

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4606874号
(P4606874)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl. F 1
A 6 1 K 6/00 (2006.01) A 6 1 K 6/00 A

請求項の数 2 (全 27 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-382800 (P2004-382800) (22) 出願日 平成16年12月22日 (2004.12.22) (65) 公開番号 特開2006-176488 (P2006-176488A) (43) 公開日 平成18年7月6日 (2006.7.6) 審査請求日 平成18年12月18日 (2006.12.18)</p>	<p>(73) 特許権者 390011143 株式会社松風 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 (72) 発明者 池村 邦夫 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 内 (72) 発明者 一澤 謙介 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 内 (72) 発明者 淵上 清実 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 内 審査官 辰己 雅夫</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相分離 1 液性接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

歯質と歯科用修復材との接着において、エッチング、プライミングおよびボンディングの 3 機能を有する歯科用接着剤組成物において、

構成成分が (A) 分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、(B) 分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、(C) 光重合開始剤、(D) 水、(E) 有機溶剤のみからなり、

(A) 分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体が 6 - (メタ) アクリロキシヘキシル - 3 - ホスホノアセテート、6 - (メタ) アクリロキシヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネート、10 - (メタ) アクリロキシデシルヒドロジェンフォスフェート、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸無水物の内一つ以上を含み、

(B) 分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体が、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、ヘキサメチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジ(メタ) アクリレート、2, 2 - ビス{ 4 - (メタ) アクリロキシプロポキシフェニル } プロパン = ビスフェノール A - ジグリシジル(メタ) アクリレート、ジ(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ウレタンの内一つ以上を含み、

(C) 光重合開始剤が、 - ジケトン類、(ビス) アシルフォスフィンオキサイド類

10

20

、クマリン化合物、およびチオキサントン誘導体から任意に1以上選択し、
 (E)有機溶剤が、アセトン、エタノール、イソプロピルアルコールの内一つ以上を含み

、
 (A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体が接着剤組成物の総量に対して、5重量%～30重量%、

(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体がラジカル重合性単量体の総量に対して、15重量%～50重量%、

(C)光重合開始剤がラジカル重合性単量体の総量に対して、0.01重量%～10重量%、重合促進剤がラジカル重合性単量体の総量に対して、0.01重量%～20重量%、

(D)水が接着剤組成物の総量に対して、15重量%～70重量%、

(E)有機溶剤が接着剤組成物の総量に対して、5重量%～60重量%であることを特徴とする歯科用接着剤組成物。

10

【請求項2】

請求項1記載の歯科用接着剤組成物に

重合促進剤が、芳香族アミン類、脂肪族アミン類、バルビツール酸類、有機錫化合物類の内一つ以上を含むことを特徴とする歯科用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1液性接着剤組成物に関するものであり、特に歯質と歯科用修復材との接着において、エッチング、プライミングおよびボンディングの3機能(オール・イン・ワン)を有する1ステップ型の1液性接着剤組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

歯科臨床では、歯牙のウ蝕部を除去して窩洞形成し、歯科用接着剤で処置後にコンポジットレジンなどの歯科用修復物を充填するウ蝕治療がなされている。しかし、歯質接着性が不十分なため歯髄刺激や二次ウ蝕などの術後不快症状およびコンポジットの脱落などの問題がある。従来は3ステップ型歯科用接着剤では、窩洞形成後、(1)酸エッチング処理、(2)プライマー処理、(3)ボンディング処理という煩雑な操作、および象牙質への接着強さが低いという問題があるため、簡単な操作で強力な接着強さを有する歯科用接着剤の開発が望まれている。

30

【0003】

特開2000-159621号公報では、分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレート系単量体と水溶性アシルフォスフィンオキサイド化合物および水から成り、常温で均一溶液を形成することを特徴とする歯科用重合性組成物を2ステップ型接着システムのセルフエッチングプライマーとして使用し、かつ光重合ボンディング剤を併用した場合、歯質接着性が向上することを提案している。しかし、該均一水溶液の歯科用重合性組成物を1ステップ型のボンディング剤として使用すると接着性は著しく低いことが判明している。

【0004】

特許第3158422号公報では、第4級アンモニウム塩基を有する水溶性チオキサントン誘導体、親水性基有ラジカル重合性(メタ)アクリレート系単量体と水を含む1液性光硬化型接着剤組成物の均一水溶液の1ステップ処理のみにより、歯質接着性が向上することが報告されているが、接着強さは不十分であった。

40

【0005】

また、特開平11-140383号公報には、アリルポレート化合物や酸性基を有するモノマーを含む1ステップ型の接着剤組成物が提案されているが、アリルポレート化合物と酸性化合物を化学重合触媒とするという記載があり、1液性組成物は成り立たない。特開平10-245525号公報および特開2001-72523号公報は、1ステップ型接着剤に関するものではあるが、2分割された接着剤を混合して使用するため操作性が煩雑

50

である。

【0006】

特開平11-240815号公報、特開2003-238325号公報には、エッチング処理とプライマー処理不要のボンディング剤塗布のみの1ステップ型の接着剤組成物が提案されている。特に、特開2003-238325号公報に開示された組成物では、水溶性還元剤のスルフィン酸塩およびN-芳香族基置換グリシン塩は、酸性モノマーの酸性基と反応して接着剤組成物を数日以内にゲル化させるため、1液性接着剤組成物は成り立たない。そこで、これらの水溶性還元剤を塗布に用いるブラシやスポンジに予め含浸させて用いる方法を提案しているが、使用時に各成分を相溶させる混和操作が煩雑となり、接着強さも著しく低いという欠点がある。

10

【0007】

さらに、特開2003-238325号公報の明細書には、水を含む1液性接着剤組成物が37で相分離することが好ましく、さらに該接着剤組成物に水溶性有機溶剤を加えて室温で均一な透明溶液であることが好ましいと記載されている。この均一な透明溶液は常に一定の比率で液の採取ができる利点があるとも記載されている。しかし、相分離する接着剤組成物および該組成物に水溶性有機溶剤を加えた均一な透明溶液のいずれもが、歯質に対して著しく低い接着強さを示すことが判明している。

【0008】

従来、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと水および酸性基を有するラジカル重合性単量体を配合したいわゆるセルフエッチングプライマーについて多くの研究がなされた結果、象牙質接着強さが著しく向上した。しかし、2-ヒドロキシエチルメタクリレートや水溶性有機溶剤によって疎水性モノマーや酸性モノマーを水と均一溶液とする1ステップ型1液性接着剤組成物は、現段階では期待するほどの高い接着強さを発現していない。

20

【0009】

特開2001-26511号公報では、酸性基を有する重合性化合物、水溶性フィルム形成剤、水および硬化剤からなる接着剤組成物として、エッチング処理とプライマー処理不要のボンディング剤塗布のみの1ステップ型であり、酸性基を有する重合性化合物のカルシウム塩が水に対して不溶性であることが接着耐久性において重要であることを提案している。しかし、生理食塩水に対して混和可能とされる水溶性フィルム形成剤は50重量%以上で使用され、特に、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましいとしている。この提案には大きな矛盾がある。すなわち、酸性基を有する重合性化合物のカルシウム塩が水に対して不溶性であったとしても、接着剤層の主構成成分であるHEMAや重合が不十分な水溶性のポリマー〔ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)=ポリ-HEMA〕が溶出するか吸水膨潤が起って接着耐久性に重大な問題を保有する。

30

【0010】

さらに、特開2003-73218号公報では、2-ヒドロキシエチルメタクリレートや2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンのような親水性の重合性モノマーにトリエチレングリコールジメタクリレートやジ-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のような重合性の良い重合性モノマーを混合して、25における水の溶解度が25重量%以下となるようにして用いることが好ましいという記載があるが、接着性は不十分である。

