

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5260017号
(P5260017)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 K 6/083 (2006.01) A 6 1 K 6/083 5 3 0

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-261327 (P2007-261327)	(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
(22) 出願日	平成19年10月4日(2007.10.4)	(74) 代理人	110000121 アイアット国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2009-91268 (P2009-91268A)	(72) 発明者	鈴木 健 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
(43) 公開日	平成21年4月30日(2009.4.30)	審査官	石井 裕美子
審査請求日	平成22年7月8日(2010.7.8)	(56) 参考文献	特開2003-012430(JP, A) 再公表特許第98/056332(JP, A1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用充填修復キット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部、(b) スルフィン酸塩、(c) - ケトカルボニル化合物(第3級アミン類と併用される場合に限る)およびアシルフォスフィンオキド化合物から選択される光重合開始剤ならびに(d) フィラー80~2000質量部を含む(A) 光重合性充填修復材((A) 光重合性充填修復材の包装形態として、(A) 光重合性充填修復材を構成する各成分のうちの一部の成分と他の成分とが互いに分離して包装される態様を除く)と、

(e) 酸性基含有ラジカル重合性単量体および(f) 水を含む(B) 前処理材と、
を含んでなることを特徴とする歯科用充填修復キット。

【請求項2】

前記(a) 酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部は、(a1) 酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体3~30質量部を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の歯科用充填修復キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性の歯科用修復材料を含む歯科用充填修復キットに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

従来、歯牙の齲蝕等により生じた小さい欠損（窩洞）は、金属材料にて充填されている。しかし、近年、天然歯牙色と同等の色調を付与できることおよび操作が容易なことから、アクリル系の重合性単量体、無機フィラー、及び光重合開始剤とを含んでなる充填修復材が好んで用いられている。

【0003】

しかし、上記レジン系の充填修復材自体には歯牙に対する接着性がないために、レジン系の充填修復材料のみで歯牙の窩洞を充填すると、充填修復材と歯牙との間に隙間が生じることがある。その結果、その隙間から細菌が進入し、あるいは歯牙から充填修復材が脱落してしまう危険性が高くなる。

【0004】

そこで、レジン系の充填修復材と歯牙との間に、酸性基を含有する単量体等を主成分とする接着材の層を設ける案が実用化されている。接着材は、歯牙のエナメル質および象牙質の表面処理剤として作用し、さらに、充填修復材と歯牙との接着力を高める作用をする。このような接着材層を歯牙とレジン系の充填修復材との間に介在させることにより、充填修復材と歯牙とを隙間なく接着することができる。

【0005】

歯牙の修復を行う作業は、以下の手順で行われる。まず、齲蝕部分を削り、窩洞を形成する。次に、その窩洞に接着材を塗布する。次に、接着材を硬化させる。そして、接着材層の上に充填修復材を充填する。最後に、充填修復材を硬化させる。なお、窩洞に接着材を塗布する前に、歯質表面の脱灰を行うためのエッチング剤、若しくは、歯質表面の濡れ性および浸透性を向上するためのプライマーを塗布しても良い。あるいは、エッチング機能を有するプライマー（セルフエッチングプライマー）を塗布しても良い。

【0006】

上述の充填修復材および接着材は、光重合開始剤を含み、生体に対して無害である可視光を歯牙の咬合面側から照射することにより好適に硬化される。上述の修復方法の場合、可視光を2回照射する必要があるが、患者の負担を軽減し、修復作業の簡略化を図る観点から、可視光の照射回数を減らすことが望ましい。たとえば、まず、接着材およびエッチング剤としても機能するプライマーを、前処理材として窩洞に塗布する。そして、前処理材部分に可視光照射をすることなく、すなわち、前処理材を硬化させることなく充填修復材を充填する。そして、充填修復材を窩洞に充填した後に、可視光を照射することにより、前処理材と充填修復材とを同時に硬化させる。このような歯科用充填修復キットは、可視光の照射回数が1回のみで修復が完了するためより望ましい。

【0007】

しかし、前処理材と充填修復材とを同時に硬化させると、充填修復材の重合収縮量が大きいために、接着界面に大きな応力が生じる。この結果、前処理材と充填修復材との間の接着強度が非常に小さくなり、あるいは長期間の接着耐久性に劣るといった問題が生じやすい。

【0008】

また、充填修復材の厚みが大きくなると、光の照射面から遠位部の重合が完了しにくいという問題がある。口腔内で光を照射する際には、光は歯牙の咬合面より照射されるため、光の届かない前処理材側の重合が完了しにくく、充填修復材と前処理材との間の接着力および接着耐久性が劣る傾向がある。

【0009】

上述の問題を解決するために、充填修復材および前処理材の両方に、酸性基を有する単量体、酸性基を有しない単量体および光重合開始剤を含む歯科用充填キットが提案されている。（例えば、特許文献1を参照。）当該キットにおいて、充填修復材は前処理材に似た組成から成ることから、前処理材と充填修復材との界面の親和性が高くなるため、前処理材と充填修復材との界面で剥離が生じにくくなる。したがって、前処理材と充填修復材とを1回のみで光照射で同時に重合させた場合にも、比較的高い接着強度を有する。また、この特許文献1に開示される従来技術では、重合開始効果を向上するために、光重合開

10

20

30

40

50

始剤と共にスルフィン酸あるいはその塩等の還元性化合物を併用しても良いことが記載されている。また、p-トルエンスルフィン酸塩を含む前処理材を用いる実施例も開示されている。

【0010】

また、歯牙と修復材と間の接着強度を向上させるために、スルフィン酸塩を含む歯科用セメント組成物キットが提案されている。(例えば、特許文献2参照。)

【特許文献1】特開2006-131612号公報(請求項1、段落番号0045等)

【特許文献2】特開2003-12433号公報(請求項6等)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

しかし、上述の特許文献1に開示される従来技術では、次のような問題がある。それは、歯牙と充填修復材との接着力および接着耐久性が、可視光を2回照射する場合に比べて劣るという問題である。すなわち、充填した充填修復材が脱落しやすいという問題がある。さらに、充填修復材あるいは前処理材中に、スルフィン酸あるいはスルフィン酸塩が含まれている場合には、充填修復材あるいは前処理材の長期保存が困難であるという問題がある。なぜなら、充填修復材あるいは前処理材中のスルフィン酸は、空气中に存在する酸素と反応してラジカルを発生し、発生したラジカルが充填修復材あるいは前処理材中のラジカル重合性単量体の重合を開始かつ促進するためである。すなわち、スルフィン酸が含まれる充填修復材あるいは前処理材は、それらの製造直後すぐにゲル化や硬化が進行する

20

【0012】

また、特許文献2に開示される従来技術は、セメント組成物を保存している間に上述のラジカル発生反応が生じることを防止するために、酸性基を有する重合性単量体とスルフィン酸塩とが容器内で反応しないように分包される、いわゆる2ペースト型あるいは粉液型の歯科用セメント組成物キットに関する。したがって、使用前に混合する作業が必要となる。また、一旦混合すると、硬化が開始するので、充填修復材の粘度が高くなり、作業性が低下するという問題がある。

