

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6633750号  
(P6633750)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 6/30 (2020.01)	A 6 1 K 6/00 A
A 6 1 K 6/831 (2020.01)	A 6 1 K 6/027
A 6 1 K 6/887 (2020.01)	A 6 1 K 6/083 5 0 0

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-523560 (P2018-523560)	(73) 特許権者	515279946 株式会社ジーシー 静岡県駿東郡小山町中日向584番1
(86) (22) 出願日	平成29年4月26日(2017.4.26)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/016611	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(87) 国際公開番号	W02017/217122	(72) 発明者	本多 弘輔 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内
(87) 国際公開日	平成29年12月21日(2017.12.21)	(72) 発明者	加藤 大智 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内
審査請求日	平成30年12月4日(2018.12.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-117348 (P2016-117348)		
(32) 優先日	平成28年6月13日(2016.6.13)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、  
前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、  
亜鉛の含有量が、酸化亜鉛(ZnO)に換算した量で20質量%以上である、歯科用重合性組成物。

【請求項2】

ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、  
前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、  
亜鉛の含有量が、酸化亜鉛(ZnO)に換算した量で10質量%以上であり、カルシウム  
又はランタンをさらに含む、歯科用重合性組成物。

【請求項3】

ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、  
前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、  
亜鉛の含有量が、酸化亜鉛(ZnO)に換算した量で10質量%以上であり、フッ素の含  
有量が6.8質量%以下である、歯科用重合性組成物。

【請求項4】

ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、  
前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、  
亜鉛の含有量が、酸化亜鉛(ZnO)に換算した量で10質量%以上であり、ストロンチ

ウムをさらに含み、ストロンチウムの含有量が、酸化ストロンチウム ( S r O ) に換算した量で 1 2 . 4 質量 % 以下である、歯科用重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、歯科用重合性組成物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

歯科分野においては、(メタ)アクリレート等の重合性単量体を含み、重合性単量体が重合することにより硬化する原理を応用した歯科用重合性組成物が広く用いられている。 10

【 0 0 0 3 】

歯科用重合性組成物の具体的な形態としては、例えば、歯科用接着剤、歯科用プライマー、歯科用コート材、歯科用レジンセメント、歯科用コンポジットレジン、歯科用硬質レジン、歯科切削加工用レジン材料、歯科用暫間修復材等が挙げられる。

【 0 0 0 4 】

例えば、歯科用接着剤は、重合性単量体が重合開始剤の存在下、重合硬化することにより、接着剤としての機能を発揮する(例えば、特許文献 1 ~ 3 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 2 6 2 2 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 8 6 4 2 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 0 - 2 8 0 6 3 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、歯質脱灰抑制効果を向上させることが望まれている。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明の一態様は、歯質脱灰抑制効果を向上させることが可能な歯科用重合性組成物を提供することを目的とする。 30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の一態様は、歯科用重合性組成物において、ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、亜鉛の含有量が、酸化亜鉛 ( Z n O ) に換算した量で 2 0 質量 % 以上である。

本発明の他の一態様は、歯科用重合性組成物において、ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、亜鉛の含有量が、酸化亜鉛 ( Z n O ) に換算した量で 1 0 質量 % 以上であり、カルシウム又はランタンをさらに含む。

本発明の他の一態様は、歯科用重合性組成物において、ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、亜鉛の含有量が、酸化亜鉛 ( Z n O ) に換算した量で 1 0 質量 % 以上であり、フッ素の含有量が 6 . 8 質量 % 以下である。

本発明の他の一態様は、歯科用重合性組成物において、ガラス粉末及び(メタ)アクリレートを含み、前記ガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まず、亜鉛の含有量が、酸化亜鉛 ( Z n O ) に換算した量で 1 0 質量 % 以上であり、ストロンチウムをさらに含み、ストロンチウムの含有量が、酸化ストロンチウム ( S r O ) に換算した量で 1 2 . 4 質量 % 以下である。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の一態様によれば、歯質脱灰抑制効果を向上させることが可能な歯科用重合性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

