

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986437号
(P4986437)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F 1

A 6 1 K	6/083	(2006.01)	A 6 1 K	6/083	5 0 0
C 0 8 F	2/44	(2006.01)	C 0 8 F	2/44	A
C 0 8 F	290/06	(2006.01)	C 0 8 F	290/06	
C 0 8 F	299/02	(2006.01)	C 0 8 F	299/02	

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-322202 (P2005-322202)
 (22) 出願日 平成17年11月7日(2005.11.7)
 (65) 公開番号 特開2007-126417 (P2007-126417A)
 (43) 公開日 平成19年5月24日(2007.5.24)
 審査請求日 平成20年4月21日(2008.4.21)

(73) 特許権者 000003182
 株式会社トクヤマ
 山口県周南市御影町1番1号
 (73) 特許権者 391003576
 株式会社トクヤマデンタル
 東京都台東区台東1丁目38番9号
 (72) 発明者 藤波 恭一
 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式
 会社トクヤマデンタル内
 (72) 発明者 小栗 真
 東京都台東区台東1丁目38番9号 株式
 会社トクヤマデンタル内

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

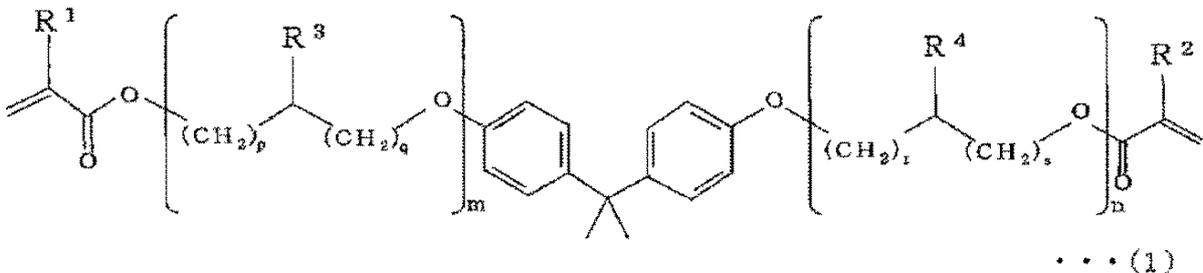
(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(1)

【化1】



(但し、R¹及びR²は水素原子又はメチル基であり、R³及びR⁴は水素原子、水酸基、または炭素数1～3のアルキル基であり、p、q、r、及びsは0～6の整数であり、m及びnは1～2の整数であり、m及びnの繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

で示される芳香族ジ(メタ)アクリレートの2種以上の混合物であって、混合物中において、m及びnの単位として、R³及びR⁴が水酸基である単位をそれぞれ一単位は有する水酸基含有体を5～70質量%含み、R³及びR⁴の全てが水素原子または炭素数1～3のアルキル基である水酸基非含有体を95～30質量%含む芳香族ジ(メタ)アクリレー

20

ト混合物 50 ~ 90 質量%

(b) 脂肪族ジ(メタ)アクリレート 50 ~ 10 質量%

からなる重合性単量体成分 100 質量部

(c) 屈折率が 1.50 から 1.58 であるフィラー成分 320 ~ 900 質量部、及び

(d) 有効量の重合開始剤

を含んでなる歯科用硬化性組成物。

【請求項 2】

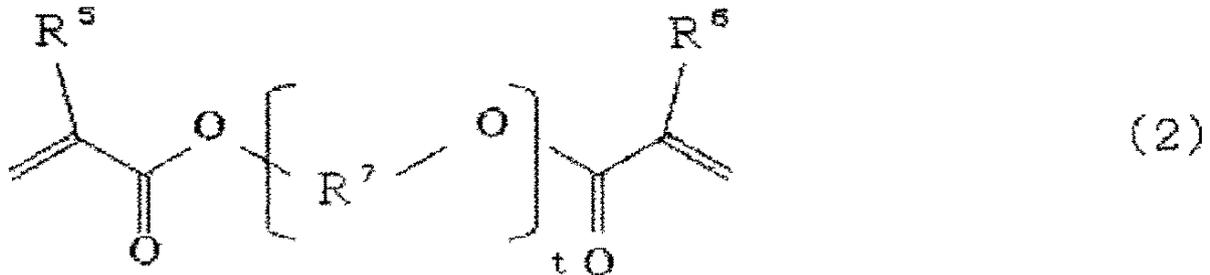
(a) 芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物において、水酸基含有体が、2,2-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパンであり、水酸基非含有体が、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン)、又はこれらの混合物である請求項 1 記載の歯科用硬化性組成物。

10

【請求項 3】

(b) 脂肪族ジ(メタ)アクリレートが、一般式(2)

【化 2】



20

(但し、 R^5 及び R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、 t は 1 ~ 14 の整数である。)