30

【0013】

また、上述の特許文献1および特許文献2に開示される従来技術の両方において、充填修復材中あるいはセメント組成物中には、酸性基を有する重合性単量体を含有するために、食物等に含まれる塩基性の物質を吸着しやすい。このため、充填修復材の部分が着色し、審美性に欠けるという問題がある。

【0014】

そこで、本発明は、1回だけの光照射により前処理材および充填修復材を硬化できる歯科用充填修復キットであって、充填修復材の厚みにより歯牙と充填修復材との接着力が左右されにくく、優れた審美性を発揮し、かつ保存安定性も良く、充填修復材を歯牙へ充填する前の薬剤混和作業を必要としない歯科用充填修復キットを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

かかる目的を達成するため、本発明者は、鋭意研究した結果、酸性基を含むラジカル重合性単量体および水を含む前処理材を用いて前処理を行った後に、スルフィン酸塩を添加した酸性基非含有ラジカル重合性単量体を含む充填修復材を窩洞に充填し、可視光を照射して硬化させたところ、前処理材および充填修復材を1回だけの光照射で重合させても、歯牙と充填修復材との間に高い接着力が発現し、さらに、充填修復材の厚みに歯牙と充填

50

修復材との間の接着力が左右されにくく、かつ、スルフィン酸塩を含む充填修復材であっても保存安定性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0016】

特に、本発明は、(a)酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部、(b)スルフィン酸塩、(c)-ケトカルボニル化合物(第3級アミン類と併用される場合に限る)およびアシルフォスフィンオキシド化合物から選択される光重合開始剤ならびに(d)フィラー80~2000質量部を含む(A)光重合性充填修復材((A)光重合性充填修復材の包装形態として、(A)光重合性充填修復材を構成する各成分のうちの一部の成分と他の成分とが互いに分離して包装される態様を除く)と、(e)酸性基含有ラジカル重合性単量体および(f)水を含む(B)前処理材と、を含んでなる歯科用充填修復キット

10

【0017】

本発明によれば、歯牙に塗布した前処理材上に、スルフィン酸塩を含む充填修復材を充填することで、前処理材と充填修復材との接触界面では、まず、スルフィン酸塩が前処理材中の酸性基含有ラジカル重合性単量体と反応してスルフィン酸になる。次に、生じたスルフィン酸が酸素と反応することでラジカルを生じる。生じたラジカルは、前処理材と充填修復材との接触界面における重合の促進に大きく寄与する。

【0018】

さらに、充填修復材に含まれるラジカル重合性単量体は酸性基非含有であり、かつ、前処理材に含まれるラジカル重合性単量体は、酸性基を含有している。したがって、前者のpHは、後者のpHよりも高いため、これら両者の間にはpH勾配が生じる。その結果、充填修復材と前処理材との界面において、双方へのラジカル重合性単量体の移動が生じ、両層の融和が生じる。その際、前記スルフィン酸塩も帯同して充填修復材側から前処理材側へ移行するため、上記スルフィン酸塩の含有による重合促進効果は、前処理材と充填修復材との接触界面だけでなく、前処理材層の内部にまでも及ぶ。

20

【0019】

したがって、たとえ充填修復材の厚みが大きく、硬化時の光照射において光が前処理材側に届き難い場合であっても、該前処理材側の重合を十分に進行させることができる。そのため、歯牙と充填修復材との間に高い接着強度を実現できる。また、充填修復材が酸性基非含有ラジカル重合性単量体を含むものであることにより、充填修復材は着色されにくいため、審美性に優れた歯科用充填修復キットとなる。さらに、光重合開始剤としてアシルフォスフィンオキシド化合物を少なくとも用いた場合、歯牙と充填修復材との間の接着力をさらに一層強力にすることができる。したがって、充填修復材が歯牙から剥がれてしまうことをより効果的に防止できる。

30

【0020】

また、別の本発明は、(a)酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部が(a1)酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体3~30質量部を含んでなる歯科用充填修復キットとしている。

【0021】

このような組成の酸性基非含有ラジカル重合性単量体を用いると、歯牙と充填修復材との間にさらに安定した高い接着力が発現する。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、1回のみ光照射により前処理材および充填修復材を硬化できる歯科用充填修復キットであって、充填修復材の厚みにより歯牙と充填修復材との接着力が左右されにくく、優れた審美性を発揮し、かつ、充填修復材を歯牙へ充填する前の薬剤混和作業を必要としない歯科用充填修復キットを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明に係る歯科用充填修復キットの好適な実施の形態を説明する。ただし、本

50

発明は、以下に説明する実施の形態に何ら限定されるものではない。

【0026】

本発明の実施の形態に係る歯科用充填修復キットは、大別すると、充填修復材（以後、コンポジットレジンという）と前処理材（以後、プライマーという）とを含む。コンポジットレジンには、酸性基非含有ラジカル重合性単量体およびスルフィン酸塩が含まれ、プライマーには、酸性基含有ラジカル重合性単量体が含まれる。

【0027】

（a）酸性基非含有ラジカル重合性単量体

本実施の形態において、コンポジットレジンには、酸性基非含有ラジカル重合性単量体を含む。コンポジットレジン中に酸性基が存在する場合には、コンポジットレジンには、後述の
10
スルフィン酸塩を含むため、酸性基と後述のスルフィン酸塩とが反応することで、コンポジットレジンの製造直後からコンポジットレジンの硬化が開始される。一方、コンポジットレジン中に酸性基が含有されていない場合には、歯牙の窩洞にコンポジットレジン
20
を充填する前に、コンポジットレジンが硬化を開始しないために、コンポジットレジン
を充填する作業の操作性が向上し、長期間保存しても硬化が進行しない。また、酸性基非含有ラジカル重合性単量体を用いると、コンポジットレジンには、塩基性の物質を吸着しないため、より着色しにくく、審美性により優れる。

【0028】

本実施の形態において、酸性基非含有ラジカル重合性単量体としては、該ラジカル重合性単量体の分子中に酸性基を有しない化合物であれば何等制限なく使用することができる
20
。具体的に酸性基とは、ホスフィニコ基、ホスホノ基、スルホ基あるいはカルボキシル基等の、 pK_a が5より小さく、活性プロトン
を解離可能な官能基をいう。

【0029】

このような酸性基非含有ラジカル重合性単量体としては、重合性の良さなどから（メタ）アクリレート系の単量体
30
が主に用いられている。当該（メタ）アクリレート系の単量体を具体的に例示すると下記（1）～（4）に示すものが挙げられる。

【0030】

（1）単官能ラジカル重合性単量体

エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、 n -ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、 n -ステアリル（メタ）ア
30
クリレートシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、3-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、若しくはグリシジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 6H-デカフルオロヘキシルメタクリレート若しくは1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘブチルメタクリレート等の含フッ素（メタ）アクリレート、あるいは下記式（g）～（q）で示される（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0031】

