルト エリザベス 15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能性親水性重合性単量体含有組成物

## (57) 【要約】

【課題】歯科用組成物に好適なリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の酸性基を有する重合性単量体、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する多官能性重合性単量体、及び水を含有してなる組成物を提供する。

【解決手段】リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の酸性基を有する重合性単量体(a)、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する重合性単量体(b)及び水(c)を含有してなる組成物であって、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、重合性単量体(a)を2～98重量部、重合性単量体(b)を2～98重量部及び水(c)を1～2000重量部含有してなることを特徴とする組成物である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも 1 種の酸性基を有する重合性単量体 (a)、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体 (b) 及び水 (c) を含有してなる組成物であって、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、重合性単量体 (a) を 2 ~ 98 重量部、重合性単量体 (b) を 2 ~ 98 重量部及び水 (c) を 1 ~ 2000 重量部含有してなることを特徴とする組成物。

## 【請求項 2】

重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、重合性基 1 個と水酸基 1 個以上とを有する重合性単量体 (d) を 1 ~ 90 重量部さらに含有してなる請求項 1 記載の組成物。

10

## 【請求項 3】

重合性単量体 (a) が 10 - メタクリロイルオキシデシルリン酸、1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロピル - 2 - リン酸、2 - メタクリロイルオキシエチルリン酸、4 - メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、4 - メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸及び 11 - メタクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

## 【請求項 4】

重合性単量体 (b) がペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、及びジペンタエリスリトールのジ、トリ及びテトラ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の組成物。

20

## 【請求項 5】

重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、有機溶媒 (e) を 1 ~ 2000 重量部含有してなる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の組成物。

## 【請求項 6】

有機溶媒 (e) が水溶性有機溶媒である請求項 5 記載の組成物。

## 【請求項 7】

重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、重合開始剤 (f) を 0.001 ~ 30 重量部含有してなる請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の組成物。

## 【請求項 8】

30

重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、重合促進剤 (g) を 0.001 ~ 30 重量部含有してなる請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の組成物。

## 【請求項 9】

重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、フィラー (h) を 1 ~ 1000 重量部含有してなる請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の組成物。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか記載の組成物からなる歯科用組成物。

## 【請求項 11】

請求項 10 記載の歯科用組成物からなるプライマー。

## 【請求項 12】

40

請求項 10 記載の歯科用組成物からなるボンディング材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも 1 種の酸性基を有する重合性単量体、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する多官能性重合性単量体、及び水含有してなる組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着剤が用いられる。歯科用接着剤としては、酸性基を有する重合性単量体、及び重合性基と水酸基を有する重合性単量体を配合したものが知られている。

【0003】

例えば、米国特許第5658963号明細書には、重合性の成分、重合開始剤システム、及び、サリチル酸、4-アミノサリチル酸、サリチル酸エステル、4-アミノサリチル酸エステル又はスルファニルアミドから選択される抗菌剤を含有してなる歯科修復用組成物であって、該抗菌剤が組成物全量に対して0.1~5重量%含有してなり、かつ歯科修復用組成物の硬化体の吸水量が $50\mu\text{g}/\text{mm}^3/\text{week}$ 未満であることを特徴とするプライマー、接着剤、ライニング材、プライマー/接着剤、セメント又は充填剤用の歯科修復用組成物について記載されている。これによれば、生体組織や周辺組織に対する悪影響が最小限であり、組成物の修復特性に影響を与えず、さらに抗菌性の働きが長期間持続するような歯科修復用組成物を提供できるとされている。しかしながら、エナメル質及び象牙質に対する接着強度が必ずしも良好ではなく改善が望まれていた。

10

【0004】

ここで、象牙質に対してこのような歯科用接着剤を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透したモノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層（以下、「樹脂含浸層」と呼ぶことがある）を形成する硬化作用を有することが重要である。

20

【0005】

現在までに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を順に適用する3液3ステップ型から、上記脱灰作用と上記浸透作用を統一した2液2ステップ型、さらに上記脱灰作用、上記浸透作用、及び上記硬化作用を全て集約した1液1ステップ型へと歯科用接着剤の使用態様を簡略化する検討が行われている。いずれの使用態様においても接着性に優れた歯科用接着剤として使用可能な組成物が求められている。

【0006】

【特許文献1】米国特許第5658963号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、歯科用組成物に好適なリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の酸性基を有する重合性単量体、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する多官能性重合性単量体、及び水含有してなる組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の酸性基を有する重合性単量体（a）、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する重合性単量体（b）及び水（c）を含有してなる組成物であって、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、重合性単量体（a）を2~98重量部、重合性単量体（b）を2~98重量部及び水（c）を1~200重量部含有してなることを特徴とする組成物を提供することによって解決される。

40

【0009】

このとき、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、重合性基1個と水酸基1個以上とを有する重合性単量体（d）を1~90重量部さらに含有してなることが好適であり、重合性単量体（a）が10-メタクリロイルオキシデシルリン酸、1,3-ジメタクリロイルオキシプロピル-2-リン酸、2-メタクリロイルオキシエチルリン酸、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸及び11-メタクリロイルオキシウンデカン-1,1-ジカルボン酸からなる

50

群から選択される少なくとも１種であることが好適である。重合性単量体（ｂ）がペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールのジ、トリ及びテトラ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも１種であることが好適である。重合性単量体成分の全量１００重量部に対して、有機溶媒（ｅ）を１～２０００重量部含有してなることが好適であり、有機溶媒（ｅ）が水溶性有機溶媒であることが好適である。重合性単量体成分の全量１００重量部に対して、重合開始剤（ｆ）を０．００１～３０重量部含有してなることが好適であり、重合性単量体成分の全量１００重量部に対して、重合促進剤（ｇ）を０．００１～３０重量部含有してなることが好適である。また、重合性単量体成分の全量１００重量部に対して、フィラー（ｈ）を１～１０００重量部含有してなることも好適である。

10

#### 【００１０】

このような組成物の好適な実施態様は歯科用組成物であり、特にプライマー又はボンディング材として好適である。

#### 【発明の効果】

#### 【００１１】

本発明の組成物は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも１種の酸性基を有する重合性単量体、重合性基２個以上と第１級水酸基２個以上とを有する多官能性重合性単量体、及び水を含含有してなるものである。本発明の組成物を歯科用途に用いた場合には、優れた接着強度を示す。したがって、歯科用組成物として適しており、特にプライマー及びボンディング材として適している。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００１２】

本発明の組成物は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも１種の酸性基を有する重合性単量体（ａ）、重合性基２個以上と第１級水酸基２個以上とを有する重合性単量体（ｂ）、及び水（ｃ）を含含有してなるものであり、歯科用組成物として有用である。

#### 【００１３】

本発明で用いられる重合性単量体（ａ）は、重合性基を有し、かつリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも１種の酸性基を有する重合性単量体である。

30

#### 【００１４】

本発明で用いられる重合性単量体（ａ）が重合性基を有することによりラジカル重合が可能となるとともに、他の単量体との共重合が可能となる。ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は（メタ）アクリル基、又は（メタ）アクリルアミド基が好ましい。重合性単量体（ａ）は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合、重合性基は、メタクリル基、又はメタクリルアミド基であることが好ましい。また、重合性単量体（ａ）は、単官能性単量体であっても多官能性単量体であってもよい。

40

#### 【００１５】

また、重合性単量体（ａ）は、上述のように重合性基を有することに加えて、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも１種の酸性基を有する。したがって、重合性単量体（ａ）を含む組成物を歯科用組成物として用いた場合には、重合性単量体（ａ）自身が酸エッチング効果やプライマー処理効果を有するので、酸エッチング処理やプライマー処理などの前処理を必要としない等の利点を有する。

#### 【００１６】

リン酸基を有する重合性単量体（ａ）の例としては、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

50

ルジハイドロジェンホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7 - (メタ) アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9 - (メタ) アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20 - (メタ) アクリロイルオキシイコシルジハイドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔9 - (メタ) アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ビス〔10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ(メタ) アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 2 - プロモエチルハイドロジェンホスフェート、ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシ - (1 - ヒドロキシメチル) エチル〕ハイドロジェンホスフェート、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が例示される。