次に、本発明を実施するための形態を説明する。

【0011】

< 歯科用重合性組成物 >

歯科用重合性組成物は、ガラス粉末及び（メタ）アクリレートを含む。

【0012】

歯科用重合性組成物の具体的な形態としては、例えば、歯科用接着剤、歯科用プライマー、歯科用コート材、歯科用レジンセメント、歯科用コンポジットレジン、歯科用硬質レジン、歯科切削加工用レジン材料、歯科用暫間修復材等が挙げられる。

【0013】

なお、歯科用重合性組成物は、1剤型及び2剤型のいずれであってもよい。

【0014】

また、歯科用重合性組成物を使用する際に、必要に応じて、歯面処理剤（例えば、特許文献2参照）を併用してもよい。

【0015】

< ガラス粉末 >

本実施形態のガラス粉末は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含み、アルミニウムを実質的に含まない。これにより、歯科用重合性組成物の歯質脱灰抑制効果を向上させることができる。

【0016】

本明細書及び請求の範囲において、アルミニウムを実質的に含まないとは、アルミニウムの含有量が、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）に換算した量で1質量%以下であることを意味する。

【0017】

これは、ガラス粉末の原料組成物にアルミニウム化合物を配合しなくても、ガラス粉末の製造工程において、不純物として、アルミニウム化合物が混入する場合や、ガラス粉末の組成を評価する蛍光X線分析装置の検出誤差等を考慮したものである。通常、ガラス粉末の原料にアルミニウム化合物を配合しなければ、ガラス粉末中のアルミニウムの含有量が、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）に換算した量で1質量%を超えることはない。

【0018】

ガラス粉末中のアルミニウムの含有量は、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）に換算した量で0～0.5質量%であることが好ましく、0～0.3質量%であることがさらに好ましい。

【0019】

ガラス粉末中の亜鉛の含有量は、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）に換算した量で10～60質量%であることが好ましく、20～55質量%であることがさらに好ましい。ガラス粉末中の亜鉛の含有量が、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）に換算した量で10質量%以上であることにより、ガラス粉末の歯質脱灰抑制効果がさらに向上し、60質量%以下であることにより、透明性の高いガラス粉末が得られやすくなる。

【0020】

ガラス粉末中のケイ素の含有量は、酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）に換算した量で15～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがさらに好ましい。ここで、ケイ素は、ガラス中で網目を形成する役割を果たす。ガラス粉末中のケイ素の含有量が、酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）に換算した量で15質量%以上であることにより、透明性の高いガラス粉末が得られやすくなり、50質量%以下であることにより、適度な硬化性を有する歯科用重合性組成物が得られやすくなる。

【0021】

10

20

30

40

50

ガラス粉末中のフッ素 ( F ) の含有量は、 1 ~ 30 質量% であることが好ましく、 3 ~ 20 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末中のフッ素 ( F ) の含有量が 1 質量% 以上であることにより、歯質の強化を期待することができ、 30 質量% 以下であることにより、適度な硬化性を有する歯科用重合性組成物が得られやすくなる。

【 0 0 2 2 】

ガラス粉末は、カルシウム、リン、ストロンチウム、ランタン、ナトリウム、カリウム等をさらに含んでいてもよい。

【 0 0 2 3 】

ガラス粉末中のカルシウムの含有量は、酸化カルシウム ( C a O ) に換算した量で 0 ~ 30 質量% であることが好ましく、 5 ~ 20 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がカルシウムを含有することにより、歯科用重合性組成物の操作性が改善される。

10

【 0 0 2 4 】

ガラス粉末中のリンの含有量は、酸化リン ( V ) ( P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) に換算した量で 0 ~ 10 質量% であることが好ましく、 0 ~ 5 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がリンを含有することにより、歯科用重合性組成物の操作性が改善される。

【 0 0 2 5 】

ガラス粉末中のストロンチウムの含有量は、酸化ストロンチウム ( S r O ) に換算した量で 0 ~ 40 質量% であることが好ましく、 10 ~ 30 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がストロンチウムを含有することにより、歯科用重合性組成物の硬化物の X 線造影性が向上する。

20

【 0 0 2 6 】

ガラス粉末中のランタンの含有量は、酸化ランタン ( L a <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) に換算した量で 0 ~ 50 質量% であることが好ましく、 10 ~ 40 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がランタンを含有することにより、歯科用重合性組成物の硬化物の耐酸性が向上する。