40

【0011】

また、特開2003-73218号公報の明細書では、「乳化状態でもよい」という記載はあるが不均一溶液が接着強さを向上させるという積極的な均一溶液との差異についての記載も概念も全く提示されていない。また、該公報の明細書では、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの皮膚感作性の問題を挙げて、少なく使用するという記載がある。本来、皮膚感作性は量の問題ではなく完全削除が必要であるが、それを完全に組成物から削除するに至らず、依然、皮膚感作性の可能性があるという意味で生体材料として問題がある。

【0012】

特開2003-342112号公報では、実質的に水を含まないことを特徴とする歯科用

50

一液型接着剤組成物が開示されているが、歯面の水を利用して歯面処理をするため、歯面上の水に接着が左右されテクニックセンティブとなり、接着強さ低下してときには脱落する恐れがある。

【0013】

要するに、従来の1液性接着剤組成物は、セルフエッチングプライマーの延長技術として、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水溶性フィルム形成剤を使用することおよび均一溶液でなるため、2ステップ型レベルの強力な接着強さ得られていないのが現状である。すなわち、1液1ステップという簡単な操作性で、2ステップ型の接着剤と同等以上の強力な歯質接着強さを発現し、アレルギーに対して考慮された1液1ステップ型歯科用接着性組成物はいまだ存在していない。

10

【0014】

【特許文献1】特開2000-159621号公報

【特許文献2】特許第3158422号公報

【特許文献3】特開平11-140383号公報

【特許文献4】特開平10-245525号公報

【特許文献5】特開2001-72523号公報

【特許文献6】特開平11-240815号公報、

【特許文献7】特開2003-238325号公報

【特許文献8】特開2001-26511号公報

【特許文献9】特開2003-73218号公報

20

【特許文献10】特開2003-342112号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従来、その構成成分が、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、水、および有機溶剤から成り、室温で本質的に不均一溶液でなる1液性接着剤組成物であって、分子内に酸性基を含有しない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴とする不均一溶液でなる1液性接着剤組成物が、歯牙のエナメル質や象牙質への強力な接着強さを発揮する接着技術の提案は存在せず、このような1ステップ型の1液性接着剤組成物は存在しなかった。

30

従来、酸性基を有する接着性モノマーと水溶性重合開始剤および水から成る均一溶液は、2ステップ型の接着システムのセルフエッチングプライマーの接着効果は高いものの1ステップ型の1液性接着剤組成物で使用した場合は歯質接着性が低いという問題がある。

【0016】

従来、水を含有しない1液性接着剤組成物は歯質接着性が低く、さらに、歯質表面の湿潤状態や乾燥状態の違いで接着強さに差が生じテクニックセンシティブであるという問題がある。

従来、水を含有し均一溶液でなる1液性接着剤組成物は、均一溶液のため水や水溶性有機溶剤をエアブローによって分離除去することは困難となり、歯質への接着強さが低下する。

40

従来、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、水溶性フィルム形成剤、水および硬化剤を含み均一溶液でなる接着剤組成物では、水溶性フィルム形成剤である2-ヒドロキシエチルメタクリレートの光重合性が低く接着剤層から溶出すること、さらに重合してもそのポリマーは吸水量が多いため接着剤層の凝集力が低下して接着強さが低いという問題がある。

さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートは皮膚感作性を有するため生体材料の成分として適していないという問題がある。

従来、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、および水を含む1液性接着剤組成物を含み均一溶液でなる接着剤組成物であって、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび/または2-ヒドロキシ

50

- 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロパンなどの水溶性フィルム形成剤を含む 1 液性接着剤組成物では、接着剤層の凝集力が低下し、また長期的に接着剤層が吸水膨潤するため、接着強さが低くなるという問題がある。従来、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、重合開始剤、還元剤および水を含む組成物を均一な乳濁液として使用する場合、さらに該組成物に水溶性有機溶剤を加えて均一透明な溶液で使用した接着剤組成物では、還元剤の特に水溶性還元剤の N - フェニルグリシン・ナトリウムや p - トルエンスルフィン酸ナトリウムが酸性基を有するラジカル重合性単量体と反応してゲル化するため、該水溶性還元剤を分割して塗布用のスポンジに予め含浸させて使用前に混合するため、操作が煩雑でしかも接着強さが著しく低い問題がある。

【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、上記のような従来技術の問題点を解決することにある。すなわち、本発明は、歯のエナメル質及び象牙質と歯科用修復材との接着において、従来の 2 ステップ型歯科用接着剤のような煩雑な操作を必要とせず、エッチング、プライミングおよびボンディングの 3 機能（オール・イン・ワン）を有し 1 ステップ操作で接着操作を簡略化させる 1 液性接着剤組成物であって、皮膚感作性で懸念される 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートあるいは 2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロパンなどの水溶性フィルム形成剤を一切含有せず、接着界面の硬化接着剤層からの不要な溶出を避けられるため、長期間にわたり強固に接着しうる 1 ステップ型の 1 液性接着剤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 】

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、上記従来技術の課題を鋭意検討した結果、構成成分が（ A ）分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、（ B ）分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、（ C ）光重合開始剤、（ D ）水、および（ E ）有機溶剤からなり、室温で本質的に不均一溶液でなる 1 液性接着剤組成物であって、分子内に酸性基を含有しない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴とする 1 液性接着剤組成物が、1 液性 1 ステップという極めて簡単な操作性で強固な歯質接着性を発現することを究明した。さらに詳しくは、本発明者らは、構成成分に（ A ）分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体として、エナメル質に対して高い接着強さを示す分子内にリン酸基を有するラジカル重合性単量体および象牙質に対して高い接着強さを示す分子内にカルボキシル基又はカルボキシル基の無水物基を有するラジカル重合性単量体、（ B ）分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、（ C ）光重合開始剤の単独または光重合開始剤および重合促進剤、（ D ）水、および（ E ）有機溶剤からなり、室温で本質的に不均一溶液でなる 1 液性接着剤組成物であって、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートあるいは 2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロパンなど酸性基を含有しない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴とする不均一溶液の 1 液性接着剤組成物が、エッチング、プライミングおよびボンディングの 3 機能（オール・イン・ワン）を有し 1 ステップ操作で接着操作を完了させ、歯質のエナメル質および象牙質に対し強固に接着しうることを究明した。さらに、本発明の 1 液性接着剤組成物は、特に、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなどの皮膚感作性を惹起しうる水溶性フィルム形成剤を含まないため前記課題を解決し、生体材料としての歯科用・医科用接着剤として有用である。

【 0 0 1 9 】

本発明の 1 液性接着剤組成物に実質的に含有させない水溶性フィルム形成剤について、含有させない理由を以下説明する。2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水溶性フィルム形成剤は 2 ステップ型接着剤のセルフエッチングプライマーの必須成分として絶大な効果があるが、その光重合性が悪いため高い凝集力を必要とするボンディング剤の成分には不適である。そこで本発明者らは、鋭意研究した結果、2 ステップ型接着剤の機能を 1 ステップ型 1 液性接着剤組成物に集約させるにあたり、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートや 2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロパンなどの水とレジンの相溶性が期待できる水溶性フィルム形成剤を一切加えず、あえて不均一状態またはミセル状

10

20

30

40

50

態あるいはエマルション状態とした1液性接着剤組成物が、効果的にセルフエッチングを促進し、かつ高い凝集力を有するボンディング層を形成し、歯質に強力な接着性を発現することを究明し本発明に到達した。

【0020】

本発明は、2-ヒドロキシエチルメタクリレートや2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンなどの水とレジンの相溶性が期待できる水溶性フィルム形成剤を一切加えず、それによって本発明の1液性接着剤組成物をあえて不均一状態またはミセル状態あるいはエマルション状態とすることを特徴としている。ここで、特開2003-73218号公報の明細書には乳化状態でもよいという記載はあるが不均一溶液が接着強さを向上させるという積極的な均一溶液との差異についての記載も概念も全く提示されておらず、またその組成には水溶性フィルム形成剤を必須としている。本発明者は、不均一溶液であって、水溶性のフィルム形成剤を含有しないことを特徴とする1液性接着剤組成物が強力な歯質接着性を発揮することを究明した。

