

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-54785
(P2021-54785A)

(43) 公開日 令和3年4月8日(2021.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 6/887 (2020.01)	A 6 1 K 6/887	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/61 (2020.01)	A 6 1 K 6/61	
A 6 1 K 6/62 (2020.01)	A 6 1 K 6/62	
A 6 1 K 6/64 (2020.01)	A 6 1 K 6/64	
A 6 1 K 6/76 (2020.01)	A 6 1 K 6/76	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-55192 (P2020-55192)
 (22) 出願日 令和2年3月25日 (2020.3.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-57555 (P2019-57555)
 (32) 優先日 平成31年3月26日 (2019.3.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-175309 (P2019-175309)
 (32) 優先日 令和1年9月26日 (2019.9.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-57535 (P2019-57535)
 (32) 優先日 平成31年3月26日 (2019.3.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 100173657
 弁理士 瀬沼 宗一郎
 (72) 発明者 門林 勇生
 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
 内 株式会社松風内
 (72) 発明者 八穴 啓史
 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
 内 株式会社松風内
 (72) 発明者 内田 潤
 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
 内 株式会社松風内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低感水性コンポジットレジン

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 口腔内の環境下のように水分が過剰にある状態でも十分な硬化性を発揮できる、
 歯科用コンポジットレジンのような歯科用複合材料の提供。

【解決手段】 (a) フィラー、(b) モノマー、及び、(c) 重合開始剤を含む歯科用複
 合材料用組成物であって、(b) モノマーが、トリス(アクリロイルアミノプロピルオキ
 シメチル) アミノメタンとアクリル酸のアミド等である、歯科用複合材料用組成物。

【選択図】 なし

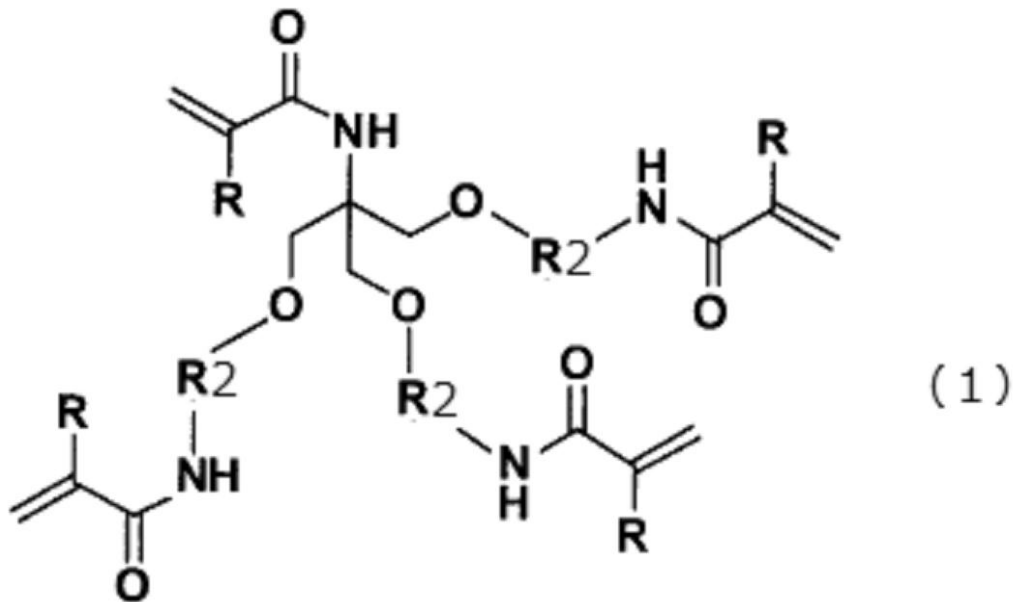
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) フィラー、
 (b) モノマー、及び、
 (c) 重合開始剤を含む歯科用複合材料用組成物であって、
 (b) モノマーは、(d) 式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含み、
 (b) モノマーにおける(d) 式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーの割合が、0.1～20重量%の範囲である歯科用複合材料用組成物。

【化 1】

10



20

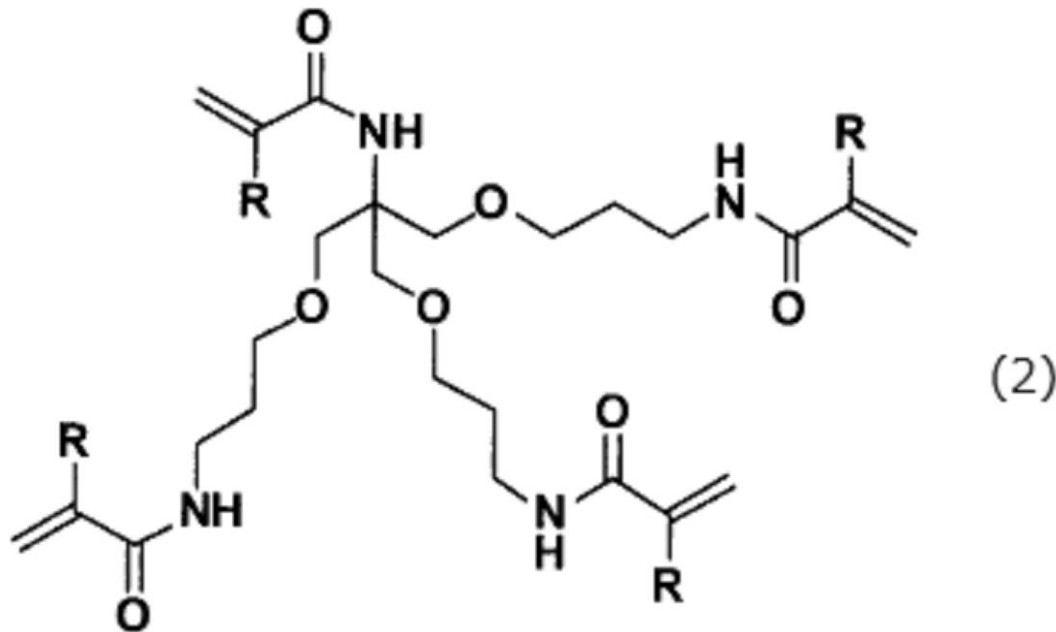
(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。R2は、炭素数2～6のアルキル基であり、互いに同じでも異なってもよい。)

30

【請求項 2】

- (d) 式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーが、下記式(2)で示される請求項1の歯科用レジン歯科用複合材料用組成物。

【化2】



10

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。)

20

【請求項3】

式(2)におけるRが全て水素原子である請求項2の歯科用複合材料用組成物。

【請求項4】

前記式(1)で示されず、かつ、(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含まない請求項1~3のいずれかの歯科用複合材料用組成物。

【請求項5】

微粒子フィラーを更に含む請求項1~4のいずれかの歯科用複合材料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、歯科用充填修復材料、インレー、クラウン、ブリッジなどの歯冠補綴材料、支台歯築造用材料などに使用される歯科用複合材料用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