10

20

#### 【0017】

ピロリン酸基を有する重合性単量体(a)の例としては、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〕、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が例示される。

#### 【0018】

チオリン酸基を有する重合性単量体(a)の例としては、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、アンモニウム塩等が例示される。

30

40

#### 【0019】

ホスホン酸基を有する重合性単量体(a)の例としては、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 - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノアセテート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル - 3 - ホスホノアセテート、及びこれらの酸塩化物、アルカ

50

リ金属塩、アンモニウム塩等が例示される。

【0020】

カルボン酸基を有する重合性単量体 (a) としては、特に限定されないが、分子内に1つのカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体、分子内に複数のカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体などが挙げられる。

【0021】

分子内に1つのカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、N-(メタ)アクリロイルグリシン、N-(メタ)アクリロイルアスパラギン酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸、O-(メタ)アクリロイルチロシン、N-(メタ)アクリロイルチロシン、N-(メタ)アクリロイルフェニルアラニン、N-(メタ)アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-o-アミノ安息香酸、p-ビニル安息香酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸等及び上記(ラジカル)重合性単量体の酸無水物あるいは酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0022】

分子内に複数のカルボキシル基あるいはその酸無水物基を有する一官能性重合性単量体の例としては、例えば、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、9-(メタ)アクリロイルオキシノナン-1, 1-ジカルボン酸、10-(メタ)アクリロイルオキシデカン-1, 1-ジカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデカン-1, 1-ジカルボン酸、12-(メタ)アクリロイルオキシドデカン-1, 1-ジカルボン酸、13-(メタ)アクリロイルオキシトリデカン-1, 1-ジカルボン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリテート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-3'-メタクリロイルオキシ-2'-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)プロピルサクシネート、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸無水物、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオニル-1, 8-ナフタル酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 8-トリカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0023】

上述の酸性基を有する重合性単量体 (a) の中でも、歯科用組成物として用いた場合に接着強度が良好である観点から、重合性単量体 (a) がリン酸基又はカルボン酸基を有することが好ましい。具体的には、重合性単量体 (a) が10-メタクリロイルオキシデシルリン酸、1, 3-ジメタクリロイルオキシプロピル-2-リン酸、2-メタクリロイルオキシエチルリン酸、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸及び11-メタクリロイルオキシウンデカン-1, 1-ジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0024】

本発明の組成物は、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、上記重合性単量体 (a) を2~98重量部含有してなる。重合性単量体 (a) の配合量がこのような範囲にある組成物を歯科用組成物として用いた場合には、重合性単量体 (a) 自身が酸エッチング効果やプライマー処理効果を有するので、酸エッチング処理やプライマー処理などの前

処理を必要としない等の利点を有する。したがって、本発明の組成物が重合性単量体 (a) を含むことにより、簡便であり接着強度が良好なプライマー又はボンディング材を提供することができる。重合性単量体 (a) の配合量が 2 重量部未満の場合、酸エッチング効果やプライマー処理効果が得られないおそれがあり、重合性単量体 (a) の配合量は、3 重量部以上であることが好ましく、5 重量部以上であることがより好ましく、10 重量部以上であることがさらに好ましい。一方、重合性単量体 (a) の配合量が 98 重量部を超える場合、組成物の重合性が低下するとともに接着強度が低下するおそれがあり、重合性単量体 (a) の配合量は、85 重量部以下であることが好ましく、80 重量部以下であることがより好ましく、60 重量部以下であることがさらに好ましく、50 重量部以下であることが特に好ましい。

10

#### 【0025】

本発明の組成物は、酸性基を有する重合性単量体 (a) に加えて、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体 (b) を含有することを特徴とする。このことにより、本発明の組成物を歯科用組成物として用いた場合に、優れた接着強度を示す。本発明で用いられる重合性単量体 (b) は、重合性基を 2 個以上有する多官能性重合性単量体であるため、重合性が高く、架橋性が良好である。重合性単量体 (b) が重合性基を有することによりラジカル重合が可能となるとともに、他の単量体との共重合が可能となる。ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は (メタ) アクリル基、又は (メタ) アクリルアミド基が好ましい。重合性単量体 (b) は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合、重合性基は、メタクリル基、又はメタクリルアミド基であることが好ましい。

20

#### 【0026】

また、重合性単量体 (b) は、重合性基 2 個以上を有することに加えて、第 1 級水酸基を 2 個以上有するため、親水性が高く、後述する本発明の組成物を歯科用組成物として用いた場合に、象牙質のコラーゲン層への浸透が良好であり、接着強度が高い利点を有する。実際に、後述する実施例における実施例 1 ~ 6 と、比較例 1 ~ 4 との対比から明らかなように、第 2 級水酸基が 1 個又は 2 個のモノマーや、第 1 級水酸基が 1 個のみのモノマーを用いた場合には、十分な接着強度が得られない。重合性基を 2 個以上有し、かつ第 1 級水酸基を 2 個以上有する重合性単量体 (b) を歯科用組成物の成分として用いることで、歯質に対して優れた接着強度を示す。重合性単量体 (b) としては、分子量当たりの重合性基と第 1 級水酸基の個数が多い方が、浸透性や架橋密度の観点で好ましいが、化合物の入手が容易であるとともに得られる組成物の取扱性が良好である観点から、重合性基は 6 個以下、第 1 級水酸基は 6 個以下であることが好ましい。

30

#### 【0027】

このような重合性単量体 (b) としては、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体であれば特に限定されないが、重合後に形成されるコラーゲンとのハイブリッド層の強度が良好であるとともに接着強度が良好である観点から、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、及びジペンタエリスリトールのジ、トリ及びテトラ (メタ) アクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

40

#### 【0028】

本発明の組成物は、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、重合性単量体 (b) を 2 ~ 98 重量部含有してなる。重合性単量体 (b) の配合量がこのような範囲にある組成物を歯科用組成物として用いた場合には、接着強度が優れたものが得られる利点を有する。したがって、本発明の組成物が重合性単量体 (b) を含むことにより、簡便であり接着強度が良好なプライマー又はボンディング材を提供することができる。重合性単量体 (b) の配合量が 2 重量部未満の場合、接着強度が低下するおそれがあり、重合性単量体 (b) の配合量は、5 重量部以上であることが好ましく、10 重量部以上であることがより好ましく、20 重量部以上であることがさらに好ましい。一方、重合性単量体 (b) の配合量が 98 重量部を超える場合にも、接着力が低下するおそれがあり、重合性単量体 (

50

b) の配合量は、90重量部以下であることが好ましく、80重量部以下であることがより好ましく、70重量部以下であることがさらに好ましく、60重量部以下であることが特に好ましい。

#### 【0029】

本発明の組成物は、重合性単量体成分の全量100重量部に対して水(c)を1~200重量部含有してなることを特徴とする。このような配合量の水(c)を含むことにより、本発明の組成物を歯科用組成物として用いた場合に、優れた接着強度を示す。水(c)の配合量が1重量部未満の場合、組成物の酸エッチング効果やプライマー処理効果が低下し、接着強度が低下するおそれがある。水(c)の配合量は、5重量部以上であることが好ましく、10重量部以上であることがより好ましく、20重量部以上であることがさらに好ましい。一方、水(c)の配合量が2000重量部を超える場合、モノマーの重合性が低下し、接着強度が低下するおそれがある。水(c)の配合量は、1000重量部以下であることが好ましく、500重量部以下であることがより好ましく、200重量部以下であることがさらに好ましく、100重量部以下であることが特に好ましい。また、水(c)としては、悪影響を及ぼすような不純物を含有していないことが好ましく、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。上記水(c)は単独で用いてもよいし、水(c)と後述の有機溶媒(e)の混合溶媒として用いてもよい。

10

#### 【0030】

本発明の組成物は、重合性基1個と水酸基1個以上とを有する重合性単量体(d)を含有してなることが好ましい。重合性単量体(a)、重合性単量体(b)及び水(c)に加えて、さらにこのような重合性単量体(d)を含むことにより、本発明の組成物を歯科用組成物として用いた場合、接着強度が良好であるため好ましい。重合性単量体(d)が重合性基を有することによりラジカル重合が可能となるとともに、他の単量体との共重合が可能となる。ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は(メタ)アクリル基、又は(メタ)アクリルアミド基が好ましい。重合性単量体(d)は好ましくは歯科用組成物の成分として用いられるが、口腔内は湿潤な環境であるため、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがある。脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮した場合、重合性基は、メタクリル基、又はメタクリルアミド基であることが好ましい。