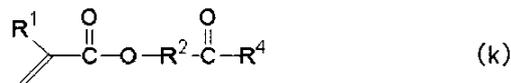
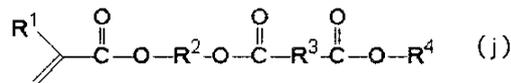
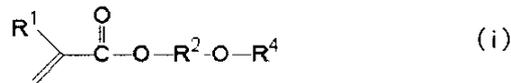
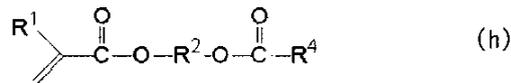
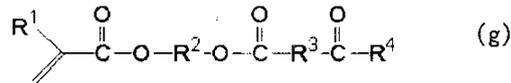
10

20

30

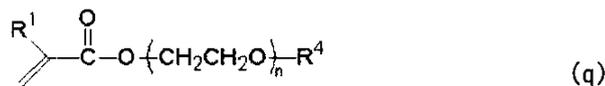
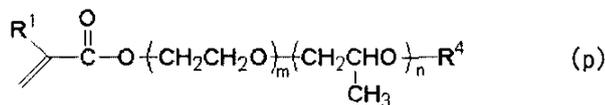
40

【化1】



【0032】

【化2】



【0033】

なお、上記各式中の R^1 は、水素原子又はメチル基である。また、上記各式中の R^2 若しくは R^3 は、それぞれ独立なアルキレン基である。また、上記各式中の R^4 は、アルキル基である。上記各式中の m は、0 もしくは 1 ~ 10 の整数であり、 n は 1 ~ 10 の整数（但し、 $m + n$ は 2 ~ 10 の整数である。）である。

【0034】

(2) 二官能ラジカル重合性単量体

二官能ラジカル重合性単量体としては、例えば、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、プロピレングリコールジ(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、1,4-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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス((メタ)アクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(3-(メタ)アクリロキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロ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)アクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロキシエトキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)-2-(4

10

20

30

40

50

- (メタ)アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロキシジプロポキシフェニル-2-(4-(メタ)アクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジプロポキシフェニル)プロパン、あるいは2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシイソプロポキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0035】

(3)三官能ラジカル重合性単量体

三官能ラジカル重合性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートあるいはトリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート等が

10

【0036】

(4)四官能ラジカル重合性単量体

四官能ラジカル重合性単量体としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、あるいはペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】

また、上述の酸性基非含有ラジカル重合性単量体の中でも、機械的強度の点から、二官能ラジカル重合性単量体が好ましい。

【0038】

本発明においては、上述のようなラジカル重合性単量体を単独で用いてもよいし、あるいは、2種類以上のラジカル重合性単量体を併用してもよい。さらに、官能基数が異なる複数種のラジカル重合性単量体を組み合わせてもよい。

20

【0039】

(a1)酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体

酸性基非含有ラジカル重合性単量体の一部に、水溶性のラジカル重合性単量体を含むことが好ましい。酸性基非含有ラジカル重合性単量体の一部に、水溶性のラジカル重合性単量体を含むことにより、コンポジットレジンに含まれるラジカル重合性単量体の一部が水溶性であるため、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体の酸性基に対する親和性が高い。したがって、コンポジットレジンとプライマーとの親和性が高い。そのため、コンポジットレジンとプライマーとの間のpH勾配による双方へのラジカル重合性単量体の移動がより生じやすくなり、両層のより高い融和が生じる。また、コンポジットレジンに含まれるラジカル重合性単量体がプライマー側へ進出する際に、スルフィン酸塩と同時に光重合開始剤も帯同してコンポジットレジン側からプライマー側へ移行するため、より効率よくプライマーの重合を行うことができるようになる。

30

【0040】

本明細書において、水溶性とは、23℃の水に対する溶解度が1g/l以上であることを意味する。さらに好ましくは、100g/l以上の溶解度である。そのような酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体としては、酸性基非含有の(メタ)アクリレート系単量体のうち、水溶性の(メタ)アクリレート系単量体類を何ら制限なく使用することが

40

【0041】

上述の酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体の中でも、多官能ラジカル重合性単量体を用いることが好ましい。具体的に例示すると、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートあるいは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の単官能ラジカル重合性単量体よりも、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能ラジカ

50

ル重合性単量体を用いることが好ましい。多官能ラジカル重合性単量体を用いることにより、プライマーを介してコンポジットレジンと歯牙との間、特に象牙質に対する接着強度を向上させることができる。

【0042】

また、コンポジットレジンが含有する酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部のうち、上述の酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を3～30質量部含有する場合には、プライマーを介して、象牙質に対するコンポジットレジンの接着強度が向上する。また、コンポジットレジンに、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を3質量部以上含有すると、コンポジットレジンとプライマーとの間で重合開始剤の移動がより生じやすくなる。さらに、同ラジカル重合性単量体を30質量部以下含有すると、吸水性を低くすることができる。したがって、スルフィン酸塩の移動をより容易にし、且つ光重合開始剤の移動も容易とした上、吸水性を抑え、かつ歯牙とコンポジットレジンとの接着強度を向上させるためには、酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部のうち、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を3～30質量部含むコンポジットレジンとすることが好ましい。特に好ましい酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体の量は、ラジカル重合性単量体100質量部のうち、5～25質量部である。

【0043】

(b)スルフィン酸塩

本実施の形態において、コンポジットレジンがプライマー上に塗布されると、コンポジットレジン中のスルフィン酸塩は、プライマー中の酸性基含有ラジカル重合性単量体が有する酸性基の作用によりスルフィン酸になる。そして、生じたスルフィン酸は、空気由来して存在する酸素と反応し、ラジカルを発生してラジカル重合性単量体の重合を促進する役割を有する。なお、コンポジットレジン中にスルフィン酸ではなくスルフィン酸塩を含有させることにより、コンポジットレジン中に酸性基が存在しないため、スルフィン酸塩がスルフィン酸を生じず、コンポジットレジンの重合が進行しない。したがって、コンポジットレジンを使用する前すなわちコンポジットレジンの保管中には、コンポジットレジンのゲル化あるいは硬化が進行しないため、コンポジットレジンの保存安定性が向上する。

【0044】

本実施の形態において、スルフィン酸塩としては、公知のスルフィン酸塩を何ら制限なく使用することができる。本発明で用いられるスルフィン酸の具体例としては、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、o-トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2,6-ジ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、クロルベンゼンスルフィン酸あるいはナフタリンスルフィン酸等の、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩等のアルカリ土類金属塩、鉄塩、銅塩、亜鉛塩、又はアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩メチルジエタノールアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0045】

上述のスルフィン酸塩の中でも、入手が容易でありかつ、酸性基非含有ラジカル重合性単量体に対する溶解度が高い等の理由から、アルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩等を用いることが好ましく、アルカリ金属塩を用いることがより好ましい。さらには、コンポジットレジンの保存安定性の点から、2,6-ジイソプロピルベンゼンスルフィン酸塩あるいは2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸塩を用いるのが特に好ましい。

