



## 明 細 書

**発明の名称**： 歯科用重合性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、歯科用重合性組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 歯科治療において、補綴物を装着する際に、歯科用セメントが用いられている。

[0003] また、歯科用セメント以外の歯科用重合性組成物として、知覚過敏の保護材、小児のシーラント等が用いられている。

[0004] 歯科用重合性組成物の一例として、(メタ)アクリレートと、チオ尿素誘導体と、バナジウム化合物を含む第一剤と、(メタ)アクリレートと、有機過酸化物を含む第二剤を有する二剤型の歯科用重合性組成物が知られている(例えば、特許文献1参照)。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-51856号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、二剤型の歯科用重合性組成物の長期間保存した後の硬化性を向上させること、即ち、二剤型の歯科用重合性組成物の保存安定性を向上させることが望まれていた。

[0007] 本発明の一態様は、保存安定性に優れた二剤型の歯科用重合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

[0008] 本発明の一態様は、歯科用重合性組成物において、(メタ)アクリレートと、チオ尿素誘導体と、バナジウム化合物と、 $\beta$ -ジケトンを含む第一剤と、(メタ)アクリレートと、有機過酸化物を含む第二剤を有する。

## 発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、保存安定性に優れる二剤型の歯科用重合性組成物を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明を実施するための形態を説明する。

[0011] <歯科用重合性組成物>

本実施形態の歯科用重合性組成物は、(メタ)アクリレートと、チオ尿素誘導体と、バナジウム化合物と、 $\beta$ -ジケトンを含む第一剤と、(メタ)アクリレートと、有機過酸化物を含む第二剤を有する二剤型の歯科用重合性組成物である。

[0012] 第一剤、第二剤の性状としては、例えば、ペースト状等が挙げられる。

[0013] 本実施形態の歯科用重合性組成物の第一剤と第二剤の質量比は、通常、10 : 1 ~ 1 : 10である。

[0014] 本実施形態の歯科用重合性組成物は、通常、第一剤と第二剤を練和して用いる。

[0015] 本実施形態の歯科用重合性組成物は、歯科用セメント、知覚過敏の保護材、小児のシーラント等に適用することができる。

[0016] 以下、本実施形態の歯科用重合性組成物を構成する成分について説明する。

[0017] <(メタ)アクリレート>

本願明細書及び特許請求の範囲において、(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリロイルオキシ基を1個以上有する化合物(例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマー)を意味する。また、(メタ)アクリロイルオキシ基とは、メタクリロイルオキシ基及び/又はアクリロイルオキシ基を意味する。

[0018] (メタ)アクリレートは、酸基を有していてもよいし、酸基を有してなくてもよいが、本実施形態の歯科用重合性組成物は、酸基を有する(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。これにより、本実施形態の歯科用重合

性組成物の接着性を向上させることができる。

[0019] 酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、リン酸基を有する（メタ）アクリレート、ピロリン酸基を有する（メタ）アクリレート、チオリン酸基を有する（メタ）アクリレート、カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート、スルホン酸基を有する（メタ）アクリレート、ホスホン酸基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の接着性の点で、リン酸基又はチオリン酸基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。

[0020] なお、酸基を有する（メタ）アクリレートは、複数個の酸基を有していてもよい。

[0021] また、酸基を有する（メタ）アクリレートの代わりに、酸基を有する（メタ）アクリレートの酸塩化物、アルカリ金属塩、アミン塩等を用いてもよい。

[0022] リン酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジヒ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]ヒドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルヒ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ヒ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フェニルヒ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ヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ（メタ）アクリロイルプロパン-2-ジヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ（メタ）アクリロイルプロパン-2-フェニルヒドロジェンホスフェート、ビス[5-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシカルボニル}ヘプチル]ヒドロジェンホスフェート等が挙げられる。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の接着性の点で、10-メタアクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェートが好ましい。

[0023] ピロリン酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、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] 等が挙げられる。