20

#### 【0031】

また、重合性単量体(d)は、水酸基を1個以上有するため親水性が良好であり、かつ重合性基を1個有する一官能性重合体単量体であるため、重合性単量体(a)、重合性単量体(b)及び水(c)に加えて、さらに重合性単量体(d)を含む本発明の組成物を歯科用組成物として用いた場合には、象牙質のコラーゲン層への浸透性がより優れているため好ましい。

30

#### 【0032】

このような重合性単量体(d)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、これらの中でも、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレート)が好ましく、特に好ましくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

40

#### 【0033】

本発明で用いられる重合性単量体(d)の配合量は特に限定されないが、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、重合性単量体(d)を1~90重量部含有してなることが好ましい。重合性単量体(d)の配合量がこのような範囲にある組成物を歯科用組成物として用いた場合、象牙質のコラーゲン層への浸透が良好であるとともに、接着強度が

50



良好であるため好ましい。したがって、本発明の組成物が重合性単量体 (d) を含むことにより、簡便であり接着強度が良好なプライマー又はボンディング材を提供することができる。重合性単量体 (d) の配合量が 1 重量部未満の場合、重合性単量体 (d) による象牙質のコラーゲン層への浸透の寄与が得られないおそれがあるとともに、接着強度が低下するおそれがあり、重合性単量体 (d) の配合量は、5 重量部以上であることがより好ましく、10 重量部以上であることがさらに好ましく、30 重量部以上であることが特に好ましい。一方、重合性単量体 (d) の配合量が 90 重量部を超える場合、硬化物の機械的強度が低下するとともに接着強度が低下するおそれがあり、重合性単量体 (d) の配合量は、80 重量部以下であることがより好ましく、75 重量部以下であることがさらに好ましく、70 重量部以下であることが特に好ましい。

10

#### 【0034】

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない程度に、重合性単量体 (a)、重合性単量体 (b) 及び重合性単量体 (d) 以外の架橋性を有する多官能性重合性単量体をさらに含有してもよい。

#### 【0035】

(a)、(b) 及び (d) 以外の架橋性を有する多官能性重合性単量体としては、特に限定されないが、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の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。

#### 【0036】

芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、2, 2 - ビス((メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - (メタ)アクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン(通称「BisGMA」)、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシボリエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジトリエトキシフェニル)プロパン、2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス(2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル)ピロメリテートなどが挙げられる。

20

30

#### 【0037】

脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)エタン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンビス(2 - カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称「UDMA」)等が挙げられる。

40

#### 【0038】

三官能性以上の重合性単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ

50

(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N,N-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1,3-ジオール]テトラメタクリレート、及び1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタン等が挙げられる。

#### 【0039】

本発明の組成物は、その具体的な実施態様によっては、有機溶媒(e)を含むことが好ましい。有機溶媒(e)としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、生体に対する安全性と、揮発性に基づく除去の容易さの双方を勘案した場合、有機溶媒(e)が水溶性有機溶媒であることが好ましく、具体的には、エタノール及びアセトンが好ましく用いられる。前記有機溶媒(e)の配合量は特に限定されず、実施態様によっては前記有機溶媒(e)の配合を必要としないものもある。前記有機溶媒(e)を用いる実施態様においては、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、有機溶媒(e)を1~2000重量部含有してなることが好ましい。前記有機溶媒(e)の好適な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の組成物の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じた前記有機溶媒(e)の好適な配合量を示すこととする。

10

#### 【0040】

本発明に用いられる重合開始剤(f)としては、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられる。特に、光重合及び化学重合の重合開始剤を、単独又は2種以上適宜組み合わせ使用される。

20

#### 【0041】

本発明に用いられる重合開始剤(f)のうち光重合開始剤としては、(ビス)アシルホスフィンオキシサイド類、水溶性アシルホスフィンオキシサイド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩、ケタール類、 $\alpha$ -ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物類、 $\alpha$ -アミノケトン系化合物などが挙げられる。

30

#### 【0042】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる(ビス)アシルホスフィンオキシサイド類のうち、アシルフォスフィンオキシサイド類としては、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サイド、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サイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、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サイド、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サイド、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サイド、ベンゾイルジ-(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネートなどが挙げられる。ビスアシルフォスフィンオキシサイド類としては、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシサイド、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フォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシサイド、(2,5,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシサイドなどが挙げられる。

40

#### 【0043】

50

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる水溶性アシルフォスフィンオキサイド類は、アシルフォスフィンオキサイド分子内にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ピリジニウムイオン又はアンモニウムイオンを有することが好ましい。例えば、水溶性アシルフォスフィンオキサイド類は、ヨーロッパ特許 No. 0 0 0 9 3 4 8 号又は特開昭 5 7 - 1 9 7 2 8 9 号公報に開示されている方法により合成することができる。

#### 【 0 0 4 4 】

上記水溶性アシルフォスフィンオキサイド類の具体例としては、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチルベンゾイルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(1-オキソブチル)フォスフォネート・ナトリウム、モノメチル(2-メチル-1-オキソプロピル)フォスフォネート・ナトリウム、アセチルフォスフォネート・ナトリウム、モノメチルアセチルフォスフォネート・ナトリウム、アセチルメチルフォスフォネート・ナトリウム、メチル4-(ヒドロキシメトキシフィニル)-4-オキソブタノエート・ナトリウム塩、メチル-4-オキソフォスフォノブタノエート・モノナトリウム塩、アセチルフェニルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-オキソプロピル)ペンチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシペンチルフォスフィニル)-4-オキソブタノエート・ナトリウム塩、アセチルペンチルフォスフィネート・ナトリウム、アセチルエチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル(1,1-ジメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1,1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、(1,1-ジエトキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム、メチル-4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノエート・リチウム塩、4-(ヒドロキシメチルフォスフィニル)-4-オキソブタノイックアシッド・ジリチウム塩、メチル(2-メチル-1,3-ジオキソラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(2-メチルパーヒドロ-1,3-ディアジン-2-イル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、アセチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1,1-ジエトキシエチル)フォスフォナイト・ナトリウム塩、(1,1-ジエトキシエチル)メチルフォスフォナイト・ナトリウム塩、メチル(2-メチルオキサチオラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2,4,5-トリメチル-1,3-ジオキソラン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1,1-プロボキシエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1-メトキシビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1-エチルチオビニル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1,3-ジアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチルパーヒドロ-1,3-チアジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1,3-ジアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(2-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(2,2-ジシアノ-1-メチルエチニル)フォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートオキシム・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネート-O-ベンジルオキシム・ナトリウム塩、1-[ (N-エトキシイミノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルイミノエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-フェニルヒドラゾンエチル)フォスフィネート・ナトリウム塩、[-(2,4-ジニトロフェニルヒドラゾノ)エチル]メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルフォスフィネートセミカルバゾン・ナトリウム塩、(1-シアノ-1-ヒドロキシエチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(ジメトキシメチル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、フォーミルメチルフォスフィネート・ナトリウム塩、(1,1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ナトリウム塩、メチル(1-オキソプロピル)フォスフィネート・ナトリウム塩、(1,1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・ドデシルグアニジン塩、(1,1-ジメトキシプロピル)メチルフォスフィネート・イソプロピルアミン塩、アセチルメチルフォスフィネートチオセミカルバゾン・ナトリウム塩、1,3,5-トリブチル-4-メ

10

20

30

40

50

チルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾリウム ( 1, 1 - ジメトキシエチル ) - メチルフォスフィネート、1 - ブチル - 4 - ブチルアミノメチルアミノ - 3, 5 - ジブロピル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム ( 1, 1 - ジメトキシエチル ) - メチルフォスフィネート、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドナトリウム塩、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドカリウム塩、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドのアンモニウム塩などが挙げられる。さらに、特開 2 0 0 0 - 1 5 9 6 2 1 号公報に記載されている化合物も挙げられる。