10

【0021】

特開2003-238325号公報の明細書には、水を含む1液性接着剤組成物が37で相分離することが好ましく、さらに該接着剤組成物に水溶性有機溶剤を加えて室温で均一な透明溶液であることが好ましいと記載されている。この均一な透明溶液は常に一定の比率で液の採取ができる利点があるとも記載されている。しかし、本発明者は、相分離する接着剤組成物に水溶性有機溶剤を加えた均一な透明溶液では接着強さが著しく低く、逆に、水溶性有機溶剤を加えた接着剤組成物を不均一溶液にすることで2ステップ型ボン

20

【0022】

すなわち、本発明者は、従来、その構成成分に水を含む1液性接着剤組成物において、「均一溶液」でなければならないという従来技術の概念とは全く逆の「不均一溶液」であって、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、水、および有機溶剤から成る1液性接着剤組成物が、1ステップという簡単な操作で驚くべき強力な接着強さを発現することを確認し本発明に到達した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

すなわち、本発明の1液性接着剤組成物は、その構成成分が(A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、(C)光重合開始剤、(D)水、および(E)有機溶剤から成る1液性接着剤組成物であって、室温で本質的に不均一溶液でなる1液性接着剤組成物であって、これらの1液性接着剤組成物に分子内に酸性基を含有しない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴とする1液性接着剤組成物である。さらに詳しくは、本発明の1液性接着剤組成物は、室温で本質的に不均一溶液でなる1液性接着剤組成物であって、その構成成分が(A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体として、エナメル質に対して高い接着強さを示す分子内にリン酸基を有するラジカル重合性単量体および象牙質に対して高い接着強さを示す分子内にカルボキシル基又はカルボキシル基の無水物基を有するラジカル重合性単量体、(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、(C)光重合開始剤の単独または光重合開始剤および重合促進剤、(D)水、および(E)有機溶剤から成る1液性接着剤組成物であって、2-ヒドロキシエチルメタクリレートあるいは2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンなどの酸性基を有さない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴とする不均一溶液の1液性接着剤組成物であり、エッチング、プライミングおよびボンディングの3機能(オール・イン・ワン)を有し1ステップ操作で接着操作を完了させ、歯質のエナメル質および象牙質に強固に接着しうるものである。

30

40

【0024】

本発明は、(A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体が、リン酸基、カルボキ

50

シル基又はカルボキシル基の無水物基を分子内に有するラジカル重合性単量体の1以上の混合系でなる1液性接着剤組成物である。

【0025】

本発明は、(A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体が、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、6-(メタ)アクリロキシヘキシルホスホノアセテート、6-(メタ)アクリロキシヘキシルホスホノプロピオネート、10-(メタ)アクリロキシデシルヒドロジェンフォスフェートである1液性接着剤組成物である。

【0026】

本発明は、(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体が、分子内に酸性基を有せず、脂肪族および芳香族の単官能または多官能のラジカル重合性単量体であり、これらから任意に1以上選択してなる1液性接着剤組成物である。

10

【0027】

本発明は、(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体が、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、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス{4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル}プロパン;ビスフェノールA-ジグリシジル(メタ)アクリレート、ジ(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ウレタン、である1液性接着剤組成物である。

【0028】

本発明は、(C)光重合開始剤が、光重合開始剤の単独、または光重合開始剤と重合促進剤との混合系でなる1液性接着剤組成物である。

20

【0029】

本発明は、(C)光重合開始剤が、-ジケトン類、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類、クマリン化合物、およびチオキサントン誘導体、および光重合促進剤の中から任意に1以上選択してなる1液性接着剤組成物である。

【0030】

本発明は、-ジケトン類が、D,L-カンファーキノンである1液性接着剤組成物である。

【0031】

本発明は、(ビス)アシルホスフィンオキサイド類が、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)アシルフォスフィンオキサイドである1液性接着剤組成物である。

30

【0032】

本発明は、クマリン化合物が3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)および3,3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)である1液性接着剤組成物である。

【0033】

本発明は、チオキサントン誘導体が2-クロルチオキサセン-9-オンである1ステップ型の1液性接着剤組成物である。

40

【0034】

本発明は、重合促進剤が、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのアミン類、5-ブチルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸などのバルビツール酸類、およびジ-n-オクチル錫ジラウレートおよびジ-n-ブチル錫ジラウレートなどの有機錫化合物である1液性接着剤組成物である。

【0035】

本発明は、該接着剤組成物を可視および近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード(LED)、キセノンランプのいずれの光照射でも十分な光硬化性を示

50

し得る光重合開始剤として、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類およびその塩、
-ジケトン類、およびクマリン化合物を組み合わせ使用しても良い1液性接着剤組成物
である。

【0036】

本発明は、該接着剤組成物の(E)成分の有機溶剤がアセトンおよびエチルアルコールで
ある1液性接着剤組成物である。

【0037】

本発明は、該接着剤組成物が室温で本質的に不均一溶液でなる範囲内で加える重合防止剤
がヒドロキノンモノメチルエーテルおよびブチル化ヒドロキシトルエン、およびフィラ
ーが超微粒子フィラー、フッ素徐放性フィラー、ポリマーおよびシリカフィラーである1
液性接着剤組成物である。

10

【0038】

本発明は、該接着剤組成物が実質的に含有しないとする、分子内に酸性基を含有しない水
溶性フィルム形成剤が、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシ-1
、3-ジメタクリロイルオキシプロパンである1液性接着剤組成物である。

【0039】

本発明は、さらに、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体と反応し得るスルフィ
ン酸塩およびN-芳香族基置換グリシン塩を含有しない1液性接着剤組成物である。

【0040】

本発明は、水溶性重合開始剤が、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン
オキサイド・ナトリウムおよび2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキ
サンテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロラ
イドである1ステップ型の1液性接着剤組成物である。

20

【0041】

本発明の1液性接着剤組成物の(A)分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体は、
従来から歯科用接着性モノマーとして使用されているモノマーは全て使用でき、特に分子
内にリン酸エステル基、フォスホン酸基、ピロリン酸基などのリン酸基、カルボキシル
基およびカルボキシル基の酸無水物基、スルホン酸基などを1以上有し、(メタ)アクリ
ロイル基およびN-(メタ)アクリロイルアミド基などの重合性基を含むラジカル重合性
単量体から選択して使用できる。本発明における化合物の略字として、例えばメチル(メ
タ)アクリレートはメチルメタクリレートとメチルアクリレートを意味する。

30

【0042】

本発明の分子内にリン酸エステル基、フォスホン酸基、またはピロリン酸基などのリン
酸基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、3-(メタ)アクリロキシプロピ
ル-3-ホスホプロピオネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルホスホアセテ
ート、4-(メタ)アクリロキシブチル-3-ホスホプロピオネート、4-(メタ)アク
リロキシブチルホスホアセテート、5-(メタ)アクリロキシペンチル-3-ホスホ
プロピオネート、5-(メタ)アクリロキシペンチルホスホアセテート、6-(メタ)
アクリロキシヘキシル-3-ホスホプロピオネート、6-(メタ)アクリロキシヘキシ
ルホスホアセテート、10-(メタ)アクリロキシデシル-3-フォスホプロピオ
ネート、10-(メタ)アクリロキシデシルホスホアセテート、ビス[2-(メタ)ア
クリロキシエチル]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
チルジヒドロジェンホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒド
ロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフ
ェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジ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、7-(メタ)アク
リロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキ
シオクチルジヒドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハ
イドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェン
ホスフェート、ジ[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

