

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6846526号
(P6846526)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(51) Int.Cl.		F I	
A 6 1 K	6/62	(2020.01)	A 6 1 K 6/62
A 6 1 K	6/884	(2020.01)	A 6 1 K 6/884
A 6 1 K	6/30	(2020.01)	A 6 1 K 6/30
A 6 1 K	6/60	(2020.01)	A 6 1 K 6/60
A 6 1 K	6/887	(2020.01)	A 6 1 K 6/887

請求項の数 10 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2019-539520 (P2019-539520)	(73) 特許権者	301069384 クラレノリタケデンタル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(86) (22) 出願日	平成30年8月28日(2018.8.28)	(74) 代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/031734	(74) 代理人	100174779 弁理士 田村 康晃
(87) 国際公開番号	W02019/044815	(72) 発明者	野尻 大和 東京都千代田区大手町一丁目1番3号 ク ラレノリタケデンタル株式会社内
(87) 国際公開日	平成31年3月7日(2019.3.7)	(72) 発明者	河島 光伸 東京都千代田区大手町一丁目1番3号 ク ラレノリタケデンタル株式会社内
審査請求日	令和2年2月26日(2020.2.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2017-163722 (P2017-163722)		
(32) 優先日	平成29年8月28日(2017.8.28)		
(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】 非溶媒系歯科用接着性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性基含有重合性単量体(A)、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)、及び25での水への溶解度が10g/L以上である水溶性光重合開始剤(C)を含有する、非溶媒系歯科用接着性組成物。

【請求項2】

酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)をさらに含む、請求項1に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

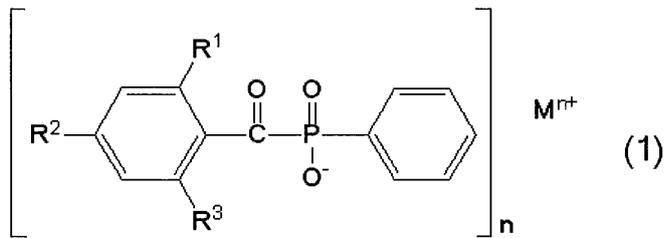
【請求項3】

酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)と酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)の合計質量に対する酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)の含有量が50質量%以下である、請求項2に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

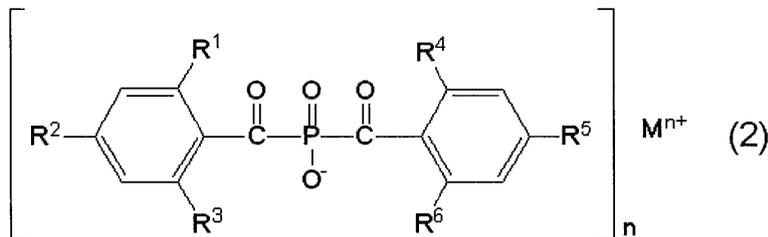
【請求項4】

前記水溶性光重合開始剤(C)が、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1~3のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

【化 1】



【化 2】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は互いに独立して、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子であり、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン（ピリジン環が置換基を有していてもよい）、又は $\text{HN}^+R^7R^8R^9$ （式中、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は互いに独立して、有機基又は水素原子）、で示されるアンモニウムイオンであり、nは1又は2を表す。]

【請求項 5】

前記酸性基含有重合性単量体（A）が、リン酸基含有重合性単量体である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

【請求項 6】

25 での水への溶解度が10 g/L未満である非水溶性光重合開始剤（E）をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

【請求項 7】

前記水溶性光開始剤（C）と非水溶性光重合開始剤（E）の質量比が、10：1～1：10である、請求項6に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む、歯科用ボンディング材。

【請求項 9】

請求項1～7のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む、自己接着性歯科用コンポジットレジン。

【請求項 10】

請求項1～7のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む、歯科用セメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科医療分野において使用される歯科用接着性組成物に関するものであり、より詳細には、水及び有機溶媒を実質的に含有しておらず、水分を含有する湿潤体と接触することにより接着界面における硬化が促進される非溶媒系歯科用接着性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

齲蝕などにより損傷した歯質（エナメル質、象牙質及びセメント質）の修復には、通常

10

20

30

40

50

、充填用コンポジットレジン、充填用コンポマーなどの充填修復材料や、金属合金、陶材、レジン材料などの歯冠修復材料が用いられる。しかし、一般的に、充填修復材料及び歯冠修復材料（本明細書においては、両者を「歯科用修復材料」と総称することがある）自体には歯質に対する接着性がない。このため、従来、歯質と歯科用修復材料との接着には、接着材を用いる様々な接着システムが用いられている。従来汎用されている接着システムとしては、歯質の表面に、リン酸水溶液などの酸エッチング材を用いてエッチング処理を施した後に、接着材であるボンディング材を塗布して、歯質と歯科用修復材料とを接着する、いわゆる酸エッチング型（トータルエッチング型）の接着システムがある。

【0003】

一方、酸エッチング材を用いない接着システムとして、いわゆるセルフエッチング型の接着システムがある。この接着システムは、従来は、歯質の表面に酸性モノマーと親水性モノマーと水とを含有するセルフエッチングプライマーを塗布した後、水洗することなく、架橋性モノマーと重合開始剤とを含有するボンディング材を塗布する2ステップの接着システムが主流であったが、最近では、セルフエッチングプライマーとボンディング材の機能を併せ持つ1液型の歯科用接着材（1液型のボンディング材）を用いた1ステップの接着システムが汎用されている。

10

【0004】

1液型のボンディング材は、一般的に、酸性モノマー、親水性モノマー、架橋性モノマーなどをモノマー成分として含有し、水や親水性の揮発性有機溶媒が一般的に用いられている。

20

【0005】

しかしながら、上記のような1液型のボンディング材を用いて窩洞の修復を行う場合、これを硬化させるに先立って、エアブローによりボンディング材に含まれている水や有機溶媒を除去することが必要である。水や有機溶媒が存在していると、硬化不良や硬化遅延を生じてしまうからである。このため、水や有機溶媒を除去するためのエアブローなどの工程を省略することを目的として、水及び有機溶媒を実質的に含まない非溶媒系歯科用接着性組成物に対する要望が高まっていた。

【0006】

また、最近、歯科用コンポジットレジンに接着性を持たせた自己接着性歯科用コンポジットレジンが開発され、ボンディング材の使用を省略して修復治療の操作ステップを減少させた非溶媒系歯科用接着性組成物も実用化され始めている。

30

【0007】

上記のような接着システムにおいては、いずれも修復すべき部位にボンディング材を塗布し、光硬化させたり、また自己接着性歯科用コンポジットレジンであれば該材料を充填し、光硬化させることが通常行われている。そのため、このような接着システムには光重合性を付与するため光重合開始剤が用いられる。該光重合開始剤としては、従来からよく知られたカンファーキノン/第3級アミン系が最も一般的である。一方、光硬化特性に優れ、変着色の少ない光重合開始剤としてアシルホスフィンオキシド化合物が知られている。中でも、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は、歯質に対して優れた接着性を重合性組成物に付与することが知られており、広く用いられている（非特許文献1参照）。

40

【0008】

例えば特許文献1~3にもアシルホスフィンオキシド化合物を配合した2ステップ及び1ステップの接着システムが提案されている。しかしながら、このような従来のアシルホスフィンオキシド化合物を更なる接着性向上のために接着界面の硬化性向上を狙い、光重合開始剤を増量して組成物自体の硬化性を高めても歯質に対する接着性向上には限界があり、また水への溶解性が低いために湿潤体である歯質に対しての溶解、分散、拡散が不十分であり、本発明者らが後に行った検討によれば改善の余地があることがわかった。

【0009】

特許文献4には、（メタ）アクリレート系単量体、水、光重合開始剤として水溶性のア

50

シルホスフィンオキシド化合物を主要構成要素とする歯科用光重合性組成物が記載されている。しかしながら、特許文献4の組成物は、水が必須成分であり、水及び有機溶媒を実質的に含有していない非溶媒系歯科用接着性組成物には、適用することが困難であることが当時から確認されていた。