【0046】

上述のスルフィン酸塩は、単独にまたは2以上を混合して用いることができる。また、スルフィン酸塩の配合量は、コンポジットレジン中の酸性基非含有ラジカル重合性単量体

10

20

30

40

50

100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲とするのが好ましい。しかし、ラジカル重合性単量体に対するスルフィン酸塩の溶解度を考慮すると、酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部に対して、0.05～5質量部のスルフィン酸塩を含有することがより好ましく、0.1～3質量部のスルフィン酸塩を含有することが特に好ましい。

【0047】

(c) 光重合開始剤

本実施の形態において、コンポジットレジンに含まれる光重合開始剤としては、化合物そのもの自身が光照射に伴って重合可能なラジカルを生成するような光重合開始剤が好適に用いられる。そのような光重合開始剤として、例えば、 α -ケトカルボニル化合物、あるいはアシルフォスフィンオキシド化合物等が挙げられる。

10

【0048】

α -ケトカルボニル化合物としては、例えば、 α -ジケトン、 α -ケトアルデヒド、 α -ケトカルボン酸あるいは α -ケトカルボン酸エステル等が挙げられる。具体的には、ジアセチル、2,3-ペンタジオン、2,3-ヘキサジオン、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、4,4'-ジエトキシベンジル、4,4'-オキシベンジル、4,4'-ジクロルベンジル、4-ニトロベンジル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、カンファークノン、カンファークノンスルホン酸、カンファークノンカルボン酸あるいは1,2-シクロヘキサジオン等の α -ジケトン、メチルグリオキサールあるいはフェニルグリオキサールの α -ケトアルデヒド、ピルピン酸、ベンゾイルギ酸、フェニルピルピン酸、ピルピン酸メチル、ベンゾイルギ酸エチル、フェニルピルピン酸メチルあるいはフェニルピルピン酸ブチル等が挙げられる。

20

【0049】

これら α -ケトカルボニル化合物の中では、安定性等の面から α -ジケトンを使用することが好ましく、 α -ジケトンの中ではジアセチル、ベンジルあるいはカンファークノンが特に好ましい。

【0050】

アシルフォスフィンオキシド化合物としては、例えば、ベンゾイルジメトキシホスフィンオキシド、ベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドあるいは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ド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

30

【0051】

上述の光重合開始剤の配合量は、コンポジットレジン中のラジカル重合性単量体とプライマー中の酸性基含有ラジカル重合性単量体の総量100質量部に対して、0.01～5質量部の範囲とするのが好ましい。

【0052】

さらに、上記光重合開始剤の重合開始効果を向上させるため、化合物の触媒効果に悪影響を及ぼさない還元性化合物を併用することもできる。特に、 α -ケトカルボニル化合物を用いる場合には、還元性化合物により重合開始効果を向上し、光重合を促進することが好ましい。

40

【0053】

還元性化合物としては、第3級アミン類を使用するのが一般的である。このような第3級アミン類を具体的に例示すると、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、

50

N, N - ジヒド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ペン、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 - - ナフチルアミン、N, N - ジメチル - - 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あるいは 2, 2' - (n - ブチルイミノ) ジエタノール等が挙げられる。還元性化合物は、使用する光重合開始剤の 0.3 ~ 5 倍の範囲内の量を添加するのが一般的である。

10

【0054】

しかし、第3級アミンは弱塩基性を示すものが多いので、コンポジットレジンとプライマーとが相溶した際に、中和反応を生じて、塩を形成することがある。すると、塩を形成した第3級アミンの重合開始効果が著しく低下する場合がある。したがって、光重合開始剤としては、塩基性の還元性化合物を用いなくとも十分に重合開始効果の高いアシルフォスフィンオキسد化合物を用いることが特に好ましい。

【0055】

また、本発明の歯科用充填修復キットは、プライマー中に重合開始剤を含有させなくとも、1回の照射で高い接着強度が得られるが、コンポジットレジンおよびプライマーの両方に、重合開始剤あるいは還元性化合物を含有させてもよい。コンポジットレジンおよびプライマーの両方に重合開始剤を含有させる場合にも、光重合開始剤としては前述と同様の化合物を用いることができる。また、その配合量はプライマー中のラジカル重合性単量体 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部である。

20

【0056】

(d) フィラー

本実施の形態において、コンポジットレジンに含まれるフィラーは、コンポジットレジンの強度を向上させ、かつ重合時の収縮を抑えるために添加される。また、フィラーの添加量により、コンポジットレジンが硬化する前の粘度（操作性）を調節することができる。フィラーは、コンポジットレジンに含まれる酸性基非含有ラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、80 ~ 2000 質量部含まれる。特に好ましいフィラーの量は、コンポジットレジンに含まれる酸性基非含有ラジカル重合性単量体 100 質量部に対して 90 ~ 500 質量部であり、100 ~ 230 質量部が最も好ましい。また、フィラーの量が 80 質量部より多いと、コンポジットレジンとしての十分な強度が得られる。一方、フィラーの量が 2000 質量部より少ないと、粘度が高くなりすぎず、コンポジットレジンを充填する作業の操作性が向上する。また、プライマーにもフィラーを添加すると、接着強度がより強固なものとなるため、より好ましい。フィラーとしては、無機フィラー、有機フィラーあるいは無機 有機複合フィラーを適宜用いることができる。

30

【0057】

本発明に使用される有機フィラーについて具体的に例示すると、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート・エチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・ブチル（メタ）アクリレート共重合体あるいはメチル（メタ）アクリレート・スチレン共重合体等の非架橋性ポリマー若しくは、メチル（メタ）アクリレート・エチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレート・トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート共重合体あるいは（メタ）アクリル酸メチルとブタジエン系単量体との共重合体等の（メタ）アクリレート重合体等が使用できる。また、これらの 2 種以上の混合物を用いることもできる。

40

【0058】

本発明に使用される無機フィラーの種類としては、公知のものを適宜選択して使用できる。例えば、周期律第 I、II、III、IV 族、遷移金属若しくはそれらの酸化物ある

50

いは水酸化物、塩化物、硫酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩、磷酸塩、珪酸塩もしくはこれらの混合物若しくは複合塩等から選択することができる。

【0059】

代表的な無機フィラーを具体的に例示すると、石英、シリカ、アルミナ、シリカチタニア、シリカジルコニア、ランタンガラス、バリウムガラスあるいはストロンチウムガラス等が挙げられる。さらに、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の水酸化物、酸化亜鉛、ケイ酸塩ガラスあるいはフルオロアルミノシリケートガラス等の酸化物のようなカチオン溶出性フィラーも好適に用いることができる。特に、フルオロアルミノシリケートガラスから溶出する多価金属イオンは、酸性基を有するラジカル重合性単量体の重合体とイオン架橋することにより、歯質との接着性や硬化体の物性を向上させることができる。