【 0 0 2 7 】

ガラス粉末中のナトリウムの含有量は、酸化ナトリウム ( N a <sub>2</sub> O ) に換算した量で 0 ~ 15 質量% であることが好ましく、 1 ~ 10 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がナトリウムを含有することにより、ガラス粉末の屈折率を下げ、透明性の高いガラス粉末が得られやすくなる。

30

【 0 0 2 8 】

ガラス粉末中のカリウムの含有量は、酸化カリウム ( K <sub>2</sub> O ) に換算した量で 0 ~ 10 質量% であることが好ましく、 1 ~ 5 質量% であることがさらに好ましい。ガラス粉末がカリウムを含有することにより、ガラス粉末の屈折率を下げ、透明性の高いガラス粉末が得られやすくなる。

【 0 0 2 9 】

ガラス粉末の数平均粒子径は、 0 . 0 2 ~ 30 μ m であることが好ましく、 0 . 0 2 ~ 20 μ m であることがさらに好ましい。ガラス粉末の数平均粒子径が 0 . 0 2 μ m 以上であることにより、歯科用重合性組成物の操作性が改善され、 30 μ m 以下であることにより、歯科用重合性組成物の硬化物の耐摩耗性が向上する。

40

【 0 0 3 0 】

歯科用重合性組成物中のガラス粉末の含有量は、 5 ~ 60 質量% であることが好ましく、 10 ~ 50 質量% であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中のガラス粉末の含有量が 5 質量% 以上であることにより、歯科用重合性組成物の歯質脱灰抑制効果が向上し、 60 質量% 以下であることにより、歯科用重合性組成物の接着性が向上する。

【 0 0 3 1 】

< ガラス粉末の製造方法 >

本実施形態のガラス粉末は、亜鉛化合物、ケイ素化合物及びフッ素化合物を含み、アルミニウム化合物を含まない原料組成物を熔融させた後、粉碎することにより製造することができる。

50

## 【0032】

亜鉛化合物としては、特に限定されないが、酸化亜鉛、フッ化亜鉛等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0033】

ケイ素化合物としては、特に限定されないが、無水ケイ酸等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0034】

フッ素化合物としては、特に限定されないが、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化ナトリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0035】

原料組成物は、カルシウム化合物、リン化合物、ストロンチウム化合物、ランタン化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物等をさらに含んでいてもよい。

## 【0036】

カルシウム化合物としては、特に限定されないが、フッ化カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0037】

リン化合物としては、特に限定されないが、リン酸カルシウム、リン酸ストロンチウム、リン酸二水素ナトリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0038】

ストロンチウム化合物としては、特に限定されないが、フッ化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、リン酸ストロンチウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0039】

ランタン化合物としては、特に限定されないが、フッ化ランタン、酸化ランタン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0040】

ナトリウム化合物としては、特に限定されないが、リン酸二水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0041】

カリウム化合物としては、特に限定されないが、フッ化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、リン酸水素二カリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

## 【0042】

なお、原料組成物における各化合物は、ガラス粉末のアルミニウム以外の組成に対応するように配合すればよい。

## 【0043】

<(メタ)アクリレート>

本明細書及び請求の範囲において、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートの各種のモノマー、オリゴマーあるいはプレポリマーを意味しており、1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する。

## 【0044】

(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(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、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、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、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

10

20

30

40

50

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、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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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テトラ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(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、1,3,5-トリス[1,3-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2-プロポキシカルボニルアミノヘキサン]-1,3,5-(1H,3H,5H)トリアジン-2,4,6-トリオン、2,2-ビス-4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-フェニルプロパン、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、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンと2-オキシパノンとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとからなるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとからなるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

10

## 【0045】

20

(メタ)アクリレートとしては、酸基を有する(メタ)アクリレートを使用することもできる。

## 【0046】

なお、酸基を有する(メタ)アクリレートは、複数個の酸基を有していてもよい。

## 【0047】

本実施形態の歯科用重合性組成物に、酸基を有する(メタ)アクリレートを添加すると、歯質や、歯科用修復物の材料であるジルコニア、アルミナ等のセラミックスや、貴金属を含む合金に対する接着性を付与することができる。

## 【0048】

酸基は、リン酸基又はカルボキシル基であることが好ましい。

30

## 【0049】

リン酸基は、カルボキシル基よりも強い酸性を示すことから、歯面のスメア層を溶解させる効果や歯質を脱灰させる効果が高く、特に、エナメル質に対する接着性を向上させる効果が高い。