40

50

ト、ジ〔４ - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔６ - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔８ - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔９ - (メタ) アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔１０ - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、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、１０ - (メタ) アクリロイルオキシデシルホスホン酸、ビニルホスホニックアシド、p - ビニルベンジルホスホニックアシド、特開昭６２ - ２８１８８５号公報に記載されている２ - メタクリロイルオキシエチル(４ - メトキシフェニル)ハイドロジェンホスフェート、２ - メタクリロイルオキシプロピル(４ - メトキシフェニル)ハイドロジェンホスフェート、ピロリン酸ジ〔２ - (メタ) アクリロイルオキシエチル〕、
 10
 ピロリン酸ジ〔４ - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ジ〔６ - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔８ - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ジ〔１０ - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕、N - (メタ) アクリロイル - - アミノプロピルフォスホン酸、等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本発明の分子内にカルボキシル基およびその酸無水物基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸、４ - (メタ) アクリロ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トキシカルボニルフタル酸、４ - (メタ) アクリロイルオキシブチルオキシカルボニルフタル酸、４ - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルオキシカルボニルフタル酸、４ - (メタ) アクリロイルオキシオクチルオキシカルボニルフタル酸、４ - (メタ) アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸、およびこれらの酸無水物、２ - (メタ) アクリロイルオキシエチルマレイン酸、５ - (メタ) アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、６ - (メタ) アクリロイルオキシ - １，１ - ヘキサンジカルボン酸、７ - (メタ) アクリロイルオキシ - １，１ - ヘプタンジカルボン酸、８ - (メタ) アクリロイルオキシ - １，１ - オクタンジカルボン酸、１０ - (メタ) アクリロイルオキシ - １，１ - デカンジカルボン酸、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、N - (メタ) アクリロイルアラニン、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などのN - (メタ) アクリロイルアミノ酸類、等が挙げられる。
 20

【 0 0 4 4 】

本発明の分子内にスルホン酸基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、２ - スルホエチル(メタ)アクリレート、６ - スルホヘキシル(メタ)アクリレート、１０ - スルホデシル(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が挙げられる。
 30

【 0 0 4 5 】

これらの分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体は、単独または、適宜組み合わせで使用されるが、中でも６ - (メタ)アクリロキシヘキシル - ３ - ホスホノアセテート、６ - (メタ)アクリロキシヘキシル - ３ - ホスホプロピオネート、１０ - (メタ)アクリロキシデシルハイドロジェンフォスフェート、４ - (メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸、４ - (メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸無水物などが好ましい。
 40

【 0 0 4 6 】

これらの分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体は１以上任意に選択して使用でき、本発明の１液性接着剤組成物が不均一溶液でなる範囲内で組み合わせて使用できる。これらの分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体の配合量は、本発明の１液性接着剤組成物の総量に対して、１重量％～８０重量％であり、好適には３重量％～６０重量％であり、特に好適には５重量％～３０重量％である。１重量％未満および８０重量％を越えると接着性が低下する。

【 0 0 4 7 】

本発明の１液性接着剤組成物の(B)分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体が、分子内に酸性基を含有しない脂肪族および芳香族の単官能または多官能のラジカル重
 50

合性単量体であり、歯科分野および一般工業界で使用されているラジカル重合性不飽和二重結合を有する、モノマー、オリゴマー、およびプレポリマー、から選択して使用できる。また、イオウ原子を分子内に有する重合性単量体、フルオロアルキル基を分子内に有する重合性単量体、フッ素イオン放出能を有する官能基を含むラジカル重合性単量体も使用できる。

【0048】

本発明の1液性接着剤組成物の分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体として、具体的には例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレン、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリエトキシシラン、10-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメトキシシラン、2,2-ビス{4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル}プロパン;ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート; Bis-GMA、[2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジ(メタ)アクリレート;UDMA、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、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタン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、およびウレタンテトラメタクリレート類として、1,3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンと2,2,4-トリメチルジイソシアネートの2:1付加反応生成物、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル6,8-ジチオクタネート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシル6,8-ジチオクタネート等が挙げられる。

【0049】

本発明の少なくとも一つのフルオロカーボンで構成されるフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体としては、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基またはビニルベンジル基等の重合性基を1つ以上有する(メタ)アクリレート化合物を使用でき、例えば特開2003-095838号公報に記載されている化合物および2003-105272号公報に記載されている化合物などが挙げられる。

【0050】

本発明のフッ素イオン放出能を有するラジカル重合性単量体としては、例えば特開2003-342112号公報に記載されている環式ホスファゼン化合物などが挙げられる。

【0051】

これらの分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体は、単独または、適宜組み合わせ使用されるが、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、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス{4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル}プロパン=ビスフェノールA-ジグリシジル(メタ)アクリレート、ジ(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ウレタン、などが特に好ましい。

【0052】

これらの分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体は単独で使用しても良く、2以上の化合物を組み合わせてもよく、本発明の1液性接着剤組成物が不均一溶液でなる範囲内で組み合わせ使用できる。これらの酸性基を含有しないラジカル重合性単量体の配合量は、本発明の1液性接着剤組成物のラジカル重合性単量体の総量に対して、5重量%~80重量%であり、好適には10重量%~70重量%であり、特に好適には15重量%~50重量%である。5重量%未満および80重量%を越えると接着性が低下する。

【 0 0 5 3 】

本発明の1液性接着剤組成物に含まれる(C)光重合開始剤は、歯科分野および一般工業界で使用されている光重合開始剤であり、例えば、 α -ジケトン類、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類、クマリン化合物、およびチオキサントン誘導体などから任意に1以上選択して使用できる。

【 0 0 5 4 】

本発明の光重合開始剤に含まれる α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、4,4'-オキシベンジル、4,4'-クロルベンジル、D,L-カンファーキノン、2,3-ペンタジオン、2,3-オクタジオン、9,10-フェナンスレンキノン、アセナフテンキノン等が挙げられるが、特にD,L-カンファーキノンが好適である。

10

【 0 0 5 5 】

本発明の光重合開始剤に含まれる(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類のアシルフォスフィンオキサイド類としては、例えば、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-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ-(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネートなどが挙げられる。ビスアシルフォスフィンオキサイド類としては、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、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サイド、(2,5,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドが挙げられる。

20

30

【 0 0 5 6 】

これら(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類は、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サイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、およびビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)アシルフォスフィンオキサイドが特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明の光重合開始剤として、本発明の1液性接着剤組成物が不均一溶液となる範囲内で水溶性アシルフォスフィンオキサイド類を加えて使用して良い。水溶性アシルフォスフィンオキサイド類としては、アシルフォスフィンオキサイド分子内にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ピリジニウムイオンまたはアンモニウムイオンを有すものであり、例えば、ヨーロッパ特許No. 0009348号または特開昭57-197286に開示されている水溶性アシルフォスフィンオキサイド類が挙げられる。具体的には、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドカリウム塩、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドのアンモニウム塩などである。さらに、特開2000-159621号公報に記載されている水溶性アシルフォスフィンオキサイド類も挙げられる。

40

【 0 0 5 8 】

本発明の光重合開始剤に含まれるクマリン化合物としては、例えば、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)および3,3'-カルボニルビス(7-ジブチル

50

アミノクマリン)が挙げられる。

【0059】

本発明の光重合開始剤に含まれるチオキサントン誘導体としては、例えば、2-クロルチオキサセン-9-オン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサテン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、が挙げられる。

【0060】

本発明の光重合開始剤として、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-プロモアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノン、などのアントラキノン類、およびベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、などのベンゾインアルキルエーテル類、および2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの-アミノケトン類を適宜選択して加えてよい。

【0061】

これらの光重合開始剤類は単独で使用しても良く、2以上の化合物を組み合わせてもよい。これらの光重合開始剤類の配合量は、本発明の1液性接着剤組成物のラジカル重合性単量体の総量に対して、0.01重量%~10重量%であり、好適には0.1重量%~5重量%であり、特に好適には0.2重量%~3重量%である。0.01重量%では硬化が不十分となり、10重量%を超えると接着性が低下する。