#### 【 0 0 4 5 】

これら ( ビス ) アシルフォスフィンオキシド類及び水溶性アシルフォ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フォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルメトキシフェニルフォスフィンオキシド、ビス ( 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル ) アシルフォ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フォスフィンオキシドナトリウム塩が特に好ましい。

10

#### 【 0 0 4 6 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるチオキサントン類又はチオキサントン類の第 4 級アンモニウム塩としては、例えば、チオキサントン、2 - クロルチオキサセン - 9 - オン、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 9 - オキシ - 9 H - チオキサテン - 4 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - プロパンアミニウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 1 - メチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサテン - 4 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - プロパンアミニウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 9 - オキシ - 9 H - チオキサテン - 2 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - プロパンアミニウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 3, 4 - ジメチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサテン - 2 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 3, 4 - ジメチル - 9 H - チオキサテン - 2 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロライド、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 1, 3, 4 - トリメチル - 9 - オキシ - 9 H - チオキサテン - 2 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロライドなどが使用できる。

20

#### 【 0 0 4 7 】

これらチオキサントン類又はチオキサントン類の第 4 級アンモニウム塩の中でも、特に好適なチオキサントン類は、2 - クロルチオキサセン - 9 - オンであり、特に好適なチオキサントン類の第 4 級アンモニウム塩は、2 - ヒドロキシ - 3 - ( 3, 4 - ジメチル - 9 H - チオキサテン - 2 - イルオキシ ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロライドである。

30

#### 【 0 0 4 8 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 9 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる - ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファーキノン、2, 3 - ペンタジオン、2, 3 - オクタジオン、9, 10 - フェナンスレンキノン、4, 4' - オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、カンファーキノンが特に好ましい。

40

#### 【 0 0 5 0 】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるクマリン化合物の例としては、3, 3' - カルボニルビス ( 7 - ジエチルアミノ ) クマリン、3 - ( 4 - メトキシベンゾイル ) クマリン、3 - チェノイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5, 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイルクマリン、7 - メトキシ - 3 - ( p - ニトロベンゾイル ) クマリン、3 - ( p - ニトロベンゾイル ) クマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3, 5 - カルボニルビス ( 7 - メトキシクマリン )、3 - ベンゾイ

50

ル - 6 - ブロモクマリン、3, 3' - カルボニルビスクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [ f ] クマリン、3 - カルボキシクマリン、3 - カルボキシ - 7 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 6 - メトキシクマリン、3 - エトキシカルボニル - 8 - メトキシクマリン、3 - アセチルベンゾ [ f ] クマリン、7 - メトキシ - 3 - ( p - ニトロベンゾイル ) クマリン、3 - ( p - ニトロベンゾイル ) クマリン、3 - ベンゾイル - 8 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - ニトロクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、7 - ジメチルアミノ - 3 - ( 4 - メトキシベンゾイル ) クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - ( 4 - メトキシベンゾイル ) クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - ( 4 - ジエチルアミノ ) クマリン、7 - メトキシ - 3 - ( 4 - メトキシベンゾイル ) クマリン、3 - ( 4 - ニトロベンゾイル ) ベンゾ [ f ] クマリン、3 - ( 4 - エトキシシンナモイル ) - 7 - メトキシクマリン、3 - ( 4 - ジメチルアミノシンナモイル ) クマリン、3 - ( 4 - ジフェニルアミノシンナモイル ) クマリン、3 - [ ( 3 - ジメチルベンゾチアゾール - 2 - イリデン ) アセチル ] クマリン、3 - [ ( 1 - メチルナフト [ 1, 2 - d ] チアゾール - 2 - イリデン ) アセチル ] クマリン、3, 3' - カルボニルビス ( 6 - メトキシクマリン )、3, 3' - カルボニルビス ( 7 - アセトキシクマリン )、3, 3' - カルボニルビス ( 7 - ジメチルアミノクマリン )、3 - ( 2 - ベンゾチアゾイル ) - 7 - ( ジエチルアミノ ) クマリン、3 - ( 2 - ベンゾチアゾイル ) - 7 - ( ジブチルアミノ ) クマリン、3 - ( 2 - ベンゾイミダゾイル ) - 7 - ( ジエチルアミノ ) クマリン、3 - ( 2 - ベンゾチアゾイル ) - 7 - ( ジオクチルアミノ ) クマリン、3 - アセチル - 7 - ( ジメチルアミノ ) クマリン、3, 3 - カルボニルビス ( 7 - ジブチルアミノクマリン )、3, 3' - カルボニル - 7 - ジエチルアミノクマリン - 7' - ビス ( ブトキシエチル ) アミノクマリン、10 - [ 3 - [ 4 - ( ジメチルアミノ ) フェニル ] - 1 - オキソ - 2 - プロペニル ] - 2, 3, 6, 7 - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル 1 H, 5 H, 11 H - [ 1 ] ベンゾピラノ [ 6, 7, 8 - i j ] キノリジン - 11 - オン、10 - ( 2 - ベンゾチアゾイル ) - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル 1 H, 5 H, 11 H - [ 1 ] ベンゾピラノ [ 6, 7, 8 - i j ] キノリジン - 11 - オン等の特開平 9 - 3 1 0 9 号公報、特開平 10 - 2 4 5 5 2 5 号公報に記載されている化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0051】

上述のクマリン化合物の中でも、特に、3, 3' - カルボニルビス ( 7 - ジエチルアミノクマリン ) 及び 3, 3' - カルボニルビス ( 7 - ジブチルアミノクマリン ) が好適である。

#### 【0052】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるアントラキノンの例としては、アントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、1 - ブロモアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、1 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、1 - ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

#### 【0053】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれるベンゾインアルキルエーテル類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

#### 【0054】

本発明に用いられる光重合開始剤に含まれる - アミノケトン類の例としては、2 - メチル - 1 - [ 4 - ( メチルチオ ) フェニル ] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

#### 【0055】

これらの光重合開始剤の中でも、( ビス ) アシルフォスフィンオキサイド類及びその塩、- ジケトン類、及びクマリン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード ( LED )、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化

性を示す化合物 (b) を含む接着性組成物が得られる。

【0056】

本発明に用いられる重合開始剤 (f) のうち化学重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0057】

上記ケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。

【0058】

上記ヒドロパーオキサイドとしては、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、及び t - ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0059】

上記ジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。ジアルキルパーオキサイドとしては、ジ - t - ブチルパーオキサイド、ジ - ミルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 3 - ビス (t - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン及び 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3 - ヘキシン等が挙げられる。

【0060】

上記パーオキシケタールとしては、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) オクタン及び 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレリクアシッド - n - ブチルエステル等が挙げられる。

【0061】

上記パーオキシエステルとしては、t - クミルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、2, 2, 4 - トリメチルペンチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート及び t - ブチルパーオキシマレリクアシッド等が挙げられる。

【0062】

上記パーオキシジカーボネートとしては、ジ - 3 - メトキシパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0063】

これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドが特に好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 4 】

本発明に用いられる重合開始剤 ( f ) の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体成分の全量 1 0 0 重量部に対して、重合開始剤 ( f ) を 0 . 0 0 1 ~ 3 0 重量部含有してなることが好ましい。重合開始剤 ( f ) の配合量が 0 . 0 0 1 重量部未満の場合、硬化物の機械的強度が低下するとともに接着強度が低下するおそれがあり、より好適には 0 . 0 1 重量部以上であり、さらに好適には 0 . 1 重量部以上であり、特に好適には 1 重量部以上である。一方、重合開始剤 ( f ) の配合量が 3 0 重量部を超える場合、接着強度が低下するおそれがあり、より好適には 1 5 重量部以下であり、さらに好適には 5 重量部以下である。

## 【 0 0 6 5 】

好ましい実施態様では、上述の重合開始剤 ( f ) は重合促進剤 ( g ) と共に用いられる。本発明に用いられる重合促進剤 ( g ) としては、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

本発明に用いられる重合促進剤 ( g ) に含まれるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、n - ブチルアミン、n - ヘキシルアミン、n - オクチルアミン等の第 1 級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N - メチルジエタノールアミン等の第 2 級脂肪族アミン；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、2 - (ジメチルアミノ) エチルメタクリレート、N - メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N - エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第 3 級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第 3 級脂肪族アミンが好ましく、その中でも N - メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