## 【0050】

リン酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、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、ビス[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、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルフェニルヒドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルプロパン-2-ジヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルプロパン-2-フェニルヒドロジェンホスフェート、ビス[5-{2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニル}ヘプチル]ヒドロジェンホスフェート等が挙げられる。中でも、歯科用重合性組成物の接着性及び(メタ)アクリレート自体の安定性の点から、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が特に好ましい。

40

## 【0051】

カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、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、4-(メ

50

タ) アクリロキシデシルトリメリット酸、4 - (メタ) アクリロキシデシルトリメリット酸無水物、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、1, 4 - ジ (メタ) アクリロイルオキシピロメリット酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。中でも、歯科用重合性組成物の接着性の点から、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が特に好ましい。

【0052】

歯科用重合性組成物中の (メタ) アクリレートの含有量は、20 ~ 90 質量%であることが好ましく、30 ~ 80 質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の (メタ) アクリレートの含有量が20 質量%以上であることにより、歯科用重合性組成物の接着性が向上し、90 質量%以下であることにより、その他の成分の含有量を確保することができ、歯科用重合性組成物としての性能がさらに向上する。

10

【0053】

< 重合開始剤 >

本実施形態の歯科用重合性組成物は、重合開始剤をさらに含むことが好ましい。

【0054】

(メタ) アクリレートの重合開始方法は、特に限定されるものではなく、例えば、熱や可視光、電磁波 (赤外線、紫外線、X線等)、電子線などにより、重合開始に必要なエネルギーを本実施形態の歯科用重合性組成物に供給すればよい。

20

【0055】

ただし、(メタ) アクリレートの重合開始方法によらず、本実施形態の歯科用重合性組成物が重合開始剤をさらに含むことにより、(メタ) アクリレートモノマーの重合開始に必要なエネルギーを大きく下げることができ、かつ重合反応の制御が容易になる。

【0056】

重合開始剤としては、化学重合開始剤を用いることができる。このとき、酸化剤と還元剤を組み合わせることで用いることにより、化学重合開始剤とすることができる。例えば、酸化剤を含む一方の剤と、還元剤を含むもう一方の剤からなる歯科用重合性組成物を混合すると、(メタ) アクリレートが重合を開始し、歯科用重合性組成物が硬化する。

【0057】

酸化剤としては、特に限定されないが、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、t - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサノカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 等のアゾ化合物、過酸化水素、過硫酸塩等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

30

【0058】

歯科用重合性組成物中の酸化剤の含有量は、0.1 ~ 10 質量%であることが好ましく、0.2 ~ 5 質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の酸化剤の含有量が0.1 質量%以上であることにより、歯科用重合性組成物の接着性が向上し、10 質量%以下であることにより、歯科用重合性組成物の保存安定性が向上する。

40

【0059】

還元剤としては、特に限定されないが、N, N - ジメチル - p - トルイジン、トリエタノールアミン、トリルジエタノールアミン、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イソアミル等の3級アミン、N - フェニルグリシン、p - トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0060】

歯科用重合性組成物中の還元剤の含有量は、0.1 ~ 10 質量%であることが好ましく

50

、0.2～5質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の還元剤の含有量が0.1質量%以上である場合、又は、10質量%以下である場合は、歯科用重合性組成物の接着性がさらに向上する。

【0061】

また、重合開始剤としては、化学重合開始剤の代わりに、又は、化学重合開始剤と共に、光重合開始剤を用いることもできる。歯科用重合性組成物が光重合開始剤を含むと、光を照射することにより、(メタ)アクリレートが重合を開始し、歯科用重合性組成物が硬化する。

【0062】

光重合開始剤としては、特に限定されないが、ケトン系化合物、 $\alpha$ -ジケトン系化合物、ケタール系化合物、アントラキノン系化合物、チオキサントン系化合物、ベンゾインアルキルエーテル系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

