

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5612419号
(P5612419)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 6/083 (2006. 01) A 6 1 K 6/083 5 0 0
A 6 1 K 6/06 (2006. 01) A 6 1 K 6/083 5 1 0
 A 6 1 K 6/06 A

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-216576 (P2010-216576)	(73) 特許権者	000181217 株式会社ジーシー
(22) 出願日	平成22年9月28日 (2010. 9. 28)		東京都文京区本郷3-2-14
(65) 公開番号	特開2012-72072 (P2012-72072A)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(43) 公開日	平成24年4月12日 (2012. 4. 12)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
審査請求日	平成25年8月12日 (2013. 8. 12)	(74) 代理人	100070105 弁理士 野間 忠之
		(72) 発明者	田中 宏治 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社 ジーシー内
		(72) 発明者	太田 大介 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社 ジーシー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用グラスアイオノマーセメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって
 - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体(A)と

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と、
 水(C)とを含む歯科用グラスアイオノマーセメント組成物であって、

1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)を含むことを特徴とする歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項2】

1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)が、分子中で硫黄原子が酸素原子と隣り合わない構造を有する化合物である請求項1に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項3】

1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)が、組成物中に0.01~10重量%含まれている請求項1又は2に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項4】

1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)が、チオール(-SH)構造,スルフィド(-S-)構造,ジスルフィド(-S-S-)構造の中から選ばれる1種又は2種以上を有する化合物である請求項1~3の何れか1項に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項5】

- 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド,アクリロニトリル,メタクリル酸エステル,アクリル酸塩類,塩化ビニル,塩化アリル,酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と
- 不飽和カルボン酸との共重合体であって
- 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体(A)と、水(C)とを含む第一成分と、

10

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と、1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)とを含む第二成分とから成る請求項1~4の何れか1項に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項6】

更に、(メタ)アクリレート化合物(E)と、常温重合型重合開始剤(F)とを含む請求項1~5の何れか1項に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属製の補綴物に対し優れた接着力を示す歯科用グラスアイオノマーセメント組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

歯科医療において、う蝕や事故等により損傷を受けた歯牙欠損部に対して、クラウン,インレー,ブリッジ等の補綴物を合着させる材料として、リン酸亜鉛セメント,グラスアイオノマーセメント,レジンセメント等のセメント材料が用いられている。歯牙欠損部修復の基本的な考え方は、歯牙欠損部と補綴物との間隙に然るべき強度を有する材料を用いて合着することにある。

【0003】

補綴物を合着させる材料の中でも、ポリカルボン酸,フルオロアルミノシリケートガラス粉末及び水を主成分とする歯科用グラスアイオノマーセメントは、ポリカルボン酸とフルオロアルミノシリケートガラス粉末が水の存在下で酸塩基反応することにより硬化する。歯科用グラスアイオノマーセメントは、歯質強化に有効なフッ素を放出することが知られている上に、親水性が高く歯質に対して優れた接着性を示す優れた歯科用材料として広く用いられている。しかしながら歯科用グラスアイオノマーセメントは、金属製の補綴物に対してはポリカルボン酸の化学的相互作用が弱いため、十分な合着力を得ることが困難であった。

30

【0004】

歯科用グラスアイオノマーセメントにレジン成分として(メタ)アクリレート単量体を添加したレジン強化型グラスアイオノマーセメントがある。このレジン強化型グラスアイオノマーセメントは、重合したレジン成分の粘弾性により硬化体の曲げ強度が増すことによりセメントと補綴物との間の摩擦力が高まるため、歯質と補綴物の間で機械的な維持力が向上する。しかしながら、レジン成分は金属製の補綴物に対しての相互作用がほとんどないため化学的に接着力が向上する効果はなかった。

40

【0005】

そこで、歯質に対する接着性を得るために、酸性基を有する重合性単量体を配合した接着性のレジン強化型グラスアイオノマーセメントも開示されている(例えば、特許文献1参照)。それによれば、酸性基を有する重合性単量体の中でも、補綴物への接着性が優れることからチオリン酸基を有する重合性単量体を用いることが好ましいことが開示されている。チオリン酸基を有する重合性単量体は、金属への強い親和力を有する硫黄原子が