## 【 0 0 6 7 】

また、芳香族アミンとしては、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 - ジ ( 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、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、4 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、N , N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチルエステル、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) エチルエステル、4 - N , N - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N , N - ジ ( 2 - ヒドロキシエチル ) - p - トルイジン、4 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N , N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチルエステル及び 4 - N , N - ジメチルアミノベンゾフェノンからなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましく用いられる。

## 【 0 0 6 8 】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれるスルフィン酸及びその塩としては、例えば、p - トルエンスルフィン酸、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム、p - トルエンスルフィン酸カリウム、p - トルエンスルフィン酸リチウム、p - トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが特に好ましい。

#### 【0069】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれるボレート化合物は、好ましくはアリアルボレート化合物である。好適に使用されるアリアルボレート化合物を具体的に例示すると、1分子中に1個のアリアル基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル (p - クロロフェニル) ホウ素、トリアルキル (p - フロロフェニル) ホウ素、トリアルキル (3, 5 - ビストリフロロメチル) フェニルホウ素、トリアルキル [3, 5 - ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフロロ - 2 - メトキシ - 2 - プロピル) フェニル] ホウ素、トリアルキル (p - ニトロフェニル) ホウ素、トリアルキル (m - ニトロフェニル) ホウ素、トリアルキル (p - ブチルフェニル) ホウ素、トリアルキル (m - ブチルフェニル) ホウ素、トリアルキル (p - ブチルオキシフェニル) ホウ素、トリアルキル (m - ブチルオキシフェニル) ホウ素、トリアルキル (p - オクチルオキシフェニル) ホウ素及びトリアルキル (m - オクチルオキシフェニル) ホウ素 (アルキル基はn - ブチル基、n - オクチル基及びn - ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である) のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

#### 【0070】

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

#### 【0071】



さらに、1分子中に3個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ(p-クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-フロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、モノアルキルトリ(p-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素及びモノアルキルトリ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基又はn-ドデシル基等から選択される1種である)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

#### 【0072】

さらに1分子中に4個のアリール基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス(p-クロロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-フロロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、テトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、テトラキス(p-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素、(p-フロロフェニル)トリフェニルホウ素、(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルトリフェニルホウ素、(p-ニトロフェニル)トリフェニルホウ素、(m-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(m-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素及び(p-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩及びブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

#### 【0073】

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

#### 【0074】

本発明に用いられる重合促進剤(g)に含まれるバビツール酸誘導体としては、バルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジフェニルバルビツール酸、1,5-ジメチルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-イソプロピルバルビツール酸、5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-n-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロペンチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-フェニルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-1-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、5-メチルバルビツール酸、5-プロピルバルビツール酸、1,5-ジエチルバルビツール酸、1-エチル-5-メチルバルビツール酸、1-エチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジエチル-5-ブチルバルビツール酸、

1 - シクロヘキシル - 5 - メチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - オクチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - ヘキシルバルビツール酸、5 - ブチル - 1 - シクロヘキシルバルビツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸及びチオバルビツール酸類、ならびにこれらの塩（特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい）が挙げられ、これらバルビツール酸類の塩としては、例えば、5 - ブチルバルビツール酸ナトリウム、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸ナトリウム及び1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸ナトリウム等が例示される。

【0075】

特に好適なバルビツール酸誘導体としては、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、及びこれらバルビツール酸類のナトリウム塩が挙げられる。

【0076】

本発明に用いられる重合促進剤（g）に含まれるトリアジン化合物としては、例えば、2, 4, 6 - トリス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス（トリプロモメチル） - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス（トリプロモメチル） - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - メトキシフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - メチルチオフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - クロロフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （2, 4 - ジクロロフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - プロモフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - トリル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （, , - トリクロロエチル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - （p - メトキシフェニル）エテニル ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - （o - メトキシフェニル）エテニル ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - （p - ブトキシフェニル）エテニル ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - （3, 4 - ジメトキシフェニル）エテニル ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - （3, 4, 5 - トリメトキシフェニル）エテニル ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （1 - ナフチル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （4 - ビフェニリル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - { N, N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）アミノ } エトキシ ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - { N - ヒドロキシエチル - N - エチルアミノ } エトキシ ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - { N - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ } エトキシ ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - [ 2 - { N, N - ジアリルアミノ } エトキシ ] - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン等が例示される。

【0077】

上記で例示したトリアジン化合物の中で特に好ましいものは、重合活性の点で2, 4, 6 - トリス（トリクロロメチル） - s - トリアジンであり、また保存安定性の点で、2 - フェニル - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、2 - （p - クロロフェニル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジン、及び2 - （4 - ビフェニリル） - 4, 6 - ビス（トリクロロメチル） - s - トリアジンである。上記トリアジン化合物は1種又は2種以上を混合して用いても構わない。

【0078】

10

20

30

40

50

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれる銅化合物としては、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸第2銅、オレイン酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅等が好適に用いられる。

【0079】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれるスズ化合物としては、例えば、ジ-n-ブチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。特に好適なスズ化合物は、ジ-n-オクチル錫ジラウレート及びジ-n-ブチル錫ジラウレートである。

【0080】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれるバナジウム化合物は、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、四酸化二バナジウム (IV)、酸化バナジウム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)、オキシビス (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) オキシバナジウム (IV)、五酸化バナジウム (V)、メタバナジン酸ナトリウム (V)、メタバナジン酸アンモン (V) 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。

10

【0081】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含まれるハロゲン化合物としては、例えば、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロマイド等が好適に用いられる。

20

【0082】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含ま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-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオ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。これらの中でも、硬化性の観点から、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。

30

【0083】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) に含ま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、デカンチオール、チオ安息香酸等が挙げられる。

【0084】

本発明に用いられる重合促進剤 (g) の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、重合促進剤 (g) を0.001~30重量部含有してなることが好ましい。重合促進剤 (g) の配合量が0.001重量部未満の場合、硬化物の機械的強度が低下するとともに接着強度が低下するおそれがあり、より好適には0.01重量部以上であり、さらに好適には0.1重量部以上である。一方、重合促進剤 (g) の配合量が30重量部を超える場合、接着力が低下したり、組成物の色調が悪化したり、硬化物に変色したりするおそれがあり、より好適には20重量部以下であり、さらに好適には10重量部以下であり、特に好適には5重量部以下である。

40

【0085】

本発明の組成物は、フィラー (h) が配合されることが好ましい。このようなフィラーは、通常、有機フィラー、無機フィラー及び有機-無機複合フィラーに大別される。有機フィラーとしては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロブレンゴム、

50

ニトリルゴム、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、アクリロニトリル - スチレン共重合体、アクリロニトリル - スチレン - ブタジエン共重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上の混合物として用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記有機フィラーの平均粒子径は0.001 ~ 50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.001 ~ 10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0086】

無機フィラーとしては、石英、シリカ、アルミナ、シリカ - チタニア、シリカ - チタニア - 酸化バリウム、シリカ - ジルコニア、シリカ - アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。これらもまた、単独又は2種以上を混合して用いることができる。無機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記無機フィラーの平均粒子径は0.001 ~ 50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.001 ~ 10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0087】

無機フィラーの形状としては、不定形フィラー及び球状フィラーが挙げられる。組成物の機械強度を向上させる観点からは、前記無機フィラーとして球状フィラーを用いることが好ましい。さらに、前記球状フィラーを用いた場合、本発明の組成物を歯科用コンポジットレジンとして用いた場合に、表面滑沢性に優れたコンポジットレジンが得られるという利点もある。ここで球状フィラーとは、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと略す）でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるフィラーである。前記球状フィラーの平均粒子径は好ましくは0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ である。平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満の場合、組成物中の球状フィラーの充填率が低下し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ を超える場合、前記球状フィラーの表面積が低下し、高い機械的強度を有する硬化体を得られないおそれがある。

#### 【0088】

前記無機フィラーは、組成物の流動性を調整するため、必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる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、ビニルトリクロシラン、ビニルトリ（ - メトキシエトキシ）シラン、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11 - メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0089】