歯科治療において、モノマー、無機フィラー及び重合開始材からなる歯科用複合材料用組成物が広く使用されている。これらは一般に歯科用コンポジットレジンと呼ばれ、齶蝕等による歯牙欠損部の直接修復材料、インレー、クラウン、ブリッジなどの歯冠補綴修復材料、歯冠欠損部への支台歯築造材料など様々な用途に利用されている。

【0003】

歯科用コンポジットレジンのような歯科用複合材料用組成物からなる複合材料は、フィラーとモノマーとを混合してペースト状に製造され、そのペースト状の複合材料は、包装容器に充填した状態で使用者である歯科医師や技工士に提供される。歯科用複合材料用組成物には、基本的にフィラーとモノマーを適した配合量で混合してペースト状の複合材料を製造し、その後包装容器に複合材料を充填している。複合材料の使用用途により不透明化剤や顔料などを配合することがある。歯科用複合材料用組成物からなる複合材料は、口腔内の修復物を修復するために用いられることが多く、口腔内の水の影響を受ける環境下で使用されることが多い材料である。

40

【0004】

特許文献1には、フィラー、モノマー及び重合開始剤を含む複合材料が記載されている。しかし、口腔内環境下での使用における好ましい成分については記載がない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2016-30752号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、歯科用コンポジットレジンのような歯科用複合材料の使用範囲が拡大してきている。しかしながら従来の歯科用コンポジットレジンには、口腔内のような高湿潤の状況である水分を含んだ環境下での硬化性は悪いという欠点がある。そのため、口腔内の環境下のように水分が過剰にある状態でも十分な硬化性を発揮できる歯科用コンポジットレジンのような歯科用複合材料の開発が望まれている。

10

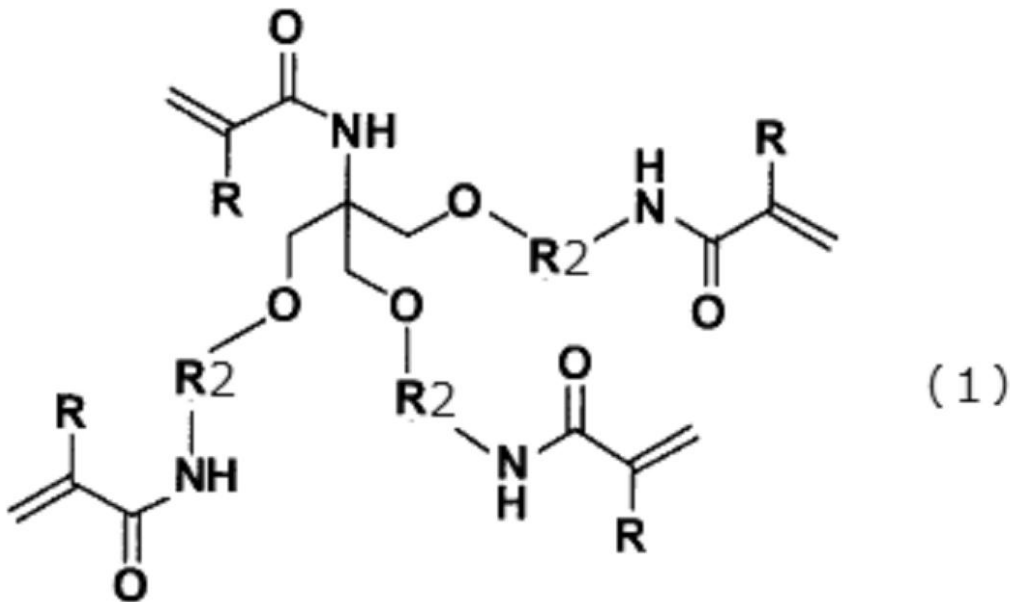
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成するため鋭意研究した結果、(a)フィラー、(b)モノマー、及び、(c)重合開始剤を含む歯科用複合材料用組成物であって、(b)モノマーは、(d)式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含み、(b)モノマーにおける(d)式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーの割合が、0.1~20重量%の範囲である歯科用複合材料用組成物を提供することにより、この課題を解決するに至った。本発明は上記知見に基づくものである。

20

【化1】



30

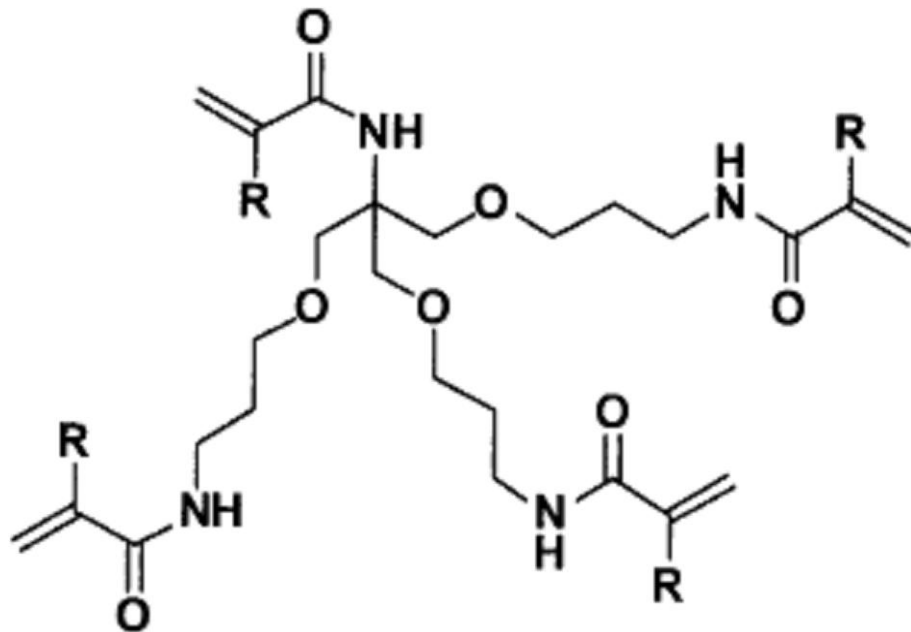
(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。R2は、炭素数2~6のアルキル基であり、互いに同じでも異なってもよい。)

40

【0008】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、(d)式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーが、下記式(2)で示されることが好ましい。

【化 2】



10

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。)

20

【0009】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、式(2)におけるRが全て水素原子であることが好ましい。

【0010】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、前記式(1)で示されず、かつ、(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含まないことが好ましい。

【0011】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、微粒子フィラーを更に含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、口腔内の環境下のように水分を含んだ過剰にある状態でも十分な硬化性を発揮できる歯科用コンポジットレジンのような歯科用複合材料を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の歯科用複合材料用組成物に用いられる(a)フィラーは特に限定されず、公知のフィラー、例えば無機フィラー及び/または有機フィラー及び/または有機-無機複合フィラー等が何等制限なく用いることができる。これらのフィラーの形状は球状、塊状、針状、板状、破碎状、鱗片状等の任意の粒子形状でよく特に限定されない。よりペーストの安定性を得るためには、フィラーは球状であることが好ましい。フィラーの球状を示す円形度は、0.7~1.0の範囲であり、より好ましくは0.9~1.0の範囲、さらに好ましくは0.95~1.00の範囲にある。