で示される化合物である請求項 1 または請求項 2 記載の歯科用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、歯科用修復材料として好適な硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

歯科用修復材料は、重合性単量体、充填材を主成分とする複合材料であり、天然歯牙色と同等の色調を付与できることや操作が容易なことから、歯牙を修復するための材料として近年多用されている。その使用部位は、浅い窩洞から歯冠全体の修復、抜髄後の歯根部の空隙を埋める支台築造等幅広い。

【0003】

このような歯科用修復材料には、咀嚼等による高い咬合圧に耐えられる機械的強度の高さが要求され、さらに、天然歯牙と同等の色調を付与するためにある程度の透明性を有していること、修復部位を見分けるために必要な X 線不透過性を有していることなどの物性が求められる。

40

【0004】

上述のような良好な機械的強度を得る目的で、歯科用修復材料にはフィラーが配合されており、一般的には、フィラーの配合割合が多いほど、優れた性能を有する。また、X 線不透過性を発現させるために、X 線不透過性を有するフィラーを配合することが一般に行なわれるが、このようなフィラーとしては通常屈折率が 1.50 から 1.58 の範囲にある無機フィラーが用いられる。さらには、歯牙と同等の色調を有する歯科用修復材料を得るためには、透明性を確保しなければならないことから、フィラーとマトリックスの屈折

50

率がほぼ同等である必要性がある。従って、屈折率が1.50から1.58の範囲にある無機フィラーを用いた場合には、マトリックスの屈折率も硬化後に1.50から1.58の範囲である必要がある。

【0005】

このような高屈折率のマトリックスを得るためには、重合性単量体の分子内に芳香環を有することが有利であり、さらに、機械的強度の良好さから二官能であることが有利である。そして、これらの要件を満足することから、(a)下記一般式(1)

(但し、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は水素原子、水酸基、または炭素数1~3のアルキル基であり、 p 、 q 、 r 、及び s は0~6の整数であり、 m 及び n は1~8の整数であり、 m 及び n の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

で示されるような芳香族ジ(メタ)アクリレートが使用されている(例えば、特許文献1~3)。この芳香族ジ(メタ)アクリレートの中でも、2,2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン等の R^3 及び R^4 が水酸基である水酸基含有体は、該水酸基の水素結合の作用による分子同士の絡みの良さから硬化性に優れ、好適である。

【0006】

【特許文献1】特開平10-130116号公報

【特許文献2】特開2001-139411号公報

【特許文献3】特開2005-170813号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、こうした芳香族ジ(メタ)アクリレートのうちの水酸基含有体を用いた場合、硬化性組成物の流動性を適度に調整した場合に付形性が極度に悪化し、歯科用修復材料等の用途においては、その操作性が大きく低下する不便さがあった。即ち、このように硬化性組成物の付形性が悪い場合、知覚過敏症や根面齲蝕等により歯頸部及び歯根部を被覆する場合や支台築造等の用途において、目的とする形状に成形し難く付形性が悪いといった問題があった。この付形性が悪い原因は、芳香族ジ(メタ)アクリレートの水酸基含有体の水酸基に起因して、フィラーの表面とマトリックスとの親和性が良いことも大きく影響していると推察される。

【0008】

したがって、この問題の解消ため、脂肪族ジメタクリレートのうちの低粘度のものを配合することなどが試みられているが、十分な効果はあがっておらず、しかも、これらの脂肪族ジメタクリレートを多量に配合するとマトリックスの屈折率が低下し、修復材料の透明性が低下するという別の問題が生じていた。さらに、使用するフィラーとして、疎水性の極端に高い表面処理剤を用いて疎水処理したものを使用して、上記フィラーとの親和性を低下させることも考えられるが、この方法でも満足のいくだけの効果は得られていないのが実状である。

【0009】

以上の背景にあって、本発明は、芳香族ジ(メタ)アクリレートのうちの水酸基含有体と屈折率が1.50から1.58であるフィラーを含有させた歯科用硬化性組成物において、硬化性および付形性の他、適度な流動性を有し、さらに、透明性も良好に維持された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】

【0010】

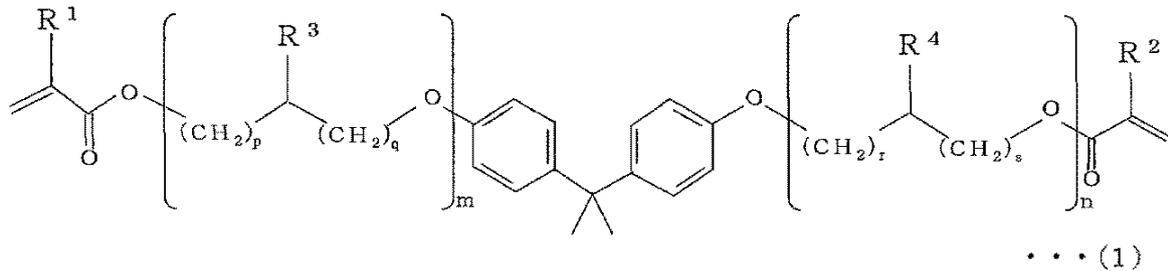
本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた。そして、その結果、前記芳香族ジ(メタ)アクリレートにおいて、水酸基含有体と共に、水酸基非含有体を特定量用い、さらに、脂肪族ジメタクリレートも特定量用いることにより、上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、(a) 下記一般式(1)