本発明で用いられる有機 - 無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーに重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎することにより得られるものである。前記有機 - 無機複合フィラーとしては、例えば、TMPFフィラー（トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉碎したもの）などを用いることができる。前記有機 - 無機複合フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械強度などの観点から、前記有機 - 無機複合フィラーの平均粒子径は0.001 ~ 50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.001 ~ 10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0090】

本発明に用いられる無機フィラー（h）の配合量は特に限定されず、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、フィラー（h）を1～1000重量部含有してなることが好ましい。フィラー（h）の好適な配合量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の組成物の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じたフィラー（h）の好適な配合量を示すこととする。

【0091】

この他、本発明の組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で重合禁止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、着色剤、抗菌剤、香料等を配合してもよい。

【0092】

本発明の酸性基を有する重合性単量体（a）、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する重合性単量体（b）、及び水（c）を含有してなる組成物は、歯科用組成物として好適に用いられる。本発明の組成物からなる歯科用組成物は、プライマー、ボンディング材、コンポジットレジン、セメント（レジンセメント、グラスアイオノマーセメント、レジン強化型グラスアイオノマーセメント）、小窩裂溝填塞材、義歯床用レジン等として用いることができ、中でも、本発明の組成物からなる歯科用組成物は、プライマー又はボンディング材として好適に用いられる。以下、それぞれの実施態様について詳細に説明する。

【0093】

上述の通り、歯の欠損部に修復物を充填又は被覆する際には、通常、歯科用接着剤が用いられる。典型的には、前記歯科用接着剤は象牙質に対して作用させられる。ここで、象牙質に対してこのような歯科用接着剤を作用させた場合には、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、モノマー成分が象牙質のコラーゲン層に浸透する浸透作用、及び浸透したモノマー成分が固まってコラーゲンとのハイブリッド層（以下、「樹脂含浸層」と呼ぶことがある）を形成する硬化作用を有することが重要である。これらの「脱灰」、「浸透」及び「硬化」の三工程を別々に行う接着システムは、通常、「3ステップ接着システム」と呼ばれている。基本的には、浸透工程に用いられる製品がプライマーであり、硬化工程に用いられる製品がボンディング材である。

【0094】

近年では作業工程の簡素化のため、前記脱灰工程と前記浸透工程とを併せて一段階で行う製品が開発され、実用化されており、前記製品は「セルフエッチングプライマー」と呼ばれている。セルフエッチングプライマーとボンディング材とを用いた接着システムは、通常、「2ステップ接着システム」と呼ばれている。本発明で用いられる重合性単量体（b）は、水酸基を2個以上有し、親水性が高いため、象牙質のコラーゲン層へ浸透しやすい。このため、重合性単量体（b）を含む本発明の組成物は、歯科用プライマーとして用いることが好ましく、歯科用セルフエッチングプライマーとして用いることが好ましい。

【0095】

本発明の組成物を含むプライマーは、重合性単量体（a）、重合性基2個以上と第1級水酸基2個以上とを有する重合性単量体（b）、水（c）、重合性基1個と水酸基1個以上とを有する重合性単量体（d）、重合開始剤（f）及び重合促進剤（g）を含む組成物であることが好ましい。各成分の配合量は、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、（a）5～80重量部、（b）10～95重量部及び（d）5～80重量部であることが好ましく、（a）5～60重量部、（b）10～90重量部及び（d）10～80重量部であることがより好ましく、（a）10～50重量部、（b）20～80重量部及び（d）30～80重量部であることがさらに好ましい。また、重合性単量体成分の全量100重量部に対して、（c）5～1000重量部、（f）0.01～30重量部及び（g）0.01～20重量部含むことが好ましく、（c）10～500重量部、（f）0.1～30重量部及び（g）0.01～10重量部含むことがより好ましく、（c）20～200重量部、（f）0.1～5重量部及び（g）0.01～5重量部含むことがさらに好ましい。

【0096】

本発明で用いられる重合性単量体 (b) は、分子内に水酸基を 2 個以上有し、また、本発明で用いられる重合性単量体 (d) は、分子内に水酸基を 1 個以上有するため、本発明の組成物の親水性を高め、象牙質のコラーゲン層への浸透性を向上させることができる。同様に、重合促進剤 (g) としてはアミン類が好ましい。

#### 【0097】

本発明の組成物はボンディング材として好ましく用いられる。上述の「2ステップ接着システム」におけるボンディング材としては、重合性単量体 (a)、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体 (b)、水 (c)、重合性基 1 個と水酸基 1 個以上とを有する重合性単量体 (d)、重合開始剤 (f)、重合促進剤 (g) 及びフィラー (h) を含む組成物であることが好ましい。各成分の配合量は、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、(a) 5 ~ 80 重量部、(b) 10 ~ 95 重量部及び (d) 5 ~ 80 重量部であることが好ましく、(a) 5 ~ 60 重量部、(b) 10 ~ 90 重量部及び (d) 10 ~ 80 重量部であることがより好ましく、(a) 5 ~ 50 重量部、(b) 20 ~ 90 重量部及び (d) 20 ~ 80 重量部であることがさらに好ましい。本発明で用いられる前記 (b) のように、重合性基を 2 個有することで得られる硬化物の機械強度を高めることができる。また、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、(c) 1 ~ 100、(f) 0.01 ~ 30 重量部、(g) 0.01 ~ 20 重量部及び (h) 1 ~ 100 重量部含むことが好ましく、(c) 1 ~ 50、(f) 0.1 ~ 30 重量部、(g) 0.01 ~ 10 重量部及び (h) 5 ~ 50 重量部含むことがより好ましく、(c) 1 ~ 30、(f) 1 ~ 15 重量部、(g) 0.1 ~ 10 重量部及び (h) 10 ~ 30 重量部含むことがさらに好ましい。

10

20

#### 【0098】

また、近年ではさらなる作業の簡素化が求められていることから、「脱灰」、「浸透」及び「硬化」の三工程を併せて一段階で実施する製品も開発されており、「1ステップ接着システム」と呼ばれている。かかる 1ステップ接着システムに用いられるボンディング材としては、A 液及び B 液に分けられた 2 液を使用直前に混和して用いるボンディング材と、最初から 1 液の形で提供されている、いわゆる 1 液型 1ステップ接着システムのボンディング材の二種類が代表的な製品である。この中でも、1 液型の方がより工程が簡素化されるため、使用上のメリットは大きい。本発明の組成物を前記 1 液型 1ステップ接着システムのボンディング材として用いる場合、前記組成物は (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g) 及び (h) を含む組成物であることが好ましい。各成分の配合量は、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、(a) 5 ~ 80 重量部、(b) 10 ~ 95 重量部及び (d) 5 ~ 80 重量部であることが好ましく、(a) 5 ~ 60 重量部、(b) 10 ~ 90 重量部及び (d) 10 ~ 80 重量部であることがより好ましく、(a) 10 ~ 50 重量部、(b) 20 ~ 90 重量部及び (d) 30 ~ 80 重量部であることがさらに好ましい。なお、1 液型 1ステップ接着システムでは、「浸透」及び「硬化」を一度に行うことから、前記 (b) のように、重合性基を 2 個以上有し、かつ第 1 級水酸基を 2 個以上有する重合性単量体、及び前記 (d) のように、重合性基を 1 個有し、かつ水酸基を 1 個以上有する重合性単量体を用いる意義が大きい。また、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、(c) 1 ~ 1000 重量部、(e) 1 ~ 1000 重量部、(f) 0.01 ~ 30 重量部、(g) 0.01 ~ 20 重量部及び (h) 1 ~ 100 重量部含むことが好ましく、(c) 1 ~ 500 重量部、(e) 1 ~ 500 重量部、(f) 0.1 ~ 30 重量部、(g) 0.01 ~ 10 重量部及び (h) 5 ~ 50 重量部含むことがより好ましく、(c) 5 ~ 100 重量部、(e) 5 ~ 100 重量部、(f) 1 ~ 15 重量部、(g) 0.1 ~ 10 重量部及び (h) 10 ~ 30 重量部含むことがさらに好ましい。