40

円形度の算出方法は光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡(以下、SEMという)の撮影像を画像解析装置で処理することにより求めることができる。画像処理するサンプル数はフィラー50個以上とし、フィラーの面積とフィラーの周囲長から算出する。算出する計算式は円形度 $e = (4 \cdot S) / (L^2)$ であり、画像処理で得られたフィラーの面積S、及びシラン処理前のフィラーの周囲長Lから算出する。

【0014】

無機フィラーとして具体的に例示すれば、石英、無定形シリカ、アルミニウムシリケート、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、種々のガラス類(溶融法による

50

ガラス、ゾル-ゲル法による合成ガラス、気相反応により生成したガラスなどを含む)、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレイ、雲母、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、チッ化ケイ素、チッ化アルミニウム、チッ化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、ゼオライト等が挙げられる。これらの中でもナトリウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン等の重金属及び/またはフッ素を含むアルミノシリケートガラス、ポロシリケート、アルミノボレート、ポロアルミノシリケートガラス等が好ましい。これら無機フィラーの平均粒径は特に制限はないが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.7 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲である。

また、気相法により生成したアエロジルまたはゾル-ゲル反応等の溶液中から生成したシリカ-ジルコニア酸化物粒子等の超微粒子無機フィラーを成分(e):微粒子フィラーとして用いることができる。また、それらの超微粒子を凝集させた凝集性無機フィラー等を用いても何等問題はない。ここで、凝集性無機フィラーが複合材料混練時に解砕され平均粒径が $1 \text{nm} \sim 300 \text{nm}$ となる場合は超微粒子無機フィラーに分類され、平均粒径が $1 \text{nm} \sim 300 \text{nm}$ に解砕されない場合は無機フィラーに分類される。

超微粒子無機フィラーは平均粒径が $1 \text{nm} \sim 300 \text{nm}$ である。超微粒子無機フィラーは、限定するものではないが、コロイダルシリカ(商品名:アエロジルR972、アエロジル200、アエロジル380、アエロジル50、日本アエロジル社製、 $5 \sim 50 \text{nm}$)が好ましい。

【0015】

また、有機フィラーとしては重合性基を有するモノマーを重合することによって得ることができ、その種類は特に限定されない。有機フィラーを具体的に例示すると、ポリメチルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等の不飽和芳香族類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類;アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類;ブタジエン、イソプレン等の重合性基を有するモノマーを単独でまたは複数で(共)重合させたものが挙げられる。特に好ましくは、歯科分野で既に公知である後述の重合性基を有するモノマーを重合させたものである。有機フィラーの製造方法においても特に制限はなく、重合性基を有するモノマーの乳化重合、懸濁重合及び分散重合等のいずれの方法でもよく、また、予め生成した重合体バルクを粉砕する方法でも行なう事ができる。

また、有機重合体中に無機粒子を含有した有機-無機複合フィラーを用いることもできる。有機重合体中に含有させる無機粒子としては、特に制限はなく公知のものが使用でき、例えば上述した無機フィラー等が挙げられる。有機-無機複合フィラーの製造方法においても、特に制限はなく、いずれの方法を採用することもできる。例えば、無機粒子の表面を有機物でのマイクロカプセル化やグラフト化する方法及び無機粒子の表面に重合性官能基や重合性開始基を導入後ラジカル重合させる方法、予め生成した無機粒子を含む重合体バルクを粉砕する方法等が挙げられる。

有機フィラーまたは有機-無機複合フィラーの平均粒径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。より好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。これらの無機、有機及び有機-無機複合フィラーはそれぞれ単独で、または数種を組み合わせることもできる。

【0016】

無機、有機及び有機-無機複合フィラー等のフィラーは公知の方法により、その粒子表面を表面処理して、歯科用複合材料用組成物に用いることができる。例えば界面活性剤、脂肪酸、有機酸、無機酸、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ポリシロキサン等による表面処理が挙げられる。これらの表面処理法はレジン成分とフィラー表面の濡れ性を向上させ、歯科用複合材料用組成物に優れた諸特性を付与する点で好ましく、その要求特性に応じて適宜表面処理を選択することができる。また、それらフィラーを多機能化する目的でフィラー表面を特殊な表面処理剤及び/または特殊な表面処理法により表面処理を行っても何等制限はない。

10

20

30

40

50

【0017】

好ましくはシランカップリング剤で処理するシラン処理工程を経て得られるシラン処理フィラーを用いることが好ましい。また、シラン処理フィラーを一定期間保存するシラン処理フィラー保存工程を経ることが好ましい。

シランカップリング剤としては、特に限定するものではないが、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、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、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、 -メタクリロイルオキシプロピルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -クロロプロピルトリメトキシシラン、 -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - (3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが好適に用いられ、特に好ましくは、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンが用いられる。

有機溶媒としては、揮発性の水溶性有機溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどを挙げることができる。これら有機溶媒は必要に応じ複数を混合して用いることも可能である。生体に対する毒性を考慮すると、エタノール、イソプロピルアルコール及びアセトンが好ましい。

【0018】

これらフィラーの歯科用複合材料用組成物中に占める割合は複合材料に求める材料特性の要求に応じてそれらの充填量を任意に設定することができる。歯科分野で一般に用いられるシーラント材、ボンディング材、プライマー、歯面処理剤、オパーク材及びセメント等の低粘性材料においては、材料の要求特性として高い流動性が必要とされることから、充填量を比較的低く設定する必要がある。そのため、歯科用複合材料用組成物全体に対し5.0~80.0重量部の範囲が好ましく、より好ましくは30.0~70.0重量部の範囲である。また、コンポジットレジン及び前層冠レジン等の高粘性材料においては、材料の要求特性として形態調整後の形崩れが起らない形態賦与性が必要とされることから、充填量を比較的高く設定する必要がある。そのため、歯科用複合材料用組成物全成分に対し50.0~98.0重量部の範囲が好ましく、より好ましくは75.0~98.0重量部の範囲である。

【0019】

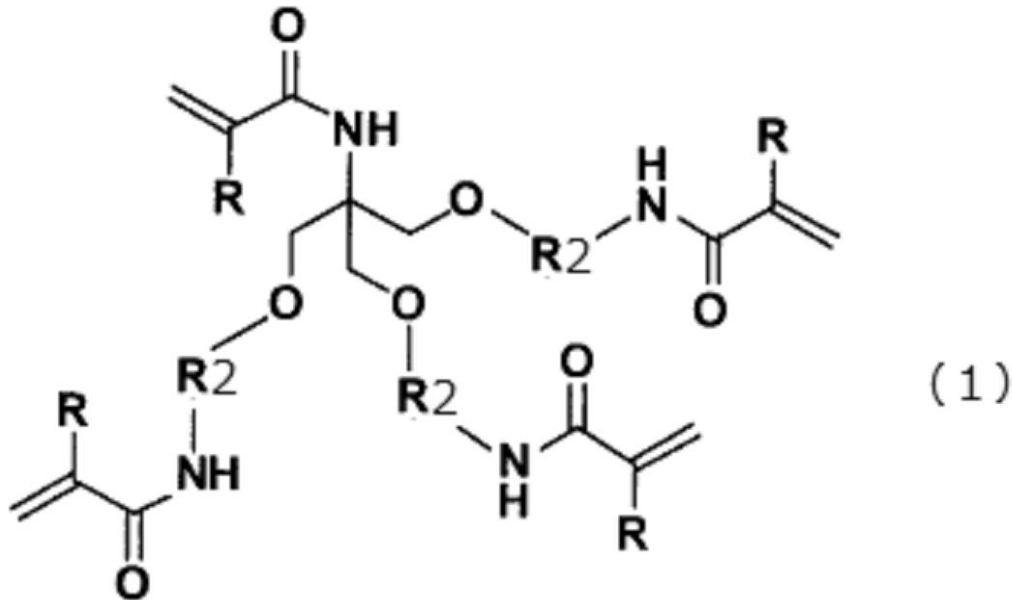
本発明の歯科用複合材料用組成物に用いられる(b)モノマーは、(d)式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマー(成分(d))を含有するものであり、(b)モノマーにおける成分(d)の割合が、0.1~20重量%の範囲である。