【0012】

【化1】



10

【0013】

(但し、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は水素原子、水酸基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 p 、 q 、 r 、及び s は 0 ~ 6 の整数であり、 m 及び n は 1 ~ 2 の整数であり、 m 及び n の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

で示される芳香族ジ(メタ)アクリレートの 2 種以上の混合物であって、混合物中において、 m 及び n の単位として、 R^3 及び R^4 が水酸基である単位をそれぞれ一単位は有する水酸基含有体を 5 ~ 70 質量% 含み、 R^3 及び R^4 の全てが水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である水酸基非含有体を 95 ~ 30 質量% 含む芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物 50 ~ 90 質量%

20

(b) 脂肪族ジ(メタ)アクリレート 50 ~ 10 質量%

からなる重合性単量体成分 100 質量部

(c) 屈折率が 1.50 から 1.58 であるフィラー成分 320 ~ 900 質量部、及び

(d) 有効量の重合開始剤

を含んでなる歯科用硬化性組成物である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の各成分を配合して得られる歯科用硬化性組成物は、従来両立が困難であった、流動性と付形性という相反する性質を具備しており、硬化性も良好で、さらに、透明性についても優れている。

30

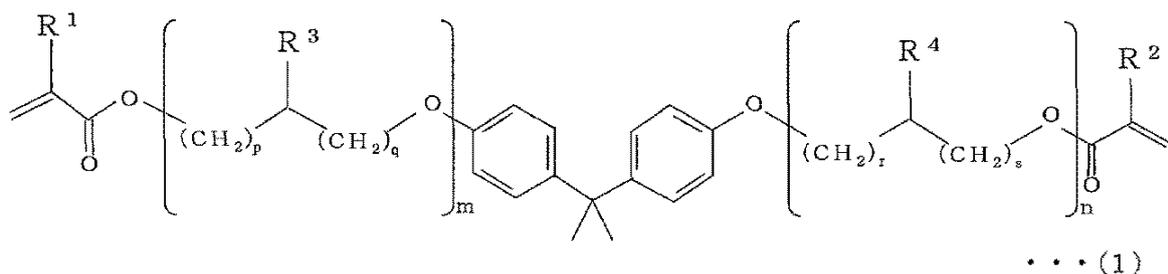
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の硬化性組成物では、重合性単量体成分として、(a) 下記一般式(1)で示される芳香族ジ(メタ)アクリレート化合物を使用する。

【0016】

【化2】



40

【0017】

(但し、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 は水素原子、水酸基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 p 、 q 、 r 、及び s は 0 ~ 6 の整数であり、 m 及び n は 1 ~ 2 の整数であり、 m 及び n の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰

50

返し単位を取ることができる。)

本発明において、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基である。

【0018】

また、 R^3 及び R^4 は水素原子、水酸基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。この炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、このうちメチル基が好ましい。

【0019】

本発明では、この芳香族ジ(メタ)アクリレートは、 m 及び n の単位として、上記 R^3 及び R^4 がそれぞれ水酸基である単位を有する水酸基含有体と、 R^3 及び R^4 の全てが水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である水酸基非含有体とを混合して用いる。なお、 m 及び n が 2 である水酸基含有体において、 m 及び n の繰返し単位は、それぞれ少なくとも一単位が、 R^3 及び R^4 が水酸基であるものであれば良いが、該 R^3 及び R^4 が水酸基である単位が多いほど、硬化性がよく、流動性と付形性の効果を両立させる効果も顕著に発揮される。 m 及び n の繰返し単位の全てにおいて、 R^3 及び R^4 が水酸基であるのが最も好ましい。

【0020】

R^3 及び R^4 の全てが水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である水酸基非含有体は、分子中心のビスフェノール構造により水酸基含有体と同様に高屈折率でありながら、水酸基を有していないことに起因して、前記水酸基含有体のように他の分子と水素結合することがない。したがって、該水酸基非含有体を、上記の如く水酸基含有体と混合して用いると、前記水酸基含有体の水酸基による分子の絡み合いを希釈する作用が発揮され、得られる硬化性組成物の高屈折率の性状は維持しつつ、付形性を大幅に改善することが出来る。