【0010】

特許文献5、6には、歯質に対し高い接着性を付与でき、また、接着操作間のばらつきが小さい安定した接着性を付与できる新規な(ビス)アシルホスフィンオキシド化合物を含む重合性組成物が提案されている。しかしながら、これらの重合性組成物を水及び有機溶媒を実質的に含有していない非溶媒系歯科用接着性組成物として適用すると、接着界面における重合促進が不十分であり、象牙質に対する初期接着力、接着耐久性共に低く、接着試験後の破壊面は、接着力が十分に高ければ被着体である象牙質が凝集破壊するところ、接着力の低さに由来して接着性組成物と象牙質との間の界面での破壊が支配的であるという問題が確認されており、本発明者らが後に行った検討によれば改善の余地があることがわかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2000-16911号公報

【特許文献2】特開2000-212015号公報

【特許文献3】国際公開第2010/008077号

【特許文献4】特開2000-159621号公報

【特許文献5】特開2012-46456号公報

【特許文献6】特開2012-62280号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】デンタルマテリアルズ(Dental Materials)2005年、第21巻、p.895~910

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

そこで、本発明は、歯質(湿潤体)に対して高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示し、且つ、水及び有機溶媒を実質的に含有していない非溶媒系歯科用接着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】

【0014】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の光重合開始剤を含む非溶媒系歯科用接着性組成物により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明は、

[1] 酸性基含有重合性単量体(A)、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)、及び25℃での水への溶解度が10g/L以上である水溶性光重合開始剤(C)を含有する、非溶媒系歯科用接着性組成物；

40

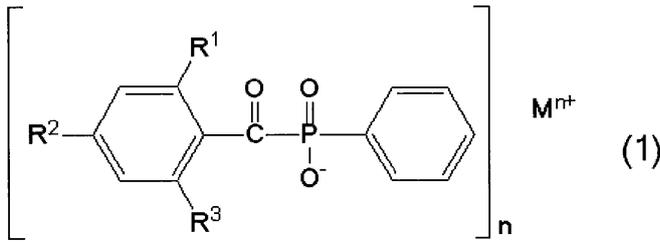
[2] 酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)をさらに含む、[1]に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

[3] 酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)と酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)の合計質量に対する酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)の含有量が50質量%以下である、[2]に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

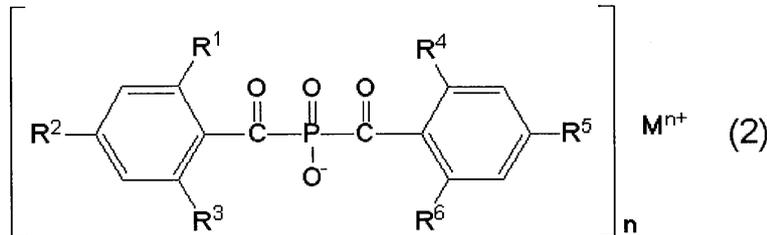
[4] 前記水溶性光重合開始剤(C)が、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]~[3]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

50

【化1】



【化2】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は互いに独立して、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子であり、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン（ピリジン環が置換基を有していてもよい）、又は $\text{HN}^+\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9$ （式中、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は互いに独立して、有機基又は水素原子）、で示されるアンモニウムイオンであり、 n は1又は2を表す。]

[5] 前記酸性基含有重合性単量体(A)が、リン酸基含有重合性単量体である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

[6] 25 での水への溶解度が10g/L未満である非水溶性光重合開始剤(E)をさらに含む、[1]～[5]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

[7] 前記水溶性光開始剤(C)と非水溶性光重合開始剤(E)の質量比が、10:1～1:10である、[6]に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物；

[8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む歯科用ボンディング材；

[9] [1]～[7]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む自己接着性歯科用コンポジットレジン；

[10] [1]～[7]のいずれか1項に記載の非溶媒系歯科用接着性組成物を含む歯科用セメント；

を包含する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、歯質（湿潤体）に対して高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示し、水及び有機溶媒を実質的に含有していない非溶媒系歯科用接着性組成物、及び該組成物を用いた歯科用ボンディング材、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメントが提供される。

【0017】

さらに、本発明において疎水性重合性単量体と親水性重合性単量体の組成を調整することにより、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示す非溶媒系歯科用接着性組成物が提供される。前述の通り歯質、とりわけ象牙質は水を12%含有する湿潤体であり、また、その修復される歯牙の表面は、注水下エアタービンで切削され、水洗された後にエアブローによる乾燥はなされるが、高湿度の呼気の影響により通常湿潤状態にある。一方で、ラバーダム等の防湿装置の装着により修復される歯牙に対する呼気の影響を遮断したうえで、エアブローによって表面の水が取り除かれたような乾燥した状態であっても、前述した組成の調整により高い初期接着力、接着耐久性

10

20

30

40

50

、象牙質凝集破壊率を示す。なお、本明細書における「乾燥状態」にある歯質（又は象牙質）とは、エアブローによって表面の水が十分に取り除かれた状態のものを指す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、酸性基含有重合性単量体（A）、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（B）、及び25℃での水への溶解度が10g/L以上である水溶性光重合開始剤（C）（以下、単に「水溶性光重合開始剤（C）」と称する。）を必須成分として含む。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、メタクリルとアクリルの総称であり、これと類似の表現についても同様である。なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

10

【0019】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、硬化不良や硬化遅延をもたらす溶媒、即ち、水や有機溶媒を含有しないため、これを硬化する際にエアブローなどによる溶媒の除去工程を省略できるという利点、また水や有機溶媒を含有しない歯科用コンポジットレジンに接着性を持たせた自己接着性歯科用コンポジットレジンとして応用できるという利点がある。但し、硬化不良や硬化遅延などの不都合を生じない限りにおいて、微量の水分や有機溶媒の混入（例えば、該組成物に対して3質量%以下）は許容される。従って、配合する成分によっては、水や有機溶媒を含む形で販売されているものもあるが（例えばコロイダルシリカなど）、このような場合には、水や有機溶媒を許容限度にまで除去することで、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物の調製に供される。

20

【0020】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物が、象牙質に対して、高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示す理由は定かではないが、以下の様に推定される。即ち、前記水溶性光重合開始剤（C）を含めると、親水的な歯質界面での重合硬化性が向上することに起因されるものと推測される。歯質、特に象牙質は、水分を含んでいるため、界面が親水的であり、象牙質に対する接着力を高めるためには、その親水的な歯質界面に歯科用接着性組成物の重合性単量体が浸透した樹脂含浸層を形成させ、重合率を高めて強固な接着層とする必要がある。従来の自己接着性歯科用コンポジットレジンのような溶剤を含まない非溶媒系歯科用接着性組成物では、脱灰、浸透作用が弱く、通法の非水溶性光重合開始剤を用いた組成物では重合率が不十分で脆弱な樹脂含浸層しか得られなかった。そのため、該欠点を補い十分な樹脂含浸層を形成するためには接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性を特に高める必要があった。それに対して、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物では、前記水溶性光重合開始剤（C）を用いることによって、歯質（湿潤体）表面と接触し、水に局所的に溶解した部分では、水溶性光重合開始剤（C）が高濃度となり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性を選択的に高めることができる。その結果、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は高い接着力を有するものと考えられる。

30

【0021】

以下、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物に用いられる各成分について、説明する。

【0022】

〔酸性基含有重合性単量体（A）〕

酸性基含有重合性単量体（A）は、酸エッチング効果及びプライマー処理効果を有しており、脱灰作用及び浸透作用を与える成分である。また、酸性基含有重合性単量体（A）は、重合可能であり、硬化作用も付与する。酸性基含有重合性単量体（A）を含有することにより、歯質に対する接着性と接着耐久性が向上する。

40

【0023】

酸性基含有重合性単量体（A）としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基などの酸性基を少なくとも1個有し、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基などの重合性基を少なくとも1個有する重合性単量体が挙げられる。下記に酸性基含有重合性単量体（A）の具体例を挙げ

50

る。

【0024】

リン酸基含有重合性単量体としては、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、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、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、16 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、20 - (メタ) アクリロイルオキシイコシ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、ビス〔4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9 - (メタ) アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1, 3 - ジ(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、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、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 2 - プロモエチル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 - (1 - ヒドロキシメチル) エチル〕ヒドロジェンホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

10

20

【0025】

ピロリン酸基含有重合性単量体としては、ピロリン酸ビス〔2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ビス〔4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル〕及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

30

【0026】

チオリン酸基含有重合性単量体としては、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンチオホスフェート、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンチオホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンチオホスフェート、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンチオホスフェート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンチオホスフェート、7 - (メタ) アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンチオホスフェート、8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンチオホスフェート、9 - (メタ) アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンチオホスフェート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンチオホスフェート、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンチオホスフェート、16 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンチオホスフェート、20 - (メタ) アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンチオホスフェート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