10

20

30

【化 3】



10

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。R₂は、炭素数2～6のアルキル基であり、互いに同じでも異なってもよい。)

20

【0020】

本発明の歯科用複合材料用組成物に用いられる成分(d)は、硬化性、特に水の存在下における硬化性を向上させるための必須の成分であり、式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーであれば何等制限なく用いることができる。(b)モノマーにおける成分(d)の割合は、0.1～20重量%であり、好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%の割合で含まれる。

【0021】

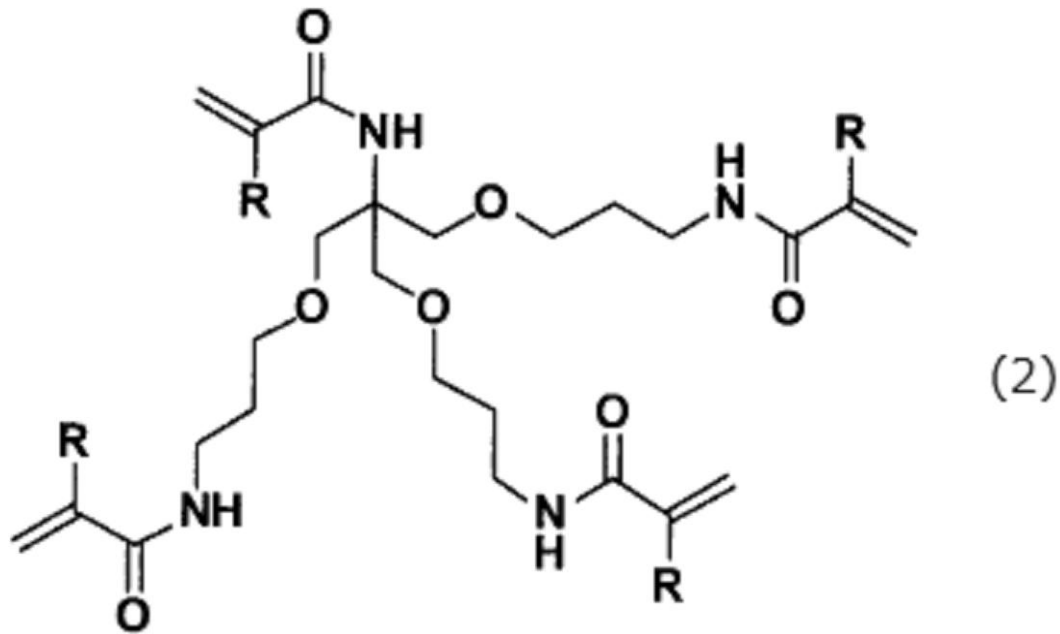
本発明の歯科用複合材料用組成物は、(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーとして、2官能以下の(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含まないことが好ましく、3官能以下の(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含まないことがより好ましく、式(1)で示されず、かつ、(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含まないことが最も好ましい。

30

【0022】

式(1)で示される成分(d)を具体的に例示すると、下記式(2)及び(8)で示されるものがある。

【化 4】

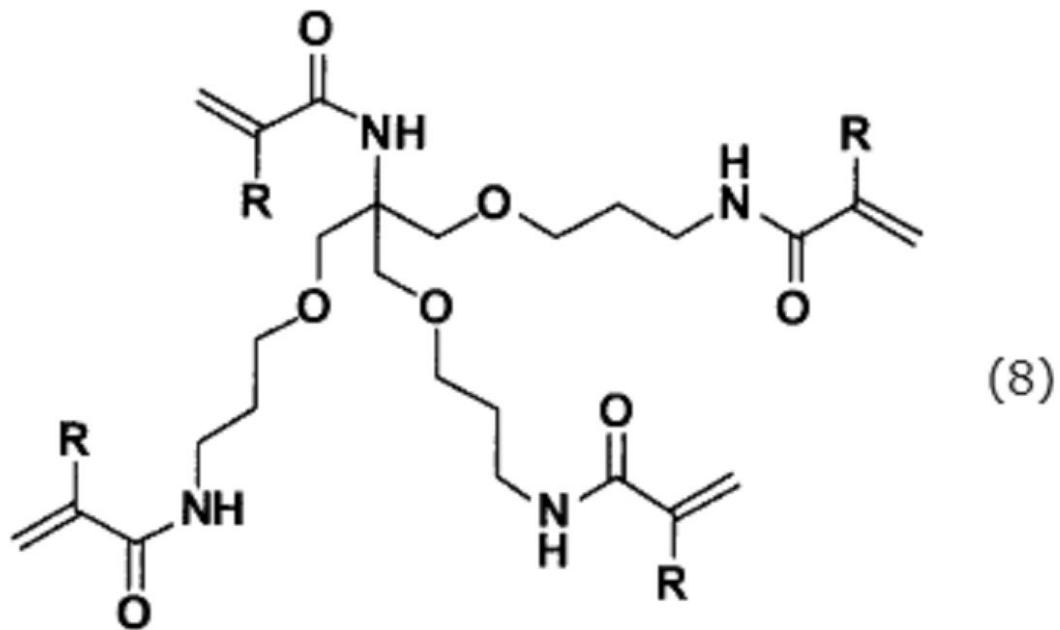


10

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、互いに同じでも異なってもよい。)

20

【化 5】



30

(式中、Rは水素原子である。)

40

【0023】

これらの中でも、上記式(2)で示される化合物であることが最も好ましい。

【0024】

本発明の歯科用複合材料用組成物に用いられる成分(d)以外の(b)モノマーは、限定するものではないが、一般に歯科用複合材料用組成物に用いられる公知の単官能性及び/または多官能性のモノマーを含む。好ましいモノマーとしては、アクリロイル基及び/またはメタクリロイル基を有するモノマーである。次に具体的なモノマーの名称を説明する。

50

【 0 0 2 5 】

(メタ)アクリル酸基含有モノマーの例としては、

単官能性モノマー(未架橋性モノマー)：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(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、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、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、アリル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

- (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
- (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン化合物類；
2-

(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の窒素含有化合物等、
芳香族系二官能性モノマー(架橋性モノマー)：2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン等、