50

構造中に存在するため、金属製の補綴物への接着性が向上する。しかし、他の重合性単量体と比較して重合性が悪く、重合が不十分な場合には接着力の低下を引き起こしてしまう問題があった。重合性を確保するために重合開始剤の量を増やすと製品の安定性が低下するという問題が起きてしまう。

【0006】

また、レジンセメントを用いて金属製の補綴物を合着させる際には、その接着性を高めるために各種表面処理剤（プライマー）が用いられている。特に、金、白金、パラジウム、銀等を主成分とする金属製の補綴物の処理には、硫黄原子を含有する官能基を有する重合性単量体を含む表面処理剤（金属用プライマー）が用いられている（例えば、特許文献2～4参照。）。これらの表面処理剤は、特定の官能基に含まれる硫黄原子の金属への強い親和力と、重合基がレジンセメントのマトリックスと共重合することで、レジン成分と金属との接着性を高める効果が発揮される。しかしながら、このような表面処理が必要なレジンセメントに較べて、歯科用ガラスアイオノマーセメントは表面処理を行わずに歯質に合着することができる点に利点があるため、歯科用ガラスアイオノマーセメントを使用する場合に金属製の補綴物の表面に金属用プライマーを用いる手間を掛けるのは好まれない傾向にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2003-012433号公報

【特許文献2】特開2002-265312号公報

【特許文献3】特開2008-056649号公報

【特許文献4】特開2009-067746号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、金属製の補綴物に対して優れた接着力を示す歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、
 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と
 - 不飽和カルボン酸との共重合体であって
 - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体（A）と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（B）と、水（C）とを含む歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物に、1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（D）を配合すれば、化合物（D）中の硫黄原子を含む官能基は金属との親和性を示し、化合物（D）中のカルボキシル基及びアミノ基がガラスアイオノマーセメントのマトリックス成分である
 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は
 - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体（A）と水素結合により相互作用すると共に、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（B）中に存在する金属元素に対して相互作用を示すため強い接着力を得ることが可能となり、更に化合物（D）は構造中に重合基を含まないため重合のし易さによる合着力の低下も起こらないことを見出して本発明を完成した。

【0010】

即ち本発明は、
 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と
 - 不飽和カルボン酸との共重合体であって
 - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体（A）と、

フルオロアルミノシリケートガラス粉末（Ｂ）と、
水（Ｃ）とを含む歯科用グラスアイオノマーセメント組成物であって、

１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）を含むことを特徴とする歯科用グラスアイオノマーセメント組成物である。

【 0 0 1 1 】

そして、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）を、分子中で硫黄原子が酸素原子と隣り合わない構造を有する化合物としたり、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が、組成物中に 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 含まれるようにしたり、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が、分子中で硫黄原子がチオール（ - S H ）構造、スルフィド（ - S - ）構造、又はジスルフィド（ - S - S - ）構造を有するようになれば、化合物（Ｄ）中の硫黄原子を含む官能基が金属との間でより強い親和性を示して好ましく、

また本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物が、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる１種又は２種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の 5 0 % 以上を占める共重合体（Ａ）と、水（Ｃ）とを含む第一成分と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（Ｂ）と、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）とを含む第二成分とから構成されていれば、２つの成分を混合するだけで容易に使用でき歯科治療の際に使い勝手がよくて好ましく、

更に、本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物に、（メタ）アクリレート化合物（Ｅ）と、常温重合型重合開始剤（Ｆ）とを含めれば、硬化後のセメント本体に粘着性を付与できるため好ましいのである。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物は、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる１種又は２種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の 5 0 % 以上を占める共重合体（Ａ）と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（Ｂ）と、水（Ｃ）とを含む歯科用グラスアイオノマーセメント組成物に、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が配合されているから、化合物（Ｄ）中の硫黄原子を含む官能基は金属との親和性を示し、化合物（Ｄ）中のカルボキシル基及びアミノ基がグラスアイオノマーセメントのマトリックス成分である - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体（Ａ）と水素結合により相互作用すると共に、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（Ｂ）中に存在する金属元素に対して相互作用を示すため強い接着力を得ることが可能となり、更に化合物（Ｄ）は構造中に重合基を含まないため重合のし易さによる合着力の低下も起こらないのである。