[0024] チオリン酸基を有する (メタ) アクリレートとしては、例えば、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルジヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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ヒドロジェンチオホスフェート、13-(メタ) アクリロイルオキシトリデシルジヒドロジェンチオホスフェート、14-(メタ) アクリロイルオキシテトラデシルジヒドロジェンチオホスフェート、15-(メタ) アクリロイルオキシペンタデシルジヒ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ヒドロジェンチオホスフェート、17-(メタ) アクリロイルオキシヘプタデシルジヒドロジェンチオホスフェート、18-(メタ) アクリロイルオキシオクタデシルジヒドロジェンチオホスフェート、19-(メタ) アクリロイルオキシノナデシルジヒ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ヒドロジェンチオホスフェート等が挙げられる。

[0025] カルボキシル基を有する (メタ) アクリレートとしては、例えば、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

ルオキシエチルトリメリット酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリット酸無水物、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、1,4-ジ(メタ)アクリロイルオキシピロメリット酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

[0026] スルホン酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0027] ホスホン酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、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-ホスホアセテート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシル-3-ホスホアセテート等が挙げられる。

[0028] 本実施形態の歯科用重合性組成物中の酸基を有する(メタ)アクリレートの含有量は、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中の酸基を有する(メタ)アクリレートの含有量が0.1質量%以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の接着性がさらに向上し、20質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上する。

[0029] 酸基を有さない(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエ

チル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、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、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、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（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、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、ペンタエリスリトールトリ（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テトラ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル（メタ）アクリレート、ジ-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、1,3,5-トリス〔1,3-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2-プロポキシカルボニルアミノヘキサン]-1,3,5-(1H,3H,5H)トリアジン-2,4,6-トリオン、2,2-ビス〔4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル〕プロパン、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等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化体の機械的強度の点で、ジ-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパンが好ましい。

[0030] 本実施形態の歯科用重合性組成物中の酸基を有さない（メタ）アクリレー

トの含有量は、10～95質量%であることが好ましく、15～80質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中の酸基を有さない（メタ）アクリレートの含有量が10質量%以上95質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の操作性がさらに向上する。

[0031] <有機過酸化物>

有機過酸化物は、化学重合開始剤の酸化剤として、機能する。

[0032] 有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、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*-アミル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、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ヒドロペルオキシ）ヘキサン、*p*-ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシド、*p*-メタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性の点で、クメンヒドロペルオキシドが好ましい。

[0033] 本実施形態の歯科用重合性組成物中の有機過酸化物の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましく、0.1～2質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中の有機過酸化物の含有量が0.01質量%以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上し、5質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の操作余裕時間がさらに長くなる。

[0034] <チオ尿素誘導体>

チオ尿素誘導体は、化学重合開始剤の還元剤として、機能する。

[0035] チオ尿素誘導体としては、例えば、エチレンチオ尿素、*N*-メチルチオ尿素、*N*-エチルチオ尿素、*N*-プロピルチオ尿素、*N*-ブチルチオ尿素、*N*-ラウリルチオ尿素、*N*-フェニルチオ尿素、*N*-シクロヘキシルチオ尿素、*N*, *N*-ジメチルチオ尿素、*N*, *N*-ジエチルチオ尿素、*N*, *N*-ジプロピルチオ尿素、*N*, *N*-ジブチルチオ尿素、*N*, *N*-ジラウリルチオ尿素、*N*, *N*-ジフェニルチオ尿素、*N*, *N*-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメ

チルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N-アセチルチオ尿素、N-ベンゾイルチオ尿素、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオ尿素、1-(2-テトラヒドロフルフリル)-2-チオ尿素、N-tert-ブチル-N'-イソプロピルチオ尿素、2-ピリジルチオ尿素等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性の点で、N-ベンゾイルチオ尿素が好ましい。

[0036] 本実施形態の歯科用重合性組成物中のチオ尿素誘導体の含有量は、0.1~5質量%であることが好ましく、0.1~1質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中のチオ尿素誘導体の含有量が0.1質量%以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上し、5質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物におけるチオ尿素誘導体の(メタ)アクリレートに対する溶解性がさらに向上する。

