



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111743782 A

(43)申请公布日 2020.10.09

(21)申请号 202010224685.3

(22)申请日 2020.03.26

(30)优先权数据

- 2019-057535 2019.03.26 JP
- 2019-057536 2019.03.26 JP
- 2019-057537 2019.03.26 JP
- 2019-057538 2019.03.26 JP
- 2019-057555 2019.03.26 JP
- 2019-057556 2019.03.26 JP
- 2019-150038 2019.08.19 JP
- 2019-175309 2019.09.26 JP
- 2019-175327 2019.09.26 JP
- 2019-175336 2019.09.26 JP
- 2019-175354 2019.09.26 JP
- 2019-232733 2019.12.24 JP

(71)申请人 株式会社松风

地址 日本京都府京都市

(72)发明人 内田润 木本胜也

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003

代理人 向勇 宋晓宝

(51)Int.Cl.

- A61K 6/889(2020.01)
- A61K 6/887(2020.01)
- A61K 6/77(2020.01)
- A61K 6/15(2020.01)
- A61K 6/30(2020.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

粉液型牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物

(57)摘要

提供牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其在湿润条件下也表现出较高的表面固化性,由此即使在固化初期接触水分也难以发生表面的白浊,而且固化物表现出高机械特性,并且表示出较少的吸水膨胀和优异的耐着色性,此外保存稳定性也优异。提供牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其由包含(a)酸反应性玻璃粉末的粉末材料和包含(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物、(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体的液体材料构成,在粉末材料和液体材料的至少一种中含有(f)聚合引发剂,任意地在粉末材料和液体材料的至少一种中包含(g)含酸性基团的聚合性单体。

1. 一种牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

所述牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物由粉末材料和液体材料构成,所述粉末材料包含(a)酸反应性玻璃粉末,所述液体材料包含(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物、(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体,在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中含有(f)聚合引发剂。

2. 根据权利要求1所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中进一步包含(g)含酸性基团的聚合性单体。

3. 根据权利要求1或2所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

所述(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物是 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸的聚合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

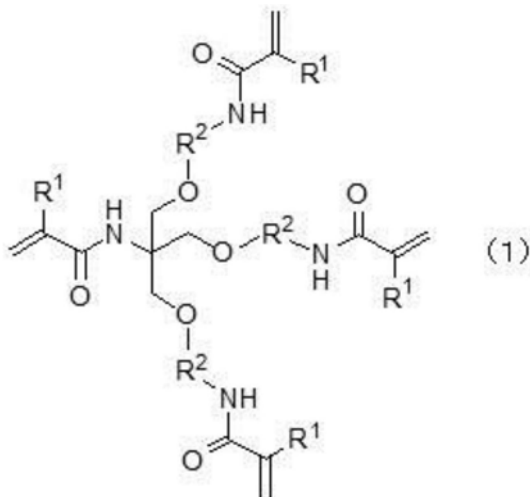
所述(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体包含具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的两种单体,并且具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体和具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的配合比率以重量比计为1:2~4:1。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体为四官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体为由下述式(1)表示的化合物,



式中, $R^1$ 表示氢原子或甲基,彼此相同或不同, $R^2$ 表示具有或不具有取代基的碳原子数2~6的直链或支链的亚烷基,彼此相同或不同。

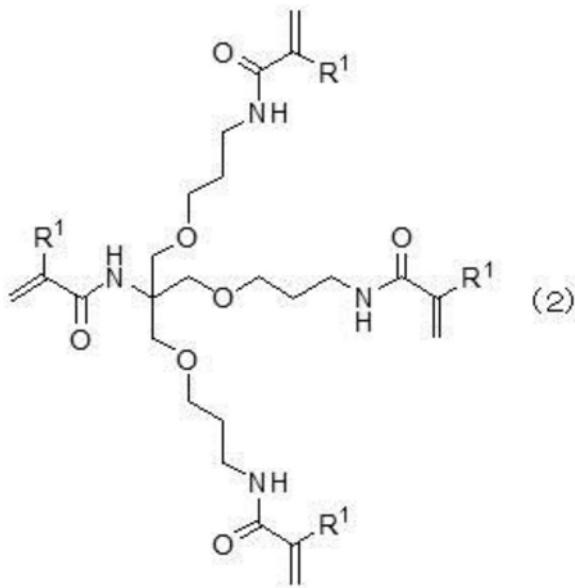
7. 根据权利要求6所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其中,

在由式(1)表示的化合物中, $R^1$ 全部为氢原子。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其

中，

所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体是由下述式(2)表示的化合物，



式中，R<sup>1</sup>表示氢原子或甲基，彼此相同或不同。

9. 根据权利要求8所述的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物，其中，在由式(2)表示的化合物中，R<sup>1</sup>全部为氢原子。

## 粉液型牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于对因龋齿、折断等而部分形态受损的牙齿进行修复的牙科填充用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物或用于使牙科补缀装置粘接或粘合于形态受损的牙齿的牙科粘合用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物。更详细而言,涉及粉液型牙科填充用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物或粉液型牙科粘合用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其在湿润条件下也表现出较高的表面固化性,由此即使在固化初期接触水分也难以发生表面的白浊,而且固化物表现出高机械特性,并且表示出较少的吸水膨胀和优异的耐着色性,此外保存稳定性也优异。

### 背景技术

[0002] 在牙科临床中,为了对因龋齿、折断等而部分形态受损的牙齿进行美观性及功能性复原,进行将牙科填充用复合树脂、牙科填充用玻璃离子水门汀填充于牙齿的直接修复、或使用牙科用粘接性树脂水门汀、牙科粘合用玻璃离子水门汀使牙科补缀装置粘接或粘合于牙齿的间接修复。

[0003] 一般而言,以牙科填充用复合树脂、牙科用粘接性树脂水门汀等为代表的牙科用树脂系材料以由多种聚合性单体构成的基体树脂、玻璃填料或有机无机复合填料等各种填充材料以及聚合引发剂为主要成分,通过光聚合和/或化学聚合来固化。牙科用树脂系材料具有高机械特性、基于高透明性的优异的美观性,而且在具有光固化性的材料中,还具有操作性方面的优点,即手术人员通过光照射来能够在手术人员所希望的时刻使组合物进行固化等,因此近年来被广泛使用。然而,牙科用树脂系材料很多都不具有对牙质的自粘接性,在应用这些材料时,需要合用牙科用底涂剂(primer)和/或牙科用粘结剂(bonding),操作繁杂。而且,如果牙面残留水分,则牙科用底涂剂和/或牙科用粘结剂对牙质的渗透性、固化性显著下降,因此在应用它们时防潮是很重要的。因此,在难以防潮的症例中会担忧因水分的影响而引起粘接不良的风险。而且,仅在一部分市售品中观察到了通过缓释氟化物离子而获得的二次龋齿的预防效果。

[0004] 与此相对,以牙科填充用玻璃离子水门汀、牙科粘合用玻璃离子水门汀为代表的牙科用玻璃离子水门汀通常将聚羧酸、水、以氟铝硅酸盐玻璃为代表的酸反应性玻璃粉末作为主要成分,通过聚羧酸和酸反应性玻璃粉末的酸-碱反应来进行固化。牙科用玻璃离子水门汀通过成分中的聚羧酸的作用来表现出自粘接性,因此具有不需要合用牙科用粘结剂或牙科用底涂剂的优点。另外,由于成分中包含水,因此也能够应用于根面龋等难以防潮的部位。而且,从固化物中持续缓释出氟化物离子,因此能够期待二次龋齿的预防效果。另一方面,牙科用玻璃离子水门汀与牙科用树脂系材料相比,机械特性低,因此其适应症例限于难以受到应力的部位的修复。另外,牙科用玻璃离子水门汀不透明,因此在将牙科填充用玻璃离子水门汀填充于孔洞时、或在牙科用玻璃离子水门汀在牙齿形态受损的部位粘合具有半透明性的牙科补缀装置时,与牙齿或牙科补缀装置的色调适应性较低,在美观性方面还留有课题。而且,牙科用玻璃离子水门汀的固化是缓慢进行的,因

此在 固化进行至一定程度为止的几分钟之间,手术人员不能进行作为后续操作的 形态修正/研磨、多余水门汀的去除。另外,如果在固化初期接触水分,则 表面有时会发生白浊。

[0005] 另一方面,为了弥补牙科用树脂系材料和牙科用玻璃离子水门汀中存在的各种缺陷,提出了一种牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀,其通过组合牙科用树脂系材料的成分组成和牙科用玻璃离子水门汀的成分组成,能够利用 光聚合和/或化学聚合和酸-碱反应的多种机制来进行固化。

[0006] 例如在日本特开平1-308855号公报中公开了一种牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其通过包含具有聚合性基团的聚羧酸、酸反应性粉末(氟铝硅酸盐玻璃粉末等)、水、聚合性单体(2-羟基乙基甲基丙烯酸酯等)以及光聚合引发剂,能够利用光聚合和酸-碱反应的两种机制来进行固化。

[0007] 在日本特许第3288698号公报中公开了一种牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其通过包含聚羧酸、酸反应性粉末、水、(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体、以及作为聚合引发剂的光聚合引发剂和化学聚合引发剂,能够利用光聚合、化学聚合以及酸-碱反应的三种机制来进行固化。

[0008] 另外,在日本特开2014-152179号公报中提出了一种通过进一步添加具有酸性基团的聚合性单体来提高对牙质的粘接性的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物。

[0009] 以上所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物兼具牙科用玻璃离子水门汀和牙科用树脂系材料所具有的优点,具有长期持续的氟化物缓释性、高于现有的牙科用玻璃离子水门汀的透明性。另外,在赋予光固化性的情况下,通过光照射能够在手术人员所希望的时刻使组合物固化,因此与现有的牙科用玻璃离子水门汀不同,具有不需要等待固化等的优点。而且,通过基于自由基聚合赋予聚合性单体的固化性,从而相对难以发生仅通过酸-碱反应进行固化的现有的牙科用玻璃离子水门汀的问题,即因在固化初期接触水分而导致的表面的白浊。