10

【0060】

上述の無機フィラーの中でも、シリカ、アルミナ若しくはジルコニアのような金属酸化物粒子、または、シリカ-チタニア若しくはシリカ-ジルコニアのような複合金属酸化物粒子からなる無機フィラーを好適に用いることができる。また、これらを2種以上組み合わせ使用することもできる。

【0061】

また、無機-有機複合フィラーも好適に使用できる。たとえば、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、重合させ、粉碎することにより、粒状の有機-無機複合フィラーを得ることができる。有機無機複合フィラーとしては、例えば、T M P T 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）等を使用できる。

20

【0062】

上述の無機フィラーあるいは無機-有機複合フィラーは、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理することにより、重合性単量体との親和性、重合性単量体への分散性、硬化体の機械的強度および耐水性を向上できる。かかる表面処理剤および表面処理方法は、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できる。無機フィラーの表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（-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、-クロロプロピ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あるいはヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。また、シランカップリング剤以外にも、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、あるいは、フィラー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により、無機フィラー若しくは無機-有機複合フィラーの表面処理を行うことができる。

30

【0063】

上述したフィラーの屈折率は、特に限定されない。したがって、一般的な歯科用途には、屈折率が1.4~2.2の範囲のものが好適に用いられる。また、形状あるいは粒子径についても、特に制限はない。形状あるいは粒子径を適宜選択して使用されるが、平均粒径は通常0.001~100 μ mであり、特に0.001~10 μ mであることが好ましい。また、上述したフィラーの中でもとりわけ球状の無機フィラーを用いると、得られる硬化体の表面滑沢性が増し、優れた修復材料となり得るので好ましい。

40

【0064】

(e) 酸性基含有ラジカル重合性単量体

本実施の形態に係る歯科用充填修復キットのプライマーに含まれる酸性基含有ラジカル重合性単量体は、1分子中に少なくとも1つの酸性基と1つのラジカル重合性不飽和基とを有する化合物であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。このような酸性基含有ラジカル重合性単量体は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体100質量部中10質量部以上含まれることが好ましく、プライマーに含まれるラジカル重合

50

性単量体100質量部中、30質量部以上の酸性基含有ラジカル重合性単量体が含まれるのがより好ましい。また、該酸性基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン基、リン酸モノエステル基あるいはリン酸ジエステル基等を挙げることができる。その中でも、歯質に対する接着性が高い酸性基として、カルボキシル基、リン酸モノエステル基あるいはリン酸ジエステル基がより好ましい。さらに、コンポジットレジンとプライマーとの間の物質の移動を活発化させる目的で、コンポジットレジンとプライマーとの間のpH勾配をより急勾配にするため、プライマーに含まれる酸性基含有ラジカル重合性単量体の酸性基は、強酸性であることが最も好ましい。そのような強酸性の酸性基としては、リン酸モノエステル基あるいはリン酸ジエステル基が最も好ましい。

【0065】

そのような酸性基含有ラジカル重合性単量体をより具体的に例示すると、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレエート、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、11-(メタ)アクリロイルオキシエチル-1,1-ウンデカンジカルボン酸、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、4-(2-(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、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等のカルボン酸酸性ラジカル重合性単量体類；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、ビス((メタ)アクリロイルオキシエチル)ヒドロジェンフォスフェート、(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、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、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等のリン酸酸性基含有ラジカル重合性単量体類；ビニルホスホン酸等のホスホン酸酸性基含有ラジカル重合性単量体類；スチレンスルホン酸、3-スルホプロパン(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸酸性基含有ラジカル重合性単量体類などが挙げられる。また、これら酸性基含有ラジカル重合性単量体は、必要に応じて2種以上のものを併用しても良い。

【0066】

プライマーには、その他に、酸性基非含有の単量体を含んでもよい。酸性基非含有の重合性単量体としては、前述の酸性基非含有かつ水溶性ラジカル重合性単量体、若しくは酸性基非含有かつ非水溶性のラジカル重合性単量体を用いることができる。特に、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体がプライマーに含まれている場合には、歯質に対するプライマーの浸透性および、酸性基非含有かつ非水溶性のラジカル重合性単量体の水に対する相溶性を向上させるため、好ましい。一方、酸性基非含有かつ非水溶性ラジカル重合性単量体がプライマー中に含まれている場合には、該重合性単量体が水との相分離を引き起こし、コンポジットレジンからの重合開始剤の進入を妨げる恐れがある。そのため、プライマー中の酸性基非含有かつ非水溶性ラジカル重合性単量体の含有量は、ラジカル重合性単量体100質量部中に5質量部以下が好ましく、5質量部より多く配合する場合は、酸性基非含有かつ水溶性ラジカル重合性単量体と合わせて用いることが好ましい。

【0067】

(f) 水

本実施の形態に係る歯科用充填修復キットのプライマーに含まれる水は、酸性基含有ラジカル重合性単量体による歯質の脱灰を助ける働きを有する。水は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体100質量部に対して、5~150質量部含まれることが好ましく、特に、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体100質量部に対して15~110質量部の水が含まれるのがより好ましい。

【0068】

また、プライマーの操作性をより向上させるために、プライマーは、流動性を有する親水性の有機溶媒を含んでもよい。例えば、アセトン、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等の溶媒が含まれていても良い。特に、エタノールあるいはイソプロピルア

10

20

30

40

50

ルコールのように、揮発性が高く、かつ毒性の低い溶剤は、後述の乾燥が容易になるため、好適に用いられる。親水性の有機溶媒の含有量は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、20～300 質量部が好ましく、より好ましい親水性の有機溶媒の含有量は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、50～150 質量部である。

【0069】

また、プライマーは、硬化したプライマー層の強度を上げるためにフィラーを含んでもよい。例えば、前述の無機フィラー、有機フィラーあるいは無機 有機複合フィラー等を含んでもよい。その中でも、無機フィラーが好適に用いられるが、特に、歯質との接着性や硬化体の物性を向上させることができるヒュームドシリカあるいはフルオロアルミノシリケートガラスを用いることが好ましい。フィラーの配合量は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、0.5～30 質量部が好ましく、より好ましいフィラーの配合量は、プライマーに含まれるラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、1～20 質量部である。

10

【0070】

さらに、本実施の形態に係る歯科用充填修復キットには、歯牙や歯肉の色調に合わせるため、顔料あるいは蛍光顔料等の着色材料を配合できる。また、紫外線に対する変色防止のため紫外線吸収剤を添加してもよい。さらに、保存安定性を向上させるために、重合禁止剤を配合することも好ましい。また、安定剤あるいは殺菌剤等を添加してもよい。

【0071】

20

本実施の形態に係る歯科用充填修復キットのプライマーの使用方法は、特に制限されない。一般には、プライマーの流動性は、良好であるため、ハケ、ヘラ、筆、あるいはローラー等で窩洞に塗布、または窩洞に噴霧する方法を採用することができる。また、プライマーは複数回塗ってもよい。また、エッチング剤を別途用いる必要がある場合には、プライマーを塗布する前に用いてもよい。