【0021】

ここで、上記一般式(1)において、 p 、 q 、 r 、 s は 0 ~ 6 の整数であるが、0 ~ 2 の整数がより好ましい。 m 及び n は 1 ~ 2 の整数である。

【0022】

なお、分子中において、 R^1 及び R^2 、 R^3 及び R^4 、 p 、 q 、 r 、及び s 、 m 及び n は、それぞれの関係において、互いに異なる基または整数であっても良いが、製造の容易さからは同一の基または整数であるのが好ましい。

【0023】

芳香族ジ(メタ)アクリレートの水酸基含有体を具体的に例示すると、2, 2 - ビス〔4 - (3 - メタクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - (4 - メタクリロイルオキシ) - 3 - ヒドロキシプトキシフェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - (4 - メタクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプトキシフェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - (5 - メタクリロイルオキシ) - 4 - ヒドロキシペントキシフェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - ジ〔(3 - メタクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕プロパン、2, 2 - ビス〔4 - トリ〔(3 - メタクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕プロパン、2 - 〔4 - (3 - メタクリロイルオキシ) - 2 - 〔4 - (4 - メタクリロイルオキシ) - 3 - ヒドロキシ

【0024】

他方、水酸基非含有体において、 R^3 及び R^4 は水素原子又はメチル基であるのが、本発明の効果が特に良好に発揮されるため好ましい。

【0025】

こうした水酸基非含有体を具体的に例示すると、2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタ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 - メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタ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 - メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン; およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等が挙げられる。中でも、歯科材料に用いられている実績が多い点や安全性が高い点からメタクリレートが好ましく、2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2 - (4 - メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン)等のm及びnが1~2であるメタクリレートが最も好ましい。

10

【0026】

これら水酸基含有体および水酸基非含有体は、それぞれにおいて、異なる2種以上を併用してもよい。

【0027】

上記水酸基含有体と水酸基非含有体の混合割合は、前記硬化性、付形性、透明性と流動性とのバランスを考えると、混合物中において、前者が5~70質量%、より好適には30~60質量%であり、後者が95~30質量%、より好適には70~40質量%であることが必要である。ここで、水酸基含有体の混合割合5質量%より小さい場合、付形性に優れるものの流動性が不十分となり、屈折率も低下して透明性が悪化する。一方、混合割合が70質量%より多い場合、流動性に優れるものの付形性が不十分となる。

20

【0028】

なお、一般式(1)で示される芳香族ジ(メタ)アクリレートの範疇には、前記定義の水酸基含有体以外の水酸基を有する化合物として、m及びnのいずれか一方のみの単位として、R³またはR⁴が水酸基である単位を有する化合物があり得る。これらの一方の鎖のみに水酸基を有する化合物は、製造が容易ではなく汎用的な化合物ではないが、本発明では、このような化合物も、前記水酸基含有体と水酸基非含有体の混合割合が維持され、且つ効果に影響を与えない範囲であれば、少量含有されても良い。

【0029】

上記芳香族ジ(メタ)アクリレート化合物の合成方法は、特に限定されず公知の方法を制限なく採用できるが、一般には、有機溶媒中でR³及びR⁴の基を有するアルキレンオキサイドとビスフェノールAを反応させ、さらに(メタ)アクリル酸またはその誘導体を反応させる方法が好適である。また、水酸基含有体の最も好適なものである、2, 2 - ビス〔4 - (3 - メタクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパンであれば、有機溶媒中で、原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸あるいはその誘導体を反応させる方法でも良好に合成できる。

30

【0030】

さらに、本発明では、重合性単量体成分として、上記芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物に加えて、特定量の(b)脂肪族ジ(メタ)アクリレートを併用する。すなわち、芳香族ジ(メタ)アクリレートにおいて、水酸基含有体由来の付形性の悪さは、前記水酸基非含有体の特定量の併用で、相当に改善されるが、それだけでは今一步十分ではなく、本発明では、脂肪族ジ(メタ)アクリレートも併用して補完する。

40

【0031】

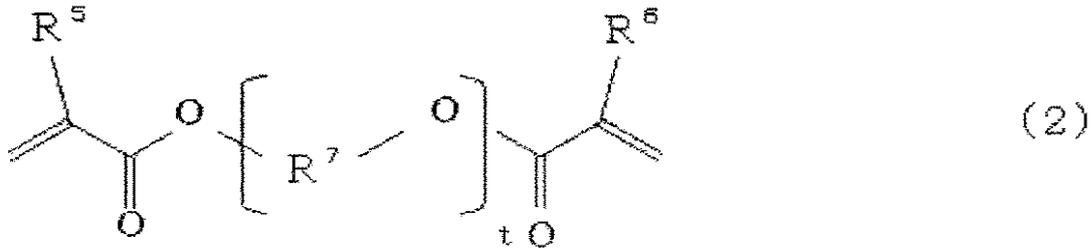
ここで、脂肪族ジ(メタ)アクリレートは、特に制限されず公知の脂肪族ジ(メタ)アクリレートを使用可能であるが、(メタ)アクリロイル基の部分を除いた、脂肪族炭化水素基(ポリエチレンオキサイド基等の酸素原子を含むものであってもよい)の炭素数が2~60、より好適には2~40のものが好ましい。