30

40

#### 【0099】

また、1 液型 1ステップ接着システムのボンディング材において、有機溶媒 (e) は水 (c) との混合溶媒の形態で用いられることが好ましい。前記混合溶媒中の水 (c) の含有量は特に限定されないが、5 重量%以上であることが好ましく、10 重量%以上であることがより好ましく、20 重量%以上であることがさらに好ましい。

50

## 【実施例】

## 【0100】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。以下で用いる略記号は次のとおりである。

## 【0101】

[酸性基を有する重合性単量体(a)]

M D P : 10 - メタクリロイルオキシデシルリン酸

(10 - メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート)

G D M P : 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロピル - 2 - リン酸

(1, 3 - ジメタ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)

ホスマー : 2 - メタクリロイルオキシエチルリン酸

(2 - メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート)

4 - M E T A : 4 - メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物

M A C - 10 : 11 - メタクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸

## 【0102】

[スルホン酸基を有する重合性単量体]

A M P S : 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸

## 【0103】

[重合性基2個と第1級水酸基2個とを有する重合性単量体(b)]

E r M A : ペンタエリスリトールジメタクリレート

## 【0104】

[重合性基5個と第1級水酸基1個とを有する重合性単量体]

D P E P A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

## 【0105】

[重合性基2個と第2級水酸基1個とを有する重合性単量体]

G D M A : グリセロールジメタクリレート

## 【0106】

[重合性基2個と第2級水酸基2個とを有する重合性単量体]

# 801 : 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

B i s G M A : ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

## 【0107】

[重合性基を2個有するが水酸基を有さない重合性単量体]

N P G : ネオペンチルグリコールジメタクリレート

## 【0108】

[重合性基1個と水酸基1個とを有する重合性単量体(d)]

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

## 【0109】

[光重合開始剤]

C Q : d1 - カンファーキノン

T M D P O : 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サイド

## 【0110】

[重合促進剤]

D B B : N, N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチルエステル

## 【0111】

[重合禁止剤]

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

## 【0112】

[無機フィラー]

無機フィラー1 : 日本アエロジル製シリカ「R972」

10

20

30

40

50

無機フィラー 2 : 日本アエロジル製シリカ「A r 3 8 0」

【 0 1 1 3 】

[ 1 液型歯科用組成物の調製 ]

( 実施例 1 )

下記の各成分を常温下で混合して 1 液型歯科用組成物である 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。

1 液型ボンディング材組成物 :

G D M P	1 0 重量部
E r M A	4 0 重量部
H E M A	4 0 重量部
水	1 0 重量部
C Q	2 重量部
T M D P O	3 重量部
D B B	1 重量部
B H T	0 . 5 重量部
無機フィラー 1	1 0 重量部

10

【 0 1 1 4 】

[ 牛歯エナメル質及び牛歯象牙質との接着評価方法 ]

【 0 1 1 5 】

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて # 8 0 シリコン・カーバイド紙 ( 日本研紙株式会社製 ) で研磨して、エナメル質の平坦面を露出させたサンプル及び象牙質の平坦面を露出させたサンプルをそれぞれ得た。得られたそれぞれのサンプルを流水下にて # 1 0 0 0 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。研磨終了後、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 3 m m の丸穴を有する厚さ約 1 5 0 μ m の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

20

【 0 1 1 6 】

上記作製した 1 液型ボンディング材組成物を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、 2 0 秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布した 1 液型ボンディング材組成物の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、歯科用可視光線照射器「J E T ライト 3 0 0 0」( J . M o r i t a U S A 製 ) にて 1 0 秒間光照射することにより、塗布した 1 液型ボンディング材組成物を硬化させた。

30

【 0 1 1 7 】

得られた 1 液型ボンディング材組成物の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジン ( クラレメディカル株式会社製、商品名「クリアフィル A P - X」( 登録商標 ) ) を塗布し、離型フィルム ( ポリエステル ) で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジンに対して前記照射器「J E T ライト 3 0 0 0」を用いて 2 0 秒間光照射を行い、前記コンポジットレジン硬化させた。

40

【 0 1 1 8 】

得られた歯科充填用コンポジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジンセメント ( クラレメディカル株式会社製、商品名「パナビア 2 1」 ) を用いてステンレス製円柱棒 ( 直径 7 m m、長さ 2 . 5 c m ) の一方の端面 ( 円形断面 ) を接着した。接着後、当該サンプルを 3 0 分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。得られた蒸留水に浸漬したサンプルを、 3 7 ° C に保持した恒温器内に 2 4 時間静置することで、接着試験供試サンプルを作製した。接着試験供試サンプルは全部で 5 個作製した。

【 0 1 1 9 】

[ 接着強度の測定 ]

上記の 5 個の接着試験供試サンプルの引張接着強度を、万能試験機 ( 株式会社島津製作所製 ) にてクロスヘッドスピードを 2 m m / 分に設定して測定し、平均値を引張接着強度

50



とした。牛歯エナメル質との接着強度は 17 MPa であり、牛歯象牙質との接着強度は 14 MPa であった。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0120】

(実施例 2)

実施例 1 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 10 重量部用いる代わりに、「MDP」を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0121】

(実施例 3)

実施例 1 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 10 重量部用いる代わりに、「ホスマー」を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0122】

(実施例 4)

実施例 1 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 10 重量部用いる代わりに、「4-META」を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0123】

(実施例 5)

実施例 1 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 10 重量部用いる代わりに、「MAC-10」を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0124】

(実施例 6)

実施例 1 において、重合性単量体 (d) である「HEMA」を 40 重量部用いる代わりに、同じく「HEMA」を 30 重量部用い、エタノールを 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0125】

(比較例 1)

実施例 1 において、重合性単量体 (b) である「ErMA」を 40 重量部用いる代わりに、「GDMA」を 40 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0126】

(比較例 2)

実施例 1 において、重合性単量体 (b) である「ErMA」を 40 重量部用いる代わりに、「#801」を 40 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

【0127】

(比較例 3)

実施例 1 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 10 重量部用いる代わりに、スルホン酸基を有する重合性単量体である「AMPS」を 10 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

## 【 0 1 2 8 】

## ( 比較例 4 )

実施例 1 において、重合性単量体 ( b ) である「 E r M A 」を 4 0 重量部用いる代わりに、「 D P E P A 」を 4 0 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

## 【 0 1 2 9 】

## ( 比較例 5 )

実施例 1 において、重合性単量体 ( a ) である「 G D M P 」を 1 0 重量部用いる代わりに、同じく「 G D M P 」を 1 重量部用い、重合性単量体 ( b ) である「 E r M A 」を 4 0 重量部用いる代わりに、同じく「 E r M A 」を 4 9 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

10

## 【 0 1 3 0 】

## ( 比較例 6 )

実施例 1 において、重合性単量体 ( a ) である「 G D M P 」を 1 0 重量部用いる代わりに、同じく「 G D M P 」を 4 9 重量部用い、重合性単量体 ( b ) である「 E r M A 」を 4 0 重量部用いる代わりに、同じく「 E r M A 」を 1 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして 1 液型ボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 1 にまとめて示す。

20

## 【 0 1 3 1 】

【表 1】

配合割合(重量部)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
酸性基を有する重合性単量体(a)	GDMP	10					10	10	10		10	1	49
	MDP		10										
	ホスマー			10									
	4-META				10								
	MAC-10					10							
スルホン酸基を有する重合性単量体										10			
重合性基2個と第1級水酸基2個とを有する重合性単量体(b)		40	40	40	40	40	40			40		49	1
重合性基5個と第1級水酸基1個とを有する重合性単量体											40		
重合性基2個と第2級水酸基1個とを有する重合性単量体								40					
重合性基2個と第2級水酸基2個とを有する重合性単量体									40				
水(c)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
重合性基1個と水酸基1個とを有する重合性単量体(d)		40	40	40	40	40	30	40	40	40	40	40	40
有機溶媒(e)							10						
重合開始剤(f)[光重合開始剤]	HEMA												
	エタノール												
	CQ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重合促進剤(g)	TMDPO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	DBB	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	BHT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他[重合禁止剤]													
ファイバー(h)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
エナメル質との接着強度(MPa)		17	21	16	17	16	18	10	8	16	10	8	9
象牙質との接着強度(MPa)		14	17	13	13	12	15	8	6	3	8	7	6