【0072】

プライマーを窩洞に塗布または噴霧した後は、好ましくは、余剰な水分および溶剤を蒸発させるために乾燥させる。乾燥の方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、送風乾燥、減圧乾燥、あるいは、それらを組み合わせる乾燥方法があるが、口腔内で乾燥させることを考慮すると、乾燥空気を出す気銃を用いて送風乾燥することが好ましい。

30

【0073】

次に、乾燥したプライマーの上に、コンポジットレジンを取り付けて窩洞を充填する。この際、コンポジットレジンの使用法は特に制限されない。一般には、ヘラ等で盛り付けられ、実際の歯牙と同様の形状に整えられる。最後に、歯科用光照射機にて可視光を充填修復部に照射することにより、充填修復部にあるプライマーおよびコンポジットレジンを硬化させることができる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。作製したコンポジットレジンの組成を表 1 に、作製したプライマーの組成を表 2 に、それぞれ示す。また、各実施例および各比較例における歯科用充填修復キットの組成、充填部分の初期接着試験結果および接着耐久性試験結果を、それぞれ表 3 および表 4 に示す。

40

【0075】

まず、実施例および比較例で使用した化合物とその略称、歯牙とコンポジットレジンの初期接着試験の測定方法、歯牙へのコンポジットレジンの接着耐久性試験の測定方法、コンポジットレジンの作製方法、およびプライマーの作製方法について説明する。

【0076】

(1) 使用した化合物とその略称

[酸性基含有ラジカル重合性単量体]

50

「PM」：2-メタクリロイルオキシエチルジヒドロジェンフォスフェートおよびビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ヒドロジェンフォスフェートを質量比2:1の割合で混合した混合物

「MDP」：10-メタクリルオキシデシルジヒドロジェンフォスフェート

「MAC-10」：11-メタクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸

【0077】

[酸性基非含有ラジカル重合性単量体]

「D-2.6E」：2,2'-ビス(4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン

「BisGMA」：2,2'-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン

「3G」：トリエチレングリコールジメタクリレート

「UDMA」：1,6-ビス(メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ)2,2,4-トリメチルヘキサンおよび1,6-ビス(メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ)2,4,4-トリメチルヘキサンの混合物

【0078】

[酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体]

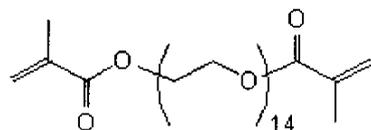
「HEMA」：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

「14G」：ポリエチレングリコール(重合度14)ジメタクリレート(化3の構造式)

「BPE-1300」：エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(化4の構造式)

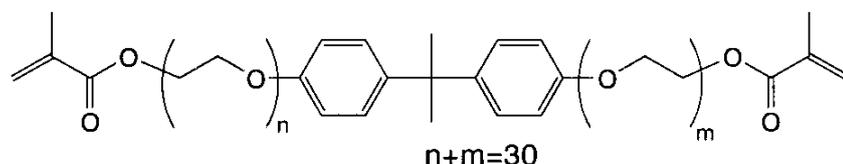
【0079】

【化3】



【0080】

【化4】



【0081】

[揮発性の水溶性有機溶媒]

「IPA」：イソプロピルアルコール
アセトン

【0082】

[重合開始剤]

「CQ」：カンファーキノン

「DMBE」：p-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

「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ド

「BTPO」：ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド

【0083】

[スルフィン酸塩]

「PTSS」：パラトルエンスルフィン酸ナトリウム

「PTSTAO」：パラトルエンスルフィン酸トリエタノールアンモニウム

「BTSS」：ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

「TPBTSS」：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

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

[重合禁止剤]

「 H Q M E 」 : ハイドロキノモノメチルエーテル

「 B H T 」 : 2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール

【 0 0 8 5 】

[その他成分]

「 F 1 」 : 球状シリカ - ジルコニア (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$) を メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランにより疎水化処理したものと、球状シリカ - チタニア (平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$) メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランにより疎水化処理したものとを質量比 70 : 30 にて混合した混合物

「 F 2 」 : ヒュームドシリカ (平均粒径 $0.02 \mu\text{m}$) をメチルトリクロロシランにより表面処理したもの

「 M F 」 : フルオロアルミノシリケートガラス粉末 (トクソーアイオノマー、株式会社トクヤマ製) を湿式の連続型ボールミル (ニューマイミル、三井鉱山株式会社製) を用いて、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ まで粉碎し、その後、粉碎粉末 1 g に対して 20 g の 5 . 0 N 塩酸にてフィラー表面を 20 分間改質処理したもの。

【 0 0 8 6 】

(2) 0 . 5 mm 厚コンポジットレジンの接着強度測定方法

牛を屠殺し、屠殺後 24 時間以内に牛前歯を抜去した。抜去した牛前歯を、注水下、# 600 のエメリーペーパーで研磨し、唇面に平行かつ平坦になるように、エナメル質および象牙質平面を削り出した。次に、削り出した平面に圧縮空気を約 10 秒間吹き付けて乾燥させた。次に、この平面に直径 3 mm の穴を有する両面テープを貼り付け、さらに、厚さ 0 . 5 mm および直径 8 mm の穴を有するパラフィンワックスを、先に貼り付けられた両面テープの穴の中心に、パラフィンワックスの穴の中心をあわせて固定することで、模擬窩洞を形成した。この模擬窩洞に、プライマーを塗布し、20 秒間放置後、圧縮空気を約 10 秒間吹き付けて乾燥した。更にその上にコンポジットレジンを充填し、可視光線照射器 (トクソーパワーライト、株式会社トクヤマ製) により可視光を 30 秒間照射して、コンポジットレジンの厚さが 0 . 5 mm である接着試験片を作製した。

【 0 0 8 7 】

上述の接着試験片を 37 の水中に 24 時間浸漬した後、引張り試験機 (オートグラフ、株式会社島津製作所製) を用いて、クロスヘッドスピード $2 \text{ mm} / \text{min}$ にて引っ張り、歯牙とコンポジットレジンの引張り接着強度を測定した。歯牙とコンポジットレジンの引張り接着強度の測定は、各実施例あるいは各比較例につき、各種試験片 4 本についてそれぞれ測定した。その 4 回の引張り接着強度の平均値を、該当する実施例若しくは比較例の接着強度とした。

【 0 0 8 8 】

(3) 1 . 5 mm 厚コンポジットレジンの接着強度測定方法

0 . 5 mm 厚コンポジットレジンの接着強度測定方法と同様の方法にて、厚さ 0 . 5 mm および直径 8 mm の穴を有するパラフィンワックスのかわりに、厚さ 1 . 5 mm および直径 8 mm の穴を有するパラフィンワックスを用いて、コンポジットレジンの厚さが 1 . 5 mm である接着試験片を作製した。そして、0 . 5 mm 厚コンポジットレジンの接着強度測定方法と同様の方法にて接着強度を測定した。