【0032】

好適には、一般式(2)

【0033】

【化3】



【0034】

(但し、 R^5 及び R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、 t は 1 ~ 14 の整数である。)

で示される化合物が好ましい。

【0035】

ここで、 R^7 は炭素数 1 ~ 7 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、このうちエチレン基が特に好ましい。

【0036】

脂肪族ジ(メタ)アクリレートについて具体的な化合物を例示するならば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート; およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート; 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような-OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)のようなジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等が挙げられる。

【0037】

中でも、歯科材料に用いられている実績が多い点や安全性が高い点からポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましく、トリエチレングリコールジメタクリレートが最も好ましい。

【0038】

重合性単量体成分中において、前記芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物と該脂肪族ジ(メタ)アクリレートの混合割合は、前記硬化性、付形性、透明性と流動性とのバランスを考えると、前者が 50 ~ 90 質量%、より好適には 55 ~ 80 質量%で、後者が 50 ~ 10 質量%、より好適には 45 ~ 20 質量%である。ここで、芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物の混合割合が 10 質量%より小さい場合、付形性に優れるものの流動性が不十分となり、屈折率も低下して透明性が悪化する。一方、混合割合が 90 質量%より多い場合、流動性に優れるものの付形性が不十分となる。

【0039】

本発明において、(c) 屈折率が 1.50 以上 1.58 以下であるフィラーは、屈折率が上記範囲を満たすフィラーであれば、特に制限なく使用することが出来るが、その中でも 1.51 から 1.56 である無機フィラーが好ましい。

【0040】

これら無機フィラーの材質(成分)は、屈折率が 1.50 から 1.58 の範囲に入るものであれば特に限定されず、歯科用硬化性組成物の配合成分として公知の無機フィラーと同様の材質のものを用いることができる。具体的には、アルミノシリケートガラス、及びフルオロアルミノシリケートガラス、重金属(例えばバリウム、ストロンチウム、ジルコ

10

20

30

40

50

ニウム)を含むガラス;それらのガラスに結晶を析出させた結晶化ガラス、ディオプサイド、リュースイト等の結晶を析出させた結晶化ガラス等のガラスセラミックス;シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-アルミナ等の複合無機酸化物;あるいはそれらの複合酸化物にI族金属酸化物を添加した酸化物;等が使用できる。中でも、得られる硬化体に歯質に近い透明性を付与しやすいこと、生体に対して為害性の少ないことなどからシリコンとIV族金属の複合酸化物を主な構成成分とする複合酸化物が好適である。さらに好ましくは、得られる硬化体にX線造影性を付与でき、さらには、より耐摩耗性に優れた硬化体得られること、また、重合性単量体と同程度の屈折率であるため、硬化性組成物に高い可視光透過性を与えることができなくなることから、シリカ-ジルコニアを主な構成成分とする複合酸化物が特に好適に用いられる。

10

【0041】

本発明のフィラーの粒径と形状は、特に制限されるものではないが、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以下の不定形フィラーと、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下の球状フィラーからなり、且つ、フィラーの合計を100質量%としたとき、これらが各々、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以下の不定形フィラー40~90質量%、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下の球状フィラー10~60質量%の範囲で配合されていることが好ましい。なお、ここでいう平均粒径とは粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上の粒子を計算し、粒径-体積積算分布において、積算分布の値が50%となる粒径である。

【0042】

上記不定形フィラーとしては、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以下のものが好ましいが、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下のものが特に好ましい。また、上記不定形フィラーとしては、安定した機械的、物理的強度が得られることから、最大粒径が $40\mu\text{m}$ 以下である(粒径 $40\mu\text{m}$ を超える粒子を含まない)ことが好ましい。さらには、高いフィラー含有率を達成するために、不定形フィラーの変動係数が0.70以上である無機フィラーを採用することがより好ましい。なお、当該変動係数とは、JIS-Z8101-1で定義される変動係数[標準偏差()/平均値]である。変動係数は、粒度分布の広がりを表す指標であり、値が大きくなるほど、粒度分布の幅が広いことを意味する。

20

【0043】

上記球状フィラーは、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、特に平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。ここで球状とは、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略す)で観察される粒子が丸みをおびており、かつ、その最大径に直交する方向の粒径をその最大径で除した平均斉度が0.6以上であることを意味する。