【0062】

本発明の1液性接着剤組成物に含まれる光重合開始剤と必要に応じて併用される重合促進剤として、従来から光重合促進剤または室温重合促進剤として使用されている化合物が使用できるが、特に芳香族アミン類、脂肪族アミン類、バルビツール酸類、有機錫化合物類、が好適である。

【0063】

本発明の光重合開始剤と併用される重合促進剤の芳香族アミンとしては、例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-4-エチルアニリン、N,N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-イソプロピルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ジメチルアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。

【0064】

本発明の光重合開始剤と併用される重合促進剤の脂肪族アミンとしては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリ

10

20

30

40

50

メチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0065】

特に好適なアミン類は、N, N - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン、4 - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルである。

【0066】

本発明の光重合開始剤と併用される重合促進剤のバビツール酸類としては、5 - ブチルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、および1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸などが挙げられるが、5 - ブチルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸などのバルビツール酸類が特に好適である。

10

【0067】

本発明の光重合開始剤と併用される重合促進剤の有機錫化合物としては、ジ - n - ブチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレートなどが挙げられるが、ジ - n - オクチル錫ジラウレートおよびジ - n - ブチル錫ジラウレートが特に好適である。

【0068】

本発明は、該接着剤組成物を可視および近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード(LED)、キセノンランプのいずれの光照射でも十分な光硬化性を示し得る光重合開始剤として、(ビス)アシルフォスフィンオキサイド類およびその塩、
- ジケトン類、およびクマリン化合物を組み合わせ使用しても良い1液性接着剤組成物である。

20

【0069】

これらの重合促進剤類は単独で使用しても良く、2以上の化合物を組み合わせてもよい。これらの重合促進剤類の配合量は、本発明の1液性接着剤組成物のラジカル重合性単量体の総量に対して、0.01重量% ~ 20重量%であり、好適には0.1重量% ~ 10重量%であり、特に好適には0.2重量% ~ 3重量%である。0.01重量%未満では硬化が不十分となり、20重量%を超えると接着性が低下する。

【0070】

本発明の1液性接着剤組成物に使用される(D)水は、医療用に許容される水であり、イオン交換水、製精水などが使用される。これらの水は、本発明の分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体の酸基のイオン解離を促し、歯質の脱灰や象牙質内部への浸透性を高める効果が期待できる。その配合量は、本発明の1液性接着剤組成物の総量に対して、3重量% ~ 90重量%であり、好適には15重量% ~ 70重量%であり、特に好適には20重量% ~ 60重量%である。3重量%未満および90重量%を超えると接着性が低下する。

30

【0071】

本発明の1液性接着剤組成物は、該接着剤組成物が室温で本質的に不均一溶液でなる範囲内で(E)成分の有機溶剤を加えることができる。有機溶剤は、水溶性有機溶剤および疎水性有機溶剤であり、例えば、エタノール、メタノール、1 - プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、トルエン等の炭化水素類及びクロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等が好適に使用される。中でも、生体に適用できるアセトン、エタノール、イソプロピルアルコール等が好適に使用される。

40

【0072】

これらの有機溶剤は単独で使用しても良く、2以上の化合物を組み合わせてもよい。これらの有機溶剤の配合量は、本発明の1液性接着剤組成物の総量に対して、1重量% ~ 80重量%であり、好適には5重量% ~ 60重量%であり、特に好適には5重量% ~ 30重量

50

%である。1重量%未満および80重量%を超えると接着性が低下する。

【0073】

本発明の1液性接着剤組成物の機械的強度、操作性、塗布性、流動性の調整のため、適宜フィラーを配合してもよい。好適なフィラーは超微粒子フィラー、シリカフィラー、ポリマー、および本出願者による特許第3497508号公報(2003年)および米国特許第08/892,766号公報(2000年)に記載されている、予め反応されたガラスアイオノマーフィラー(=PRGフィラー:プレフォームドガラスアイオノマーフィラー=フルオロアルミノシリケートガラスとポリアルケン酸と水中で酸-塩基反応させ生成したガラスアイオノマー反応ゲルを乾燥して製造したフィラー)である。またこれらフィラーを必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0074】

これらのフィラーのうち、超微粒子フィラー、およびフッ素徐放性フィラー、ポリマーおよびシリカフィラーが特に好適である。

【0075】

本発明の1液性接着剤組成物の棚寿命の安定化のために含まれる重合防止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ブチル化ヒドロキシトルエン等が挙げられるが、ヒドロキノンモノメチルエーテルおよびブチル化ヒドロキシトルエンが適している。

20

【0076】

本発明の1液性接着剤組成物の使用目的に応じて、変性剤、増粘剤、染料、顔料、重合調整剤、などを適宜配合してよい。

【0077】

本発明の1液性接着剤組成物は、実施する態様として、1液性1ステップ型のボンディング剤として使用することができるが、1ペーストの接着性低粘度コンポジットレジン、1ペーストの接着性コンポジットレジンセメント、フィッシャーシーラント、歯列矯正用接着剤、ティースコーティング剤、オペーク剤、などに使用してもよい。

30

【実施例】

【0078】

次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0079】

本発明の実施例に使用した化合物の略号を以下に示す。

6 - MHPA : 6 - メタクリロキシヘキシルホスホノアセテート

6 - MHPP : 6 - メタクリロキシヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネート

4 - MET : 4 - メタクリロキシエチルトリメリット酸

4 - META : 4 - メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物

4 - AET : 4 - アクリロキシエチルトリメリット酸

40

4 - AETA : 4 - アクリロキシエチルトリメリット酸無水物

Bis - GMA : ビスフェノールA - ジグリシジルメタクリレート、

UDMA : ジ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ウレタン

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

GDMA : 2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロイルオキシプロパン

CQ : カンファーキノン

TBPO : 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド

BTBPO : 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サイド

4 - MABE : 4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル

50

B P B A : 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸
 T M B A : 1 , 3 , 5 - トリメチルバルビツール酸
 B u t y l - T i n : ジ - n - ブチル錫ジラウレート
 N P G - N a : N - フェニルグリシン・ナトリウム
 p - T S N a : p - トルエンスルフィン酸ナトリウム
 R - 9 7 2 : 超微粒子シリカフィラー (平均粒子径 : 0 . 1 8 μ m)
 O X - 5 0 : 超微粒子シリカフィラー (平均粒子径 : 0 . 4 μ m)
 P R G フィラー : プレフォームドグラスアイオノマーフィラー = フルオロアルミノシリケ
 ートガラスとポリアルケン酸と水中で酸 - 塩基反応させ生成したグラスアイオノマー反応
 ゲルを乾燥して製造したフィラー
 M e H Q : ハイドロキノンモノメチルエーテル
 B H T : ブチル化ヒドロキシトルエン

【 0 0 8 0 】

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3

本発明の 1 液性接着剤組成物を 1 ステップ型の 1 液性歯科用ボンディング剤の態様で実施
 するにあたり、ラジカル重合性単量体の中でも (A) リン酸基を有するラジカル重合性単
 量体として 6 - M H P A および 6 - M H P P、カルボキシル基を分子内に有するラジカル重
 合性単量体として 4 - M E T、カルボキシル基の無水物を分子内に有するラジカル重
 合性単量体として 4 - M E T A、(B) 分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体
 として B i s - G M A、U D M A、および T E G D M A、(C) 光重合開始剤として C Q
 、光重合促進剤として 4 - M A B E、(D) 水として蒸留水、(E) 有機溶剤としてアセ
 トン、水溶性フィルム形成剤として H E M A、および全ての組成物中に重合禁止剤として
 M e H Q をラジカル重合性単量体総量に対して 1 0 0 0 p p m 添加して、表 1 に示す組成
 で混合して調製した。ここで、液の調製は暗室にて、表 1 の各成分を必要量計量してミキ
 サーで混合して調製した。溶解度の低い化合物は、水以外の成分を含む組成液に配合して
 、必要に応じて 4 0 ~ 5 0 恒温槽に 5 ~ 2 4 時間に放置して溶解させた後ミキサーで混
 合して調製した。