[0010] 然而,由于牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物包含未有助于聚合固化的水,因此基于自由基聚合的聚合性单体的固化性低,在进一步受到因氧引起的阻聚的表面,固化性仍然不充分。因此,牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的固化物容易着色。另外,牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物考虑与组成中所含的水的相溶性而包含亲水性聚合性单体作为主要成分,因此与上述低聚合固化性相互作用,从而其固化物的吸水量大,由此具有吸水膨胀变大的趋势。而且,对于因固化初期接触水分而导致的表面白浊,也要求进一步改善。

[0011] 另外,由于包含聚羧酸和水的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的液体材料的pH低,因此共存的聚合性单体被水解而引起各种问题。具体而言,在作为聚合性单体使用在牙科材料中最常用的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的情况下,(甲基)丙烯酸酯基所具有的酯键被水解,生成聚合活性高的甲基丙烯酸或丙烯酸,由此液体材料在保存中凝胶化或者固化物的机械特性下降等,在保存稳定性方面存在问题。特别是在液体材料包含具有酸性基团的聚合性单体的情况下,其趋势显著。

[0012] 另一方面,公开了将难以被水解的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体应用于各种牙科材料的技术。

[0013] 例如在日本特许第4171600号公报中公开了通过应用二~五官能(甲基)丙烯酰

胺系聚合性单体,从而得到在含酸性基团的聚合性单体的存在下也难以被水解且保存稳定性优异的各种牙科材料的技术。但是,在这些专利文献中,对于将(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体应用于牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物时所得到的效果而言,除了提高保存稳定性以外没有任何启示。另外,针对应用于牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物时合适的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体的结构、官能团数,也没有任何记载。

## 发明内容

[0014] 对现有的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀而言,通过赋予光聚合和/或化学聚合,难以发生因在固化初期接触水分而导致的固化物表面的白浊,但是不能说被充分改善,期待进一步提高表面固化性。另外,固化物的吸水膨胀大,因此由于修复物的上浮,患者会感到不适,有时存在与对合牙的咬合变差的危险。而且,易于着色的性质仍然未得到改善,不能长期保持修复部位美观。为此,本发明的问题在于提供一种牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,其能够保持现有的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物所具有的优异特性,并且进一步提高表面固化性,表现出较少的吸水膨胀和优异的耐着色性,而且能够长期稳定地表现出各种特性,保存稳定性也优异。

[0015] 本发明人们为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现了通过在现有的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀的基本成分、即以氟铝硅酸盐玻璃粉末为代表的酸反应性玻璃粉末、水、以聚丙烯酸为代表的含酸性基团的聚合性单体的聚合物、聚合性单体以及聚合引发剂中,作为聚合性单体同时配合具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体,从而在水的共存下,聚合性单体的固化性得到飞跃性地提高,由此表现出优异的表面固化性,并且固化物表面难以着色,而且吸水膨胀也变小。另外,发现了通过配合三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体,液体材料的保存稳定性提高,即使在为了提高对牙质的粘接性而配合含酸性基团的聚合性单体的情况下,也表现出优异的保存稳定性。此外,发现了在作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以特定的比率包含具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体和具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体这两种单体的情况下,和/或,在作为三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体配合了四官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体的情况下,表面固化性和耐着色性进一步提高,而且吸水膨胀进一步下降,直至完成了本发明。

[0016] 即,上述问题通过本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物来实现,其由包含(a)酸反应性玻璃粉末的粉末材料和包含(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物、(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及(e)三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体的液体材料构成,在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中包含(f)聚合引发剂。

[0017] 另外,本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物优选在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中进一步包含(g)含酸性基团的聚合性单体。

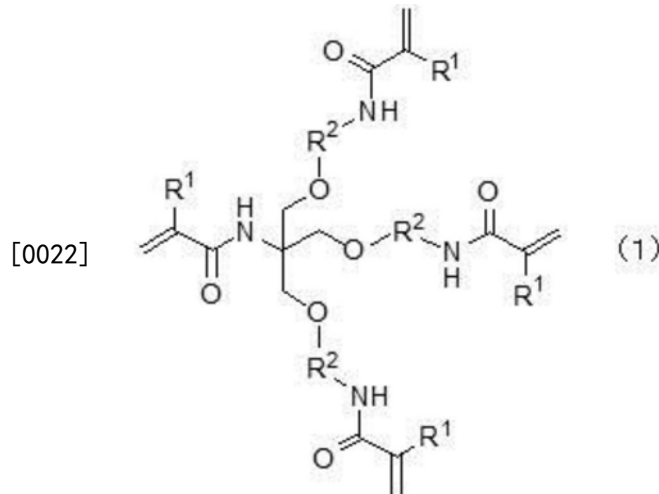
[0018] 另外,所述(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物优选为 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸的聚合物。

[0019] 另外,所述(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体包含具有羟基的单官能

(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的两种单体,并且具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体和具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的配合比率以重量比计优选为1:2~4:1。

[0020] 另外,所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体优选为四官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体。

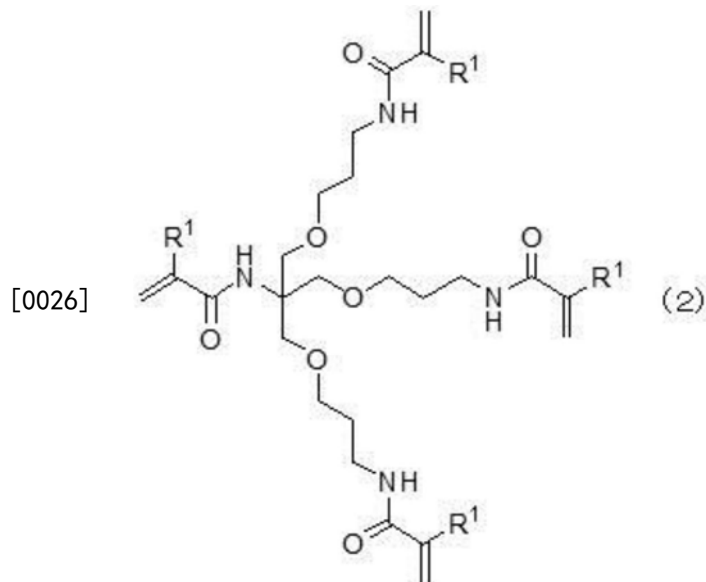
[0021] 另外,所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体更优选为由下述式(1)表示的化合物。



[0023] (式中, $R^1$ 表示氢原子或甲基,彼此相同或不同。 $R^2$ 表示具有或不具有取代基的碳原子数2~6的直链或支链的亚烷基,彼此相同或不同。)

[0024] 而且,在由式(1)表示的化合物中,更优选 $R^1$ 全部为氢原子。

[0025] 另外,所述(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体更优选为由下述式(2)表示的化合物。



[0027] (式中, $R^1$ 表示氢原子或甲基,彼此相同或不同。)

[0028] 此外,在由式(2)表示的化合物中,更优选 $R^1$ 全部为氢原子。

[0029] 本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物在湿润条件下也表现出较高

的表面固化性。由此,在难以除去水分的症例中,也难以发生因固化不良而导致的表面白浊。而且,其固化物表现出优异的机械特性和耐着色性,因此,能够长期保持初始的修复状态,并且由于吸水膨胀少,因此难以发生因修复物的上浮而导致的咬合时的不适感。此外,由于保存稳定性也优异,因此能够长期稳定地表现其特性。

### 具体实施方式

[0030] 以下,进一步详细说明本发明。

[0031] 本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物由包含(a)酸反应性玻璃粉末的粉末材料和包含(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物、(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体以及(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体的液体材料构成,在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中包含(f)聚合引发剂,任意地在所述粉末材料和所述液体材料的至少一种材料中包含(g)含酸性基团的聚合性单体。需要说明的是,在本说明书中,以(甲基)丙烯酸酯来统一表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两种,以(甲基)丙烯酰基来统一表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基这两种,以(甲基)丙烯酰胺来统一表示丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0032] 能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中的(a)酸反应性玻璃粉末需要包含酸反应性元素以及氟。酸反应性玻璃粉末包含酸反应性元素,从而在水的存在下与后述(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物所具有的酸性基团进行酸-碱反应。若具体地例示出酸反应性元素,则可以举出钠、钾、钙、锶、钡、镧、铝、锌等,但不限于这些。可以包含这些酸反应性元素中的一种或两种以上,而且对它们的含量没有特别限定。

[0033] 此外,为了对本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物赋予X射线造影性,优选使X射线不透过性元素包含在酸反应性玻璃粉末中。若具体例示出X射线不透过性元素,则可以举出锶、镧、锆、钛、钇、铈、钼、锡、碲、钨以及铋等,但不限于这些。另外,对酸反应性玻璃粉末所含的其他元素没有特别限定,本发明中的酸反应性玻璃粉末可以包含各种元素。

[0034] 对于酸反应性玻璃粉末而言,可以例示出包含以上所示的酸反应性元素、氟以及X射线不透过性元素的铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硼酸盐玻璃、硼铝硅酸盐玻璃、磷酸玻璃、硼酸玻璃以及二氧化硅玻璃等,但不限于这些

[0035] 而且,对酸反应性玻璃粉末的形状没有特别的限定,可以没有任何限定地使用球状、针状、板状、破碎状以及鳞片状等任意粒子形状的酸反应性玻璃粉末。这些酸反应性玻璃粉末可以单独使用或组合多种来使用。

[0036] 对这些酸反应性玻璃粉末的制造方法没有特别的限定,即使是通过熔融法、气相法以及溶胶-凝胶法等任意制造方法来制造的酸反应性玻璃粉末也可以没有问题地使用。其中,优选使用通过容易控制酸反应性玻璃粉末中所含的元素种类、其含量的熔融法或溶胶-凝胶法来制造的酸反应性玻璃粉末。