30

【0044】

本発明におけるフィラーが無機フィラーである場合には、重合性単量体への分散性を改良し、組成物の流動性を更に向上させる目的で、その表面を疎水化処理されたものを用いることが好ましい。かかる疎水化処理は特に限定されるものではなく、公知の方法が制限なく採用される。

【0045】

代表的な疎水化処理方法を例示すれば、疎水化剤としてシランカップリング剤、例えば -メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、 -メチルトリメトキシシラン、 -メタクリロイルオキシアルキルモノメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、モノメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等の有機珪素化合物による処理や、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコ-アルミネート系カップリング剤を用いる方法、粒子表面に前記重合性単量体をグラフト重合させる方法がある。この様な処理は、各種フィラーを混合した後に行っても良く、それぞれのフィラーについて予め行っておいても良い。

40

【0046】

本発明のフィラーの配合量は、重合性単量体成分を100質量部とした時、320~900質量部である。

50

【 0 0 4 7 】

また、本発明のフィラーは、単独で用いても良いが、2種以上のフィラーを併用することも可能である。

【 0 0 4 8 】

本発明の歯科用硬化性組成物には、上記した各成分の他に、光重合開始剤、化学重合開始剤、熱重合開始剤等の(d)重合開始剤を有効量配合させる。このうち、化学重合開始剤としては、有機過酸化物及びアミン類の組み合わせ、有機過酸化物類、アミン類、及びスルフィン酸塩類の組み合わせ、酸性化合物、及びアリールポレート類の組み合わせ、バルピツール酸、アルキルボラン等が例示でき、光重合開始剤としては、アリールポレート類及び光酸発生剤類の組み合わせ、 α -ジケトン類及び第三級アミン類の組み合わせ、アシルフォスフィンオキサイド及び第三級アミン類の組み合わせ、チオキサントン類及び第三級アミン類の組み合わせ、 α -アミノアセトフェノン類及び第三級アミン類の組み合わせ等が例示できる。

10

【 0 0 4 9 】

上記各種化学重合開始剤に使用される各化合物として好適に使用できるものを以下に例示すると、有機過酸化物類としては、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジt-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【 0 0 5 0 】

アミン類としては、第二級又は第三級アミン類が好ましく、具体的に例示すると、第二級アミンとしてはN-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン等が挙げられ、第三級アミンとしてはN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジ-n-ブチルアニリン、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-ジメチル-m-トルイジン、p-プロモ-N,N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N,N-ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N,N-ジメチル-3,5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N,N-ジメチル- α -ナフチルアミン、N,N-ジメチル- β -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルステアリルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2,2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を配合して使用することができる。

20

30

【 0 0 5 1 】

また、前記各種光重合開始剤に好適に使用される各種化合物を例示すると、 α -ジケトン類としては、カンファーキノン、ベンジル、 β -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、p,p'-ジメトキシベンジル、p,p'-ジクロロベンジルアセチル、1,2-フェナントレンキノン、1,4-フェナントレンキノン、3,4-フェナントレンキノン、9,10-フェナントレンキノン等が挙げられる。

40

【 0 0 5 2 】

第三級アミンとしては、化学重合開始剤の成分として例示したものと同一ものが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

アシルフォスフィンオキサイド類としては、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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、2,6-ジメ

50

トキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0054】

上記重合開始剤の配合割合は、特に制限されるものではないが、重合性単量体成分の100質量部とした時、0.01~20質量部、特に好ましくは0.1~8質量部であるのが好ましい。

【0055】

また、化学重合開始剤と光重合開始剤を併用し、化学重合と光重合のどちらによっても重合を開始させることの出来るデュアルキュアタイプとすることも可能である。

10

【0056】

本発明の歯科用硬化性組成物には、(a)芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物、(b)脂肪族ジ(メタ)アクリレート、(c)屈折率1.50から1.58のフィラー、(d)重合開始剤の他にも、本発明の効果を損なわない範囲で、歯科用硬化性組成物の配合成分として公知の他の成分を配合しても良い。このような成分としては、例えば、ハイドキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤や特開平9-17621号特許公報等に記載のスチレン誘導体等の重合遅延剤、公知の紫外線吸収剤、顔料、抗菌剤、金属塩、金属錯体、有機充填材、有機無機複合充填材等が挙げられる。

【0057】

20

本発明の歯科用硬化性組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の歯科用硬化性組成物の製造方法に準じて行えば良く、例えば、それぞれ所定量の(a)水酸基含有芳香族ジ(メタ)アクリレート化合物、(b)水酸基非含有芳香族ジ(メタ)アクリレート、及び(c)脂肪族ジ(メタ)アクリレート、(d)屈折率1.50から1.58のフィラー、並びに必要に応じて配合される上記各種任意成分を混合し、均一のペーストになるまで混練することにより調製することが出来る。