[0037] <バナジウム化合物>

バナジウム化合物は、化学重合開始剤の還元剤として、機能する。

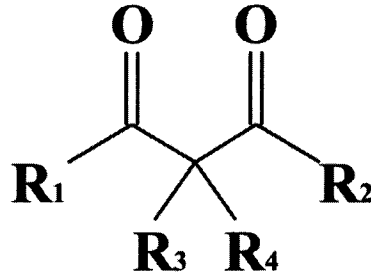
[0038] バナジウム化合物としては、例えば、シュウ酸オキソバナジウム、バナジルアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、バナジルステアレート、バナジウムナフテネート、バナジウムベンゾイルアセトネート等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性の点で、バナジルアセチルアセトネートが好ましい。

[0039] 本実施形態の歯科用重合性組成物中のバナジウム化合物の含有量は、0.001~1質量%であることが好ましく、0.002~0.1質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中のバナジウム化合物の含有量が0.001質量%以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上し、1質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の保存安定性がさらに向上する。

[0040] < $\beta$ -ジケトン>

$\beta$ -ジケトンは、一般式

[0041] [化1]



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子により置換されていてもよい炭素数1～7のアルキル基又はアリール基であり、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基又はアリール基、若しくは、ハロゲン原子であり、 $R_1$ 及び $R_3$ 、又は、 $R_1$ 及び $R_2$ は、環を形成していてもよい。)

で表される化合物であることが好ましい。

[0042]  $\beta$ -ジケトンとしては、例えば、アセチルアセトン、3, 5-ヘプタンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、ジピバロイルメタン、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、6-メチル-2, 4-ヘプタンジオン、3-メチルノナン-2, 4-ジオン、1, 3-シクロヘプタンジオン、2-アセチルシクロペンタノン、ジメドン、2-メチル-1, 3-シクロペンタンジオン、2-エチル-1, 3-シクロペンタンジオン、4, 4-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-メチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、2-アセチルシクロヘキサノン、3-クロロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、1, 1, 5, 5-テトラフルオロ

-2, 4-ペンタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の歯科用重合性組成物の保存安定性の点で、アセチルアセトンが好ましい。

[0043] 本実施形態の歯科用重合性組成物中の $\beta$ -ジケトンの含有量は、0.005~5質量%であることが好ましく、0.01~2.5質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中の $\beta$ -ジケトンの含有量が0.005質量%以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の保存安定性がさらに向上し、5質量%以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上する。

[0044] バナジウム化合物に対する $\beta$ -ジケトンの質量比は、0.1~500であることが好ましく、0.5~300であることがさらに好ましい。バナジウム化合物に対する $\beta$ -ジケトンの質量比が0.1以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の保存安定性がさらに向上し、500以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化性がさらに向上する。

[0045] <その他の成分>

第一剤は、第3級アミンをさらに含んでもよい。

[0046] 第3級アミンは、化学重合開始剤の還元剤として、機能する。

[0047] 第3級アミンは、第3級脂肪族アミン及び第3級芳香族アミンのいずれであってもよいが、第3級芳香族アミンであることが好ましく、*p*-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルであることが特に好ましい。

[0048] 第3級脂肪族アミンとしては、例えば、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0049] *p*-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルとしては、例えば、*p*-ジメチルアミノ安息香酸メチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸プロピル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸アミル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、*p*-ジエチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジエチルアミノ安息香酸プロピル等が挙げられる。

[0050] *p*-ジアルキルアミノ安息香酸アルキル以外の第3級芳香族アミンとして

は、例えば、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N,2,4,6-ペンタメチルアニリン、N,N,2,4-テトラメチルアニリン、N,N-ジエチル-2,4,6-トリメチルアニリン等が挙げられる。

[0051] なお、第3級アミンは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0052] 第一剤及び／又は第二剤は、重合禁止剤、光重合開始剤、フィラー、キレート剤等をさらに含んでもよい。

[0053] 重合禁止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシルエン、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0054] 光重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィン、ベンジルケタール、ジアセチルケタール、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルビス(2-メトキシエチル)ケタール、4,4'-ジメチル(ベンジルジメチルケタール)、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、1,2-ベンズアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ブromoアントラキノン、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-ニトロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロ-7-トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン-10,10-ジオキシド、チオキサントン-10-オキシド、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、ベンゾフェノン、ビ