40

【0027】

ホスホン酸基含有重合性単量体としては、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、5 - (メタ) アクリロイルオキシペンチル - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシル - 3 - ホスホノプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシル - 3 - ホスホノアセテート、10 - (メタ) アクリロイルオキシデ

50

シル - 3 - ホスホノアセテート及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が挙げられる。

【0028】

スルホン酸基含有重合性単量体としては、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - スルホエチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

【0029】

カルボン酸基含有重合性単量体としては、分子内に1つのカルボキシ基を有する重合性単量体と、分子内に複数のカルボキシ基を有する重合性単量体とが挙げられる。

【0030】

分子内に1つのカルボキシ基を有する重合性単量体としては、(メタ) アクリル酸、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、O - (メタ) アクリロイルチロシン、N - (メタ) アクリロイルチロシン、N - (メタ) アクリロイルフェニルアラニン、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 - o - アミノ安息香酸、p - ビニル安息香酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、3 - (メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、N - (メタ) アクリロイル - 5 - アミノサリチル酸、N - (メタ) アクリロイル - 4 - アミノサリチル酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート及びこれらの酸ハロゲン化物が例示される。

【0031】

分子内に複数のカルボキシ基を有する重合性単量体としては、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキサン - 1, 1 - ジカルボン酸、9 - (メタ) アクリロイルオキシノナン - 1, 1 - ジカルボン酸、10 - (メタ) アクリロイルオキシデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、12 - (メタ) アクリロイルオキシドデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、13 - (メタ) アクリロイルオキシトリデカン - 1, 1 - ジカルボン酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4 - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリテートアンハイドライド、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4 - (メタ) アクリロイルオキシデシルトリメリテート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 3' - (メタ) アクリロイルオキシ - 2' - (3, 4 - ジカルボキシベンゾイルオキシ) プロピルサクシネート及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物が例示される。

【0032】

これらの酸性基含有重合性単量体の中でも、リン酸基又はピロリン酸基含有 (メタ) アクリル系単量体が歯質に対してより優れた接着性を発現するので好ましく、特に、リン酸基含有 (メタ) アクリル系単量体が好ましい。その中でも、有機溶媒の不存在下で高い脱灰性を示し、高い接着性を示すという点で、分子内に主鎖として炭素数が6 ~ 20のアルキル基又はアルキレン基を有する2価のリン酸基含有 (メタ) アクリル系単量体がより好ましく、10 - メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェートなどの分子内に主鎖として炭素数が8 ~ 12のアルキレン基を有する2価のリン酸基含有 (メタ) アクリル系単量体が最も好ましい。

【0033】

酸性基含有重合性単量体 (A) は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。酸性基含有重合性単量体 (A) の含有量が過多及び過少いずれの場合も接着性が低下することがある。そこで、酸性基含有重合性単量体 (A) の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、1 ~ 50質量部の範囲が好ましく、3 ~ 40質量部の範囲がより好ましく、5 ~ 30質量部の範囲が最も好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

〔 酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 〕

酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) としては、酸性基を有さず、重合性基を有するラジカル重合性単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は (メタ) アクリル基及び / 又は (メタ) アクリルアミド基が好ましい。酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) とは、25 における水に対する溶解度が 10 質量 % 未満のものを意味し、例えば、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体などの架橋性の重合性単量体が例示される。酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) は、非溶媒系歯科用接着性組成物の機械的強度、取り扱い性などを向上させる。

10

【 0 0 3 5 】

芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、2, 2 - ビス ((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ポ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ジエトキシフェニル) - 2 - (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 - (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) プロパンなどが挙げられる。これらの中でも、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 (通称「Bis - GMA」)、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 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン (エトキシ基の平均付加モル数が 2 . 6 のもの、通称「D - 2 . 6 E」)、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) プロパンが好ましい。

20

30

【 0 0 3 6 】

脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、例えば、グリセロールジ (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、プロピレングリコールジ (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、1, 3 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2 - ビス (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) エタン、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、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド、N - メタクリロイルオキシプロピルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート (通称「3G」)、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 2 - ビス (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)

40

50

エタン、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)ジメタクリレート(通称「UDMA」)が好ましい。乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート(通称「DD」)、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)ジメタクリレート、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド(通称「MAEA」)が好ましい。

【0037】

三官能性以上の重合性単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、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)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(メタ)アクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタンなどが挙げられる。これらの中でも、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が好ましい。

【0038】

上記の酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)の中でも、機械的強度や取り扱い性の観点で、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、及び脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体が好ましく用いられる。芳香族化合物系の二官能性重合性単量体としては、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、及び2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(エトキシ基の平均付加モル数が2.6のもの)が好ましい。脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体としては、グリセロールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)エタン、及び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)ジメタクリレート、N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミドが好ましい。

【0039】

上記の酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)の中でも、湿潤状態にある歯質に対する初期接着力、接着耐久性、機械的強度の観点から、Bis - GMA、D - 2.6E、3G、UDMA、DD、MAEAがより好ましく、Bis - GMA、UDMA、3Gがさらに好ましい。乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、Bis - GMA、D - 2.6E、3G、UDMA、DD、MAEAがより好ましく、D - 2.6E、DD、MAEAがさらに好ましい。

【0040】

酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)の含有量が過大な場合は、組成物の歯質への浸透性が低下して接着力が低下することがあり、同含有量が過少な場合は、機械的強度を向上する効果が十分に得られないおそれがある。そこで、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、9~90質量部の範囲が好ましく、15~80質量部の範囲がより好ましく、20~75質量部の範囲がさらに好ましく、30~70質量部の範囲が最も好ましい。一方、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、40~99質量部の範囲が好ましく、60~99質量部の範囲がより好ましく、80~99質量部の範囲が最も好ましい。

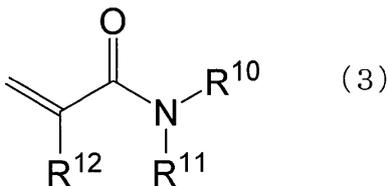
【0041】

〔酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)〕

酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)としては、酸性基を有さず、重合性基を有するラジカル重合性単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は(メタ)アクリル基及び/又は(メタ)アクリルアミド基が好ましい。酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)とは、25における水に対する溶解度が10質量%以上のものを意味し、該溶解度が30質量%以上のものが好ましく、25において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)は、非溶媒系歯科用接着性組成物の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分(コラーゲン)に接着する。酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)としては、水酸基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、アミド基などの親水性基を有するものが好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-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-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、ポリエチレングリコールジ(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)などの親水性の単官能性(メタ)アクリレート系重合性単量体; N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、4-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-トリヒドロキシメチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド及び下記一般式(3)で表される単官能(メタ)アクリルアミド系重合性単量体などの親水性の単官能性(メタ)アクリルアミド系重合性単量体などが挙げられる。

【0042】

【化3】



(式(3)中、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1~3のアルキル基であり、 R^{12} は水素原子又はメチル基である)

【0043】

R^{10} 及び R^{11} における前記置換基としては、式(1)の置換基を同様に使用できる。 R^{10} 及び R^{11} における前記炭素数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

【0044】

これら酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)の中でも、歯質に対する接着性の観点から、2-ヒドロキシエチル(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、ジアセトン(メタ)アクリルアミド及び親水性の単官能性(メタ)アクリルアミド系重合性単量体が好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、一般式(3)で表される単官能性(メタ)アクリルアミド系重合性単量体がより好ましい。酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)は、1種を単独で配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

【0045】

また、一般式(3)で表される単官能性(メタ)アクリルアミド系重合性単量体の中でも、貯蔵安定性の観点から、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN,N-ジエチルアクリルアミドがより好ましく、N,N-ジエチルアクリルアミドが最も好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明における酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量が過少な場合には接着力向上効果が十分に得られないおそれがあり、過多な場合には機械的強度が低下することがある。そこで、酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、9～90質量部の範囲が好ましく、15～80質量部の範囲がより好ましく、20～75質量部の範囲がさらに好ましく、30～70質量部の範囲が特に好ましい。一方、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0～50質量部の範囲が好ましく、0～20質量部の範囲がより好ましく、0～10質量部の範囲が特に好ましい。酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量は0であってもよい。

10

【 0 0 4 7 】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を発現する観点から、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（B）と酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の合計質量に対する酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量が50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。酸性基を有しない親水性重合性単量体（D）の含有量は0であってもよい。