10

【0063】

ケトン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0064】

$\alpha$ -ジケトン系化合物としては、例えば、カンファーキノン、ベンジル、ジアセチル、アセナフテンキノン、9,10-フェナントラキノン等が挙げられる。

【0065】

ケタール系化合物としては、例えば、ベンジルケタール、ジアセチルケタール、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルビス( $\alpha$ -フェニルエチル)ケタール、ベンジルビス(2-メトキシエチル)ケタール、4,4'-ジメチル(ベンジルジメチルケタール)等が挙げられる。

20

【0066】

アントラキノン系化合物としては、例えば、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、1,2-ベンズアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-プロモアントラキノン等が挙げられる。

【0067】

チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-ニトロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、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、2-クロロ-7-トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン-10,10-ジオキシド、チオキサントン-10-オキシド、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-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等が挙げられる。

30

【0068】

ベンゾインアルキルエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

40

【0069】

アシルホスフィンオキシド系化合物としては、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シド、2,4,6-トリメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0070】

歯科用重合性組成物中の光重合開始剤の含有量は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の光重合

50

開始剤の含有量が0.1質量%以上であることにより、歯科用重合性組成物の接着性が向上し、10質量%以下であることにより、歯科用重合性組成物の保存安定性が向上する。

【0071】

重合開始剤として、光重合開始剤を用いる場合、光重合促進剤を併用してもよい。

【0072】

光重合促進剤としては、特に限定されないが、N,N-ジメチル-p-トルイジン、トリエタノールアミン、トリルジエタノールアミン、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イソアミル等の3級アミン、バルピツール酸、1,3-ジメチルバルピツール酸、1,3,5-トリメチルバルピツール酸、1,3,5-トリエチルバルピツール酸、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、1-シクロヘキシル-5-エチルバルピツール酸等のバルピツール酸誘導体等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

10

【0073】

歯科用重合性組成物中の光重合促進剤の含有量は、0.1~5質量%であることが好ましく、0.2~1質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の光重合促進剤の含有量が0.1質量%以上5質量%以下であることにより、歯科用重合性組成物の接着性がさらに向上する。

【0074】

<その他の成分>

歯科用重合性組成物は、重合禁止剤、本実施形態のガラス粉末以外のフィラーをさらに含んでいてもよい。

20

【0075】

重合禁止剤としては、特に限定されないが、ジブチルヒドロキシトルエン、2,6-t-ブチル-2,4-キシレノール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0076】

歯科用重合性組成物中の重合禁止剤の含有量は、0.1~5質量%であることが好ましく、0.2~1質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の重合禁止剤の含有量が0.1質量%以上5質量%以下であることにより、歯科用重合性組成物の保存安定性が向上する。

【0077】

本実施形態のガラス粉末以外のフィラーは、有機フィラー及び無機フィラーのいずれであってもよいが、無機フィラーであることが好ましい。

30

【0078】

無機フィラーとしては、特に限定されないが、シリカ粉末、本実施形態のガラス粉末以外のガラス粉末(例えば、バリウムガラス粉末、フルオロアルミノシリケートガラス粉末)等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0079】

無機フィラーは、必要に応じて、シランカップリング剤等の表面処理剤により処理されているともよい。

【0080】

歯科用重合性組成物中の本実施形態のガラス粉末以外のフィラーの含有量は、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがさらに好ましい。歯科用重合性組成物中の本実施形態のガラス粉末以外のフィラーの含有量が0.1質量%以上20質量%以下であることにより、歯科用重合性組成物の接着性がさらに向上する。

40

【実施例】

【0081】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0082】

<実施例1~14>

50

[ ガラス粉末の作製 ]

酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、無水ケイ酸 ( $SiO_2$ )、フッ化カルシウム ( $CaF_2$ )、リン酸カルシウム ( $Ca_3(PO_4)_2$ )、フッ化ストロンチウム ( $SrF_2$ )、酸化リン ( $P_2O_5$ )、酸化ランタン ( $La_2O_3$ )、フッ化ナトリウム ( $NaF$ ) 及び炭酸水素カリウム ( $KHCO_3$ ) を所定の比率で配合した後、乳鉢を用いて、十分に混合撹拌した。得られた混合物を白金るつぼに入れ、電気炉内に設置した。電気炉を 1300 まで昇温し、熔融させて十分均質化した後、水中に流し出し、塊状のガラスとした。得られた塊状のガラスを、アルミナ製のボールミルを用いて、20 時間乾式粉碎した後、120 メッシュの篩を通過させた。さらに、アルミナ製のボールミルを用いて、66 時間湿式粉碎し、ガラス粉末を得た。