脂肪族系二官能性モノマー(架橋性モノマー)：2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(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、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、ポリエ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、グリセリンジ(メタ)アクリレート等、

三官能性モノマー(架橋性モノマー)：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、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等、

四官能性モノマー(架橋性モノマー)：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テトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ウレタン系モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのような水酸基を有するモノマーとメチルシクロヘキサジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルメチルベンゼン、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物との付加物から誘導される二官能性または三官能性以上のウレタン結合を有するジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明にかかる歯科用複合材料用組成物の(b)モノマーは、目的に応じて、上記(メタ)アクリレート系モノマー以外のモノマー、例えば分子内に少なくとも1個以上の重合性基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーを用いてもよい。(メタ)アクリレート系モノマー以外のモノマーは、酸性基やフルオロ基等の置換基を同一分子内に有していてもよい。本発明において、モノマーは、単一成分であってもよいし、複数のモノマーからなるモノマーの混合物であってもよい。また、モノマーの粘性が室温で極めて高い場合、または固体である場合は、当該モノマーを低粘度のモノマーと組み合わせ、モノマーの混合物として使用するのが好ましい。前記の組み合わせにおいて、モノマーは、2種類または3種類以上を用いてもよい。

10

【0028】

(b)モノマーは、単官能性モノマーのみを含んでいてもよく、多官能性モノマーをさらに含んでいてもよい。好ましいモノマーは、二官能性モノマーの芳香族化合物及び二官能性モノマーの脂肪族化合物を含む。より好ましくは、2,2-ビス(4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン(Bis-GMA)及びトリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)を含む。

【0029】

本発明において、モノマーは、歯質または卑金属接着性を、本発明の歯科用複合材料用組成物に付与するために、モノマーの一部または全部としてリン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基等の酸基を分子内に含有したモノマーを含んでよい。また、貴金属接着を向上させるために、本発明にかかるモノマーは、硫黄原子を分子内に含有したモノマーを含んでよい。

20

【0030】

これらのリン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基等の酸基を分子内に含有若しくは硫黄原子を分子内に含有したモノマーはモノマー100重量%中、0.5~20重量%配合することが好ましい。

【0031】

本発明にかかる前述のモノマーとしては、カルボン酸基含有モノマー：(メタ)アクリル酸、1,4-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルピロメリット酸、6-(メタ)アクリロイルオキシナフタレン-1,2,6-トリカルボン酸、N-(メタ)アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸及びその無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメリット酸及びその無水物、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、
 - (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、
 - (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、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、p-ビニル安息香酸等；リン酸基含有モノマー：2-(メタ)ア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、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンフォスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンフォスフェート、ビス(2-(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、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フォスフェート等；スルホン酸基含有モノマー：2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシベンゼンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸等；ならびに硫黄原子を含有するモノマー：トリアジンチオール基を有する(メタ)アクリレート、メルカプト基を有する(メタ)アクリレート、ポリスルフィド基を有する(メタ)アクリレート、チオリン酸基を有する(メタ)アクリレート、ジスルフィド環式基を有する(メタ)アクリレート、メルカプトジアチアゾール基を有する(メタ)アクリレート、チオウラシル基を有する(メタ)アクリレート、チイラン基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用してもよい。

30

40

本発明の歯科用複合材料用組成物として高い物性を得る場合には、(f)酸性基含有モ

50

ノマーを含まないことが好ましい。

【0032】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、(g)親水性モノマー(成分(g))を含んでもよい。成分(g)は、歯科用複合材料用組成物に配合することにより、接着する界面に対する浸透性やぬれ性が向上し、接着性を増強させる効果がある。親水性重合性モノマーは、親水性を示すモノマーであれば、ラジカル重合可能な不飽和基の種類に関係なく単官能性または多官能性のいずれにおいても、成分(d)及び成分(f)に該当しなければ、何等制限なく使用することができる。親水性モノマーが有するラジカル重合可能な不飽和基の種類としては(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、アリル基等が挙げられるが、特に(メタ)アクリロイル基を不飽和基として有している親水性モノマーを用いることが好ましい。さらにこれらの親水性モノマーは、親水性を示すものであれば、分子内にカルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基及びスルホン酸基等の酸性基やアルキル基、ハロゲン、アミノ基、グリシジル基及び水酸基等のその他の官能基を併せて含有することもできる。

10

ここで言う「親水性モノマー」とは23の水100重量部に対する溶解性が10重量部以上であるモノマーを親水性モノマーと定義される。つまりサンプル瓶中で23に保った水100g中にモノマー10gを加えて10分間攪拌した後、放置する。10分間経過後、サンプル瓶中で混合した混合物を観察した時、混合物が均一に透明または半透明に溶解するモノマーを親水性モノマーとした。

【0033】

親水性モノマーの中でもラジカル重合可能な不飽和基が(メタ)アクリロイル基である親水性モノマーを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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル-1,3-ジ(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル-1,2-ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、2-トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリルクロライド、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9以上のもの)等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの親水性モノマーは単独で、もしくは複数を組み合わせて使用することができる。

20

30

【0034】

これら親水性モノマーの中でも23の水100重量部に対する溶解性が20重量部以上であるものが好ましく、より好ましくは23の水100重量部に対する溶解性が40重量部以上であるものを用いることである。それらを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、ポリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9のもの)、ポリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が14のもの)、ポリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が23のもの)等が挙げられる。

40

これらの親水性モノマーが歯科用複合材料用組成物に配合される量は歯科用複合材料用組成物中に含まれる(g)成分である親水性モノマーと(h)成分である疎水性モノマーの合計重量100重量部に対して10~90重量部の範囲が好ましく、より好ましくは20~60重量部の範囲である。これらの範囲を逸脱すると接着する被着体面へのぬれ性が低下したり、重合性が悪くなったりして、接着性の低下を招く結果となる。

【0035】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、(h)疎水性モノマー(成分(h))を含んでもよい。成分(h)は、疎水性を示すモノマーであれば、ラジカル重合可能な不飽和基の種類に関係なく単官能性または多官能性のいずれにおいても、成分(d)及び成分(f)に該当しなければ、何等制限なく使用することができる。疎水性モノマーが有するラジカル

50

重合可能な不飽和基の種類としては(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルミド基、スチリル基、ビニル基、アリル基等が挙げられるが、特に(メタ)アクリロイル基や(メタ)アクリルミド基を不飽和基として有している疎水性モノマーを用いることが好ましい。さらにこれらの疎水性モノマーは、疎水性を示すものであれば、分子内にカルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基及びスルホン酸基等の酸性基やアルキル基、ハロゲン、アミノ基、グリシジル基及び水酸基等のその他の官能基を併せて含有することもできる。

ここで言う「疎水性モノマー」とは23の水100重量部に対する溶解性が10重量部未満であるモノマーを疎水性モノマーと定義する。つまりサンプル瓶中で23に保った水100g中にモノマー10gを加えて10分間攪拌した後、放置する。10分間経過後、サンプル瓶中で混合した混合物を観察した時、混合物が相分離するモノマーを疎水性モノマーとした。