【 0 0 8 9 】

(4) コンポジットレジンの調製

6 . 0 g の B i s G M A、3 . 0 g の 3 G および 1 . 0 g の 1 4 G に対して、0 . 0 5 g の B T P O、0 . 1 g の P T S S、0 . 0 1 g の H Q M E および 0 . 0 0 3 g の B H T を加え、暗所にて均一になるまで攪拌し、マトリックスとした。得られたマトリックスと、16 . 3 g の F 1 とをメノウ乳鉢で混合し、真空下にて脱泡することにより、フィラー充填率 62 % の光硬化型のコンポジットレジン C R 1 を得た。他のコンポジットレジン (C R 2 ~ C R 1 9) も同様の手順で、表 1 に示す組成にて作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

(5) プライマーの調製

5.0 g の P M、5.0 g の H E M A、0.003 g の B H T 及び 10.0 g の 蒸留水
を暗所にて均一になるまで攪拌し、プライマー P 1 を得た。他のプライマー (P 2 ~ P 1
3) も同様の手順で、表 2 に示す組成にて作製した。

【 0 0 9 1 】

表 3 及び表 4 記載のコンポジットレジン及びプライマーを用いて各実施例の歯科用充填
修復キットとし、各実施例について、接着試験を行った。その結果を表 3、及び表 4 に示
す。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

	コンポジットレジンの組成(質量部)				
	マトリックス組成				フィラー 含有量
	重合性単量体	スルフィン酸塩	重合開始剤	その他	
CR1	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR2	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	PTSTAO(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR3	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	BTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR4	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	TPBTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR5	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	PTSS(2.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR6	BisGMA(60)+3G(30)+ 14G(10)	PTSS(0.3)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR7	BisGMA(60)+3G(30)+BP E-1300(10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR8	BisGMA(60)+3G(30)+HE MA(10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR9	D-2.6E(60)+UDMA(30)+1 4G(10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR10	BisGMA(60)+3G(40)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR11	BisGMA(60)+3G(35)+14G (5)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR12	BisGMA(60)+3G(13)+14G (27)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR13	BisGMA(60)+3G(30)+14G (10)	PTSS(1.0)	CQ(0.5) +DMBE(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR14	BisGMA(60)+3G(30)+14G (10)	PTSS(1.0)	TPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR15	BisGMA(60)+3G(30)+14G (10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5) +DMBE(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR16	BisGMA(60)+3G(30)+14G (10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(400)
CR17	BisGMA(60)+3G(30)+14G (10)	-	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR18	BisGMA(60)+3G(30) +PM(10)	-	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)
CR19	BisGMA(60)+3G(30) +PM(10)	PTSS(1.0)	BTPO(0.5)	HQME(0.1) +BHT(0.03)	F1(163)

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

	プライマーの組成 (質量部)				
	重合性単量体		水	有機溶媒	その他
	酸性基含有	その他			
P1	PM (50)	HEMA (50)	水 (100)	-	BHT (0.03)
P2	PM (100)	-	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P3	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P4	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	アセトン (85)	BHT (0.03)
P5	MDP (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P6	PM (30) +MAC-10 (20)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P7	MAC-10 (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P8	PM (40)	HEMA (50) +BisGMA (10)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03)
P9	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03) + MF (10)
P10	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03) +BTPO (0.5)
P11	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03) +MF (10) +F2 (5)
P12	PM (50)	HEMA (50)	水 (20)	IPA (85)	BHT (0.03) +MF (10) +F2 (5) +BTPO (0.5)

10

20

【 0 0 9 4 】

【表 3】

実施例 No.	コンポジット レジン	プライマー	接着強度/MPa (標準偏差)			
			コンポジットレジンの厚さ 0.5mm		コンポジットレジンの厚さ 1.5mm	
			エナメル質	象牙質	エナメル質	象牙質
1	CR1	P1	17.8(3.1)	13.7(2.1)	14.3(2.1)	9.5(3.3)
2	CR2	P1	17.7(3.5)	13.8(3.3)	14.2(2.8)	9.3(4.2)
3	CR3	P1	17.9(3.3)	13.7(4.1)	14.5(2.1)	9.2(1.5)
4	CR4	P1	17.1(3.1)	12.9(3.1)	14.0(2.5)	9.2(1.3)
5	CR5	P1	18.2(3.1)	14.1(3.7)	15.3(2.1)	10.2(1.3)
6	CR6	P1	17.1(4.2)	13.6(2.1)	14.0(3.1)	8.2(3.1)
7	CR7	P1	18.2(3.1)	13.2(2.1)	15.0(3.1)	9.0(2.2)
8	CR8	P1	17.3(1.2)	11.1(3.4)	14.2(3.8)	8.3(2.1)
9	CR9	P1	18.5(4.1)	13.3(1.1)	14.8(1.1)	9.3(2.2)
10	CR10	P1	16.4(2.1)	9.3(3.1)	10.3(2.1)	7.5(3.3)
11	CR11	P1	18.6(1.2)	10.1(3.2)	14.0(1.9)	8.1(2.1)
12	CR12	P1	17.8(4.2)	12.5(2.8)	14.0(2.2)	9.0(2.8)
13	CR13	P1	16.5(2.9)	11.2(3.1)	12.1(2.2)	8.0(3.1)
14	CR14	P1	17.6(3.2)	12.0(1.0)	13.6(3.1)	9.1(1.0)
15	CR15	P1	18.6(3.1)	14.8(2.1)	15.2(2.3)	10.2(3.9)
16	CR16	P1	17.5(2.5)	12.6(3.2)	13.2(1.2)	8.5(3.0)
17	CR1	P2	18.1(4.2)	11.5(1.1)	14.7(3.3)	8.9(2.2)
18	CR1	P3	19.8(3.1)	14.7(3.0)	15.2(2.1)	10.8(3.2)
19	CR1	P4	19.1(3.5)	14.6(1.2)	15.5(2.3)	10.1(1.1)
20	CR1	P5	19.5(3.9)	16.3(0.2)	15.9(1.1)	11.2(3.2)
21	CR1	P6	17.5(3.2)	15.1(1.0)	15.7(2.9)	10.0(2.8)
22	CR1	P7	12.8(2.1)	14.0(2.0)	10.5(2.3)	9.0(2.5)
23	CR1	P8	19.0(2.2)	14.4(1.1)	15.4(3.1)	10.2(2.2)
24	CR1	P9	18.5(2.2)	15.7(1.8)	17.4(3.3)	12.2(1.5)
25	CR1	P10	18.1(3.1)	18.9(3.0)	14.5(3.1)	12.1(2.1)
26	CR1	P11	23.8(1.1)	20.2(3.1)	20.3(2.1)	15.3(2.3)
27	CR1	P12	23.5(1.3)	20.9(1.3)	20.0(1.8)	15.9(2.1)

【0095】

酸性基非含有の重合性単量体およびスルフィン酸塩を含むコンポジットレジンを用いて実施例1～27の測定を行った。また、実施例1～16では、同じプライマーを使用し、実施例17～18では、プライマーの種類を変えて測定した。いずれの結果も、エナメル質および象牙質の両方に対して、コンポジットレジンの厚みが大きい場合(1.5mm)の場合にも良好な接着強度を示した。