10

【 0083 】

次に、ガラス粉末の数平均粒子径及び組成を評価した。

【 0084 】

< ガラス粉末の粒径 >

レーザー回折散乱式粒度分布計 LA-950 (堀場製作所社製) を用いて、ガラス粉末の粒度分布を測定した。

【 0085 】

表 1、2 に、ガラス粉末の数平均粒子径の測定結果を示す。

【 0086 】

< ガラス粉末の組成 >

蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II (リガク社製) を用いて、ガラス粉末を分析し、組成を求めた。

20

【 0087 】

表 1 に、ガラス粉末の組成 (単位: 質量%) の評価結果を示す。

【 0088 】

なお、Zn、Al、Si、Ca、P、Sr、La、Na 及び K の含有量は、それぞれ  $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $P_2O_5$ 、 $SrO$ 、 $La_2O_3$ 、 $Na_2O$  及び  $K_2O$  に換算した量である。

【 0089 】

なお、実施例 1 ~ 13 においては、原料組成物にアルミニウム化合物を配合していないが、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) に換算した量で 0.1 ~ 0.5 質量% のアルミニウムが検出された。この原因としては、粉碎時に使用したアルミナ製のボールやアルミナ製のポット由来のアルミナが混入したこと、あるいは、蛍光 X 線分析装置の検出誤差が考えられる。

30

【 0090 】

[ 接着剤の作製 ]

表 1 A 及び表 1 B に示す配合 [ 質量% ] で、ガラス粉末、メタクリレート、重合開始剤、重合促進剤、重合禁止剤、フィラーを混合することにより、接着剤を作製した。

【 0091 】

ここで、実施例 7 の接着剤は、2 剤型であり、第 1 剤及び第 2 剤を質量比 1 : 1 で混合した。また、実施例 7 以外の接着剤は、1 剤型である。

40

【 0092 】

なお、表 1 A 及び表 1 B における略称の意味は、以下の通りである。

【 0093 】

(メタクリレート)

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

NPG : ネオペンチルグリコールジメタクリレート

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業社製)

Bis-GMA : ビスフェノール A グリシジルメタクリレート (2, 2 - ビス [ 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロポキシ ) フェニル ] プロパン)

50

UDMA：ジ - 2 - メタ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

MDP：10 - メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート  
(光重合開始剤)

CQ：カンファーキノン

TPO：2 , 4 , 6 - トリメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (BAS F社製)

(光重合促進剤)

EPA：4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル

(化学重合開始剤における酸化剤)

BPO：ベンゾイルペルオキシド

(化学重合開始剤における還元剤)

PA：p - トリルジエタノールアミン

(重合禁止剤)

BHT：ジブチルヒドロキソトルエン

(フィラー)

無機フィラー：数平均粒子径 0 . 2  $\mu\text{m}$  のアエロジル R 9 7 2 (日本アエロジル社製)

< 比較例 1 ~ 7 >

[ ガラス粉末の作製 ]

酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ )、無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ )、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ )、リン酸カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )、フッ化ストロンチウム ( $\text{SrF}_2$ )、酸化リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、フッ化ナトリウム ( $\text{NaF}$ ) 及び炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) を所定の比率で配合した後、乳鉢を用いて、十分に混合攪拌した。得られた混合物を白金るつぼに入れ、電気炉内に設置した。電気炉を 1300 まで昇温し、熔融させて十分均質化した後、水中に流し出し、塊状のガラスとした。得られた塊状のガラスを、アルミナ製のボールミルを用いて、20 時間乾式粉碎した後、120 メッシュの篩を通過させた。さらに、アルミナ製のボールミルを用いて、66 時間湿式粉碎し、ガラス粉末を得た。

【 0094 】

[ 接着剤の作製 ]