20

【 0 0 4 8 】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物が酸性基を有しない疎水性重合性単量体（B）を多量に含有する組成である場合、歯面の状態（湿潤又は乾燥状態）によらず、象牙質に対して、高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示す理由は定かではないが、以下の様に推定される。即ち、前記水溶性光重合開始剤（C）は水溶性であることから、酸性基を有しない疎水性重合性単量体（B）を多量に含有する組成に対して溶解性が悪い。その結果、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物が歯質（湿潤又は乾燥状態）に接触した時に、水溶性光重合開始剤（C）はより溶けやすい歯質側へ移動し、歯質内へと浸透し、硬化される。その結果、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を有するものと考えられる。

30

【 0 0 4 9 】

〔水溶性光重合開始剤（C）〕

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、25 での水への溶解度が10g/L以上である水溶性光重合開始剤（C）を含む。本発明では、水溶性光重合開始剤（C）を用いることを技術の核とし、このような水溶性光重合開始剤（C）を他の成分と組み合わせることで、前記非溶媒系歯科用接着性組成物の高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を達成することができる。

【 0 0 5 0 】

水溶性光重合開始剤（C）は、前記溶解度が10g/L以上であり、15g/L以上であることが好ましく、20g/L以上であることがさらに好ましく、25g/L以上であることが最も好ましい。同溶解度が10g/L未満の場合は、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物を湿潤体に適用した場合に、接着界面部において水溶性光重合開始剤（C）が湿潤体の水に十分に溶解せず、その結果、重合促進効果が発現しにくくなる。

40

【 0 0 5 1 】

水溶性光重合開始剤（C）としては、例えば、水溶性アシルホスフィンオキシド類、水溶性チオキサントン類、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンの水酸基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの水酸基及び/又はフェニル基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンのフェニル基へ-OCH₂COO⁻Na⁺を導入したもの、2-ヒドロキ

50

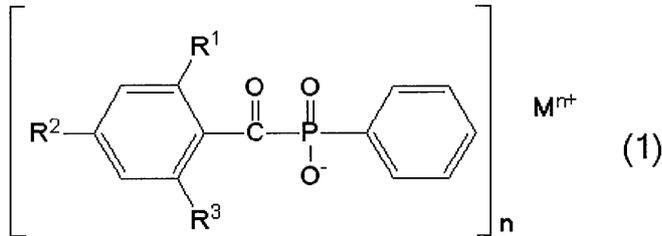
シ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンの水酸基及び/又はフェニル基へ(ポリ)エチレングリコール鎖を導入したもの、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンのフェニル基へ $-OCH_2COO^-Na^+$ を導入したものなどの - ヒドロキシアルキルアセトフェノン類; 2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタノン - 1 などの - アミノアルキルフェノン類のアミノ基を四級アンモニウム塩化したものなどが挙げられる。

【0052】

前記水溶性アシルホスフィンオキシド類は、下記一般式(1)、(2)で表される。

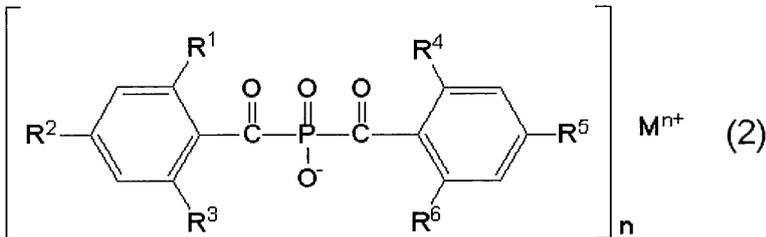
【0053】

【化4】



【0054】

【化5】



【0055】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は互いに独立して、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子であり、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン(ピリジン環が置換基を有していてもよい)、又は $HN^+R^7R^8R^9$ (式中、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は互いに独立して、有機基又は水素原子)、で示されるアンモニウムイオンであり、nは1又は2を表す。]

【0056】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のものであれば特に限定されず、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基などが挙げられる。Mがピリジニウムイオンである場合のピリジン環の置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシ基、炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖状のアシル基、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基などが挙げられる。Mとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、マグネシウムイオン、ピリジニウムイオン(ピリジン環が置換基を有していてもよい)、又は $HN^+R^7R^8R^9$ (式中、記号は上記と同一意味を有する)で示されるアンモニウムイオンが好ましい。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンが挙げられる。アルカリ土類金属イオンとしては、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ラジウムイオンが挙げられる。 R^7 、 R^8 、及び R^9 の有機基としては、前記ピリジン環の置換基と同様のもの(ハロゲン原子を除く)が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

これらの中でも、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 がメチル基である化合物が組成物中での保存安定性や色調安定性の点から好ましい。一方、 M^{n+} の例としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、各種のアミンから誘導されるアンモニウムイオンが挙げられ、アミンの例としては、アンモニア、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアニリン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、 N,N -ジメチルアミノメタクリレート、 N,N -ジメチルアミノ安息香酸及びそのアルキルエステル、 N,N -ジエチルアミノ安息香酸及びそのアルキルエステル、ジエタノールパラトルイジンなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

これら水溶性アシルホスフィンオキシド類の中でも、フェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸ナトリウム塩、フェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸リチウム塩、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸ナトリウム塩、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸リチウム塩が特に好ましい。

【 0 0 5 9 】

このような構造を有する水溶性アシルホスフィンオキシド化合物は、公知方法に準じて合成することができ、一部は市販品としても入手可能である。例えば、特開昭57-197289号公報や国際公開第2014/095724号などに開示された方法により合成することができる。

【 0 0 6 0 】

前記水溶性チオキサントン類としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-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、2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-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、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-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、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-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、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、2-ヒドロキシ-3-(1,3,4-トリメチル-9-オキソ-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などが使用できる。

【 0 0 6 1 】

水溶性光重合開始剤(C)は、歯質(湿潤体)表面の水に溶解し、接着界面及び樹脂含浸層内部の重合硬化性を選択的に高めることができれば、非溶媒系歯科用接着性組成物に溶解されていても組成物中に粉末で分散されていてもいい。

【 0 0 6 2 】

水溶性光重合開始剤(C)を粉末で分散する場合、その平均粒子径が過大であると沈降しやすくなるので、 $500\mu m$ 以下が好ましく、 $100\mu m$ 以下がより好ましく、 $50\mu m$ 以下が最も好ましい。一方、平均粒子径が過小であると粉末の比表面積が過大になって組成物への分散可能な量が減少するので、 $0.01\mu m$ 以上が好ましい。すなわち、水溶性光重合開始剤(C)の平均粒子径は $0.01\sim 500\mu m$ の範囲が好ましく、 $0.01\sim 100\mu m$ の範囲がより好ましく、 $0.01\sim 50\mu m$ の範囲が最も好ましい。

【 0 0 6 3 】

水溶性光重合開始剤(C)を粉末で分散する場合の開始剤の形状については、球状、針状、板状、破砕状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。水溶性光重合開始剤(C)は、粉碎法、凍結乾燥法、再沈殿法などの従来公知の方法で作製することができる。例えば、以下の方法で得ることができる。

方法1：水溶性光重合開始剤(C)の水溶液を調製し、この水溶液を -50 にて凍結

10

20

30

40

50

させた後、凍結状態で真空乾燥を行うことで得る方法；

方法2：水溶性光重合開始剤（C）の飽和水溶液を調製し、この水溶液を0のエタノールへ注ぎ、生じた結晶をろ別しエタノールで洗浄後、空気乾燥させることで得る方法；

方法3：水溶性光重合開始剤（C）の飽和水溶液を調製し、この水溶液を0に急冷却した後、生じた結晶をろ別し、空気乾燥させることで得る方法；及び

方法4：機械的粉碎及びふるい分けにより得る方法。

【0064】

各々の水溶性光重合開始剤（C）の粉末の平均粒子径は、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト（Mac-View；マウンテック社製）を用いて画像解析を行った後に体積平均粒子径として算出することができる。

10

【0065】

これらの水溶性光重合開始剤（C）の作製方法のうち、得られる粉末の平均粒子径の観点で、凍結乾燥法（方法1）及び再沈殿法（方法2）が好ましく、凍結乾燥法（方法1）がより好ましい。