[0037] 对于作为填充材料通常市售的酸反应性玻璃粉末,不进行粉碎等加工就可以使用,但是可以根据本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的使用用途或使用目的来适当地粉碎而调节成所期望的平均粒径。对粉碎方法没有特别的限定,可以使用通过湿式法或干式法中的任意粉碎方法来粉碎的粉末。具体而言,可以使用锤磨机或涡轮磨



机等高速旋转磨机、球磨机或振动磨机等容器驱动介质磨机、砂磨机或搅拌式超微磨碎机 (attritor) 等介质搅拌磨机、喷磨机等来进行粉碎。

[0038] 例如,在将本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物用作填充用材料、基台构筑用材料的情况下,由于需要较高的机械特性,因此酸反应性玻璃粉末的平均粒径优选为 $0.01\sim 30.0\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $0.01\sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0039] 另外,在将本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物用作粘合用材料的情况下,由于需要较薄的被膜厚度,因此酸反应性玻璃粉末的平均粒径优选在 $0.01\sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $0.01\sim 5.0\mu\text{m}$ 的范围内。

[0040] 如果酸反应性玻璃粉末的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ,则其表面积增大,不能使其大量地包含在组合物中,因此有可能引起机械特性下降。而且,有时混练物的粘度增加,操作性变差。

[0041] 在用作填充用材料、基台构筑用材料的情况下,如果酸反应性玻璃粉末的平均粒径大于 $30.0\mu\text{m}$ ,则研磨后的材料表面变得粗糙,因此有可能引起着色。另外,在用作粘合用材料的情况下,如果酸反应性玻璃粉末的平均粒径大于 $10.0\mu\text{m}$ ,则被膜厚度变厚,因此粘合的牙科补綴装置上浮,有可能得不到预计的适合度。

[0042] 出于调节本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的操作性、固化特性、机械特性等的目的,在不会对与后述的(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物的酸-碱反应产生不良影响的范围内,可以对酸反应性玻璃粉末实施各种表面处理、加热处理、在液相或气相等中的凝集处理、用有机物包含表面的微胶囊化处理、或利用有机物使表面功能化的接枝化等处理。另外,这些处理可以单独实施或组合多种来实施,也不会有任何问题。在这些中,从容易控制各种特性且生产率优异的方面出发,优选实施表面处理或加热处理。

[0043] 若具体例示出酸反应性玻璃粉末的表面处理方法,则可以举出基于磷酸或乙酸等酸的洗涤、基于酒石酸或聚羧酸等酸性化合物的表面处理、基于氟化铝等氟化物的表面处理、基于 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或四甲氧基硅烷等硅烷化合物的表面处理等。能够在本发明中使用的表面处理方法不限于上述方法,并且这些表面处理方法可以分别单独使用,也可以复合方式组合多种来使用。

[0044] 若具体例示出酸反应性玻璃粉末的加热处理方法,则可以举出使用电炉等在 $100\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围加热 $1\sim 72$ 小时的处理方法等。能够在本发明中使用的加热处理方法不限于上述方法,而且以单一温度或多步骤温度中的任意方法进行加热处理也不会有任何问题。

[0045] 对于能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的(b)水而言,只要是不包含对牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的固化性、机械特性等各特性产生不良影响的杂质的水,就可以没有任何限制地使用。具体而言,优选使用蒸馏水或离子交换水。

[0046] 对于能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中的(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物而言,只要是使至少在分子内包含一个以上的酸性基团的聚合性单体聚合而成的聚合物,就可以没有任何限制地使用。需要说明的是,(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物优选配合于液体材料中,但其将其一部分配合于粉末材料中也

不会有任何问题。

[0047] 对于为了获得含酸性基团的聚合性单体的聚合物而能够使用的含酸性基团的聚合性单体而言,其酸性基团的种类没有限定,可以使用具有任意酸性基团的聚合性单体。另外,对于该含酸性基团的聚合性单体所具有的能进行自由基聚合的不饱和基团的数目(单官能或多官能)、种类,也可以没有任何限制地使用。

[0048] 若具体例示出含酸性基团的聚合性单体所具有的酸性基团,则可以举出磷酸基、焦磷酸基、膦酸基、羧基、磺酸基、硫代磷酸基等,但不限于这些。

[0049] 若具体例示出含酸性基团的聚合性单体所具有的能进行聚合的不饱和基团,则可以举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基等,但不限于这些。在这些不饱和基团中,优选为(甲基)丙烯酰基或(甲基)丙烯酰胺基,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0050] 此外,这些含酸性基团的聚合性单体还可以在分子内一同具有烷基、卤素、氨基、缩水甘油基和/或羟基等其他官能团。

[0051] 以下,具体例示出能够用于获得(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物且作为不饱和基团具有(甲基)丙烯酰基的含酸性基团的聚合性单体。

[0052] 作为具有磷酸基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出(甲基)丙烯酰氧甲基磷酸二氢酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸二氢酯、3-(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸二氢酯、4-(甲基)丙烯酰氧丁基磷酸二氢酯、5-(甲基)丙烯酰氧戊基磷酸二氢酯、6-(甲基)丙烯酰氧己基磷酸二氢酯、7-(甲基)丙烯酰氧庚基磷酸二氢酯、8-(甲基)丙烯酰氧辛基磷酸二氢酯、9-(甲基)丙烯酰氧壬基磷酸二氢酯、10-(甲基)丙烯酰氧癸基磷酸二氢酯、11-(甲基)丙烯酰氧十一烷基磷酸二氢酯、12-(甲基)丙烯酰氧十二烷基磷酸二氢酯、16-(甲基)丙烯酰氧十六烷基磷酸二氢酯、20-(甲基)丙烯酰氧二十烷基磷酸二氢酯、磷酸氢二[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、磷酸氢二[3-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、磷酸氢二[4-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、磷酸氢二[6-(甲基)丙烯酰氧己基]酯、磷酸氢二[8-(甲基)丙烯酰氧辛基]酯、磷酸氢二[9-(甲基)丙烯酰氧壬基]酯、磷酸氢二[10-(甲基)丙烯酰氧癸基]酯、1,3-二(甲基)丙烯酰氧丙基-2-磷酸二氢酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基苯基磷酸氢酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基2'-溴乙基磷酸氢酯等,但不限于这些。

[0053] 另外,作为具有焦磷酸基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出焦磷酸双[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、焦磷酸双[3-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、焦磷酸双[4-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、焦磷酸双[5-(甲基)丙烯酰氧戊基]酯、焦磷酸双[6-(甲基)丙烯酰氧己基]酯、焦磷酸双[7-(甲基)丙烯酰氧庚基]酯、焦磷酸双[8-(甲基)丙烯酰氧辛基]酯、焦磷酸双[9-(甲基)丙烯酰氧壬基]酯、焦磷酸双[10-(甲基)丙烯酰氧癸基]酯、焦磷酸双[12-(甲基)丙烯酰氧十二烷基]酯、焦磷酸三[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、焦磷酸四[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯等,但不限于这些。

[0054] 另外,作为具有膦酸基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出5-(甲基)丙烯酰氧戊基-3-膦酰基丙酸酯、6-(甲基)丙烯酰氧己基-3-膦酰基丙酸酯、10-(甲基)丙烯酰氧癸基-3-膦酰基丙酸酯、6-(甲基)丙烯酰氧己基-3-膦酰基乙酸酯、10-(甲基)丙烯酰氧癸基-3-膦酰基乙酸酯、(甲基)丙烯酰氧乙基苯基磷酸酯等,但不限于这些。

[0055] 另外,作为具有羧基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出(甲基)丙烯酸、2-氯

丙烯酸、3-氯(甲基)丙烯酸、2-氰基丙烯酸、乌头酸、中康酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、乌康酸(ultraconic acid)、1,4-二(甲基)丙烯酰氧乙基均苯四甲酸、6-(甲基)丙烯酰氧萘-1,2,6-三羧酸、1-丁烯-1,2,4-三羧酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、N-(甲基)丙烯酰基对氨基苯甲酸、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、4-(甲基)丙烯酰氧乙基偏苯三酸及其酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧丁基偏苯三酸及其酸酐、2-(甲基)丙烯酰氧苯甲酸、 $\beta$ -(甲基)丙烯酰氧乙基琥珀酸氢酯、 $\beta$ -(甲基)丙烯酰氧乙基马来酸氢酯、11-(甲基)丙烯酰氧-1,1-十一烷二羧酸、对乙烯基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧乙基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧丁基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧己基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧辛基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧癸基羰基邻苯二甲酸以及这些的酸酐、5-(甲基)丙烯酰氨基戊基羧酸、6-(甲基)丙烯酰氧基-1,1-己烷二羧酸、8-(甲基)丙烯酰氧基-1,1-辛烷二羧酸、10-(甲基)丙烯酰氧-1,1-癸烷二羧酸、11-(甲基)丙烯酰氧基-1,1-十一烷二羧酸等,但不限于这些。

[0056] 另外,作为具有磺酸基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸、2-磺基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基苯磺酸、3-(甲基)丙烯酰氧基丙磺酸等,但不限于这些。

[0057] 另外,作为具有硫代磷酸基的含酸性基团的聚合性单体,可以举出2-(甲基)丙烯酰氧乙基二氢硫代磷酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧丙基二氢硫代磷酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧丁基二氢硫代磷酸酯、5-(甲基)丙烯酰氧戊基二氢硫代磷酸酯、6-(甲基)丙烯酰氧己基二氢硫代磷酸酯、7-(甲基)丙烯酰氧庚基二氢硫代磷酸酯、8-(甲基)丙烯酰氧辛基二氢硫代磷酸酯、9-(甲基)丙烯酰氧壬基二氢硫代磷酸酯、10-(甲基)丙烯酰氧癸基二氢硫代磷酸酯等,但不限于这些。