表 1 より、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、酸性基を有する重合性単量体 (a) を 2 ~ 98 重量部、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体 (b) を 2 ~ 98 重量部、及び水 (c) を 1 ~ 2000 重量部含有してなる組成物を用いた実施例 1 ~ 5 では、コンポジットレジンとエナメル質との接着強度、及びコンポジットレジンと象牙質との接着強度がいずれも良好であり、歯科用組成物として有用であることが分かる。これに対し、重合性単量体 (b) を用いなかった比較例 1、2 及び 4、重合性単量体 (a) を用いなかった比較例 3、重合性単量体 (a) の含有量が 1 重量部であった比較例 5、重合性単量体 (b) の含有量が 1 重量部であった比較例 6 では、コンポジットレジンとエナメル質との接着強度、及びコンポジットレジンと象牙質との接着強度がいずれも大きく劣った。

10

## 【0133】

## [ 2 液型 歯科用 組成物の 調製 ]

## ( 実施例 7 )

下記の各成分を常温下で混合してプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。

プライマー組成物：

G D M P	1 5 重量部
E r M A	3 5 重量部
H E M A	3 0 重量部
水	2 0 重量部
C Q	0 . 2 重量部
T M D P O	0 . 3 重量部
D B B	0 . 1 重量部
B H T	0 . 0 5 重量部

20

## 【0134】

ボンディング材組成物：

B i s G M A	4 0 重量部
H E M A	4 0 重量部
N P G	2 0 重量部
T M D P O	3 重量部
無機フィラー 1	5 . 5 重量部
無機フィラー 2	1 . 5 重量部

30

## 【0135】

## [ 牛歯エナメル質及び牛歯象牙質との接着評価方法 ]

## 【0136】

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて # 80 シリコン・カーバイド紙 (日本研紙株式会社製) で研磨して、エナメル質の平坦面を露出させたサンプル及び象牙質の平坦面を露出させたサンプルをそれぞれ得た。得られたそれぞれのサンプルを流水下にて # 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。研磨終了後、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 3 mm の丸穴を有する厚さ約 150  $\mu$ m の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

40

## 【0137】

上記作製したプライマー組成物を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、20 秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布したプライマー組成物の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、上述のボンディング材組成物を、前記プライマーを塗布・乾燥した歯面に重ね塗りした。続いて、歯科用可視光線照射器「JET ライト 3000」( J . M o r i t a U S A 製 ) にて 10 秒間光照射することにより、塗布したプライマー組成物及びボンディング材組成物を硬化させた。

## 【0138】

得られたボンディング材組成物の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジン ( クラ

50

レメディカル株式会社製、商品名「クリアフィルAP-X」（登録商標）を塗布し、離型フィルム（ポリエステル）で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンボジットレジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンボジットレジンに対して前記照射器「JETライト3000」を用いて20秒間光照射を行い、前記コンボジットレジンを硬化させた。

【0139】

得られた歯科充填用コンボジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジンセメント（クラレメディカル株式会社製、商品名「パナビア21」）を用いて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）を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。得られた蒸留水に浸漬したサンプルを、37℃に保持した恒温器内に24時間静置することで、接着試験供試サンプルを作製した。接着試験供試サンプルは全部で5個作製した。

10

【0140】

[接着強度の測定]

上記の5個の接着試験供試サンプルの引張接着強度を、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張接着強度とした。牛歯エナメル質との接着強度は19MPaであり、牛歯象牙質との接着強度は18MPaであった。得られた結果を表2にまとめて示す。

【0141】

（実施例8）

実施例7において、重合性単量体（a）である「GDMP」を15重量部用いる代わりに、「MDP」を15重量部用いた以外は実施例7と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表2にまとめて示す。

20

【0142】

（実施例9）

実施例7において、重合性単量体（a）である「GDMP」を15重量部用いる代わりに、「4-META」を15重量部用いた以外は実施例7と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表2にまとめて示す。

30

【0143】

（比較例7）

実施例7において、重合性単量体（a）である「GDMP」を15重量部用いる代わりに、スルホン酸基を有する重合性単量体である「AMPS」を15重量部用いた以外は実施例7と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表2にまとめて示す。

【0144】

（比較例8）

実施例7において、重合性単量体（b）である「ErMA」を35重量部用いる代わりに、「DPEPA」を35重量部用いた以外は実施例7と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表2にまとめて示す。

40

【0145】

（比較例9）

実施例7において、重合性単量体（b）である「ErMA」を35重量部用いる代わりに、「GDMA」を35重量部用いた以外は実施例7と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表2にまとめて示す。

【0146】

50

## (比較例 10)

実施例 7 において、重合性単量体 (b) である「ErMA」を 35 重量部用いる代わりに、「#801」を 35 重量部用いた以外は実施例 7 と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 2 にまとめて示す。

【0147】

## (比較例 11)

実施例 7 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 15 重量部用いる代わりに、同じく「GDMP」を 1 重量部用い、重合性単量体 (b) である「ErMA」を 35 重量部用いる代わりに、同じく「ErMA」を 49 重量部用いた以外は実施例 7 と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 2 にまとめて示す。

10

【0148】

## (比較例 12)

実施例 7 において、重合性単量体 (a) である「GDMP」を 15 重量部用いる代わりに、同じく「GDMP」を 49 重量部用い、重合性単量体 (b) である「ErMA」を 35 重量部用いる代わりに、同じく「ErMA」を 1 重量部用いた以外は実施例 7 と同様にしてプライマー組成物及びボンディング材組成物を調製し、牛歯エナメル質との接着強度及び牛歯象牙質との接着強度を測定した。得られた結果を表 2 にまとめて示す。

【0149】

20

【表 2】

配合割合(重量部)		実施例7	実施例8	実施例9	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
酸性基を有する重合性単量体(a)	GDMP	15				15	15	15	1	49
	MDP		15							
	4-META			15						
	AMPS				15					
スルホン酸基を有する重合性単量体										
重合性基2個と第1級水酸基2個とを有する重合性単量体(b)	ErMA		35	35	35				49	1
重合性基5個と第1級水酸基1個とを有する重合性単量体	DPEPA					35				
重合性基2個と第2級水酸基1個とを有する重合性単量体	GDMA						35			
重合性基2個と第2級水酸基2個とを有する重合性単量体	#801							35		
水(c)		20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合性基1個と水酸基1個とを有する重合性単量体(d)	HEMA	30	30	30	30	30	30	30	30	30
重合開始剤(f)〔光重合開始剤〕	CQ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TMDPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重合促進剤(g)	DBB	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
その他〔重合禁止剤〕	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
エナメル質との接着強度(MPa)		19	25	20	20	14	14	13	10	11
象牙質との接着強度(MPa)		18	19	17	6	8	10	8	4	5

表 2 より、重合性単量体成分の全量 100 重量部に対して、酸性基を有する重合性単量体 (a) を 2 ~ 98 重量部、重合性基 2 個以上と第 1 級水酸基 2 個以上とを有する重合性単量体 (b) を 2 ~ 98 重量部、及び水 (c) を 1 ~ 2000 重量部含有してなる組成物を用いた実施例 7、8 及び 9 では、コンポジットレジンとエナメル質との接着強度、及びコンポジットレジンと象牙質との接着強度がいずれも良好であり、歯科用組成物として有用であることが分かる。これに対し、重合性単量体 (a) を用いなかった比較例 7 では、コンポジットレジンと象牙質との接着強度が大きく劣り、重合性単量体 (b) を用いなかった比較例 8 ~ 10、重合性単量体 (a) の含有量が 1 重量部である比較例 11、重合性単量体 (b) の含有量が 1 重量部である比較例 12 では、コンポジットレジンとエナメル質との接着強度、及びコンポジットレジンと象牙質との接着強度がいずれも大きく劣った。



---

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 浩一  
岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 - 1 クラレメディカル株式会社内

(72)発明者 武井 満  
岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式会社内

(72)発明者 西垣 直樹  
岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式会社内

(72)発明者 難元 愛  
岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式会社内

(72)発明者 関口 卓宏  
岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 - 1 クラレメディカル株式会社内

F ターム(参考) 4C052 AA17 HH01

4C089 AA10 BD03 BD04 BD07 BD10 BE03 BE06 CA03 CA10