【0066】

水溶性光重合開始剤（C）の含有量は、得られる非溶媒系歯科用接着性組成物の硬化性などの観点からは、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示す点から、0.05～10質量部がより好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。水溶性光重合開始剤（C）の含有量が0.01質量部未満の場合、接着界面での重合が十分に進行せず、接着強さの低下を招くおそれがあり、より好適には0.01質量部以上である。一方、水溶性光重合開始剤（C）の含有量が20質量部を超える場合、水溶性光重合開始剤（C）の重合性能が低い場合には、十分な接着強さが得られなくなるおそれがあり、さらには非溶媒系歯科用接着性組成物における溶解、分散、拡散が不十分になるおそれがある。

20

【0067】

〔非水溶性光重合開始剤（E）〕

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、硬化性の観点から、水溶性光重合開始剤（C）以外に25での水への溶解度が10g/L未満である非水溶性光重合開始剤（E）（以下、単に「非水溶性光重合開始剤（E）」と称する。）を含んでいてもよい。本発明に用いられる非水溶性光重合開始剤（E）は、公知の光重合開始剤を使用することができる。非水溶性光重合開始剤（E）は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせ合わせて配合してもよい。

30

【0068】

非水溶性光重合開始剤（E）としては、水溶性光重合開始剤（C）以外の（ビス）アシルホスフィンオキシド類、チオキサントン類、ケタール類、 α -ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物、 α -アミノケトン系化合物などが挙げられる。

【0069】

前記（ビス）アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、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シド、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シド、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。ビスアシルホスフィンオキシド類としては、ビス（2,6-ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、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シド、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シド、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シド、ビス（2,6-ジメ

40

50

トキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、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シド、ビス(2,4,6-トリメチルペンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,5,6-トリメチルペンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0070】

前記チオキサントン類としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン-9-オンなどが挙げられる。

【0071】

前記ケタール類としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどが挙げられる。

10

【0072】

前記 -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ベンジル、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-フェナントレンキノン、4,4'-オキシベンジル、アセナフテンキノンなどが挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、カンファーキノンが特に好ましい。

【0073】

前記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)、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-チエノイルクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、3-ベンゾイルクマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3,5-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3-ベンゾイル-6-ブロモクマリン、3,3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、3-カルボキシクマリン、3-カルボキシ-7-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-8-メトキシクマリン、3-アセチルベンゾ[f]クマリン、3-ベンゾイル-6-ニトロクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノ)クマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-(4-ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、3-(4-エトキシシンナモイル)-7-メトキシクマリン、3-(4-ジメチルアミノシンナモイル)クマリン、3-(4-ジフェニルアミノシンナモイル)クマリン、3-[(3-ジメチルベンゾチアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3-[(1-メチルナフト[1,2-d]チアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3,3'-カルボニルビス(6-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾイル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジオクチルアミノ)クマリン、3-アセチル-7-(ジメチルアミノ)クマリン、3,3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)、3,3'-カルボニル-7-ジエチルアミノクマリン-7'-ビス(ブトキシエチル)アミノクマリン、10-[3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1-オキソ-2-プロペニル]-2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル1H,5H,11H-[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-オン、10-(2-ベンゾチアゾイル)-2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル1H,5H,11H-[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-オンなどの特開平9-3109号公報、特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

20

30

40

50

【0074】

上述のクマリン化合物の中でも、特に、3, 3' - カルボニルビス(7 - ジエチルアミノクマリン)及び3, 3' - カルボニルビス(7 - ジブチルアミノクマリン)が好適である。

【0075】

前記アントラキノン類としては、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 - ブ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が挙げられる。

【0076】

前記ベンゾインアルキルエーテル化合物としては、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が挙げられる。

【0077】

前記 - アミノケトン系化合物としては、例えば、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンなどが挙げられる。

【0078】

これらの非水溶性光重合開始剤(E)の中でも、(ビス)アシルホスフィンオキシド類、 α - ジケトン類、及びクマリン化合物からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。これにより、可視及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源を用いても十分な光硬化性を示す非溶媒系歯科用接着性組成物が得られる。

【0079】

非水溶性光重合開始剤(E)の含有量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性などの観点からは、非水溶性光重合開始剤(E)の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.01~10質量%の範囲が好ましく、0.05~7質量%の範囲がより好ましく、0.1~5質量%の範囲が最も好ましい。なお、非水溶性光重合開始剤(E)の含有量が10質量%を超えると、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、十分な接着強度が得られなくなるおそれがあり、さらには非溶媒系歯科用接着性組成物からの析出を招くおそれがある。

【0080】

本発明における水溶性光重合開始剤(C)と非水溶性光重合開始剤(E)の質量比〔(C):(E)〕は、好ましくは10:1~1:10であり、より好ましくは7:1~1:7であり、さらに好ましくは5:1~1:5であり、最も好ましくは3:1~1:3である。水溶性光重合開始剤(C)が質量比10:1より多く配合されると、非溶媒系歯科用接着性組成物自体の硬化性が低下し、高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を発現させるのが困難になる場合がある。一方、非水溶性光重合開始剤(E)が質量比1:10より多く配合されると、非溶媒系歯科用接着性組成物自体の硬化性は高められるものの接着界面部分の重合促進は不十分になり、高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を発現させるのが困難になる場合がある。

【0081】

〔化学重合開始剤〕

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、さらに化学重合開始剤を含有することができ、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。代表的な有機過酸化物としては、例えば、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これら有機過酸化物の具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものを挙げるができる。

【0082】

10

20

30

40

50

〔重合促進剤（F）〕

他の実施態様では、非水溶性光重合開始剤（E）及びノ又は化学重合開始剤とともに重合促進剤（F）が用いられる。本発明に用いられる重合促進剤（F）としては、例えば、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ尿素化合物などが挙げられる。

【0083】

重合促進剤（F）として用いられるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミンなどの第1級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルエタノールアミンなどの第2級脂肪族アミン；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-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、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、非溶媒系歯科用接着性組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

【0084】

また、芳香族アミンとしては、例えば、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-ビス(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、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、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸メチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸プロピル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル、4-(N,N-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-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸ブチルなどが挙げられる。これらの中でも、非溶媒系歯科用接着性組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N,N-ビス(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、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル及び4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0085】

スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、及びチオ尿素化合物の具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものを挙げるができる。

【0086】

上記の重合促進剤（F）は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせる場合でもよい。本発明に用いられる重合促進剤（F）の含有量は特に限定されないが、得ら

10

20

30

40

50

れる非溶媒系歯科用接着性組成物の硬化性などの観点からは、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、0.001~30質量部が好ましく、0.01~10質量部がより好ましく、0.1~5質量部が最も好ましい。重合促進剤(F)の含有量が0.001質量部未満の場合、重合が十分に進行せず、接着性の低下を招くおそれがあり、より好適には0.05質量部以上である。一方、重合促進剤(F)の含有量が30質量部を超える場合、重合開始剤自体の重合性能が低い場合には、十分な接着性が得られなくなるおそれがあり、さらには非溶媒系歯科用接着性組成物からの析出を招くおそれがあるため、より好適には20質量部以下である。

【0087】

〔フィラー(G)〕

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物に、実施態様に応じて、さらにフィラー(G)を配合してもよい。フィラー(G)としては、通常、有機フィラー、無機フィラー及び有機-無機複合フィラーに大別される。有機フィラーの素材としては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いることができる。有機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる非溶媒系歯科用接着性組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記有機フィラーの平均粒子径は、0.001~50 μm であることが好ましく、0.001~10 μm であることがより好ましい。

【0088】

無機フィラーの素材としては、石英、シリカ、アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-酸化バリウム、シリカ-ジルコニア、シリカ-アルミナ、ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ガラスセラミック、アルミノシリケートガラス、バリウムポロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムポロアルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、カルシウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムカルシウムフルオロアルミノシリケートガラスなどが挙げられる。これらもまた、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることができる。無機フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記無機フィラーの平均粒子径は0.001~50 μm であることが好ましく、0.001~10 μm であることがより好ましい。

【0089】

無機フィラーの形状としては、不定形フィラー及び球状フィラーが挙げられる。組成物の機械的強度を向上させる観点からは、前記無機フィラーとして球状フィラーを用いることが好ましい。さらに、前記球状フィラーを用いた場合、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いた場合に、表面滑沢性に優れたコンポジットレジンが得られるという利点もある。ここで球状フィラーとは、電子顕微鏡でフィラーの写真を撮り、その単位視野内に観察される粒子が丸みをおびており、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で割った平均均斉度が0.6以上であるフィラーである。前記球状フィラーの平均粒子径は好ましくは0.05~5 μm である。平均粒子径が0.05 μm 未満の場合、組成物中の球状フィラーの充填率が低下し、機械的強度が低くなるおそれがある。一方、平均粒子径が5 μm を超える場合、前記球状フィラーの表面積が低下し、高い機械的強度を有する非溶媒系歯科用接着性組成物の硬化物が得られないおそれがある。