【 0 0 8 1 】

[混合溶液の性状]

溶液の混合調製後、1 液性接着剤組成物をガラス瓶に入れ、暗室の赤外ランプで混合溶液
 の性状を「均一」か「不均一」を目視により判定した。溶液全体が均一で透明な液以外は
 不均一と判定した。フィラーを含む場合は、フィラーを混合する前の液の性状で判定した

【 0 0 8 2 】

[剪断接着試験]

歯質は人歯に換えて新鮮抜去牛前歯を用いその歯根部を削除して歯髄除去後、エポキシ樹
 脂包埋して用いた。同牛歯の唇面エナメル質および象牙質を耐水研磨紙 8 0 番で注水下研
 磨後、続いて 6 0 0 番で注水下研磨した。研磨した歯面を油分のない圧搾エアで乾燥し
 、直径 4 m m の穴をあけた両面テープを貼りつけ接着面を規定した。次に 1 液 1 ステップ
 型歯科用 1 液性接着剤組成物の入ったボトルを軽く振ったのち目皿に滴下し、マイクロブ
 ラシで接着規定面に塗布し、1 0 秒間こするように処理した後、油分のない弱い圧搾エア
 を 5 秒間ブローして揮発成分を蒸発させ、ボンディング剤を歯面上に薄く広げた。続いて
 松風グリップライト I I [(株) 松風社製] で 1 0 秒間光照射した。その後、直径 4 m
 m、高さ 2 m m のプラスチックモールドを接着規定面枠に固定し、モールド内に光重合
 型コンポジットレジジン「ビューティフィル」[(株) 松風社製] を填入した。次いでカバ
 ーガラスで空気を遮断し松風グリップライト I I で 3 0 秒間光照射しコンポジットレジ
 ンを光硬化後、モールドを除去して接着試験体を作製した。3 7 蒸留水中 2 4 時間浸漬後
 、同試験体を剪断接着強さ用治具にセットし、インストロン万能試験機 (インストロン 5
 5 6 7、インストロン社) を用い、クロスヘッドスピード 1 m m / m i n にて剪断接着強
 さを測定して、n = 5 の平均値を求めた。1 ステップ型光重合型ボンディング剤の組成と

10

20

30

40

50

接着試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

1 液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)及び 接着強さ(MPa)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A	6-MHPA	7.5	—	7.5	—	7.5	7.5	7.5	—	7.5
	6-MHPP	—	7.5	—	7.5	—	—	—	7.5	—
	4-META	—	—	—	5	10	—	—	—	—
	4-MET	10	10	10	5	—	10	10	10	10
B	Bis-GMA	10.5	10.5	—	10.5	10.5	10.5	—	—	5

	TEGDMA	7	7	—	7	7	7	—	—	—
	UDMA	—	—	17.5	—	—	—	17.5	5	—
	HEMA	—	—	—	—	—	—	—	40	40
C	CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	4-MABE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D	蒸留水	56	56	56	56	56	56	—	30	35
E	アセトン	3	3	5	5	10	10	40	10	5
混合溶液の性状		不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	均一	均一	均一
接着強さ (MPa)	エナメル質	21.0	21.8	20.3	22.0	20.9	21.8	5.2	6.7	8.9
	象牙質	16.8	15.9	14.5	17.3	16.1	16.6	2.4	8.4	8.7

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤
【 0 0 8 4 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の (A) 分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、(B) 分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、(C) 光重合開始剤、(D) 水および (E) 有機溶剤から成る 1 ステップ型の 1 液性光重合型ボンディング剤では、混合溶液は全て「不均一溶液」であり、簡単な操作でエナメル質および象牙質への強固な接着強さを示した。これに対し、(A)、(B)、(C) および (E) から成り、(D) 成分の水を含まない「均一溶液」の場合 (比較例 1)、および (A)、(B)、(C)、(D)、および水溶性フィルム形成剤の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A) を有する「均一溶液」の場合 (比較例 2 および 3) は、著しく低い歯質接着強さを示した。

【 0 0 8 5 】

実施例 7 ~ 12 および比較例 4 ~ 6

本発明の 1 液性接着剤組成物を 1 ステップ型の 1 液性歯科用ボンディング剤の態様で実施した。分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、水、アセトン、超微粒子フィラー（アエロジル R - 972：日本アエロジル社製）、水溶性フィルム形成剤の HEMA、および水溶性還元剤である N - フェニルグリシン・ナトリウム（NPG - Na）および p - トルエンスルフィン酸ナトリウム（p - TSNa）から成り、全ての組成物中に重合防止剤として MeHQ をラジカル重合性単量体総量に対して 1000 ppm 添加して、実施例 1 に準じて表 2 に示す組成で混合して 1 液性接着剤組成物を調製して接着試験を行った。混合溶液の性状は実施例 1 に準じて判定した。結果を表 2 に示す。

【0086】

【表 2】

1 液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)及び 接着強さ(MPa)		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 4	比較例 5	比較例 6
A	6-MHPA	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—	—	—	—
	6-MHPP	—	—	—	—	—	7.5	—	—	—
	4-META	—	—	—	5	10	10	—	20	20
	4-MET	10	10	10	5	—	—	10	—	—
B	Bis-GMA	—	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	—	5	5
	TEGDMA	—	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—	—	—
	UDMA	17.5	—	—	—	—	—	35	—	—
	HEMA	—	—	—	—	—	—	5	—	—
C	CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	4-MABE	0.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
	NPG-Na	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
	p-TSNa	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
D	蒸留水	56	56	56	56	56	56	45	17	20
E	アセトン	20	20	20	20	20	20	5	—	40
	R-972	—	—	1	1	1	1	—	—	—
混合溶液の性状		不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	不均一	均一
接着強さ (MPa)	エナメル質	16.7	19.5	18.6	21.2	20.8	20.1	8.9	7.4	10.3

10

20

30

40

	象牙質	18.0	18.3	21.2	19.9	19.3	20.5	8.7	6.5	9.5
--	-----	------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー

【0087】

表2の結果から明らかなように、本発明の分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、および水からなり、微粒子フィラーおよび/または有機溶剤を含んで「不均一溶液」で成る1ステップ型の1液性光重合型ボンディング剤では、簡単な操作でエナメル質および象牙質への高い接着強さを示した。一方、これらのラジカル重合性単量体、重合開始剤、水および有機溶剤から成り、「不均一溶液」であるが水溶性フィルム形成剤のHEMAを有する場合(比較例4)、および「不均一溶液」であるが有機溶剤を有せず、水溶性還元剤であるN-フェニルグリシン・ナトリウム(NPG-Na)を有する場合(比較例5)、または「均一溶液」であって水溶性還元剤であるp-トルエンルスフィン酸ナトリウム(p-TSNa)を含む場合(比較例5)はいずれも歯質接着強さが著しく低い結果を示した。さらに、水溶性還元剤であるNPG-Naおよびp-TSNaを含む混合溶液は、調製後7日以内に著しい粘度上昇が見られた。

【0088】

実施例13～19

本発明の1液性接着剤組成物を1ステップ型の1液性光重合性ボンディング剤として、表3に示す組成物を調製して、実施例1に順じて接着試験を行った。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表3に示す。

【0089】

【表3】

1液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)および接着強さ(MPa)		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
A	6-MHPA	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	4-MET	10	10	10	10	10	10	10
B	Bis-BMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	TEGDMA	7	7	7	7	7	7	7
C	CQ	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5