【0036】

疎水性モノマーの中でもラジカル重合可能な不飽和基が(メタ)アクリロイル基である疎水性モノマーを具体的に例示すると、単官能基含有の疎水性モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、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、アリル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のシラン化合物類、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等の窒素含有化合物等が挙げられる。

【0037】

芳香族系二官能基含有の疎水性モノマーとしては2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0038】

脂肪族系二官能基含有の疎水性モノマーとしては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、ジ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート等が挙げられる。

【0039】

脂肪族系三官能基含有の疎水性モノマーとしては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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

脂肪族系四官能基含有の疎水性モノマーとしてはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。

【0040】

また、ウレタン系の疎水性モノマーとして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、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートのような水酸基を有するモノマーとメチルシクロヘキサジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルメチルベンゼン、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのようなジイソシアネート化合物との付加物から誘導される二官能または三官能以上の重合性基を有し、且つウレタン結合を有するジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、（メタ）アクリレート基を含有しているものであれば主鎖の短いモノマーだけでなく、主鎖の長いオリゴマー、プレポリマー及びポリマー等も何等制限なく使用することができる。

10

上記記載の疎水性モノマーはこれらに限定されるものではなく、また単独または複数を組み合わせて用いることもできる。

【0041】

これらの疎水性モノマーの中でも23の水100重量部に対する溶解性が5重量部未満であるものが好ましく、より好ましくは23の水100重量部に対する溶解性が1重量部未満であり、具体的には2,2-ビス（4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル）プロパン（Bis GMA）、2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン（D 2,6E）、ジ（メタクリロイルオキシ）-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジウレタン（UDMA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を用いることが好ましい。

20

これらの疎水性モノマーが歯科用複合材料用組成物に配合される量は歯科用複合材料用組成物中に含まれる（g）成分である親水性モノマーと（h）成分である疎水性モノマーの合計重量100重量部に対して10~90重量部の範囲が好ましく、より好ましくは40~80重量部の範囲である。これらの範囲を逸脱すると接着する被着体面へのぬれ性が低下したり、重合性が悪くなったりして、接着性の低下を招く結果となる。

30

【0042】

これらモノマーの歯科用複合材料用組成物中に占める割合は複合材料に求める材料特性の要求に応じてそれらの充填量を任意に設定することができる。歯科分野で一般に用いられるシーラント材、ボンディング材、プライマー、歯面処理剤、オペーク材及びセメント等の低粘性材料においては、材料の要求特性として高い流動性が必要とされることから、充填量を比較的高く設定する必要がある。そのため、歯科用複合材料用組成物全体に対し20重量部以上であることが好ましく、より好ましくは20.0~95.0重量部、さらに好ましくは30.0~70.0重量部の範囲である。また、コンポジットレジン及び前層冠レジン等の高粘性材料においては、材料の要求特性として形態調整後の形崩れが起らない形態賦与性が必要とされることから、充填量を比較的低く設定する必要がある。そのため、歯科用複合材料用組成物全成分に対し2重量部以上であることが好ましく、より好ましくは50.0~98.0重量部、さらに好ましくは75.0~98.0重量部の範囲である。

40

【0043】

本発明に用いられる（c）重合開始剤は、公知のラジカル発生剤を用いることができる。一般に、重合開始剤は、使用直前に混合することにより重合を開始させる化学重合開始剤、加熱や加温により重合を開始させる熱重合開始剤、光照射により重合を開始させる光重合開始剤に大別される。

【0044】

本発明に用いられる重合開始剤の中でも化学重合開始剤としては、有機過酸化物/アミ

50

ン化合物、有機過酸化物／アミン化合物／スルフィン酸塩、または有機過酸化物／アミン化合物／ボレート化合物からなるレドックス型の重合開始剤系、酸素や水と反応して重合を開始する有機金属型の重合開始剤系等が挙げられる。

【0045】

上記有機過酸化物の例としては、ベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール、2,5-ジヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、上記有機過酸化物を単独または数種を組み合わせ

10

せて用いることもできる。
上記アミン化合物の例としては、アミン基がアリール基に結合した第二級または第三級アミンが挙げられ、具体的には、p-N,N'-ジメチル-トルイジン、N,N'-ジメチルアニリン、N'-ヒドロキシエチル-アニリン、N,N'-ジ(ヒドロキシエチル)-アニリン、p-N,N'-ジ(ヒドロキシエチル)-トルイジン、N-メチル-アニリン、p-N-メチル-トルイジン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、上記アミン化合物を単独または数種を組み合わせ

せて用いることもできる。
上記スルフィン酸塩類の例としては、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられるが、これに限定

20

されるものではない。また、上記スルフィン酸塩類を単独または数種を組み合わせ

せて用いることもできる。
上記ボレート化合物の例としては、トリアルキルフェニルホウ素及びトリアルキル(p-フロロフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、上記ボレート化合物を単独または数種を組み合わせ

せて用いることもできる。
また、上記有機金属型の重合開始剤の例としては、トリフェニルボラン、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物等の有機ホウ素化合物類等が挙げられるが、これに限定

30

【0046】

本発明に用いられる重合開始剤の中でも熱重合開始剤としては、上記有機過酸化物に加えて、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物類を用いることができる。

【0047】

本発明に用いられる重合開始剤の中でも光重合開始剤は、光増感剤単独で用いてもよく、また光増感剤と光重合促進剤とを併用してもよい。上記光増感剤の例としては、ベンジル、カンファーキノン、-ナフチル、アセトナフセン、p,p'-ジメトキシベンジル、p,p'-ジクロロベンジルアセチル、ペンタンジオン、1,2-フェナントレンキノン、1,4-フェナントレンキノン、3,4-フェナントレンキノン、9,10-フェナントレンキノン、ナフトキノン等の-ジケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、2-ヒドロキシチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；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、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等のアシルフォスフィンオキシド類；2-ベンジルジメチルアミノ-1-(4-モルフ

40

50

オリノフェニル) - ブタノン - 1、2 - ベンジル ジエチルアミノ - 1 - (4 - モルフォ
 リノフェニル) - プロパノン - 1 等の - アミノアセトフェノン類; ベンジルジメチルケ
 タール、ベンジルジエチルケタール、ベンジル(2 - メトキシエチルケタール) 等のケタ
 ール類; ビス(シクロペンタジエニル) - ビス[2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1 - ピロリ
 ル)フェニル] - チタン、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(ペンタンフルオロフェ
 ニル) - チタン、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 3, 5, 6 - テトラフルオ
 ロ - 4 - ジシロキシフェニル) - チタン等のチタノセン類等が挙げられる。