ス（４－ジメチルアミノフェニル）ケトン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0055] フィラーとしては、例えば、無水ケイ酸粉末、ヒュームドシリカ、アルミナ粉末、ガラス粉末（例えば、バリウムガラス粉末、フルオロアルミノシリケートガラス粉末）等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0056] なお、フィラーは、シランカップリング剤等の表面処理剤で処理されていてもよい。

[0057] 本実施形態の歯科用重合性組成物中のフィラーの含有量は、４～９０質量％であることが好ましく、１５～８０質量％であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用重合性組成物中のフィラーの含有量が４質量％以上であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の硬化体の機械的強度がさらに向上し、９０質量％以下であると、本実施形態の歯科用重合性組成物の操作性がさらに向上する。

[0058] キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム等のエドト酸塩、*trans*-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩、ジエチレントリアミン五酢酸塩、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸等のホスホン酸塩、フィチン酸、シュウ酸、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ヘキサメタリン酸、リン酸、クエン酸、乳酸、アラニン、タンニン、ジヒドロキシエチルグリシン、グルコン酸、サリチル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、及びこれらの塩等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

## 実施例

[0059] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

[0060] [実施例１～１０、比較例１]

(ペースト1の調製)

表1に示す配合〔質量%〕で、酸基を有さないメタクリレートと、バナジウム化合物と、 $\beta$ -ジケトンと、チオ尿素誘導体と、フィラーと、第3級アミンと、光重合開始剤と、重合禁止剤を混合し、ペースト1を得た。

[0061] (ペースト2の調製)

表1に示す配合〔質量%〕で、酸基を有さないメタクリレートと、酸基を有するメタクリレートと、有機過酸化物と、フィラーと、キレート剤と、重合禁止剤を混合し、ペースト2を得た。

[0062] なお、表1における略称の意味は、以下の通りである。

[0063] GDMA : 2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロイルオキシプロパン  
UDMA : ジ-2-メタクリロイルオキシエチル-2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート  
VAA : バナジルアセチルアセトネート  
aac : アセチルアセトン  
NBTU : N-ベンゾイルチオ尿素  
シリカ粉末1 : RAF1000 (龍森製)  
シリカ粉末2 : アエロジルR812 (疎水性ヒュームドシリカ) (日本アエロジル製)  
EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチル  
CQ : カンファーキノン  
IA : 6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール  
MDP : 10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート  
CHP : クメンヒドロペルオキシド  
EDTA塩 : エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物  
次に、ペースト1、2 (二剤型の歯科用重合性組成物) の保存安定性を評価した。

[0064] (保存安定性)

二剤型の歯科用重合性組成物の保存安定性を評価するために、加速試験を実施した。具体的には、ペースト1、2を60℃で10日間保存した後、保存する前後のペースト1、2を質量比1.3：1で練和して、硬化時間を測定した。ここで、内径8mm、厚さ2mmのアクリルリングに、ペースト1、2の練和物を充填した後、赤外放射温度計を用いて、ペースト1、2の練和物の温度を測定することにより、硬化時間を測定した。

[0065] なお、保存安定性の判定基準は、下記の通りである。

[0066] 優：保存する前後の硬化時間の変化が60秒以下である場合

良：保存する前後の硬化時間の変化が60秒を超え、150秒以下である場合

不可：保存する前後の硬化時間の変化が150秒を超える場合

表1に、二剤型の歯科用重合性組成物の保存安定性の評価結果を示す。

[0067]

[表1]

		実施例										比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
ペースト 1	酸基を有さない メタクリレート	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	15.0	15.0	15.0	15.0	14.5	15.0
	UDMA	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	15.0	15.0	15.0	15.0	14.5	15.0
	バナジウム化合物	0.024	0.024	0.024	0.018	0.012	0.006	0.024	0.024	0.024	0.006	0.024
	β-ジケトン	0.9			0.7	0.45	0.23	0.01	0.045	0.1	0.9	
	チオ尿素誘導体		0.9									
	ファイラー			0.9								
	第3級アミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	光重合開始剤	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5
	重合禁止剤	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	合計	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ペースト 2	酸基を有さない メタクリレート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	UDMA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MDP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	有機過酸化物	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ファイラー	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
	キレート剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	重合禁止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	合計	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	保存前の硬化時間	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	保存後の硬化時間	EDTA塩	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
判定	IA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	保存前の硬化時間	2'04"	1'45"	1'39"	1'58"	2'50"	4'19"	2'10"	2'17"	2'03"	3'26"	
	保存後の硬化時間	2'02"	4'00"	2'14"	2'10"	3'16"	5'37"	4'13"	3'52"	3'33"	3'49"	
	判定	優	良	優	優	優	良	良	良	良	優	
											不可	