【0058】

本発明の歯科用硬化性組成物の用途は歯科用であれば特に限定されるものではないが、流動性と付形性に優れ、かつ重合性も良好であるという特性をより強く求められる点で、歯科用修復材料(コンポジットレジン)として用いるのが好適である。歯科用修復材料として用いる場合には、浅い窩洞から歯冠全体の修復等に用いることが可能であるが、特に、深い窩洞において、除去された歯質や歯髄の代わりとする支台築造用として用いるのが好適である。

30

【0059】

このような支台築造用として用いる場合の使用方法を述べると、口腔内で修復すべき歯の窩洞に、該窩洞を歯科用直接修復用接着材で処理した後に本発明の歯科用硬化性組成物を充填し、歯牙の形に形成した後に重合硬化させる方法(直接法)、同じく修復すべき歯の窩洞に対して水溶性または非水溶性の分離材を塗布し、そこへ本発明の歯科用硬化性組成物を充填し、重合硬化させたものを一度取り出し、化学重合、光重合、熱重合等を行うことにより更に重合を促進した上で歯科用間接修復用接着材を用いて接着する方法(直接間接法)、口腔外の窩洞模型にて歯牙の形に形成し、重合硬化させてから口腔内に歯科用間接修復用接着材を用いて接着して歯の修復を行う方法(間接法)等が挙げられる。

40

【実施例】

【0060】

以下、実施例によりさらに詳しく本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本文中並びに実施例中に示した材料の性状に関する諸量の定義及びそれらの測定方法については次の通りである。

(1)ペーストの調製

重合性単量体に対し所定割合の第三級アミン又は有機過酸化物を加えマトリックスを調製した。次に、充填材とマトリックスをメノウ乳鉢に入れ、十分に混練し均一なペースト

50

とし、ペーストを調製した。

【0061】

また、実施例および比較例で用いた原料は以下の通りである。

(2) 硬化時間

測定するペースト0.13gを採取、30秒練和した。6mmの孔を有する3mm厚のシートワックスに填入し、練和開始1分後に37℃恒温槽に入れ、熱起電力の値がピークに達する時間を硬化時間とした。ISO4049に示されるように、良好な硬化性を得るためには硬化時間は10分以内である必要がある。

(3) 流動性

測定するペースト0.1gをポリエステル製フィルム上に量り120gの錘を用い30秒間圧接した。縦横2方向の直径を測定し、それぞれの平均を求め、その値を流動性とした。本発明の歯科用硬化性組成物では、流動性の値が10mm以上の範囲であることで、目的を達成可能である。流動性の値が10mm以下の場合、細部への充填が難しくなるために、本発明の目的を達成できない。

(4) 付形性

測定するペースト0.1gをガラス板に量り、37℃インキュベーター内に2分間保持した。縦横2方向の直径を測定し、それぞれの平均を求めその値を付形性とした。本発明の歯科用硬化性組成物では、付形性の値が9mm以下の範囲であることで目的を達成できる。

【0062】

付形性の値が10mm以上の場合、ペーストを築盛した際に形状を維持することが出来ないため、本発明の目的を達成できない。

(5) 屈折率

フィラーの屈折率は、以下に示す方法で測定した。5mlのエタノールに0.1gのフィラーを添加し、1-プロモナフタレンをスポイトで加え、分散液の透明度を肉眼で観察する。フィラーと液との散乱がなくなり、分散液が透明になったところで、分散液の屈折率をアッペの屈折計により測定する。この値をもってフィラーの屈折率とした。

【0063】

モノマー及びポリマーの屈折率は、アッペの屈折計により測定した。

【0064】

また、実施例および比較例で用いた原料は以下の通りである。

(a) 芳香族ジ(メタ)アクリレート

・水酸基含有芳香族ジ(メタ)アクリレート

2,2-ビス[4(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(以下、bis-GMAと略す。)

・水酸基非含有芳香族ジ(メタ)アクリレート

2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパンの混合物(m+nの平均が2.6のもの)(以下、D-26Eと略す。)

(b) 脂肪族ジ(メタ)アクリレート

・トリエチレングリコールジメタクリレート(以下、3Gと略す。)

・ポリエチレングリコールジメタクリレート[一般式(2)において、R⁷がエチレン基であり、tの平均値が9の混合物](以下、9Gと略す。)

(c) フィラー

不定形シリカ-ジルコニア、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒径;4.2μm、屈折率1.54(以下、LGPHと略す。)

球状シリカ-ジルコニア、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン表面処理物、平均粒径;0.1μm、屈折率1.52(以下、FXCPHと略す。)

(d) 重合開始剤

10

20

30

40

50

N , N - ジメチル - p - トルイジン (以下、D E P T と略す。)