【 0 0 1 3 】

そして、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が、分子中で硫黄原子が酸素原子と隣り合わない構造を有する化合物である態様や、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が、組成物中に 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 含まれる態様や、１分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物（Ｄ）が、分子中で硫黄原子がチオール（ - S H ）構造、スルフィド（ - S - ）構造、又はジスルフィド（ - S - S - ）構造を有する態様では、化合物（Ｄ）中の硫黄

10

20

30

40

50

原子を含む官能基が金属との間でより強い親和性を示して好ましく、

また本発明に係る歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物が、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体(A)と、水(C)とを含む第一成分と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と、1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)とを含む第二成分とから構成されている態様では、2つの成分を混合するだけで容易に使用でき歯科治療の際に使い勝手がよくて好ましく、

10

更に、本発明に係る歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物に、(メタ)アクリレート化合物(E)と、常温重合型重合開始剤(F)とを含めれば、硬化後のセメント本体に粘着性を付与できるため好ましいのである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

- 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体(A)における - 不飽和カルボン酸は、 - 不飽和モノカルボン酸或いは - 不飽和ジカルボン酸である。 - 不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸等を、 - 不飽和ジカルボン酸としては、アコニット酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸等が例示される。特に好ましいものはアクリル酸やイタコン酸の単独重合体又は共重合体である。

20

また - 不飽和カルボン酸と、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる1種又は2種以上とを共重合させた共重合体を使用する場合には、後述するフルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と十分なイオン反応を生じさせるために - 不飽和カルボン酸の分子数が全体の分子数の50%以上を占めるように共重合させる必要がある。

30

【0015】

- 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)の好ましい重量平均分子量は4,000~40,000の範囲である。これは、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)は後述するフルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と反応し硬化する成分であり、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)の重量平均分子量が4,000未満であると硬化物の強度や耐久性に問題が起こり易く、また歯質への接着力が低下する虞もある。また、重量平均分子量が40,000を超えると練和時の稠度が堅過ぎて練和が極めて難しくなるため好ましくない。

40

【0016】

- 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)の組成物中の配合量は、3~25重量%の範囲であることが望ましい。3重量%未満ではフルオロアルミノシリケートガラス粉末との酸塩基反応が不十分なため硬化体の強度が弱くなる傾向があり、25重量%を超えると練和が困難になるため好ましくない。

【0017】

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)は、従来から歯科用セメントで用いられている物質が使用可能であり、主要成分として Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 F^{-} 、 O^{2-} を含み、更に Sr^{2+} 及び/又は Ca^{2+} を含むアルミノシリケートガラス粉末が好ましく、特

50

に主要成分の割合がガラスの総重量に対して Al^{3+} : 10 ~ 21 重量%、 Si^{4+} : 9 ~ 21 重量%、 F^- : 1 ~ 20 重量%、 Sr^{2+} と Ca^{2+} の合計 : 10 ~ 34 重量%であることが望ましい。フルオロアルミノシリケートガラス粉末 (B) は、組成物中で 25 ~ 85 重量%であることが望ましい。25 重量%未満では硬化体の強度が弱く、85 重量%を超えると粘性が増して練和が困難となるため好ましくない。

【0018】

水 (C) は、本発明において必要不可欠な成分である。その理由は、フルオロアルミノシリケートガラス粉末 (B) と - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体 (A) との中和反応が水の存在下で反応が進行するからである。また、この水 (C) の存在下でフルオロアルミノシリケートガラス粉末 (B) と - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体 (A) との中和反応が進行した本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物は歯の表面と接着する。水の組成物中への配合量は 10 ~ 60 重量%であることが好ましい。