【0090】

10

20

30

40

50

前記無機フィラーは、非溶媒系歯科用接着性組成物の流動性を調整するため、必要に応じて、シランカップリング剤など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(-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、8 -メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、11 -メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0091】

本発明で用いられる有機 - 無機複合フィラーとは、上述の無機フィラーに重合性単量体化合物を予め添加し、ペースト状にした後に重合させ、粉碎することにより得られるものである。前記有機 - 無機複合フィラーとしては、例えば、TMPFフィラー(トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉碎したもの)などを用いることができる。前記有機 - 無機複合フィラーの形状は特に限定されず、フィラーの粒子径を適宜選択して使用することができる。得られる組成物のハンドリング性及び機械的強度などの観点から、前記有機 - 無機複合フィラーの平均粒子径は、0.001 ~ 50 μmであることが好ましく、0.001 ~ 10 μmであることがより好ましい。

【0092】

なお、本明細書において、フィラーの平均粒子径は、レーザー回折散乱法や粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、0.1 μm以上の粒子の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、0.1 μm未満の超微粒子の粒子径測定には電子顕微鏡観察が簡便である。0.1 μmはレーザー回折散乱法により測定した値である。

【0093】

レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2100:株式会社島津製作所製)により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて測定することができる。

【0094】

電子顕微鏡観察は、具体的に例えば、粒子の電子顕微鏡(株式会社日立製作所製、S-4000型)写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子(200個以上)の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア(Mac-View(マウンテック社))を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子径は、粒子の最長の長さ(長径)と最短の長さ(短径)の算術平均値として求められ、粒子の数とその粒子径より、平均一次粒子径が算出される。

【0095】

本発明では、異なった材質、粒度分布、形態を持つ2種以上のフィラーを、混合又は組み合わせ用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲内で、意図せずに、フィラー以外の粒子が不純物として含まれていてもよい。

【0096】

本発明に用いられるフィラー(G)の含有量は特に限定されず、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、フィラー(G)を0~2000質量部が好ましい。フィラー(G)の好適な含有量は、用いられる実施態様によって大幅に異なるので、後述する本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物の具体的な実施態様の説明と併せて、各実施態様に応じたフィラー(G)の好適な含有量を示す。

【0097】

〔フッ素イオン放出性物質〕

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、さらにフッ素イオン放出性物質を含んでもよい。フッ素イオン放出性物質を配合することによって、歯質に耐酸性を付与することができる非溶媒系歯科用接着性組成物が得られる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムなどの金属フッ化物類などが挙げられる。上記フッ素

10

20

30

40

50

イオン放出性物質は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせで配合してもよい。

【0098】

この他、非溶媒系歯科用接着性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲でpH調整剤、重合禁止剤、増粘剤、着色剤、蛍光剤、香料などを配合してもよい。また、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサンなどの抗菌性物質を配合してもよい。

【0099】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物に、公知の染料、顔料を配合してもよい。

【0100】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、例えば、歯科用ボンディング材、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメント、小窩裂溝填塞材、動揺歯固定材、矯正用接着材などに用いることができ、中でも、歯科用ボンディング材、自己接着性歯科用コンポジットレジン、又は歯科用セメントとして好適に用いられる。このとき、本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物の成分を2つに分けた2剤型として用いてもよい。以下、非溶媒系歯科用接着性組成物を適用する場合の具体的な態様を示す。

【0101】

< 歯科用ボンディング材 >

本発明において、非溶媒系歯科用接着性組成物を歯科用ボンディング材として用いることが好適な実施態様の一つである。該歯科用ボンディング材は、脱灰工程、浸透工程、及び硬化工程を併せて一段階で行うことのできる、水及び有機溶媒を実質的に含有していないボンディング材である。歯科用ボンディング材としては、A液及びB液に分けられた2剤を使用直前に混和して用いる2剤型、1剤をそのまま使用することのできる1剤型が挙げられる。中でも、1剤型の方がより工程が簡素化されるため、使用上のメリットは大きい。歯科用ボンディング材に用いる非溶媒系歯科用接着性組成物としては、酸性基含有重合性単量体(A)、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)、酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)、水溶性光重合開始剤(C)、非水溶性光重合開始剤(E)、重合促進剤(F)及びフィラー(G)を含む組成物であることが好ましい。

【0102】

歯科用ボンディング材における各成分の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、酸性基含有重合性単量体(A)1~90質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)1~90質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~90質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)5~80質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)5~80質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)1~80質量部を含むことがより好ましい。また、該重合性単量体成分の全量100質量部に対して、水溶性光重合開始剤(C)0.001~30質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.001~30質量部、重合促進剤(F)0.001~20質量部、及びフィラー(G)0~100質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤(C)0.05~10質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.05~10質量部、重合促進剤(F)0.05~10質量部、及びフィラー(G)1~50質量部を含むことがより好ましい。一方、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部において、酸性基含有重合性単量体(A)1~90質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)1~99質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~90質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)1~80質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)10~99質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~80質量部を含むことがより好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)1~80質量部、酸性基を有しない

10

20

30

40

50

疎水性重合性単量体 (B) 10 ~ 99 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 0 ~ 50 質量部を含むことがさらに好ましい。また、該重合性単量体成分の全量 100 質量部に対して、水溶性光重合開始剤 (C) 0.001 ~ 30 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.001 ~ 30 質量部、重合促進剤 (F) 0.001 ~ 20 質量部及びフィラー (G) 0 ~ 100 質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤 (C) 0.05 ~ 10 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.05 ~ 10 質量部、重合促進剤 (F) 0.05 ~ 10 質量部及びフィラー (G) 1 ~ 50 質量部を含むことがより好ましい。

【0103】

<自己接着性歯科用コンポジットレジン>

本発明において、非溶媒系歯科用接着性組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いることも好適な実施態様の一つである。特に、近年、充填用コンポジットレジンに接着性を持たせたコンポジットレジンの開発がされており、上述の歯科用ボンディング材の接着システムよりも更に工程が簡素化されるため使用上のメリットが大きい。本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物を自己接着性歯科用コンポジットレジンとして用いる場合、酸性基含有重合性単量体 (A)、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B)、酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D)、水溶性光重合開始剤 (C)、非水溶性光重合開始剤 (E)、重合促進剤 (F) 及びフィラー (G) を含むことが好ましい。

【0104】

自己接着性歯科用コンポジットレジンにおける各成分の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量 100 質量部に対して、酸性基含有重合性単量体 (A) 1 ~ 90 質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 1 ~ 90 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 0 ~ 90 質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体 (A) 5 ~ 80 質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 5 ~ 80 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 1 ~ 80 質量部を含むことがより好ましい。また、該重合性単量体成分の全量 100 質量部に対して、水溶性光重合開始剤 (C) 0.001 ~ 30 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.001 ~ 30 質量部、重合促進剤 (F) 0.001 ~ 20 質量部、及びフィラー (G) 50 ~ 2000 質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤 (C) 0.05 ~ 10 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.05 ~ 10 質量部、重合促進剤 (F) 0.05 ~ 10 質量部、及びフィラー (G) 100 ~ 1500 質量部を含むことがより好ましい。一方、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量 100 質量部において、酸性基含有重合性単量体 (A) 1 ~ 90 質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 1 ~ 99 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 0 ~ 90 質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体 (A) 1 ~ 80 質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 10 ~ 99 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 0 ~ 80 質量部を含むことがより好ましく、酸性基含有重合性単量体 (A) 1 ~ 80 質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B) 10 ~ 99 質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D) 0 ~ 50 質量部を含むことがさらに好ましい。また、該重合性単量体成分の全量 100 質量部に対して、水溶性光重合開始剤 (C) 0.001 ~ 30 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.001 ~ 30 質量部、重合促進剤 (F) 0.001 ~ 20 質量部及びフィラー (G) 50 ~ 2000 質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤 (C) 0.05 ~ 10 質量部、非水溶性光重合開始剤 (E) 0.05 ~ 10 質量部、重合促進剤 (F) 0.05 ~ 10 質量部及びフィラー (G) 100 ~ 1500 質量部を含むことがより好ましい。