【0048】

上記光重合促進剤の例としては、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリ
 ン、N, N - ジ - n - ブチルアニリン、N, N - ジベンジルアニリン、p - N, N - ジメ
 チル - トルイジン、m - N, N - ジメチル - トルイジン、p - N, N - ジエチル - トルイ
 ジン、p - ブロモ - 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
 チルアミノベンゾイックアシッド、p - ジメチルアミノベンゾイックアシッドエチルエス
 テル、p - ジメチルアミノベンゾイックアシッドアミノエステル、N, N - ジメチルアン
 スラニリックアシッドメチルエステル、N, N - ジヒドロキシエチルアニリン、p - N,
 N - ジヒドロキシエチル - トルイジン、p - ジメチルアミノフェニルアルコール、p - ジ
 メチルアミノスチレン、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、2, 2' - (n
 - ブチルイミノ)ジエタノール等の第三級アミン類; N - フェニルグリシン等の第二級ア
 ミン類; 5 - ブチルバルピツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸等のバル
 ピツール酸類; ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルス
 ズジラウレート、ジオクチルスズジパーサテート、ジオクチルスズビス(メルカプト酢酸
 イソオクチルエステル)塩、テトラメチル - 1, 3 - ジアセトキシジスタノキサン等のス
 ズ化合物類; ラウリルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド化合物類; ドデ
 シルメルカプタン、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、1 - デカンチオール、チオサリ
 チル酸等の含イオウ化合物等が挙げられる。

10

20

30

【0049】

本発明の歯科用複合材料用組成物に更に光重合促進能を向上させるために、さらにクエン
 酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸、グルコン酸、 - オキシイソ酪酸、2 - ヒドロ
 キシプロパン酸、3 - ヒドロキシプロパン酸、3 - ヒドロキシブタン酸、4 - ヒドロキシ
 ブタン酸、ジメチロールプロピオン酸等のオキシカルボン酸類を含んでいてよい。

【0050】

本発明において用いられるこれらの重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して用
 いることができる。また、これらの重合開始剤は、重合形態や重合開始剤の種類に限定さ
 れず、組み合わせて用いることもできる。重合開始剤の添加量は、使用用途に応じて適宜
 選択することができる。一般には、重合開始剤の添加量は、モノマーに対して0.1 ~ 1
 0重量部の範囲から選択される。

40

【0051】

本発明において、好ましい重合開始剤は光重合開始剤である。光重合開始剤を含む歯科
 用複合材料用組成物は、空気の混入が少ない状態で、重合させることが比較的容易である
 。本発明の好ましい光重合開始剤は、 - ジケトンと第三級アミンとの組合せであり、さ
 らに好ましくはカンファーキノンとp - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチル等のアミ
 ノ基がベンゼン環に直結した芳香族アミンまたはN, N - ジメチルアミノエチルメタクリ
 レート等の分子内に二重結合を有する脂肪族アミン等との組合せである。本発明にかかる
 歯科用複合材料用組成物は、使用用途に応じて、クマリン系、シアニン系、チアジン系等

50

の増感色素類、ハロメチル基置換 - s - トリアジン誘導体、ジフェニルヨードニウム塩化合物等の光照射によりプレステッド酸またはルイス酸を生成する光酸発生剤、第四級アンモニウムハライド類、遷移金属化合物類等も適宜使用することができる。

【0052】

尚、これらの歯科用複合材料用組成物には製品特性に合わせて、着色顔料により着色されている。前記の着色顔料は、無機顔料と有機顔料とに大別される。無機顔料の例としては、黄鉛、亜鉛鉛、バリウム黄等のクロム酸塩；紺青等のフェロシアン化物；銀朱、カドミウム黄、硫化亜鉛、アンチモン白、カドミウムレッド等の硫化物；硫酸バリウム、硫酸亜鉛、硫酸ストロンチウム等の硫酸塩；亜鉛華、チタン白、ベンガラ、鉄黒、酸化クロム等の酸化物；水酸化アルミニウム等の水酸化物；ケイ酸カルシウム、群青等のケイ酸塩；カーボンブラック、グラファイト等の炭素等が挙げられる。有機顔料の例としては、ナフトールグリーンB、ナフトールグリーンY等のニトロソ系顔料；ナフトールS、リソールファストイエロー2G等のニトロ系顔料、パーマネントレッド4R、プリリアントファストスカーレット、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー等の不溶性アゾ系顔料；リソールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD等の難溶性アゾ系顔料；プリリアントカーミン6B、パーマネントレッドF5R、ピグメントスカーレット3B、ボルドー10B等の可溶性アゾ系顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スカイブルー等のフタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の塩基性染料系顔料；ピーコックブルーレーキ、エオシンレーキ、キノリンイエローレーキ等の酸性染料系顔料等が挙げられる。これらの顔料は単独でまたは複数

10

20

【0053】

本発明にかかる歯科用複合材料用組成物は、好ましくは、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノンのような紫外線吸収剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)等の重合禁止剤、変色防止剤、抗菌剤、着色顔料、その他の公知の添加剤等の成分をさらに含んでもよい。本発明の歯科用複合材料用組成物の包装形態は、特に限定されず、重合開始剤の種類、または使用目的により、1パック包装形態及び2パック包装形態、またはそれ以外の形態のいずれの形態であってもよく、用途に応じて適宜選択することができる。

30

【0054】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、上述の(a)フィラー、(d)式(1)で示される(メタ)アクリルアミド基を含有するモノマーを含む(b)モノマー、及び、(c)重合開始剤を混合して製造される。

【0055】

本発明の歯科用複合材料用組成物は、例えば、混合モノマー作製工程、混合モノマー保存工程、複合材料製造工程、複合材料保存工程、複合材料充填工程、少量保存容器保存工程という工程を少なくとも順次経て複合材料とすることができる。

【0056】

次に、特性確認試験の方法を以下に示す。

40

【0057】

(硬化性試験)

歯科用複合材料用組成物を厚さ2mm、直径15mmの穴の空いた石膏型に充填し、水中に浸漬し、充填した歯科用複合材料用組成物の表面に、歯科用光照射器(松風社製、「ソリダライトII」)にて石膏型内の複合材料に180秒間光照射して、歯科用複合材料用組成物を重合硬化させ、得られた硬化物のピッカース硬度(kgf/mm²)を、下記の測定方法により求めた。

圧接した板ガラスを取り除き、板ガラスを圧接した側の硬化物(複合材料)の表面に、微小硬度計(明石製作所社製、商品コード「MVK-E」)にて荷重200gを10秒間

50

かけてビッカース硬度を測定した。場所を変えて計3回測定し、3回の平均値を硬化物のビッカース硬度とした。

【0058】

(接着試験方法)

評価目的：

組成物における歯質接着性の評価。

評価方法：

屠殺後、抜去した牛歯下顎永久歯中切歯を24時間以内に冷凍保存したものを解凍後、歯根部の除去及び歯冠部の切断を行って牛歯細片を作製し、その牛歯細片をエポキシ樹脂にて包埋を行う。その包埋牛歯を注水下、#600番の耐水研磨紙にてエナメル質または象牙質を露出させて水洗する。

この露出したエナメル質または象牙質に直径4mmの穴の空いた両面テープを貼って接着面を規定する。その規定した接着面全体に松風ビューティボンドユニバーサルを十分に塗布して接着材面を作成する。その後、10秒間放置後、弱圧のエア乾燥を約3秒間行った後、さらにエアを強めて十分に乾燥させる。その後、37℃の水に15分間浸漬し、口腔内の湿潤状態を再現し、その接着材面にプラスチックモールド(内径4mm、高さ2mm)を固定して、本発明の実施例または比較例の歯科用複合材料用組成物をそのモールド内部に填入し、光重合照射器(グリップライトII：松風製)を用いて30秒間光照射を行い硬化させる。硬化後、モールドを除去して接着試験体を作製した。