10

【0019】

1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物 (D) は、化合物 (D) 中のカルボキシル基及びアミノ基がグラスアイオノマーセメントのマトリックス成分である - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は - 不飽和カルボン酸を主とする共重合体 (A) と水素結合により相互作用すると共に、フルオロアルミノシリケートガラス粉末 (B) 中に存在する金属元素に対して相互作用を示すため強い接着力を得るために必要である。1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物としては、例えば、D - システイン塩酸塩 - 水和物、DL - システイン塩酸塩 - 水和物、DL - ホモシステイン、L - システイン、L - システイン塩酸塩 - 水和物、L - ___ - ジメチルシステイン、N - アセチル - L - システイン、DL - システイン、D (-) - ペニシラミン、L - メチオニン、L - (-) - シスチン、チオリんご酸、グルタチオン(還元型)を例示することができ、2 種以上を組み合わせて使用することもできる。中でも L - システインが接着性、生体親和性の点で最も好ましい。

20

【0020】

そして 1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物 (D) が、分子中で硫黄原子が酸素原子と隣り合わない構造を有する化合物であると、化合物 (D) 中の硫黄原子を含む官能基が金属との間でより強い親和性を示して好ましい。

30

【0021】

また 1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物 (D) が、組成物中に 0.01 ~ 10 重量%含まれていると、化合物 (D) 中の硫黄原子が金属との間でより強い親和性を示して好ましく、0.01 重量%未満では金属への十分な接着効果が期待できず、10 重量%を超えると組成物の保存安定性が低下するので好ましくない。

【0022】

更に 1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物 (D) が、分子中で硫黄原子がチオール (- SH) 構造、スルフィド (- S -) 構造、又はジスルフィド (- S - S -) 構造を有すると、化合物 (D) 中の硫黄原子が金属との間でより強い親和性を示して好ましく、特に化合物 (D) がチオール (- SH) 構造を有するとより好ましい。

40

【0023】

また本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物が、 - 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体、又はアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上と - 不飽和カルボン酸との共重合体であって - 不飽和カルボン酸

50

の分子数が全体の分子数の50%以上を占める共重合体(A)と、水(C)とを含む第一成分と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)と、1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)とを含む第二成分とから構成されていれば、2つの成分を混合するだけで容易に使用でき歯科治療の際に使い勝手がよくて好ましい。

【0024】

本発明の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物は、更に(メタ)アクリレート化合物(E)と、常温重合型重合開始剤(F)とを含むと、硬化後のセメント本体に粘靱性を付与できるため好ましい。(メタ)アクリレート化合物(E)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、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-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)アクリレートが挙げられ、これらのモノマー、オリゴマー或いはプレポリマーが好適に使用できる。また、ウレタン結合を持つ(メタ)アクリレートとして、ジ-2-(メタ)アクリロキシエチル-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)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-フェニルプロパン等があり、その他2,2'-ジ(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンと2-オキシパノンとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとからなるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとからなるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を混合して使用することができる。(メタ)アクリレート化合物(E)は、組成物中で5~30重量%であることが好ましい。5重量%未満では組成物の粘靱性の向上が期待できず、30重量%を超えると、不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)と相溶しなくなるため硬化体の強度が低下してしまい好ましくない。なお、(メタ)アクリレート化合物(E)は、重合性を高めるために硫黄原子及び酸基を含まないことが好ましい。

【0025】

常温重合型重合開始剤(F)としては、芳香族スルフィン酸、そのアルカリ塩、芳香族スルホニル化合物のような-SO₂-基を少なくとも1個含有する有機芳香族化合物などの化学重合触媒が使用できる。具体的には、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リチウム、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、p-トルエンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルフルオライド、o-トルエンスルホニルイソシアネート、p-アセトアミドベンゼンスルフィン酸ナトリウムなどが挙げられ、より好ましくはp-トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィ

10

20

30

40

50

ン酸ナトリウム等が挙げられる。なお、これらの - S O₂ - 基を少なくとも1個含有する有機芳香族化合物は含水塩であっても差し支えない。これらは単独又は2種以上を混合して使用することができる。また金属製の補綴物の辺縁部の(メタ)アクリレート化合物(E)を先ず重合させたい場合などには、常温重合型重合開始剤(F)に加えて、カンファークノン(CQ)や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(TPO)のような光重合開始剤を更に使用してもよい。

【0026】

常温重合型重合開始剤(F)は、(メタ)アクリレート化合物(E)の合計量に対して0.1~20重量%の割合で配合させることが望ましい。0.1重量%未満では(メタ)アクリレート化合物(E)の重合が不十分となり、20重量%を超えると(メタ)アクリレート化合物(E)の重合が早すぎて操作余裕時間が短くなり実用上好ましくない。なお重合度や重合速度を調整するための調整剤として、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール(IA)のような重合禁止剤を少量加えてもよい。

【0027】

本発明に係る歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物には必要に応じて通常用いられる抗菌剤、顔料等も適宜配合することができる。

【実施例】

【0028】

先ずフルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)として、ガラス粉末I,II及びIIIを、表1の割合で原料を十分混合し、各溶解温度で5時間保持した後に冷却させ、ボールミルを用いて10時間粉碎し、200メッシュ(ASTM)の篩を通過させてそれぞれ作製した。そしてこれらのガラス粉末I,II及びIIIを表2及び表3に示す割合で使用した。

【0029】

【表1】

原料	フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)		
	I	II	III
酸化アルミニウム (g)	21	23	22
無水ケイ酸 (g)	44	41	43
フッ化カルシウム (g)	12	10	12
リン酸カルシウム (g)	14	13	15
炭酸ストロンチウム (g)	9	13	8
溶解温度 (°C)	1200	1100	1200

【0030】

そして表2に示す実験では、液成分(第1成分)と粉末成分(第2成分)とから成る歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物について、表3に示す実験では、共にペーストである第1成分と第2成分とから成る歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物について、「1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)」を含む実施例と、これに含まない比較例とで金属に対する接着力の強さを比較した。

【0031】

金属に対する接着強さの評価は、ISO/11405:2003:5.2.4を参照して行った。即ち、歯科鑄造用金銀パラジウム合金(株式会社ジーシー製 キャストウェルM.C.金12%)を鑄造後、歯科汎用アクリルレジン(株式会社ジーシー製 ユニファストII)に包埋し、被着面を#120耐水研磨紙にて平滑化してからサンドブラスト処理を施し、直径3mmの穴の開いたプラスチックテープ(厚さ0.1mm)で接着面積を規定した。表2に示す実験では、液成分(第1成分)1gと粉末成分(第2成分)2g

とを混ぜて練和し、表3に示す実験では、ペースト状の第1成分と第2成分とを1gずつ混ぜて練和してそれぞれ歯科用ガラスイオノマーセメント組成物を作製し、これを直径10mmのステンレスロッドに塗布して被着面に圧接し、練和開始から10分後に湿度100%、37の恒温器に1時間入れたものを試験体とした。その後、試験体を37の蒸留水中に浸漬して保管し、練和開始から24時間後にクロスヘッドスピード1mm/minで引張試験を行った。各実施例及び比較例について試験体は5個作成し、引張試験を行った結果の平均値を表2及び3に示す。

【0032】

表2に示す実験では、「1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)」を含まない比較例1~3の金属被着体に対する接着力が3.6~4.3MPaであったのに対して、化合物(D)を含む実施例1~5では接着力が6.5~12.0MPaであり、接着力が大きく向上することが確認できた。