表 2 に示す配合 [ 質量% ] で、ガラス粉末、メタクリレート、重合開始剤、重合促進剤、重合禁止剤、フィラーを混合することにより、接着剤を作製した。

【 0095 】

ここで、比較例 1 ~ 7 の接着剤は、1 剤型である。

【 0096 】

次に、接着剤の歯質脱灰抑制効果及び接着性を評価した。

【 0097 】

< 歯質脱灰抑制効果 >

ボンディング材 G - プレミオボンド (ジーシー社製) を牛歯象牙質に塗布し、10 秒間放置した後、強圧エアで 5 秒間乾燥させた。次に、接着剤を塗布した後、弱圧エアで接着剤を薄く伸ばした。さらに、光照射器 G - ライトプリマ (ジーシー社製) を用いて、モード 20 で光を照射して、ボンディング材及び接着剤を硬化させた。

【 0098 】

37 の脱灰液 (50 mM 酢酸、1.5 mM 塩化カルシウム、0.9 mM リン酸二水素カリウム、pH 4.5) に、ボンディング材及び接着剤の硬化物が形成された牛歯象牙質を 24 時間浸漬した。

【 0099 】

X 線検査装置 (CT) を用いて、透過法により、ボンディング材及び接着剤の硬化物が形成された牛歯象牙質を撮影し、画像処理ソフトを用いて、撮影された画像を解析し、ミ

10

20

30

40

50

ネラルロス量を求め、歯質脱灰抑制効果を評価した。なお、歯質脱灰抑制効果の判定基準は、以下の通りである。

【0100】

A：ミネラルロス量が3100体積%・ $\mu\text{m}$ 未満である場合

B：ミネラルロス量が3100体積%・ $\mu\text{m}$ 以上3600体積%・ $\mu\text{m}$ 未満である場合

C：ミネラルロス量が3600体積%・ $\mu\text{m}$ 以上である場合

ここで、ボンディング材及び接着剤を塗布しなかった以外は、上記と同様にして、歯質脱灰抑制効果を評価したところ、ミネラルロス量は、4557体積%・ $\mu\text{m}$ 以上であった。

【0101】

10

[接着性]

ウシ下顎前歯の歯冠部を唇面が露出するように常温重合型レジンに包埋した後、粒度が320のSiC研磨紙を用いて、エナメル質（又は象牙質）が露出するまで研磨した。

【0102】

ボンディング材G-プレミオボンド（ジーシー社製）を研磨した歯質に塗布し、10秒間放置した後、強圧エアで5秒間乾燥させた。次に、接着剤を塗布した後、弱圧エアで接着剤を薄く伸ばした。さらに、接着剤が塗布された側の面に、直径が2.38mmの穴が開いているモールド（ULTRADENT社製）を置いて、被接着面の面積を規定した後、光照射器G-ライトプリマ（ジーシー社製）を用いて、モード10で光を照射し、ボンディング材及び接着剤を硬化させた。次に、コンポジットレジンとしての、クリアフィルAP-X（クラレ社製）をモールド内に充填した後、光照射器G-ライトプリマ（ジーシー社製）を用いて、モード20で光を照射し、コンポジットレジン硬化させた。さらに、37℃の水中で24時間保管して、試験体とした。

20

【0103】

小型卓上試験機EZ-S（島津製作所社製）を用いて、クロスヘッドスピード1mm/minの条件で、5個の試験体のせん断試験を実施した後、エナメル質（又は象牙質）に対する接着強さの平均値を求め、接着性を評価した。接着性の判定基準は、以下の通りである。

【0104】

A：接着強さの平均値が25MPa以上である場合

B：接着強さの平均値が25MPa未満である場合

表1A、表1B及び表2に、接着剤の歯質脱灰抑制効果及び接着性の評価結果を示す。

30

【0105】

【表 1 A】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>ガラス粉末</b>							
Zn	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5	50.5
F	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Al	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Si	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
Ca	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
P							
Sr							
La							
Na							
K							
合計	100	100	100	100	100	100	100
数平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>接着剤</b>							
ガラス粉末	10	20	40	20	20	20	20
HEMA	19	18	13.5	18	18	18	19
NPG	19	18	13.5			18	19
3G				18	18		
Bis-GMA	38	35	27	35		25	37.5
UDMA					35		
MDP						10	
CQ	2	1.8	1.5	1.8	1.8	1.8	
TPO	1.5	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	
EPA	4	3.5	3	3.5	3.5	3.5	
BPO							2
PA							2
BHT	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
無機フィラー	6	2		2	2	2	2
合計	100	100	100	100	100	100	100
<b>歯質脱灰抑制効果</b>							
ミネラルロス量 [体積%・ $\mu\text{m}$ ]	2498	2388	2267	2511	2468	2403	2368
判定	A	A	A	A	A	A	A
<b>接着性</b>							
エナメル質	A	A	A	A	A	A	A
象牙質	A	A	A	A	A	A	A