過酸化ベンゾイル (以下、B P O と略す。)

実施例 1

C R - 1 A : 重合性単量体として b i s - G M A 30 質量%、D 2 6 E 40 質量% 及び 3 G 30 質量%、第三級アミンとして D E P T 2 質量部を加えたマトリックスを作製した。マトリックス 100 質量部に対し、フィラーとして L G F H 200 質量部、F X C P H 120 質量部を用いて前記調製方法に従いペーストを調製した。

【0065】

C R - 1 B : 重合性単量体として b i s - G M A 30 質量%、D 2 6 E 40 質量% 及び 3 G 30 質量%、重合開始剤として B P O 2 質量部を加えたマトリックスを作製した。マトリックス 100 質量部に対し、フィラーとして L G F H 200 質量部、F X C P H 120 質量部を用いて前記調製方法に従いペーストを調製した。

10

【0066】

得られた 2 つのペーストを練和し、各項目を評価したところ、硬化時間 4 分 00 秒で硬化性は良好であり、また流動性は 16 mm、付形性は 6 mm でありともに良好であった。

【0067】

実施例 2 ~ 6

表 1 に示す組成の歯科用硬化性組成物を作製した。実施例 1 と同様に得られた 2 つのペーストを練和し、各項目の評価を行なったところ、硬化性、流動性、付形性の全てに優れていた。

20

【0068】

比較例 1

表 1 に示す組成の歯科用硬化性組成物を作製した。水酸基非含有芳香族ジ(メタ)アクリレートを含まないが、流動性と硬化性には優れるものの、付形性が 12 mm となり、不十分であった。

【0069】

比較例 2

表 1 に示す組成の歯科用硬化性組成物を作製した。水酸基含有芳香族ジ(メタ)アクリレートを含まないが、付形性には優れるものの、硬化性が 12 分 10 秒、流動性が 9 mm となり不十分であった。

30

【0070】

【表 1】

硬化性 組成物	芳香族ジ(メタ)アクリレート混合物				脂肪族ジ(メタ) アクリレート		フィラー				その他の成分					
	水酸基含有体		水酸基非含有体		種類	全重合性単 量体成分中 の質量%	種類	全重合性単 量体成分中 の質量%	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
	種類	芳香族ジ(メ タ)アクリレ ト混合物中の 質量%	種類	芳香族ジ(メ タ)アクリレ ト混合物中の 質量%												
CR-1A	bis-GMA (1.57)	43	D-26E (1.57)	57	70	3G (1.51)	30									
CR-1B													BPO	2		
CR-2A	bis-GMA (1.57)	7	D-26E (1.57)	93	68	3G (1.51)	32								DEPT	2
CR-2B													BPO	2		
CR-3A	bis-GMA (1.57)	66	D-26E (1.57)	35	68	3G (1.51)	32								DEPT	2
CR-3B													BPO	2		
CR-4A	bis-GMA (1.57)	50	D-26E (1.57)	50	80	3G (1.51)	20								DEPT	2
CR-4B													BPO	2		
CR-5A	bis-GMA (1.57)	50	D-26E (1.57)	50	60	3G (1.51)	40								DEPT	2
CR-5B													BPO	2		
CR-6A	bis-GMA (1.57)	43	D-26E (1.57)	57	70	9G (1.51)	30								DEPT	2
CR-6B													BPO	2		
CR-7A	bis-GMA (1.57)	100	-	-	60	3G (1.51)	40								DEPT	2
CR-7B													BPO	2		
CR-8A	-	-	D-26E (1.57)	100	70	3G (1.51)	30								DEPT	2
CR-8B													BPO	2		

※重合性単量体及びフィラーにおいて、()内は屈折率を示す。重合性単量体については、硬化後の数値である。

【表 2】

	硬化性組成物		硬化時間	流動性/mm	付形性/mm
	CR-1A	CR-1B			
実施例1	CR-1A	CR-1B	4分00秒	16	6
実施例2	CR-2A	CR-2B	6分05秒	12	5
実施例3	CR-3A	CR-3B	3分15秒	18	9
実施例4	CR-4A	CR-4B	3分20秒	17	7
実施例5	CR-5A	CR-5B	7分35秒	16	6
実施例6	CR-6A	CR-6B	5分50秒	16	7
比較例1	CR-7A	CR-7B	3分00秒	21	12
比較例2	CR-8A	CR-8B	12分10秒	9	5

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2003-512406(JP,A)
特開昭62-135448(JP,A)
特開昭58-110414(JP,A)
特開2002-138008(JP,A)
国際公開第2006/030645(WO,A1)
特表2004-503477(JP,A)
特開2003-096122(JP,A)
国際公開第02/015847(WO,A1)
特開2000-016910(JP,A)
特開平08-224294(JP,A)
特開平06-245990(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K6/00-6/10