この接着試験体を37℃蒸留水中に24時間浸漬後、インストロン万能試験機(インストロン5567、インストロン社製)を用い、クロスヘッドスピード1mm/min.にて剪断接着強さによる歯質接着性試験を行う。試料数は6個としその平均値を求めた。

【実施例】

【0059】

以下、実施例により本発明をより詳細に、且つ具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0060】

[成分及び略称]

実施例中に使用されるした成分の略称を以下に示す。

重合性単量体：

・ Bis-GMA：2,2-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)

・ UDMA：ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン

・ TEGDM：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アクリレート

[リン酸エステル基を有する重合性単量体]

・ 2-MEP：2-(メタクリロキシ)エチルホスフェート

・ Bis-MEP：ビス[2-(メタクリロキシ)エチル]ホスフェート

・ 6-MHPA：(6-メタクリロキシ)ヘキシルホスホノアセテート

[2塩基酸のカルボキシル基を有する重合性単量体]

・ 4-AET：4-アクリロキシエチルトリメリット酸

・ 4-MET：4-メタクリロキシエチルトリメリット酸

[アクリルアミド基を含有するモノマー]

・ FAM-401(富士フイルム株式会社製)

・ FAM-201：(富士フイルム株式会社製)

[フィラー]

・ ASGフィラー：アルミノシリケートガラスフィラー(平均粒径5μm)

[超微粒子フィラー]

・ R-972

[重合促進剤]

10

20

30

40

50

- ・ B B A ・ N a : 5 - n - ブチルバルピツール酸ナトリウム塩
- ・ E B : p - N , N ジメチルアミノ安息香酸エチル
- ・ O T : ジオクチルスズジラウレート

〔重合開始剤〕

- ・ C Q : カンファーキノ

〔重合禁止剤〕

- ・ B H T : ブチル化ヒドロキシトルエン

【0061】

複合材料の製造は以下の通りである。

【0062】

(混合重合性単量体の調製)

表1記載の重合性単量体及び重合開始剤を、ブレードにて混合するミキサー(愛工舎製:BM)もしくはタンブラーミキサー(セイワ技研製:TM)にて混合する。

【0063】

(シラン処理方法)

シラン処理調整製品:

シラン混合液a:シランカップリング剤の -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン3%、エチルアルコール77%、水20%

シラン混合液b:シランカップリング剤の -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン30%、エチルアルコール69%、水1%

上記シラン混合液を作製し、フィルターに対して、シラン混合液aまたはシラン処理液bを処理するが、それぞれを噴霧して処理容器中で攪拌し混合した。混合後、シラン処理フィルターを熱風乾燥機中で、熟成した後、係留を行ない、その後冷却させ、シラン処理フィルター凝集物を得た。得られた熱処理物をヘンシェルミキサー中に入れ、解砕を行うことで、表面がポリ(オルガノ)シロキサンで被覆されたシラン処理フィルターa,bを作製した。

【0064】

(複合材料の製造)

表2記載の通りの所定量の混合重合性単量体、充填材及び超微粒子フィルターを、ニーダー(井上製作所製:ND)もしくはプラネタリーミキサー(井上製作所製:PM)にて混合した。

【0065】

(複合材料の評価)

複合材料の硬化性試験及び接着曲げ強さ試験を行った。

【表1】

混合重合性単量体の組成

		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10
混合重合性単量体	Bis-GMA(重量部)	30	37	34.9	35.8	34	34.5	34.7	31	30	34.5
	UDMA(重量部)	27	20	28	26	26	25	20	16.5	10	25
	TBDM(重量部)	10	10	10	10	10	10	7.8	8.5	10	10
	HEMA(重量部)	28	28	28	28	28	25.5	25.5	25	25	25.5
	2-MBP(重量部)	3	0								
	Bis-MBP(重量部)	0	2								
	6-MBPFA(重量部)	1	2								
	4-AET(重量部)	3	0								
	4-MBT(重量部)	0	3								
	アクリルアミド系含有モノマー	FAM-401(重量部)			1.1	2.2	5	15	10	19	25
重合促進剤	BBA-Na(重量部)	1	0	1	1	0	0	0	0	0	
	BB(重量部)	0	1	0	0	1	1	1	1	1	
	OT(重量部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
重合開始剤	CQ(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
重合禁止剤	BHT(重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	

【表2】

複合材料の組成及び評価結果

複合材料	混合重合性単量体	試料種類	実験例				比較例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	
充填材	シリカ	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	
	シリカ処理混合液	a	b	a	b	a	b	a	b	a	
	超微粒子フィルター	R-972(g)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
試験結果	硬化性試験	MPa	46.3	53.4	54.4	46.1	52.9	45.3	22.4	21.3	32.2
	接着試験	MPa	13.2	15.2	16.9	13.5	16.9	10.8	10.2	10.5	8.1

【0066】

表2に示すように実施例1~6では、硬化性試験及び接着曲げ強さ試験ともに優れた結果となり、口腔内のような水分が過剰にある状態でも十分な硬化性を発揮し、臨床上使用できることが認められた。一方、比較例1~4では、硬化性試験及び接着試験のいずれに

おいても十分な結果が得られず、口腔内のような水分が過剰にある状態での実用性が認められなかった。

【0067】

本明細書において、発明の構成要素が単数もしくは複数のいずれか一方として説明された場合、または、単数もしくは複数のいずれとも限定されずに説明された場合であっても、文脈上別に解すべき場合を除き、当該構成要素は単数または複数のいずれであってもよい。

本発明を図面及び詳細な実施の形態を参照して説明したが、当業者であれば、本明細書において開示された事項に基づいて種々の変更または修正が可能であることが理解されるべきである。従って、本発明の実施形態の範囲には、いかなる変更または修正が含まれることが意図されている。

【産業上の利用可能性】

【0068】

歯科用充填修復材料、インレー、クラウン、ブリッジなどの歯冠補綴材料、支台歯築造用材料などに使用される歯科用複合材料用組成物に関するものであり、産業上利用される発明である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
A 6 1 K 6/77 (2020.01) A 6 1 K 6/77

(31) 優先権主張番号 特願2019-57536(P2019-57536)

(32) 優先日 平成31年3月26日(2019.3.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-57537(P2019-57537)

(32) 優先日 平成31年3月26日(2019.3.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-175327(P2019-175327)

(32) 優先日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-175336(P2019-175336)

(32) 優先日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-175354(P2019-175354)

(32) 優先日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-57556(P2019-57556)

(32) 優先日 平成31年3月26日(2019.3.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2019-57538(P2019-57538)

(32) 優先日 平成31年3月26日(2019.3.26)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

F ターム(参考) 4C089 AA06 AA09 BA13 BA14 BC02 BC03 BC05 BC09 BD01 BD02
 BD06 BD10 BE01 CA08