【表 1 B】

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	14
<b>ガラス粉末</b>							
Zn	30.0	26.4	23.8	45.0	49.5	41.7	25.2
F	5.2	6.5	6.8	3.3	3.2	4.7	5.8
Al	0.3	0.3	0.5	0.3	0.1	0.3	0.2
Si	22.9	24.7	23.1	35.5	34.8	37.7	26.8
Ca	7.1	9.6	9.3	11.4		12.1	6.6
P				4.5			
Sr					12.4		
La	34.5	32.5	36.5				33.2
Na						3.5	
K							2.2
合計	100	100	100	100	100	100	100
数平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.4	0.5
<b>接着剤</b>							
ガラス粉末	20	20	20	20	20	20	20
HEMA	18	18	18	18	18	18	18
NPG	18	18	18	18	18	18	18
3G							
Bis-GMA	35	35	35	35	35	35	35
UDMA							
MDP							
CQ	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
TPO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
EPA	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
BPO							
PA							
BHT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
無機フィラー	2	2	2	2	2	2	2
合計	100	100	100	100	100	100	100
<b>歯質脱灰抑制効果</b>							
ミネラルロス量 [体積%・ $\mu\text{m}$ ]	3042	2979	3211	2742	2955	2719	2974
判定	A	A	B	A	A	A	A
<b>接着性</b>							
エナメル質	A	A	A	A	A	A	A
象牙質	A	A	A	A	A	A	A

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>ガラス粉末</b>							
Zn					4.6		
F		13.5	13.1	12.0	11.2	9.4	13.2
Al		25.9	23.9	25.9	21.3	21.4	25.5
Si		23.8	24.0	25.1	23.6	20.9	23.3
Ca			0.3	0.1	1.8		
P		1.3	4.6	3.5	3.5	1.0	4.4
Sr		35.5	34.1	31.9	28.0	47.3	21.5
La					6.0		4.6
Na				1.5			3.2
K							4.3
合計		100	100	100	100	100	100
数平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]		0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4
<b>接着剤</b>							
ガラス粉末		20	20	20	20	20	20
HEMA	21	18	18	18	18	18	18
NPG	21	18	18	18	18	18	18
3G							
Bis-GMA	40	35	35	35	35	35	35
UDMA							
CQ	2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
TPO	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
EPA	4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
BPO							
PA							
BHT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
無機フィラー	10	2	2	2	2	2	2
合計	100	100	100	100	100	100	100
<b>歯質脱灰抑制効果</b>							
ミネラルロス量 [体積%・ $\mu\text{m}$ ]	4542	3615	3890	3865	4050	3892	3769
判定	C	C	C	C	C	C	C
<b>接着性</b>							
エナメル質	A	A	A	A	A	A	A
象牙質	A	A	A	A	A	A	A

表 1 A、表 1 B 及び表 2 から、実施例 1 ~ 14 の接着剤は、歯質脱灰抑制効果及び接着性が高いことがわかる。

【 0 1 0 8 】

これに対して、比較例 1 の接着剤は、ガラス粉末を含まないため、歯質脱灰抑制効果が

10

20

30

40

50

低い。

【 0 1 0 9 】

また、比較例 2 ~ 7 の接着剤は、ガラス粉末中のアルミニウムの含有量が、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) で換算した量で 21.3 ~ 25.9 質量% であるため、歯質脱灰抑制効果が低い。

【 0 1 1 0 】

本国際出願は、2016年6月13日に出願された日本国特許出願 2016 - 117348 に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願 2016 - 117348 の全内容を本国際出願に援用する。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉満 亮介  
東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内
- (72)発明者 立岩 里美  
東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内
- (72)発明者 立花 俊彦  
東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内

審査官 鶴見 秀紀

- (56)参考文献 特開平11-268929(JP,A)  
特表2009-539755(JP,A)  
国際公開第2005/074862(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A61K 6/00-6/10  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)  
CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)