	4-MABE	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5
D	蒸留水	36	36	36	36	36	36	56
E	アセトン	3	5	5	10	20	25	30
混合溶液の性状		不均一						
接着強さ(MPa)	エナメル質	20.7	22.8	20.8	21.0	22.1	22.6	23.1
	象牙質	17.3	19.5	17.5	19.3	20.6	19.6	19.3

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤

【0090】

表3の結果から明らかなように、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、重合開始剤、水、および有機溶剤を含んで成る本発明の1液性接着剤組成物(実施例14～20)では、水溶性フィルム形成剤や水

溶性還元剤を有せず、混合液は全て「不均一溶液」であるため、簡単な操作でエナメル質および象牙質への強固な接着強さを示した。

【0091】

実施例20～26

本発明の1液性接着剤組成物を1ステップ型の1液性光重合性ボンディング剤として、実施例1に準じて表4に示す組成物を調製して、実施例1に順じて接着試験を行った。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表4に示す。

【0092】

【表4】

1液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)および接着強さ(MPa)		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
A	6-MHPA	—	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—
	6-MHPP	7.5	—	—	—	—	—	7.5
	4-MET	5	5	—	10	10	5	5
	4-META	5	5	10	—	—	5	5
B	Bis-BMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	TEGDMA	7	7	7	7	7	7	7
C	CQ	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.3	0.3
	4-MABE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.3	0.3
D	蒸留水	36	56	56	56	56	36	56
E	アセトン	20	40	40	40	40	20	40
	R-972	1	1	1	1	1	1	1
混合溶液の性状		不均一						
接着強さ(MPa)	エナメル質	19.2	16.9	21.5	16.5	22.8	20.5	21.3
	象牙質	18.9	16.3	15.5	15.0	17.9	19.0	20.6

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー

【0093】

実施例27～32および比較例7

本発明の1液性接着剤組成物を1ステップ型の1液性光重合性ボンディング剤として、表5に示す組成物を実施例1に準じて調製して、実施例1に順じて接着試験を行った。重合防止剤はMeHQを1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表5に示す。

【0094】

10

20

30

【表5】

1液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)および 接着強さ(MPa)		実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
A	6-MHPA	0	1	3	5	7.5	10	10
	4-MET	10	10	10	10	10	10	5
B	Bis-BMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	TEGDMA	7	7	7	7	7	7	7
C	CQ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	4-MABE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
D	蒸留水	36	36	36	36	36	36	36
E	アセトン	47.5	46.5	44.5	42.5	40	37.5	40
	R-972	1	1	1	1	1	1	1
混合溶液の性状		不均一						
接着強さ (MPa)	エナメル質	17.5	20.6	18.9	20.8	22.1	19.6	20.5
	象牙質	14.5	18.2	16.7	20.0	18.2	15.0	18.8

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー

【0095】

実施例34～40および比較例7～8

本発明の1液性接着剤組成物を1ステップ型の1液性光重合性ボンディング剤としての態様で検討するにあたり、表6に示す組成物を実施例1に準じて調製して、実施例1に順じて接着試験を行った。重合防止剤はブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表6に示す。

【0096】

10

20

【表6】

1 液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

成分(重量部)及び 接着強さ(MPa)	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	
	34	35	36	37	38	39	40	7	8	
A	6-MHPA	7.5	7.5	5	—	5	—	3	—	5
	6-MHPP	—	—	5	7.5	2.5	7.5	3	5	—
	4-META	—	—	—	—	2.5	—	3	—	—
	4-MET	5	—	7.5	—	7.5	10	2	5	5
	4-AET	—	5	—	7.5	—	—	—	—	—
	4-AETA	—	—	—	2.5	—	7.5	—	—	—
	B	Bis-GMA	10	5	10	10	—	10	10	6
UDMA		—	5	5	—	17.5	—	5	—	—
TEGDMA		7.5	7.5	7.5	7.5	—	7.5	7.5	4	4
HEMA		—	—	—	—	—	—	—	—	20
GDMA		—	—	—	—	—	—	—	20	—
C		TBPO	—	0.4	0.3	0.3	—	0.2	—	—
	BTBPO	—	—	—	—	0.4	—	0.4	—	—
	CQ	0.3	—	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3
	Buthyl-Tin	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—
	4-MABE	0.5	—	0.3	—	—	—	—	0.5	—
	TMBA	—	—	—	—	0.3	—	—	—	0.3
	BPBA	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—
D	水	50	50	40	40	35	35	35	30	30
E	アセトン	20	20	20	—	20	20	35	30	—
	エタノール	—	—	—	25	—	—	—	—	30
	R-972	1	1	1	—	—	—	—	—	—
	OX-50	—	—	—	1	—	—	—	—	—

10

20

30

40

混合溶液の性状		不均一	均一	均一						
接着強さ (MPa)	エナメル質	20.8	21.5	22.5	19.6	19.9	21.5	20.8	10.7	10.2
	象牙質	18.5	19.0	20.1	17.5	18.6	20.5	19.8	11.1	8.4

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー

【0097】

表6の結果から明らかなように、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、重合開始剤、水、および有機溶剤から成り、不均一溶液であることを特徴とする本発明の1ステップ型の1液性光重合型ボンディング剤は、エナメル質および象牙質に対し安定した高い接着強さを示した。これに対し、ラジカル重合性単量体、重合開始剤、および水、さらに有機溶剤および微粒子フィラーから成るが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロイルオキシプロパンなる水溶性フィルム形成剤を含む「均一溶液」である比較例7および8は、1ステップ型の1液性ボンディング剤として使用した場合不十分な接着強さを示した。

【0098】

実施例41～56および比較例9～12

本発明の1液性接着剤組成物を1ステップ型の1液性光重合性ボンディング剤として、表7に示す組成物を実施例1に準じて調製して、実施例1に順じて接着試験を行った。重合防止剤はBHTを1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表7に示す。

【0099】

【表7】

1液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

	A			B	C	D	E		混合溶液 の性状	接着強さ(MPa)	
	a	b	c	d	e	f	g	h		エナメル質	象牙質
実施例41	5	—	6	12	0.08	10	66	1	不均一	16.3	13.6
実施例42	5	—	6	12	0.16	10	66	1	不均一	16.9	14.2
実施例43	5	—	6	12	0.25	10	66	1	不均一	16.1	15.9

実施例44	5	—	6	12	0.33	10	66	1	不均一	17.4	16.8
実施例45	10	—	13	23	0.17	20	34	1	不均一	14.9	15.1
実施例46	10	—	13	23	0.33	30	34	1	不均一	18.8	16.5
実施例47	10	—	13	23	0.50	30	34	1	不均一	17.1	16.2
実施例48	10	—	13	23	0.67	30	34	1	不均一	17.6	16.8
実施例49	—	5	6	12	0.08	10	66	1	不均一	16.5	14.8
実施例50	—	5	6	12	0.16	10	66	1	不均一	19.5	18.3
実施例51	—	5	6	12	0.25	10	66	1	不均一	16.5	16.3
実施例52	—	5	6	12	0.33	10	66	1	不均一	21.7	18.4
実施例53	7.5	—	10	17.5	0.13	15	50	1	不均一	17.6	17.2
実施例54	7.5	—	10	17.5	0.25	15	50	1	不均一	19.6	17.1
実施例55	7.5	—	10	17.5	0.38	15	50	1	不均一	17.4	16.3
実施例56	7.5	—	10	17.5	0.50	15	50	1	不均一	23.2	20.0
比較例9	7.5	—	10	17.5	0.13	—	50	—	均一	9.9	2.7
比較例10	7.5	—	10	17.5	0.25	50	—	—	不均一	7.3	2.8
比較例11	—	—	—	17.5	0.38	50	5	1	不均一	3.8	4.1
比較例12	7.5	—	10	17.5	0.50	3	50	1	均一	6.5	4.8

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー、

a：6-MHPA、b：6-MHPP、c：4-MET、d：Bis-GMA/TEGDMA = 60/40 (重量%)、e：TBPO、f：蒸留水、g：アセトン、h：アエロジルR-972