[0058] 将以上所示的含酸性基团的聚合性单体单独或组合多种来用于合成含酸性基团的聚合性单体的聚合物也没有任何问题。另外,使至少在分子内具有一个以上的酸性基团的含酸性基团的聚合性单体和没有酸性基团的聚合性单体进行共聚而合成含酸性基团的聚合性单体的聚合物也没有任何问题。

[0059] 在这些含酸性基团的聚合性单体中,优选使用 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸系的含酸性基团的聚合性单体。此时能够使用的 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸系的含酸性基团的聚合性单体没有特别的限定,并且可以与分子内具有的羧基的数目、羧酸酐或其他取代基等的有无没有任何关系地使用。

[0060] 若具体例示出这些 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸系的含酸性基团的聚合性单体,则可以举出(甲基)丙烯酸、2-氯丙烯酸、3-氯(甲基)丙烯酸、2-氰基丙烯酸、乌头酸、中康酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、乌康酸(ultraconic acid)、惕各酸(tiglic acid)、1-丁烯-1,2,4-三羧酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸等,但不限于这些。

[0061] 对于使各种聚合性单体聚合的方法没有特别的限定,通过溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合等中的任一方法进行聚合而成的聚合物也可以没有任何限制地使用。另外,为了得到所期望的聚合物,在聚合物合成时能够使用的聚合引发剂、链转移剂可以适当选择。如此得到的含酸性基团的聚合性单体的聚合物可以单独或组合多种来使用。

[0062] 对于得到的含酸性基团的聚合性单体的聚合物,出于调节操作富余时间、固化时间的目的或者出于提高保存稳定性的目的,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱

金属的氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂等碱金属的碳酸盐;或碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂等碱金属的碳酸氢盐等,使所述酸性基团的一部分进行中和反应后使用。用于该中和的化合物不限于这些,单独使用或组合多种使用也不会有任何问题。

[0063] 而且,含酸性基团的聚合性单体的聚合物具有能进行自由基聚合的不饱和基团也不会有任何问题。但是,具有不饱和基团的含酸性基团的聚合性单体的聚合物对于(b)水的溶解性比较低,具有其配合量变低的趋势,由此固化物的机械特性有时会下降,因此更优选含酸性基团的聚合性单体的聚合物不具有不饱和基团。

[0064] 在这些中,更优选使用仅以丙烯酸为起始原料合成的含酸性基团的聚合性单体的聚合物(聚丙烯酸);或者以丙烯酸与马来酸、丙烯酸与马来酸酐、丙烯酸与衣康酸、丙烯酸与3-丁烯-1,2,3-三羧酸等两种以上为起始原料合成的含酸性基团的聚合性单体的共聚物。

[0065] 另外,含酸性基团的聚合性单体的聚合物的重均分子量优选为10,000~500,000的范围,更优选为20,000~300,000的范围,进一步优选为20,000~200,000的范围。如果含酸性基团的聚合性单体的聚合物的重均分子量小于10,000,则固化物的机械特性变得过低,耐久性有时会产生问题。另一方面,如果重均分子量大于500,000,则对牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物进行混练时,混练物的粘度变高,操作性有时会产生问题。

[0066] 对于能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中的(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体而言,只要是分子内具有至少一个以上的羟基、以及作为能进行自由基聚合的不饱和基团具有至少一个以上的(甲基)丙烯酸酯基的聚合性单体,就可以没有任何限制地使用。

[0067] 若例示出具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体,则可以举出2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-HEMA)、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、5-羟基戊基(甲基)丙烯酸酯、6-羟基己基(甲基)丙烯酸酯、10-羟基癸基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藓糖醇单(甲基)丙烯酸酯、苯酚类与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的加成产物,例如,2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-萘氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体、2-羟基丙基-1,3-二(甲基)丙烯酸酯(GDMA)、3-羟基丙基-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、双酚A双(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)以及2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯(GDA)等多官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体。另外,可以优选使用将糖醇(赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、核糖醇、艾杜醇、半乳糖醇、山梨糖醇、甘露醇等)、单糖类(阿拉伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖、果糖等)、二糖类(蔗糖、麦芽糖、乳糖、海藻糖等)、以及三糖类(麦芽三糖、棉子糖等)所具有的羟基中两个以上的羟基置换成具有能进行聚合的不饱和基团的取代基而得到的多官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体,但不限于这些。

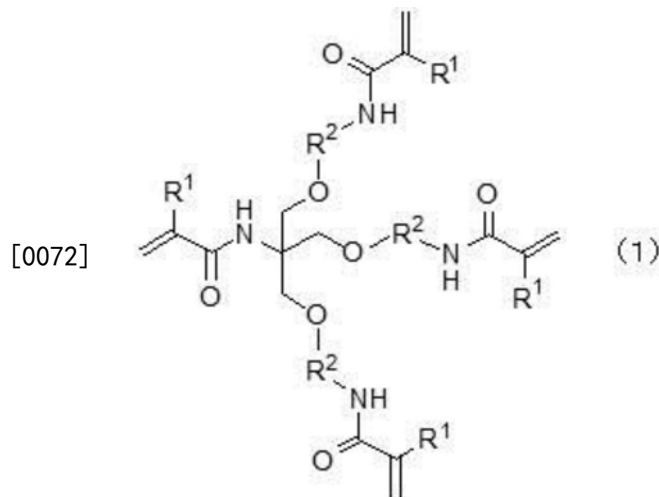
[0068] 其中,特别优选2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、双酚A双(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)、2-羟基丙基-1,3-二(甲基)丙烯酸酯(GDMA)、以及2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯(GDA)。需要说明的是,这些具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体可以根据需要适当合用两种以

上。

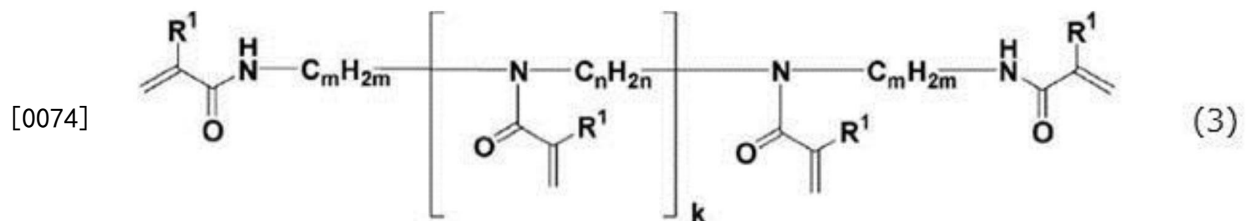
[0069] 在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合中，(d) 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体包括具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体和具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的两种单体，并且具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体和具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的配合比率以重量比计优选为1:2~4:1。通过将具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体设为这种组合以及配合比率，(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物以及后述的(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体容易均匀地相溶，因此，能够提高固化后的机械特性以及透明性。而且，前述具有羟基的二~四官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体更优选为具有羟基的二官能(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体。

[0070] 对于能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体而言，只要是在分子内具有三个以上的(甲基)丙烯酰胺基的聚合性单体，就可以没有任何限制地使用。需要说明的是，三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体不具有酸性基团和/或羟基时，由于在提高表面固化性和耐着色性以及降低吸水膨胀方面容易获得效果，因此优选。

[0071] 若具体例示出(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体，则具有由下述式(1)以及下述式(3)表示的单体。

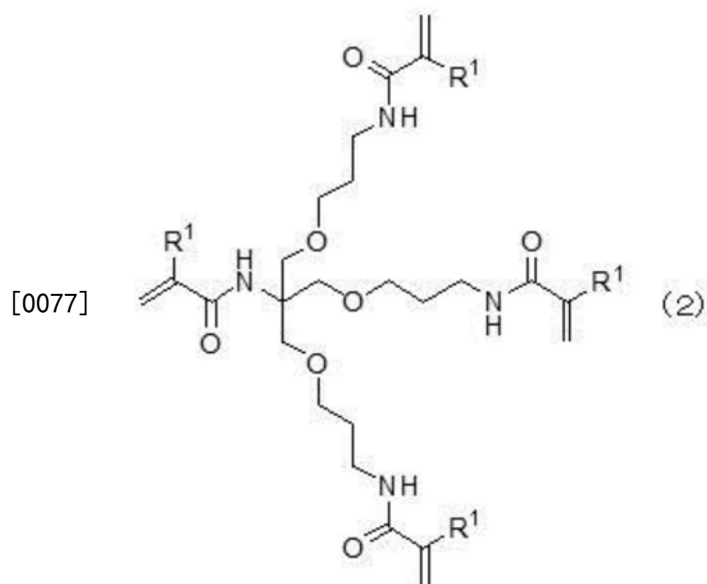


[0073] (式中， $R^1$ 表示氢原子或甲基，彼此相同或不同。 $R^2$ 表示具有或不具有取代基的碳原子数2~6的直链或支链的亚烷基，彼此相同或不同。)