【0033】

【表2】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
第1成分 (液成分)	α - β 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は α - β 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)	ポリアクリル酸	0.45		0.249	0.245		0.4	0.245	
		アクリル酸・イタコン酸共重合体		0.45			0.199			0.209
	水(C)	水	0.55	0.55	0.33	0.33	0.38	0.6	0.3	0.35
	(メタ)アクリレート化合物(E)	HEMA			0.32	0.32	0.3		0.35	0.32
		TEGDMA			0.05	0.05	0.06		0.05	0.06
	UDMA			0.05	0.05	0.06		0.05	0.06	
その他の添加物 (光重合開始剤、 重合禁止剤)	CQ				0.002				0.002	
	TPO				0.002				0.002	
	IA			0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	
合計(g)			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
第2成分 (粉末成分)	フルオロアルミニシリケートガラス粉末(B)	ガラス粉末I	1.98		1.986			2		
		ガラス粉末II		1.96		1.98			1.98	
		ガラス粉末III					1.96			1.99
	1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)	L-システイン	0.02		0.004	0.01				
		L-メチオニン		0.04			0.02			
重合開始剤(F)	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム			0.01	0.01					0.01
	ベンゼンスルフィン酸ナトリウム					0.02		0.02		
合計(g)			2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
接着試験	対金属接着力(引張り接着) [MPa]		8.5	6.5	10.4	12	9.7	4.3	3.7	3.6

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

TEGDMA: トリエチレングリコールジメタクリレート

UDMA: ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート

CQ: カンファーキノン

TPO: 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サイド

IA: 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

また、表 3 に示す実験においても、「1 分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)」を含まない比較例 4 ~ 6 では金属被着体に対する接着力が 2.1 ~ 4.4 MPa であったのに対して、化合物(D)を含む実施例 6 ~ 9 では接着力が 7.2 ~ 11.2 MPa であり、接着力が高くなることが確認できた。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例4	比較例5	比較例6	
第1成分 (ペースト)	α - β 不飽和カルボン酸の重合体或いは共重合体又は α - β 不飽和カルボン酸を主とする共重合体(A)	ポリアクリル酸	0.35		0.35		0.34			
		アクリル酸・イタコン酸共重合体		0.20		0.25		0.20	0.26	
	水(C)	水	0.35	0.40	0.35	0.50	0.38	0.40	0.40	
	重合開始剤(F)	p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.04		0.03		0.04			
		ベンゼンスルフィン酸ナトリウム		0.02		0.03		0.02	0.03	
	フィラー	SiO ₂ 粉末	0.23	0.31	0.21	0.16	0.21	0.31	0.26	
アエロジル		0.03	0.07	0.06	0.06	0.03	0.07	0.05		
合計(g)			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
第2成分 (ペースト)	フルオロアルミノシリケートガラス粉末(B)	ガラス粉末 I	0.698				0.699			
		ガラス粉末 II		0.539				0.549		
		ガラス粉末 III			0.635	0.540			0.645	
	1分子中に硫黄原子を含有し、カルボキシル基及びアミノ基を有し且つ重合性基を含まない化合物(D)	L-システイン	0.001	0.010						
		L-メチオニン			0.010					
		L-(-)-シスチン				0.005				
	(メタ)アクリレート化合物(E)	HEMA	0.15	0.25	0.21	0.25	0.15	0.25	0.21	
		TEGDMA	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.03	
		UDMA	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.03	
	フィラー	アエロジル	0.05	0.10	0.08	0.10	0.05	0.10	0.08	
その他の添加物 (光重合開始剤、 重合禁止剤)	CQ			0.002	0.002			0.002		
	TPO			0.002	0.002			0.002		
	IA	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		
合計(g)			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
接着試験	対金属接着力(引張り接着) [MPa]		10.5	11.2	7.2	8.0	3.5	2.1	4.4	

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

TEGDMA: トリエチレングリコールジメタクリレート

UDMA: ジー2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート

CQ: カンファーキノン

TPO: 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サイド

IA: 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール

フロントページの続き

(72)発明者 鎗水 秀樹
東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社ジーシー内

審査官 常見 優

(56)参考文献 国際公開第2010/102786(WO, A1)
特開2005-008622(JP, A)
特開2003-183112(JP, A)
特開昭63-225674(JP, A)
特開平08-301717(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K 6/00 - 6/10
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)