【0105】

<歯科用セメント>

本発明において、非溶媒系歯科用接着性組成物を歯科用セメントとして用いることも好適な実施態様の一つである。歯科用セメントとしては、レジンセメント、ガラスイオノマーセメント、レジン強化型ガラスイオノマーセメントなどが好適なものとして例示さ

10

20

30

40

50

れる。歯科用セメントは、セルフエッチングプライマーなどを前処理材として用いてもよい。

【0106】

歯科用セメントにおける各成分の含有量は、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部に対して、酸性基含有重合性単量体(A)1~90質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)1~90質量部、酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~90質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)5~80質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)5~80質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)1~80質量部を含むことがより好ましい。また、該重合性単量体成分の全量100質量部に対して、水溶性光重合開始剤(C)0.001~30質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.001~30質量部、重合促進剤(F)0.001~20質量部、及びフィラー(G)50~2000質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤(C)0.05~10質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.05~10質量部、重合促進剤(F)0.05~10質量部、及びフィラー(G)100~1500質量部を含むことがより好ましい。一方、乾燥状態にある歯質に対しても高い初期接着力、接着耐久性、象牙質凝集破壊率を示すためには、非溶媒系歯科用接着性組成物における重合性単量体成分の全量100質量部において、酸性基含有重合性単量体(A)1~90質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)1~99質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~90質量部を含むことが好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)1~80質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)10~99質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~80質量部を含むことがより好ましく、酸性基含有重合性単量体(A)1~80質量部、酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)10~99質量部、及び酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)0~50質量部を含むことがさらに好ましい。また、該重合性単量体成分の全量100質量部に対して、水溶性光重合開始剤(C)0.001~30質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.001~30質量部、重合促進剤(F)0.001~20質量部及びフィラー(G)50~2000質量部を含むことが好ましく、水溶性光重合開始剤(C)0.05~10質量部、非水溶性光重合開始剤(E)0.05~10質量部、重合促進剤(F)0.05~10質量部及びフィラー(G)100~1500質量部を含むことがより好ましい。

【0107】

上記した歯科用ボンディング材、自己接着性歯科用コンポジットレジン、及び歯科用セメントのいずれの好適な実施態様においても、上述の明細書中の説明に基づいて、各成分の含有量を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。

【0108】

本発明の非溶媒系歯科用接着性組成物は、上記したように、硬化不良や硬化遅延などの不都合を生じない限りにおいて、微量の水分や有機溶媒の混入(例えば、該組成物に対して3質量%以下)は許容され、該組成物に対して、水及び有機溶媒の含有量は、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

【0109】

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた態様を含む。

【実施例】

【0110】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、実施例の中で説明されている特徴の組み合わせすべてが本発明の解決手段に必須のものとは限らない。以下の実施例及び比較例で用いた各種成分とその略称、構造、並びに試験方法は、以下の通りである。

【0111】

〔酸性基含有重合性単量体 (A)〕

MDP : 10 - メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート

【0112】

〔酸性基を有しない疎水性重合性単量体 (B)〕

Bis-GMA : 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

UDMA : 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

DD : 1, 10 - デカンジオールジメタクリレート

MAEA : N - メタクリロイルオキシエチルアクリルアミド

【0113】

〔酸性基を有しない親水性重合性単量体 (D)〕

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

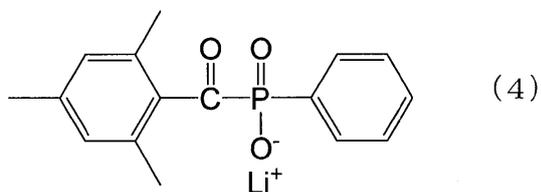
DEAA : N, N - ジエチルアクリルアミド

【0114】

〔水溶性光重合開始剤 (C)〕

Li-TPO : フェニル(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸リチウム塩(下記式(4)で表される化合物)

【化6】

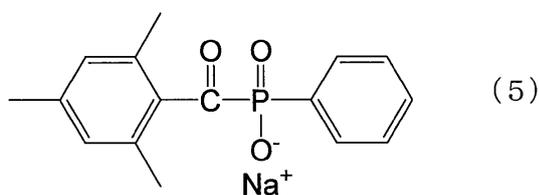


25 での水への溶解度 : 45 g / L

【0115】

Na-TPO : フェニル(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸ナトリウム塩(下記式(5)で表される化合物)

【化7】

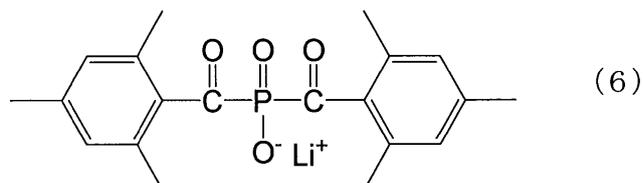


25 での水への溶解度 : 28 g / L

【0116】

BAPO-OLi : ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸リチウム塩(下記式(6)で表される化合物)

【化8】



25 での水への溶解度 : 52 g / L

【0117】

BAPO-ONa : ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸ナトリウム塩(下記式(7)で表される化合物)

10

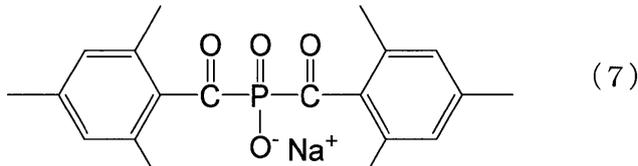
20

30

40

50

【化 9】



25 での水への溶解度：60 g / L

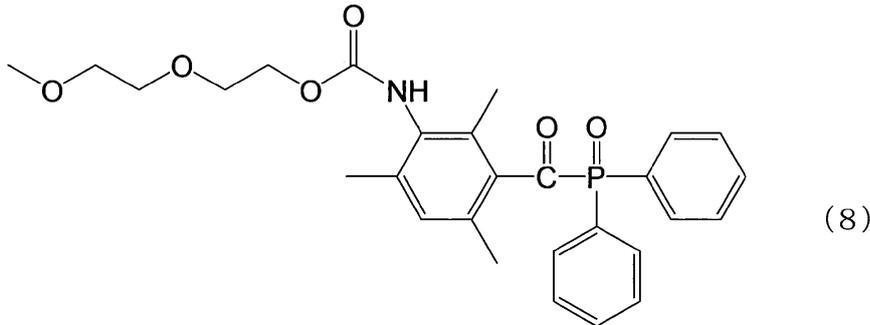
【0118】

〔非水溶性光重合開始剤 (E)〕

TMDPO - A1 (下記式 (8) で表される化合物)

10

【化 10】



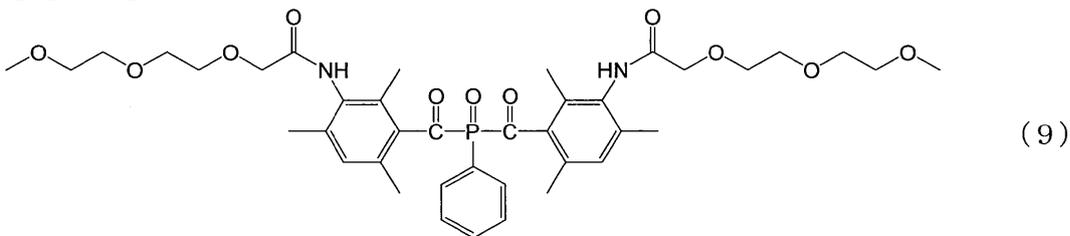
25 での水への溶解度 < 10 g / L

20

【0119】

BAPO - A1 (下記式 (9) で表される化合物)

【化 11】



25 での水への溶解度 < 10 g / L

30

【0120】

CQ：d1 - カンファーキノン

25 での水への溶解度：1.7 g / L

TMDPO：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

25 での水への溶解度：< 1 g / L

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

25 での水への溶解度：< 1 g / L

【0121】

40

〔重合促進剤 (F)〕

DABE：4 - (N, N - ジメチルアミノ)安息香酸エチル

【0122】

〔フィラー (G)〕

無機フィラー 1：日本アエロジル株式会社製微粒子シリカ「アエロジル R 972」、平均粒子径：16 nm

無機フィラー 2：日本アエロジル株式会社製微粒子シリカ「アエロジル 380」、平均粒子径：7 nm

無機フィラー 3：シラン処理珪石粉

珪石粉 (株式会社ニッチツ製、商品名：ハイシリカ) をボールミルで粉碎し、粉碎珪石

50

粉を得た。得られた粉碎珪石粉の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製、型式「SALD-2100」）を用いて測定したところ、 $2.2\ \mu\text{m}$ であった。この粉碎珪石粉100質量部に対して、常法により4質量部のメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理珪石粉を得た。