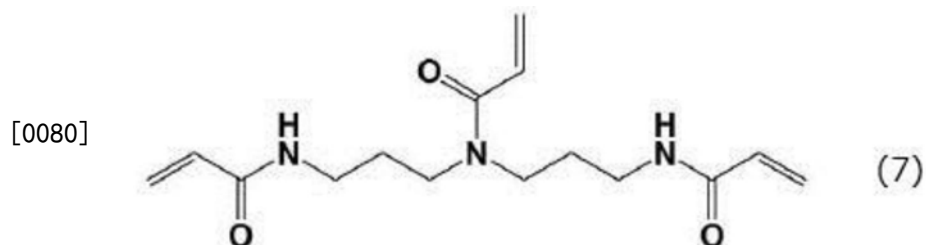
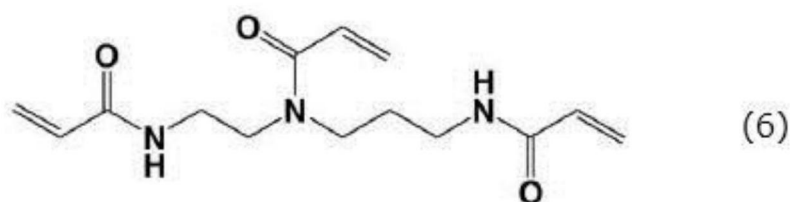
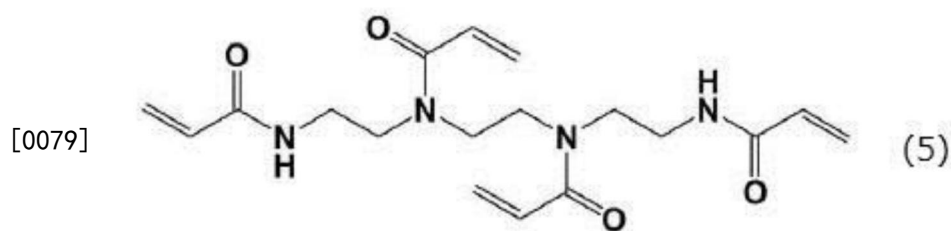
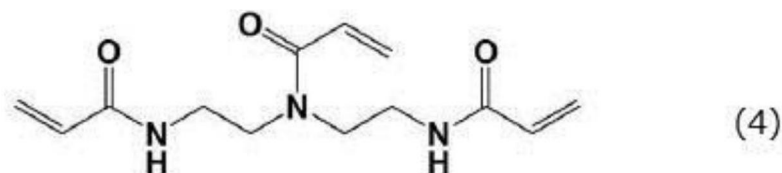


[0075] (式中， $R^1$ 表示氢原子或甲基。 $m$ 表示2~4的整数。 $n$ 表示2~4的整数。 $k$ 表示0或1。多个 $R^1$ 、 $m$ 彼此相同或不同。)

[0076] 作为更具体的(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体，具有由下述式(2)以及(4)~(7)表示的单体。



[0078] (式中,  $R^1$  表示氢原子或甲基, 彼此相同或不同。)



[0081] 在这些中, 优选为四官能以上的 (甲基) 丙烯酰胺系聚合性单体, 更优选为由上述式 (1) 表示的聚合性单体, 进一步优选为由上述式 (2) 表示的聚合性单体, 最优选为由上述式 (2) 表示的  $R^1$  全部为氢原子的聚合性单体。

[0082] 对于能够在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中使用的 (f) 聚合引发剂而言, 可以没有任何限制地使用公知的光聚合引发剂和/或化学聚合引发剂。需

要说明的是, (f) 聚合引发剂只要可以使树脂成分充分固化, 就可以配合于粉末材料和液体材料的至少一种中, 可以使用各种聚合引发剂系。

[0083] 作为光聚合引发剂, 可以举出由光增感剂构成的光聚合引发剂、光增感剂/光聚合促进剂等。若具体例示出光增感剂, 则可以举出苜基、樟脑醌、 $\alpha$ -萘基、乙酰萘、 $p, p'$ -二甲氧基苜基、 $p, p'$ -二氯苜基乙酰、戊二酮、1,2-菲醌、1,4-菲醌、3,4-菲醌、9,10-菲醌、萘醌等 $\alpha$ -二酮类、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚等安息香烷基醚类、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-甲氧基噻吨酮、2-羟基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类、二苯甲酮、对氯二苯甲酮、对甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮类、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦类、2-苜基-二甲氨基-1-(4-吗啉代苜基)-丁酮-1、2-苜基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苜基)-丙酮-1等 $\alpha$ -氨基苯乙酮类、苜基二甲基缩酮、苜基二乙基缩酮、苜基(2-甲氧基乙基缩酮)等缩酮类、3-(4-甲氧基苯甲酰基)香豆素、3-苜基-5,7-二甲氧基香豆素、3,3'-羰基双(7-二乙基氨基香豆素)、3,3'-羰基双(7-二丁基氨基香豆素)等香豆素类、双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(1-吡咯基)苜基]-钛、双(环戊二烯基)-双(戊烷氟苜基)-钛、双(环戊二烯基)-双(2,3,5,6-四氟-4-二甲硅氧基苜基)-钛等二茂钛类等, 但不限于这些。

[0084] 若具体例示出光聚合促进剂, 则可以举出N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二正丁基苯胺、N,N-二苜基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基间甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、对溴-N,N-二甲基苯胺、间氯-N,N-二甲基苯胺、对二甲氨基苯甲醛、对二甲氨基苯乙酮、对二甲氨基苯甲酸、对二甲氨基苯甲酸乙酯、对二甲氨基苯甲酸异戊酯、N,N-二甲基邻氨基苯甲酸甲酯、N,N-二羟乙基苯胺、N,N-二羟乙基对甲苯胺、对二甲氨基苯基醇、对二甲氨基苯乙烯、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、4-二甲氨基吡啶、N,N-二甲基- $\alpha$ -萘基胺、N,N-二甲基- $\beta$ -萘基胺、三乙醇胺、四丁基胺、三丙基胺、三乙基胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二甲基己基胺、N,N-二甲基十二烷基胺、N,N-二甲基硬脂胺、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、2,2'-(正丁基亚氨基)二乙醇等叔胺类、N-苜基甘氨酸等仲胺类、5-丁基巴比妥酸、1-苜基-5-苜基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸钠、1,3,5-三甲基巴比妥酸钙等巴比妥酸类、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二叔碳酸二辛基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二辛基锡盐、四甲基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷等锡化合物类、十二烷醛、对苯二甲醛等醛化合物类、十二烷基硫醇、2-巯基苜基恶唑、1-癸硫醇、硫代水杨酸等含硫化合物等, 但不限于这些。

[0085] 此外, 为了提高光聚合促进能力, 除了上述光聚合促进剂之外, 添加柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乙醇酸、葡萄糖酸、 $\alpha$ -氧基异丁酸、2-羟基丙酸、3-羟基丙酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、二羟甲基丙酸等氧代羧酸类也有效果, 但不限于这些。

[0086] 作为化学聚合引发剂, 可以举出由过氧化物/胺化合物、过氧化物/胺化合物/芳香族亚磺酸或其盐、或者芳香族磺酰化合物、过氧化物/胺化合物/(硫代)巴比妥酸化合物或(硫代)巴比妥酸盐化合物、过氧化物/胺化合物/硼酸盐化合物、过氧化物/抗坏血酸化合物、过氧化物/硫脲/钒化合物或铜化合物构成的氧化还原型聚合引发剂系、与氧、水反应从而引发聚合的有机金属型聚合引发剂系。进一步, 芳香族亚磺酸盐类、硼酸盐化合物

类、以及(硫代)巴比妥酸盐类通过使酸性化合物发生作用从而引发聚合,但不限于这些。

[0087] 作为过氧化物,可以举出过二硫酸钠、过二硫酸钾、过二硫酸铵、过二磷酸钠、过二磷酸钾、过二磷酸铵、苯甲酰过氧化物、对氯苯甲酰过氧化物、2,4-二氯苯甲酰过氧化物、二乙酰过氧化物、月桂酰过氧化物、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、异丙苯基过氧化物、叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化物、叔戊基过氧化物、异丙基苯过氧化物、5-苯基-4-戊烯基过氧化物、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过氧化甲乙酮、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔己基过氧基)环己烷、叔丁基过氧化苯甲酸酯等,但不限于这些。

[0088] 作为胺化合物,优选芳香族仲胺或芳香族叔胺,若具体示例,则可以举出N-甲基对甲苯胺、N-(2-羟乙基)对甲苯胺、对甲基氨基苯甲酸乙酯、N-甲基苯胺、N-(2-羟乙基)苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)对甲苯胺、对二甲氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)苯胺等,但不限于这些。

[0089] 作为芳香族亚磺酸或其盐、或芳香族磺酰化合物,可以举出苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸、间甲苯亚磺酸、2,4,6-三甲基苯亚磺酸、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸以及它们的钠盐、钾盐、锂盐或铵盐;或苯磺酰氯化物、苯磺酰氟化物、苯磺酰胺、苯磺酰肼、对甲苯磺酰氯化物、对甲苯磺酰氟化物、对甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰肼等,但不限于这些。

[0090] 作为(硫代)巴比妥酸化合物或(硫代)巴比妥酸盐化合物,可以举出巴比妥酸、1,3-二甲基巴比妥酸、1,3-二苯基巴比妥酸、1,5-二甲基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸、5-乙基巴比妥酸、5-异丙基巴比妥酸、5-环己基巴比妥酸、5-十二烷基巴比妥酸、1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-乙基巴比妥酸、1,3-二甲基-正丁基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-异丁基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-环己基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-苯基巴比妥酸、1-环己基-5-乙基巴比妥酸、1-苯基-5-苄基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、硫代巴比妥酸、1,3-二甲基硫代巴比妥酸、5-苯基硫代巴比妥酸及它们的碱金属盐(锂、钠、钾盐等)、碱土金属盐(钙、锶、钡等)、铵盐、四甲基铵盐、或四乙基铵盐等,但不限于这些。

[0091] 作为硼酸盐化合物,可以举出三烷基苯基硼、三烷基(对氯苯基)硼、三烷基(对氟苯基)硼、三烷基(对丁基苯基)硼、三烷基(对丁氧基苯基)硼、单烷基三苯基硼、单烷基三(对氯苯基)硼、单烷基三(对氟苯基)硼、单烷基三(对丁基苯基)硼、单烷基三(对丁氧基苯基)硼、四苯基硼、四(对氯苯基)硼、四(对氟苯基)硼、四(对丁基苯基)硼、四(对丁氧基苯基)硼(烷基为正丁基、正辛基、正十二烷基等)的钠盐、钾盐、锂盐、镁盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丁基铵盐、甲基吡啶盐、乙基吡啶盐、甲基喹啉盐、乙基喹啉盐等,但不限于这些。

[0092] 作为抗坏血酸化合物,可以举出L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、L(+)-抗坏血酸钠、L(+)-抗坏血酸钾、L(+)-抗坏血酸钙、异抗坏血酸钠等,但不限于这些。