表1から、実施例1～10の二剤型の歯科用重合性組成物は、保存安定性が高いことがわかる。

[0068] これに対して、比較例1の二剤型の歯科用重合性組成物は、ペースト1がβ-ジケトンを含まないため、保存安定性が低い。

[0069] 本願は、日本特許庁に2019年9月10日に出願された基礎出願2019-164833号の優先権を主張するものであり、その全内容を参照によりここに援用する。

### 請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリレートと、チオ尿素誘導体と、バナジウム化合物と、 $\beta$ -ジケトンを含む第一剤と、  
(メタ) アクリレートと、有機過酸化物を含む第二剤を有する、歯科用重合性組成物。
- [請求項2] 前記第一剤は、前記 $\beta$ -ジケトンの含有量が0.01～10質量%である、請求項1に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項3] 前記バナジウム化合物に対する前記 $\beta$ -ジケトンの質量比が0.1～500である、請求項1に記載の歯科用重合性組成物。
- [請求項4] 前記 $\beta$ -ジケトンは、アセチルアセトンである、請求項1に記載の歯科用重合性組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/032737

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/20(2020.01)i; A61K 6/60(2020.01)i; A61K 6/61(2020.01)i; C08F 220/10(2006.01)i                  FI: A61K6/887; A61K6/20; A61K6/60; A61K6/61; C08F220/10                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  A61K6/887; A61K6/20; A61K6/60; A61K6/61; C08F220/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="width:20%;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2020</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2020</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2020</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII);                  Caplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020										
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2012-51856 A (GC CORPORATION) 15 March 2012 (2012-03-15) claim 1, paragraph [0001]</td> <td align="center">1-4</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2014/156077 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 02 October 2014 (2014-10-02) paragraph [0001], table 2</td> <td align="center">1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2012-51856 A (GC CORPORATION) 15 March 2012 (2012-03-15) claim 1, paragraph [0001]	1-4	A	WO 2014/156077 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 02 October 2014 (2014-10-02) paragraph [0001], table 2	1-4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 2012-51856 A (GC CORPORATION) 15 March 2012 (2012-03-15) claim 1, paragraph [0001]	1-4									
A	WO 2014/156077 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 02 October 2014 (2014-10-02) paragraph [0001], table 2	1-4									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search                  28 October 2020 (28.10.2020)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  10 November 2020 (10.11.2020)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japan Patent Office                  3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,                  Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/032737

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-51856 A	15 Mar. 2012	US 2012/0059083 A1 claim 1, paragraph [0002] EP 2425808 A1	
WO 2014/156077 A1	02 Oct. 2014	US 2016/0051450 A1 paragraph [0001], table 2 EP 2979681 A1 CN 105101935 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 6/20(2020.01)i; A61K 6/60(2020.01)i; A61K 6/61(2020.01)i; C08F 220/10(2006.01)i FI: A61K6/887; A61K6/20; A61K6/60; A61K6/61; C08F220/10		
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; A61K6/20; A61K6/60; A61K6/61; C08F220/10 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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); CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (STN)		
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
A	JP 2012-51856 A (株式会社ジーシー) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 請求項1, 段落0001	1-4
A	WO 2014/156077 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 02.10.2014 (2014 - 10 - 02) 段落0001, 表2	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “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 “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） “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 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “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	
国際調査を完了した日	28.10.2020	国際調査報告の発送日 10.11.2020
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）  福山 則明 4C 1581  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/JP2020/032737

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-51856	A	15.03.2012	US	2012/0059083	A1	
					請求項1, 段落0002		
				EP	2425808	A1	
WO	2014/156077	A1	02.10.2014	US	2016/0051450	A1	
					段落0001, 表2		
				EP	2979681	A1	
				CN	105101935	A	