【0100】

表7の結果から明らかなように、水を含まず均一溶液の比較例9、有機溶剤を含まない不均一溶液の比較例10、分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体を含まない不均一溶液の比較例11、および分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、水、有機溶剤および微粒子フィラーからなるが均一溶液でなる比較例12では、歯質接着強さが著しく低い結果を示した。これら比較例に対し、本発明のラジカル重合性単量体、重合開始剤、および水、さらに有機溶剤や微粒子フィラーから成る1液性1ステップ光重合型ボンディング剤では、混合液は全て「不均一溶液」であり、簡単な操作でエナメル質および象牙質への高い接着強さを示した。

【0101】

実施例57～72

本発明の歯科用1液性接着剤組成物を光重合性ボンディング剤としての態様で使用し、表8に示す組成物を実施例1に準じて調製して、実施例1の接着試験方法に準じて歯質接着

性を検討した。重合防止剤はMeHQを1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した。結果を表8に示す。

【0102】

【表8】

1 液性光重合型ボンディング剤の組成と剪断接着強さ(MPa)

	A		B	C	D	E		混合溶液 の性状	接着強さ(MPa)	
	a	b	c	d	e	f	g		エナメル質	象牙質
実施例57	1.5	10	17.5	0.25	50	21	1	不均一	16.3	16.8
実施例58	4.5	10	17.5	0.25	50	18	1	不均一	17.5	18.2
実施例59	7.5	10	17.5	0.25	50	15	1	不均一	20.1	19.5
実施例60	10.5	10	17.5	0.25	50	12	1	不均一	21.5	20.8
実施例61	10	10	20	0.5	40	20	1	不均一	20.9	19.3
実施例62	1.5	10	17.5	0.5	50	20	1	不均一	18.7	19.6
実施例63	4.5	10	17.5	0.5	50	18	1	不均一	16.7	18.8
実施例64	8	10	18	0.5	56	8	1	不均一	22.1	19.5
実施例65	10	10	18	0.5	50	12	1	不均一	21.3	18.9
実施例66	10	10	18	0.5	54	8	1	不均一	19.2	19.7
実施例67	7.5	2.5	17.5	0.5	50	22	1	不均一	19.0	16.5
実施例68	7.5	5	22.5	0.5	50	15	1	不均一	21.1	18.7
実施例69	7.5	7.5	17.5	0.5	50	17	1	不均一	19.8	18.0
実施例70	7.5	10	10	0.5	50	22	1	不均一	18.8	16.0
実施例71	10.5	10	17.5	0.5	50	12	1	不均一	21.5	18.3
実施例72	10	10	17.5	0.5	50	12	1	不均一	20.9	19.5

(注)：単位：重量部、A：分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、B：分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、C：光重合開始剤、D：水、E：有機溶剤および微粒子フィラー、a：6-MHPA、b：4-MET、c：Bis-GMA/TEGDMA=60/40(重量%)、d：TBPO、e：蒸留水、f：アセトン、g：アエロジルR-972

【0103】

実施例73

実施例12の組成物の超微粒子フィラーのアエロジルR-972をアエロジルOX-50に置換して1液性接着剤組成物を実施例1に準じて調製した。重合防止剤はMeHQを1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した結果、「不均一」であった。該接着剤組成物を使用して、実施例12に準じてエナメル質または象牙質の接着面に塗布後光重合して接着処理を行なった。さらに、ステンレス棒(直径5ミリ、長さ1

2ミリ)の接着面を酸化アルミニウム粉末を吹き付けてサンドブラスト処理を行った。続いて歯科用レジンセメントのインパーバデュアル〔(株)松風社製〕を説明書に順じて粉材と液材をスパチュラで練和し、その練和泥を介在させて上記の接着処理済の歯面にステンレス棒を接合させ、荷重2009を負荷させて、接着界面からはみ出した練和泥をブレードで除去した。続いて接着界面に斜めから松風グリップライトII〔(株)松風社製〕で20秒間光照射した。その後、剪断接着強さ試験は同試験体を37 蒸留水中24時間浸漬後、インストロン万能試験機(インストロン5567、インストロン社)を用い、クロスヘッドスピード1mm/minにて測定し、n=7の平均値を求めた。その結果、エナメル質-ステンレス棒の接着強さは20.3MPa、象牙質-ステンレス棒の接着強さは19.6MPaを示した。

10

【0104】

実施例74および比較例13

実施例12の組成物の超微粒子フィラーのアエロジルR-972をアエロジルOX-50に置換して、さらにPRGフィラー(=プレフォームドグラスアイオノマーフィラー:粒径5 μ m)1重量部を加えて1液性接着剤組成物を実施例1に準じて調製した。重合防止剤はMeHQを1500ppm添加した。混合溶液の性状は実施例1に準じて判定した結果、「不均一」であった。該接着剤組成物を使用して、実施例12に準じてエナメル質および象牙質への接着試験を行った。一方、比較として2ステップの歯科用接着剤「インパーバフルオロボンド」〔(株)松風社製〕を用いて、その使用説明書に準じて使用して接着試験を行った。

20

その結果、インパーバフルオロボンドは、2液性セルフエッチングブラマー処理、および光重合ボンディング剤からなる2ステップのため操作が煩雑で歯面処理時間が45秒であったのに対して、本発明の1液性接着剤組成物では、1液1ステップできわめて操作が簡単で歯面処理時間も26秒に短縮された。また、インパーバフルオロボンドでは、エナメル質接着強さは17.4MPaおよび象牙質接着強さは20.1MPaを示した。これに対し、本発明の1液性接着剤組成物では、エナメル質接着強さは21.5MPaおよび象牙質接着強さは20.3MPaを示し、1液1ステップの簡単な操作性に加えて、2ステップボンドと同等以上の強力な接着強さを示した。

【発明の効果】

【0105】

以上説明したように、本発明の1液性接着剤組成物は、室温で本質的に不均一溶液でなる1液性接着剤組成物であって、その構成成分が分子内に酸性基を有するラジカル重合性単量体、分子内に酸性基を含有しないラジカル重合性単量体、光重合開始剤、水、および有機溶剤から成り、該1液性接着剤組成物に分子内に酸性基を含有しない水溶性フィルム形成剤を実質的に含有しないことを特徴としている。これにより、本発明の1液性接着剤組成物は、エッチング、プライミングおよびボンディングの3機能(オール・イン・ワン)を有するため、歯のウ蝕部の治療時に歯科用コンポジットレジン、コンポマーなどの歯科用修復材を接着させる際の歯のエナメル質及び象牙質に対して、あるいはクラウンをレジンセメントで接着修復する際の支台歯に対して、エッチング処理やプライマー処理を施すことなく、さらに1ステップ処理においても従来のように2種以上を混合することなくあるいは構成成分の一部をアプリケーションなどに有させて混合操作をすることなく、接着治療の操作性を簡略化させしかも歯質と歯科用修復材との両者を強固に接着させかつ長期間保持することができるため、歯科医の治療時間を短縮してスピーディーな治療を可能とし、同時に患者のウ蝕の治療や歯の保存をより確実なものとするため、歯科医療に大きく貢献でき、歯科用接着剤として価値の高いものである。このように本発明の1液性接着剤組成物は、1ステップという簡単な操作で歯牙硬組織や骨硬組織との強固な接着性を発揮するため、歯科用接着剤に限らず骨セメントなどに応用が可能であり、歯科分野や整形外科の分野で応用可能である。

40

【産業上の利用可能性】

【0106】

50

歯科分野や整形外科に限らず一般産業分野の接着剤、塗料、ラッカー等の分野で使用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2004/100900(WO, A1)
特開2000-044421(JP, A)
特開2006-076973(JP, A)
特表2007-520465(JP, A)
特開2005-289961(JP, A)
特開2003-073218(JP, A)
米国特許第06147137(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K6/00-6/10