[0093] 作为硫脲化合物,可以举出1,3-二甲基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二乙基硫脲、1,1,3,3-四乙基硫脲、1-烯丙基-2-硫脲、1,3-二烯丙基硫脲、1,3-二丁基硫脲、1,3-二苯基-2-硫脲、1,3-二环己基硫脲、乙烯硫脲、N-甲基硫脲、N-苯基硫脲、N-苯甲酰基硫脲、N-乙酰基硫脲等,但不限于这些。

[0094] 作为钒化合物,可以举出乙酰丙酮钒、乙酰丙酮氧钒、硬脂酸氧钒、环烷酸钒、苯甲酰基丙酮钒等,但不限于这些。



[0095] 作为铜化合物,可以举出氯化铜、乙酸铜、环烷酸铜、水杨酸铜、葡萄糖酸铜、油酸铜、苯甲酸铜、乙酰丙酮铜、环烷酸铜等,但不限于这些。

[0096] 作为有机金属型的聚合引发剂,可以举出三苯基硼烷、三丁基硼烷、三丁基硼烷部分氧化物等有机硼化合物类等,但不限于这些。

[0097] 这些聚合引发剂无论聚合方式、聚合方法如何都可以单独使用或组合两种以上来使用。另外,这些聚合引发剂可以根据需要实施使其内包于微胶囊等的二次处理,也不会有任何问题。

[0098] 对于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物而言,为了提高对于牙质、贱金属、氧化铝以及氧化锆等的粘接性,可以根据所需含有(g)含酸性基团的聚合性单体。对于(g)含酸性基团的聚合性单体而言,可以使用与为了获得(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物而可以使用的含酸性基团的聚合性单体相同的单体。另外,(g)含酸性基团的聚合性单体即使单独或组合多种来使用也不会有任何问题。需要说明的是,(g)含酸性基团的聚合性单体配合在粉末材料和/或液体材料的至少一种中即可。

[0099] 其中,(g)含酸性基团的聚合性单体优选为含羧基的聚合性单体,更优选具有两个以上的羧基。通过包含含羧基的聚合性单体,容易获得对牙质等的粘接性和机械特性的平衡优异的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物。

[0100] 用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的主要成分以上所示的(a)酸反应性玻璃粉末、(b)水、(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物、(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体、(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体、(f)聚合引发剂、以及(g)含酸性基团的聚合性单体,其优选的含量为如下。

[0101] 对于(a)酸反应性玻璃粉末而言,优选在除(f)聚合引发剂以外的组合物的总重量100重量份中包含20~85重量份。如果酸反应性玻璃粉末的含量小于20重量份,则固化物的机械强度变得过低,耐久性有时会产生问题。如果酸反应性玻璃粉末的含量大于85重量份,则进行混练时,混练物的粘度变高,操作性有时会产生问题。而且,有时固化变快从而无法得到充分的操作富余时间。

[0102] 对于(b)水而言,优选在除(f)聚合引发剂以外的液体材料的总重量100重量份中包含1~55重量份。如果水的含量小于1重量份,则酸-碱反应难以发生,有时会引起固化不良。如果所述含量大于55重量份,则固化物的机械强度变得过低,耐久性有时会产生问题。

[0103] 对于(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物而言,优选在除(f)聚合引发剂以外的组合物的总重量100重量份中包含0.1~40重量份。如果含酸性基团的聚合性单体的聚合物的含量小于0.1重量份,则酸-碱反应难以发生,有时会引起固化不良。如果所述含量大于40重量份,则在混练时,混练物的粘度变高,操作性有时会产生问题。而且,有时固化变快从而无法得到充分的操作富余时间。

[0104] 对于(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体而言,优选在全部聚合性单体、(b)水以及(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物的总重量100重量份中包含3~60重量份。如果具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体的含量小于3重量份,则各聚合性单体、水以及含酸性基团的聚合性单体的聚合物的相溶性变差,固化物变得不均匀,从而有时会使机械特性和透明性下降。如果所述含量大于60重量份,则聚合性单体混合物的固化

性变差,机械特性有时会下降。

[0105] 对于(e)三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体而言,优选在全部聚合性单体、(b)水以及(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物的总重量100重量份中包含1~30重量份。如果三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体的含量小于1重量份,则聚合性单体混合物的固化性变差,机械特性有时会下降。另外,保存稳定性有时也会变差。如果所述含量大于30重量份,则各聚合性单体、水以及含酸性基团的聚合性单体的聚合物的相溶性变差,固化物变得不均匀,从而有时会使机械特性和透明性下降。

[0106] 对于(f)聚合引发剂而言,优选相对于全部聚合性单体的总重量100重量份以0.1~10重量份的比例添加。如果聚合引发剂的含量小于0.1重量份,则固化性变差,机械特性有时会下降。如果所述含量大于10重量份,则保存稳定性有时会变差。

[0107] 对于(g)含酸性基团的聚合性单体而言,优选在全部聚合性单体、(b)水以及(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物的总重量100重量份中包含1~20重量份。如果含酸性基团的聚合性单体的含量小于1重量份,则对牙质的粘接性有时会下降。如果所述含量大于20重量份,则固化性变差,机械特性有时会下降。另外,保存稳定性有时会变差。

[0108] 在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合中,只要是不会对各特性造成不良影响的范围,就可以出于提高机械特性的目的而包含除了(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体、(e)三官能以上的(甲基)丙烯酸胺系聚合性单体、(g)含酸性基团的聚合性单体以外的聚合性单体。作为这样的聚合性单体,可以使用公知的聚合性单体,而不受能进行自由基聚合的不饱和基团的数目(单官能或多官能)、其种类的任何限制。以下,作为代表例来具体示出以具有(甲基)丙烯酰基作为不饱和基团的该聚合性单体。

[0109] 作为单官能聚合性单体,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等,但不限于这些。

[0110] 作为芳香族系二官能聚合性单体,可以举出2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧二丙氧基苯基)丙烷、2(4-(甲基)丙烯酰氧乙氧基苯基)-2(4-(甲基)丙烯酰氧二乙氧基苯基)丙烷、2(4-(甲基)丙烯酰氧二乙氧基苯基)-2(4-(甲基)丙烯酰氧三乙氧基苯基)丙烷、2(4-(甲基)丙烯酰氧二丙氧基苯基)-2(4-(甲基)丙烯酰氧三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧二丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧异丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧聚乙氧基苯基)丙烷、9,9-双[4-(2-丙烯酰氧乙氧基)苯基]芴等,但不限于这些。

[0111] 作为脂肪族系二官能聚合性单体,可以举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-

丁二 醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0112] 作为三官能聚合性单体,可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0113] 作为四官能聚合性单体,可以举出季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三 羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0114] 作为氨基甲酸乙酯系聚合性单体,可以举出由2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯那样的具有羟基的聚合性单体与甲基环己烷二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基 异氰酸酯)、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮 二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4-二苯甲烷二异氰酸酯那样的二异氰酸酯 化合物的加成物衍生的二官能或三官能以上的具有氨基甲酸乙酯键的二(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0115] 除了上述含(甲基)丙烯酸酯基的聚合性单体以外,可以使用分子内具有硫原子的聚合性单体、具有氟基的聚合性单体、具有至少一个以上的聚合性基团的低聚物或聚合物。这些聚合性单体可以单独使用或者根据需要组合 多种后使用。

[0116] 需要说明的是,只要是不会对本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门 汀组合物的各特性造成不良影响的范围,就可以在分子内包含具有一个或两个(甲基)丙烯酰胺基的聚合性单体也不会有任何问题。

[0117] 优选在液体材料的总重量100重量份中以5.0重量份以内的范围包含除了(d)具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体、(e)三官能以上的(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体、(g)含酸性基团的聚合性单体以外的聚合性 单体。

[0118] 在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中,出于控制(a) 酸反应性玻璃粉末和(c)含酸性基团的聚合性单体的聚合物的酸-碱反应 并调节操作富余时间、固化时间的目的,可以包含多元羧酸、磷酸、焦磷酸 或三聚磷酸等,但不限于这些。

[0119] 若具体例示出能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组 合物的多元羧酸,则可以举出酒石酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、苹果酸、 乌头酸、三胺甲萘酸(Tricarbaryl acid)、衣康酸、1-丁烯-1,2,4-三羧酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸等。以上记载的多元羧酸不限于这些,可以没有任何 限制地使用。

[0120] 另外,这些多元羧酸、磷酸、焦磷酸和/或三聚磷酸可以单独使用或组 合多种来使用。优选在组合物的总重量100重量份中以0.1~15.0重量份的 范围包含多元羧酸、磷酸、焦磷酸和/或三聚磷酸。

[0121] 此外,在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中,只要是 不对各特性造成不良影响的范围,就可以出于提高混练性的目的而包含表面 活性剂。能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的表面 活性剂可以是离子型表面活性剂以及非离子型表面活性剂中的任一种。

[0122] 若具体例示出离子型表面活性剂,作为阴离子型表面活性剂,可以举出 硬脂酸钠等脂肪族羧酸金属盐类、二辛基磺基琥珀酸钠等硫酸化脂肪族羧酸 金属盐类、硬脂醇硫酸酯钠等高级醇硫酸酯的金属盐类等。

[0123] 另外,作为阳离子型表面活性剂,可以举出由高级烷基胺与乙烯氧化物 的加成

物、低级胺制成的胺类；十二烷基三甲基氯化铵等烷基三甲基铵盐类等。此外，作为两性表面活性剂，可以举出硬脂基氨基丙酸钠等高级烷基氨基丙酸的金属盐类、月桂基二甲基甜菜碱等甜菜碱类等。

[0124] 另外，作为非离子型表面活性剂，可以举出使乙烯氧化物、丙烯氧化物和高级醇类、烷基苯酚类、脂肪酸类、高级脂肪族胺类、脂肪族酰胺类等进行加成而得到的聚乙二醇型或聚丙二醇型；或者多元醇类、二乙醇胺类、糖类和脂肪酸以酯键结合的多元醇型等。