【0096】

実施例1～4

スルフィン酸塩の種類が異なるコンポジットレジンを用いて測定を行った。いずれのスルフィン酸塩を用いた場合にも、コンポジットレジンの厚みが0.5mmの場合および1.5mmの場合の両方にて、安定した接着強度を示した。

【0097】

実施例5～6

実施例1の組成で、スルフィン酸塩の配合量を変化させた実施例5～6を作製した。具体的には、酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部に対して、実施例1は、スルフィン酸塩を1質量部含有させた。同様に、酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部に対して、スルフィン酸塩を2質量部含有する実施例5、酸性基非含有ラジカル重合性単量体100質量部に対して、スルフィン酸塩を0.3質量部含有する実施例6の各実

10

20

30

40

50

施例の接着試験片を作製し、評価した。スルフィン酸塩の配合量が最も少ない実施例 6 は、他の実施例と比較して、コンポジットレジンの厚さが 1.5 mm の場合における象牙質に対する接着強度が低下した。

【 0 0 9 8 】

実施例 7 ~ 9

実施例 1 と同じ組成比で、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体の種類を変化させた実施例 7 ~ 9 を評価した。酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体として、単官能ラジカル重合性単量体である HEMA を用いた実施例 8 よりも、多官能ラジカル重合性単量体を用いた実施例 7 および 9 の方が、コンポジットレジンの厚さに関わらず接着強度が良好であった。特に、実施例 7 および実施例 9 は、実施例 8 よりも象牙質に対する接着強度が高かった。

10

【 0 0 9 9 】

実施例 10 ~ 12

実施例 1 の組成で、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体の含有比を変化させた実施例 10 ~ 12 を評価した。酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を含まない実施例 10 よりも、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を含む実施例 11 および実施例 12 の方が、コンポジットレジンの厚さに関わらず接着強度が良好であった。

【 0 1 0 0 】

実施例 13 ~ 15

実施例 1 の組成比で、光重合開始剤の種類を変えた実施例 13 ~ 15 を評価した。ジケトン系の重合開始剤である CQ と DMBE を両方含有するコンポジットレジンをを用いた実施例 13 は、他の実施例と比較すると、接着強度が低下していた。

20

【 0 1 0 1 】

実施例 24、26

プライマー中に多価金属イオン溶出性フィラーである MF を添加した実施例 24 と、表面処理されたヒュームドシリカおよび MF を無機フィラーとして添加した実施例 26 を評価した。その結果、コンポジットレジンの厚さが 0.5 mm の試験片において、MF を添加していない実施例 18 と比較して、実施例 24 は、象牙質への接着強度が向上した。さらに、実施例 26 は、エナメル質および象牙質への接着耐久性も向上した。また、コンポジットレジンの厚さが 1.5 mm の試験片では、実施例 18 と比較して、実施例 24 および実施例 26 の両方において、エナメル質および象牙質に対する接着強度が向上した。

30

【 0 1 0 2 】

実施例 20 ~ 22

プライマー中の酸性基含有ラジカル重合性単量体の種類を変えて評価を行った。その結果、酸性基含有ラジカル重合性単量体の酸性基がリン酸系エステルである実施例 20 は、酸性基含有ラジカル重合性単量体の酸性基がカルボキシル基である MAC-10 を一部用いた実施例 21 よりも、コンポジットレジンの厚さに関わらず良好な接着強度を示した。さらに、酸性基含有ラジカル重合性単量体として MAC-10 のみを用いた実施例 22 は、実施例 20 ~ 21 よりもコンポジットレジンの厚さに関わらず接着強度が低かった。

40

【 0 1 0 3 】

実施例 25、27

プライマー中に重合開始剤を含有させた実施例 25、および重合開始剤および 2 種類の無機フィラーを加えた実施例 27 を評価した。実施例 18 と比較して、実施例 25 は、コンポジットレジンの厚さに関わらず、象牙質に対する接着強度が向上した。また、無機フィラーおよび重合開始剤の両方を添加した実施例 27 は、コンポジットレジンの厚さに関わらず、前述の実施例 26 とほぼ同程度の良好な接着強度を示した。

【 0 1 0 4 】

【表 4】

比較例 No.	コンポジット レジン	プライマー	接着強度/M P a (標準偏差)			
			0.5mm		1.5mm	
			エナメル質	象牙質	エナメル質	象牙質
1	CR17	P1	17.3(3.1)	13.5(3.1)	5.2(1.2)	1.3(0.8)
2	CR17	P3	19.4(3.5)	14.3(2.9)	5.7(2.2)	1.0(2.2)
3	CR17	P8	18.5(3.2)	12.4(2.1)	5.5(4.1)	2.2(1.1)
4	CR17	P9	18.4(3.2)	15.3(2.8)	7.3(4.1)	2.4(1.1)
5	CR17	P11	23.3(4.1)	19.2(3.3)	10.3(4.2)	3.1(2.0)
6	CR18	P1	17.2(2.5)	3.3(1.3)	3.3(2.5)	1.3(2.1)
7	CR18	P3	17.3(4.0)	5.3(2.5)	3.3(4.0)	1.3(0.5)
8	CR18	P8	18.1(5.3)	7.1(2.9)	2.1(3.2)	1.2(0.9)
9	CR18	P11	18.6(1.2)	11.1(3.2)	2.3(3.2)	2.5(1.8)
10	CR19	—	使用前にコンポジットレジンがゲル化			

10

【0105】

比較例 1 ~ 5

ラジカル重合性単量体として、酸性基非含有ラジカル重合性単量体を含み、かつスルフィン酸塩を含まないコンポジットレジンを用い、プライマーの種類を変化させた比較例 1 ~ 5 について評価した。その結果、まず、コンポジットレジンの厚さが 1.5 mm である場合は、コンポジットレジンの厚さが 0.5 mm である場合と比較して接着強度が大きく低下していた。また、象牙質に対する接着強度は、厚みに関わらず実施例と比較して低下していた。

20

【0106】

比較例 6 ~ 9

酸性基含有ラジカル重合性単量体を含み、かつスルフィン酸塩を含まないコンポジットレジンを用い、プライマーの種類を変化させた比較例 6 ~ 9 について評価した。その結果、まず、コンポジットレジンの厚さが 1.5 mm である場合は、コンポジットレジンの厚さが 0.5 mm である場合と比較して接着強度が比較例 1 ~ 5 よりも大きく低下していた。また、象牙質に対する接着強度は、厚みに関わらず実施例と比較して低下していた。

30

【0107】

比較例 10

酸性基含有ラジカル重合性単量体およびスルフィン酸塩を両方含むコンポジットレジン を調製した。その結果、コンポジットレジン は、使用前にゲル化してしまった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明は、欠損した歯牙の修復を行う歯科治療の分野に用いることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 1 0