[0125] 以上记载的表面活性剂不限于这些，可以没有任何限制地使用。另外，这些表面活性剂可以单独使用或组合多种来使用。优选在组合物的总重量100重量份中以0.001~5.0重量份的范围包含表面活性剂。

[0126] 而且，在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中，只要是不会对各特性造成不良影响的范围，就可以出于调节操作性、机械特性或固化特性的目的而包含非酸反应性粉末。

[0127] 能够用于本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的非酸反应性粉末只要不含有与含酸性基团的聚合性单体的聚合物所具有的酸性基团反应的元素，就可以没有特殊限定地使用。

[0128] 作为非酸反应性粉末，可以举出作为牙科用填充材料公知的材料，例如无机填充材料、有机填充材料以及有机-无机复合填充材料等，这些可以没有任何限制地单独使用或组合多种来使用。在这些中，特别优选使用无机填充材料。另外，对这些非酸反应性粉末的形状没有特别的限定，可以是球状、针状、板状、破碎状、鳞片状等任意粒子形状的粉末、它们的凝集体，但不限于这些。对这些非酸反应性粉末的平均粒径没有特别限定，优选在0.001~30 $\mu\text{m}$ 的范围。

[0129] 若具体例示出无机填充材料，则可以举出石英、无定形二氧化硅、超微粒子二氧化硅、不包含与酸性基团反应的元素的各种玻璃（包括基于熔融法生成的玻璃、基于溶胶-凝胶法生成的合成玻璃、基于气相反应生成的玻璃等）、氮化硅、碳化硅、碳化硼等，但不限于这些。

[0130] 在组合物的总重量100重量份中优选以0.001~40重量份的范围包含非酸反应性粉末。

[0131] 在本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物中，可以根据需要任意配合公知的各种添加剂。作为本发明能够使用的添加剂，可以举出阻聚剂、链转移剂、着色剂、防变色剂、荧光剂、紫外线吸收剂、抗菌剂、防腐剂等。

[0132] [实施例]

[0133] 以下列举实施例和比较例对本发明进行详细说明，但本发明不受限于这些实施例。用于制备实施例及比较例的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的成分(a)~(g)及其他成分以及它们的简称为如下所述。

[0134] [(a) 酸反应性玻璃粉末]

[0135] • CK-Si-1: 硅烷处理氟铝硅酸盐玻璃粉末1

[0136] (50% 粒径: 4.5 $\mu\text{m}$ )

[0137] • CK-Si-2: 硅烷处理氟铝硅酸盐玻璃粉末2

[0138] (50% 粒径: 8.0 $\mu\text{m}$ )

- [0139] [(b) 水]
- [0140] • 蒸馏水
- [0141] [(c) 含酸性基团的聚合性单体的聚合物]
- [0142] • PCA1: 丙烯酸均聚物粉末 (重均分子量: 5万)
- [0143] • PCA2: 丙烯酸-3-丁烯-1,2,3-三羧酸共聚物粉末 (重均分子量: 8 万)
- [0144] • PCA3: 丙烯酸-马来酸共聚物粉末 (重均分子量: 6万)
- [0145] [(d) 具有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯系聚合性单体]
- [0146] • HEMA: 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯
- [0147] • Bis-GMA: 双酚A双 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯
- [0148] • GDMA: 二甲基丙烯酸甘油酯
- [0149] • GDA: 2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯
- [0150] [(e) 3官能以上的 (甲基) 丙烯酰胺系聚合性单体]
- [0151] 四官能丙烯酰胺系聚合性单体
- [0152] • FAM-401 (富士胶片株式会社制): 由式 (2) 表示且R<sup>1</sup>全部为氢原子的化合物
- [0153] • FAM-402 (富士胶片株式会社制): 由式 (5) 表示的化合物
- [0154] 三官能丙烯酰胺系聚合性单体
- [0155] • FAM-301 (富士胶片株式会社制): 由式 (4) 表示的化合物
- [0156] • FAM-302L (富士胶片株式会社制): 由式 (7) 表示的化合物
- [0157] [(f) 聚合引发剂]
- [0158] • CQ: dl-樟脑醌
- [0159] • DMBE: 对二甲氨基苯甲酸乙酯
- [0160] • DM-3B: N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯
- [0161] • APO: 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦
- [0162] • Bis-APO: 双 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦 (Irgacure 819)
- [0163] • p-TSNa: 对甲苯亚磺酸钠
- [0164] • KPS: 过二硫酸钾
- [0165] • AA: 抗坏血酸
- [0166] [(g) 含酸性基团的聚合性单体]
- [0167] • 4-MET: 4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸
- [0168] • 4-AET: 4-丙烯酰氧乙基偏苯三酸
- [0169] • 10-MDP: 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸二氢酯
- [0170] [其他]
- [0171] • 14EG: 聚乙二醇#600二甲基丙烯酸酯
- [0172] • HEAA: 羟乙基丙烯酰胺
- [0173] • 2AM: N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺
- [0174] 氟铝硅酸盐玻璃粉末的制造方法如下。
- [0175] [氟铝硅酸盐玻璃粉末1的制造]
- [0176] 在混合二氧化硅、氧化铝、氟化钠、碳酸锶各种原料 (玻璃组成: SiO<sub>2</sub> 26.4 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.3重量%、SrO 20.5重量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10.9重量%、Na<sub>2</sub>O 2.5重量%、F 10.4重

量%)之后,将其原料混合物在熔融炉中在1400℃的条件下进行熔融。从熔融炉中取出熔液,将其在水中快速冷却而得到玻璃。将得到的玻璃进行粉碎,得到了氟铝硅酸盐玻璃粉末1。通过激光衍射式粒度测定仪(MICROTRAC MT3300EXII:日机装公司制)测定该玻璃粉末的50%粒径,其结果为4.5 $\mu\text{m}$ 。

[0177] [氟铝硅酸盐玻璃粉末2的制造]

[0178] 通过与氟铝硅酸盐玻璃粉末1相同的方法得到玻璃之后,调节粉碎时间从而得到50%粒径为8.0 $\mu\text{m}$ 的氟铝硅酸盐玻璃粉末2。

[0179] 氟铝硅酸盐玻璃粉末的硅烷处理方法如下。

[0180] [氟铝硅酸盐玻璃粉末1以及2的硅烷处理]

[0181] 在使200g的氟铝硅酸盐玻璃粉末1或2于500mL的水中分散后,加入2g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,在室温条件下搅拌2个小时。在将溶剂减压蒸馏除去后,进而在100℃条件下干燥5个小时,从而得到了硅烷处理氟铝硅酸盐玻璃粉末1以及2:CK-Si-1以及CK-Si-2。

[0182] [粉末材料以及液体材料的制备]

[0183] 以表1~3所示的比率混合各成分,制备了实施例以及比较例中使用的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的粉末材料及液体材料。

[0184] [表1]

表1 实施例及比较例中使用的粉末材料		(重量份)			
		粉末材料 1	粉末材料 2	粉末材料 3	粉末材料 4
(a) 酸反应性玻璃粉末	CK-Si-1	100	100	100	-
	CK-Si-2	-	-	-	100
(c) 含酸性基团的聚合性单体的聚合物	PCA1	-	-	2	-
[0185] (f) 聚合引发剂	CQ	-	-	0.1	-
	p-TSNa	-	1	0.2	2
	KPS	0.05	0.01	-	-
	DMBE	0.2	-	-	-
	AA	-	0.01	0.05	0.01
(g) 含酸性基团的聚合性单体	4-MET	-	-	3	-

[0186] [表2]

[0187] 表2实施例中使用的液体材料(重量份)

[0188]

		液体材料 1	液体材料 2	液体材料 3	液体材料 4	液体材料 5	液体材料 6	液体材料 7	液体材料 8
(b) 水	蒸馏水	1	45	30	23.5	15	25	20	20
(c) 含酸性基团的聚合性单体的聚合物	PCA1	-	-	20	11.8	-	15	-	-
	PCA2	1	45	-	-	-	-	15	20
	PCA3	-	-	-	-	12.5	-	-	-
(d) 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体	HEMA	30	8	32	23.5	35	20	25	30
	Bis-GMA	3	-	-	-	2.5	-	-	2.5
	GDMA	-	-	-	11.8	-	20	-	10
	GDA	15	-	8	-	10	-	25	-
(e) 三官能以上的(甲基)丙烯酸酰胺系聚合性单体	FAM-401	-	1	10	-	15	10	5	-
	FAM-402	-	-	-	-	-	-	-	5
	FAM-301	-	-	-	17.6	-	-	-	-
	FAM-302L	30	-	-	-	-	-	-	-
(f) 聚合引发剂	CQ	0.1	-	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3
	APO	1	-	-	-	-	-	-	-
	Bis-APO	0	0.2	-	-	-	-	-	-
	DMBE	-	-	-	1	-	-	-	-
	DM-3B	-	-	0.05	-	-	-	-	-
(g) 含酸性基团的聚合性单体	4-MET	20	1	-	11.8	-	-	10	10
	4-AET	-	-	-	-	-	10	-	-
	10-MDP	-	-	-	-	10	-	-	2.5

[0189] [表3]

[0190] 表3比较例中使用的液体材料(重量份)

[0191]

		液体材料 9	液体材料 10	液体材料 11	液体材料 12
(b) 水	蒸馏水	30	30	30	30
(c) 含酸性基团的聚合性单体的聚合物	PCA1	20	20	20	20
	PCA2	-	-	-	-
	PCA3	-	-	-	-
(d) 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体	HEMA	20	-	20	-
	Bis-GMA	-	-	-	-
	GDMA	-	-	-	-
	GDA	10	-	10	-
(e) 三官能以上的(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体	FAM-401	-	-	-	-
	FAM-402	-	-	-	-
	FAM-301	-	-	-	-
	FAM-302L	-	-	-	-
(f) 聚合引发剂	CQ	0.3	0.3	0.3	0.3
	APO	-	-	-	-
	Bis-APO	-	-	-	-
	DMBE	-	-	-	-
	DM-3B	-	-	-	-
(g) 含酸性基团的聚合性单体	4-MET	10	10	-	-
	4-AET	-	-	-	-
	10-MDP	-	-	-	-
其他	14EG	-	40	-	-
	HEAA	-	-	20	30
	2AM	10	-	-	20

[0192] 针对将上述粉末材料及液体材料以表4所示的组合及粉/液比进行混练而成的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物(实施例1~9、比较例1~6),评价了表面固化性、保存稳定性、耐着色性(着色试验)、吸水线膨胀率以及压缩强度。另外,对市售的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀(富士II LC(色调:A2)/GC)也进行了同样的评价(比较例7)。将这些试验结果示于表4中。需要说明的是,评价方法如下所示。

[0193] <表面固化性>

[0194] 在设置于温度37℃·湿度100%的恒温槽中的玻璃板上,放置不锈钢制铸模(直径10mm×厚度0.5mm:圆盘状),将实施例或比较例所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的混练物填充于铸模内。除去剩余的混练物以使表面平坦,然后在使表面开放的状态下,使用牙科聚合用光照射器(商品名:Pemblight(ペンブライト),松风公司制)从高度5mm的位置照射10秒,从而使混练物固化,将其作为测试体。利用塑料制刮刀用力对测试体的表面进行摩擦,确认了有无损伤、损伤的程度等表面状态。然后,在表面滴水,放置1分钟后,利用无纺布等擦掉水分,再次确认了表面状态(表面的白浊度)。评价基准为如下

[0195] ◎:测试体的表面不发粘,几乎不存在损伤以及白浊

[0196] ○:测试体的表面不发粘,但存在一些损伤以及一部分白浊

[0197] △:测试体的表面因残留未聚合的聚合性单体而稍微发粘,并且存在一些损伤以及大部分的白浊



[0198] ×:测试体的表面因残留未聚合的聚合性单体而发粘,而且存在许多损伤以及全面性的白浊

[0199] 需要说明的是,◎、○以及△能够耐受临床中的使用。

[0200] <保存稳定性的评价>

[0201] 针对实施例以及比较例所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物,在制备后立即评价混练性。将粉末材料及液体材料在50℃的恒温器中保存两个月后,再次评价混练性,与刚制备后的混练性进行比较。评价基准为如下。

[0202] A:几乎没有变化

[0203] B:混练性下降

[0204] C:产生液体材料的分离、胶化,或者混练性显著下降

[0205] 需要说明的是,A及B在保存后也能够耐受在临床中的使用。

[0206] <着色试验>

[0207] 将不锈钢制铸模(直径10mm×厚度1mm:圆盘状)置于平滑的玻璃板上,将实施例或比较例所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的混练物填充于铸模内。通过使用牙科聚合用光照射器(商品名:Pemblight,松风公司制)光照射10秒从而使混练物固化后,从铸模中取出固化物,将其作为测试体。使用测色计(柯尼卡美能达CM-5),以SCI方式、光源D65、视野角2°的条件在白色板上测定L\*a\*b\*色空间的L\*、a\*、b\*值。测定后,将测试体在37℃罗丹明溶液(0.1%)5mL中浸渍24小时之后,进行水洗、干燥。用#600研磨纸除去测试体的侧面(圆盘的侧面(未聚合层))之后,再次测定L\*、a\*、b\*值,通过下述式计算浸渍罗丹明溶液前后的色差。每个试样针对三个测试体进行测定,求出其平均值。

[0208] 
$$\Delta E = ((L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2)^{1/2}$$

[0209] 式中的右边所示的各参数为如下。

[0210] L\*<sub>1</sub>:着色前的L\*值

[0211] L\*<sub>2</sub>:着色后的L\*值

[0212] a\*<sub>1</sub>:着色前的a\*值

[0213] a\*<sub>2</sub>:着色后的a\*值

[0214] b\*<sub>1</sub>:着色前的b\*值

[0215] b\*<sub>2</sub>:着色后的b\*值

[0216] 需要说明的是,表中所示的“着色试验”的判定基准为如下。

[0217] A: ΔE为0~小于40:测试体未着色~观察到稍微着色

[0218] B: ΔE为40~小于50:一定程度上观察到测试体着色

[0219] C: ΔE为50以上:测试体明显着色

[0220] 需要说明的是,A以及B能耐受在临床中长期使用。如果为50以上,则形成完全不能与天然牙协调的状态。

[0221] <吸水线膨胀率>

[0222] 将能分割的不锈钢制铸模(直径4mm×高度6mm:圆柱状)置于平滑的玻璃板上,将实施例或比较例所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物的混练物填充于铸模内。将所填充的混练物的上面利用平滑的玻璃板进行压接之后,利用牙科聚合用光照射器

(商品名:Pemblight,松风公司制) 光照射10秒从而使混练物固化。将其在37℃且相对湿度为100%的恒温恒湿槽中静置1小时之后,从铸模中取出固化物,将其作为测试体。利用测微计(三丰公司制)对测试体的轴方向的长度进行测定,将其作为初始值。将测试体在37℃的蒸馏水中从混练结束开始浸渍24小时之后,同样地测定轴方向的长度,将其作为测试值。使用得到的值,通过下述式计算吸水线膨胀率。每个试样针对三个测试体进行测定,求出其平均值。

[0223] 吸水线膨胀率(%) = (测试值 - 初始值) × 100 / 初始值

[0224] 需要说明的是,小于1.0时,则能耐受在临床中的长期使用。如果为1.0以上,则牙根等有可能发生折断等。

[0225] <压缩强度试验>

[0226] 将能分割的不锈钢制铸模(直径4mm×高度6mm:圆柱状)置于平滑的玻璃板上,将实施例或比较例所示的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物混练物填充于铸模内。将所填充的混练物的上面利用平滑的玻璃板进行压接之后,利用牙科聚合用光照射器(商品名:Pemblight,松风公司制)光照射10秒从而使混练物固化。将其在37℃且相对湿度为100%的恒温恒湿槽中静置1小时之后,从铸模中取出固化物,将在37℃的蒸馏水中从混练结束开始浸渍24小时后的固化物作为测试体。依照JIST6609-1(ISO9917-1),使用万能试验机(Instron 5567A:日本英斯特朗公司(Instron Japan Co.,Ltd.)制),在十字头速度1.0mm/分钟条件下对圆柱状的测试体的轴方向施加负荷,测定压缩强度(MPa)。每个试样对五个测试体进行测定,求出其平均值。

[0227] 需要说明的是,如ISO9917-1标准所示,100以上时,能耐受在临床中的使用。

[0228] [表4]

[0229] 表4评价结果

	粉末材料 / 液体材料	粉液比	表面固化性	保存稳定性	着色试验 ( $\Delta E$ )	吸水线膨胀率 (%)	压缩强度 (MPa)
实施例 1	粉末材料 1 / 液体材料 1	4.0/1.0	○	A	A 18	0.5	286
实施例 2	粉末材料 1 / 液体材料 2	3.0/1.0	△	A	A 39	0.1	224
实施例 3	粉末材料 3 / 液体材料 3	2.0/1.0	○	A	A 33	0.7	175
实施例 4	粉末材料 4 / 液体材料 4	2.5/1.0	◎	A	A 29	0.5	233
实施例 5	粉末材料 3 / 液体材料 5	3.5/1.0	◎	A	A 15	0.3	241
实施例 6	粉末材料 2 / 液体材料 6	3.5/1.0	◎	A	A 22	0.3	234
实施例 7	粉末材料 2 / 液体材料 7	3.5/1.0	◎	A	A 21	0.4	219
[0230] 实施例 8	粉末材料 2 / 液体材料 8	3.5/1.0	○	A	A 31	0.3	201
实施例 9	粉末材料 3 / 液体材料 3	1.0/1.0	△	A	B 41	0.9	110
比较例 1	粉末材料 1 / 液体材料 9	3.5/1.0	△	B	C 54	0.7	172
比较例 2	粉末材料 1 / 液体材料 10	3.0/1.0	×	C	C 76	0.6	128
比较例 3	粉末材料 1 / 液体材料 11	3.5/1.0	×	B	C 65	0.8	155
比较例 4	粉末材料 1 / 液体材料 9	2.0/1.0	×	B	C 70	1.2	138
比较例 5	粉末材料 1 / 液体材料 12	3.5/1.0	△	A	C 69	1	170
比较例 6	粉末材料 2 / 液体材料 12	1.0/1.0	×	B	C 62	1.5	65
比较例 7	富士 II LC	3.2/1.0	△	B	C 58	0.8	209

[0231] 如表4所示,实施例1~9的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物 的表面固化性优异,并表示出高压缩强度。另外,固化物的着色少,吸水线 膨胀率也低。而且,粉末材料和液体材料在50℃保存两个月后仍然保持刚制 备后的混练性。另一方面,与实施例1~9的牙科用树脂加强型玻璃离子水 门汀组合物相比,比较例1~6的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物 以及市售的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀(比较例7)的表面固化性、 压缩强度、耐着色性、吸水线膨胀率或保存稳定性中的任一个特性差。

[0232] 本说明书中,除了在上下文中另有解释的情况之外,在发明的技术特征 以单数或复数中任一个说明的情况下,或者在不限定单数或复数的任一个而 说明的情况下,该技术特征可以是单数或复数中的任一个。

[0233] 虽然参照详细的实施方式对本发明进行了说明,但是本领域技术人员应 当理解到能够基于本说明书中公开的事项进行各种变更或修改。因此,意指 在本发明的实施方式的范围中包含任何改变或修改。

[0234] 工业实用性

[0235] 本发明的牙科用树脂加强型玻璃离子水门汀组合物能够用于因龋齿、折 断等部 分形态受损的牙齿的填充修复、对形态受损的牙齿粘合牙科补缀装置 等。