無機フィラー4：シラン処理バリウムガラス粉

バリウムガラス（エステック社製、商品コード「E-3000」）をボールミルで粉砕し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所製、型式「SALD-2100」）を用いて測定したところ、 $2.4\ \mu\text{m}$ であった。このバリウムガラス粉100質量部に対して常法により3質量部のメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理バリウムガラス粉を得た。

10

【0123】

〔その他〕

BHT：2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（安定剤（重合禁止剤））

【0124】

[実施例1及び比較例1 非溶媒系歯科用接着性組成物の歯科用ボンディング材への適用]

<実施例1-1～1-16及び比較例1-1～1-5>

前記した成分を用いて、表1～表2に記載の各成分を常温下で混合及び分散することにより、実施例1-1～1-16及び比較例1-1～1-5の歯科用ボンディング材を調製した。次いで、得られた歯科用ボンディング材を用い、後述の方法に従って、象牙質に対する引張り接着強さ及び象牙質凝集破壊率を測定した。表1～表2に、各実施例及び比較例の歯科用ボンディング材の配合比（質量部）及び試験結果を示す。

20

【0125】

〔湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ〕

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約 $150\ \mu\text{m}$ の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。前記丸穴内の被着面に水を含ませた脱脂綿を適用することで水による光沢面を一層形成させた。

30

【0126】

各実施例及び比較例で作製した歯科用ボンディング材を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、10秒間放置した後、表面をエアブローした。続いて、歯科用LED光照射器（ウルトラデント社製、商品名「VALO」）にて10秒間光照射することにより、塗布した歯科用ボンディング材を硬化させた。

【0127】

得られた歯科用ボンディング材の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジン（クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「クリアフィルAP-X」（登録商標））を充填し、離型フィルム（ポリエステル）で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジンに対して前記照射器「VALO」を用いて20秒間光照射を行い、前記コンポジットレジンを硬化させた。

40

【0128】

得られた歯科充填用コンポジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジンセメント（クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「パナビア21」）を用いてステンレス製円柱棒（直径7mm、長さ $2.5\ \text{cm}$ ）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬して、接着試験供試サンプルを得た。該接着試験供試サンプルは20個作製し、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。20個のサンプルのうち10個については、初期接着力を評価するため

50

、24時間静置後ただちに引張り接着強さを測定した。残りの10個については、接着耐久性を評価するため、さらに4の冷水と60の温水に交互に1分間浸漬する工程を1サイクルとする熱サイクルを4000サイクル行った後に引張り接着強さを測定した。

【0129】

前記接着試験供試サンプルの引張り接着強さを、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張り接着強さとした。

【0130】

〔象牙質凝集破壊率〕

上記初期接着力及び接着耐久性に関して引張り接着強さの測定を行った接着試験供試サンプルのそれぞれについて、該試験後の破断面を目視で観察し、全サンプル中、象牙質側が破壊しているサンプルの数の割合（％）を象牙質凝集破壊率とした。象牙質凝集破壊率が高ければ、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が高く接着界面部の接合状態が良好であることを意味する。

【0131】

【 表 1 】

成分(質量部)	実施例												
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
酸性基含有重合性単量体(A)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—	30	30
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
水溶性光重合開始剤(C)	0.1	0.3	0.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	0.1	0.3	0.5	1	0.5	—	0.5
非水溶性光重合開始剤(E)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合促進剤(F)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重合禁止剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ファイラー(G)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無機ファイラー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ(MPa)	18.4	18.8	19.3	18.5	17.7	19.1	18.2	18.6	19.5	18.3	19.0	19.2	19.6
初期接着力	16.4	16.7	17.1	16.6	16.3	16.6	16.1	16.7	17.3	16.5	16.9	16.8	17.9
接着耐久性	80	80	90	80	70	80	80	80	80	80	70	80	90
初期接着力	70	80	90	70	60	70	70	70	80	70	60	70	80
接着耐久性	70	80	90	70	60	70	70	70	80	70	60	70	80
象牙質凝集破壊率(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

【表 2】

成分(質量部)	実施例		比較例		比較例		比較例		比較例	
	1-14	1-15	1-16	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5		
酸性基含有重合性単量体(A)	10	10	10	10	10	10	10	10		
酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)	30	30	30	30	30	30	30	30		
酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)	30	30	30	30	30	30	30	30		
水溶性光重合開始剤(C)	—	1.2	1.2	—	—	—	—	—		
	0.5	—	—	—	—	—	—	—		
	1	0.2	—	1	1	1	1	1		
	—	—	—	—	0.5	—	—	—		
非水溶性光重合開始剤(E)	0.5	—	—	—	—	0.5	—	—		
	—	—	—	—	—	—	0.5	—		
	—	—	—	—	—	—	—	0.5		
	—	—	—	—	—	—	—	—		
	2	2	—	2	2	2	2	2		
重合促進剤(F)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
重合禁止剤	—	—	—	—	—	—	—	—		
ファイラー(G)	1	1	1	1	1	1	1	1		
無機ファイラー	19.8	17.0	15.0	10.3	10.6	10.8	10.4	10.8		
湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ(MPa)	18.4	16.1	13.6	8.1	8.8	8.4	7.7	8.2		
象牙質凝集破壊率(%)	90	70	50	0	10	0	0	10		
	90	60	40	0	0	0	0	0		

10

20

30

【0133】

表1～表2に示すように、本発明に係る歯科用ボンディング材(実施例1-1～1-16)は象牙質に対して15MPa以上の初期接着力と13MPa以上の接着耐久性を発現した。また、本発明に係る歯科用ボンディング材の象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルでは50%以上、接着耐久性を測定したサンプルでは40%以上であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が高くなっていることが示唆された。それに対し、表2に示すように水溶性光重合開始剤(C)を含まない歯科用ボンディング材(比較例1-1～1-5)は、象牙質に対する初期接着力は11MPa以下、接着耐久性は9MPa以下であった。また、象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルで10%以下、接着耐久性を測定したサンプルで0%であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が十分でないことが確認された。

40

【0134】

[実施例2及び比較例2 非溶媒系歯科用接着性組成物の自己接着性歯科用コンポジットレジンへの適用]

50

<実施例 2 - 1 ~ 2 - 16 及び比較例 2 - 1 ~ 2 - 5 >

前記した成分を用いて、表 3 ~ 表 4 に記載の各成分を常温下で混合及び混練することにより、実施例 2 - 1 ~ 2 - 16 及び比較例 2 - 1 ~ 2 - 5 の自己接着性歯科用コンポジットレジン（以下「コンポジットレジン」という）を調製した。次いで、これらの自己接着性歯科用コンポジットレジンを用い、後述の方法に従って象牙質に対する引張り接着強さを測定した。表 3 ~ 表 4 に各実施例及び比較例の自己接着性歯科用コンポジットレジンの配合比（質量部）及び試験結果を示す。

【0135】

〔湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ〕

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて # 80 シリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて # 1000 のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径 3 mm の丸穴を有する厚さ約 150 μm の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。前記丸穴内の被着面に水を含ませた脱脂綿を適用することで水による光沢面を一層形成させた。

10

【0136】

各実施例及び比較例で作製した自己接着性歯科用コンポジットレジン（以下「コンポジットレジン」という）を前記丸穴内に充填し、離型フィルム（ポリエステル）で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記自己接着性歯科用コンポジットレジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記自己接着性歯科用コンポジットレジンに対して歯科用 LED 光照射器（ウルトラデント社製、商品名「VALO」）を用いて 10 秒間光照射を行い、前記自己接着性歯科用コンポジットレジン（以下「硬化させたコンポジットレジン」という）を硬化させた。

20

【0137】

得られた自己接着性歯科用コンポジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジセメント（クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「パナビア 21」）を用いてステンレス製円柱棒（直径 7 mm、長さ 2.5 cm）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを 30 分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬して、接着試験供試サンプルを得た。該接着試験供試サンプルは 20 個作製し、37℃ に保持した恒温器内に 24 時間静置した。20 個のサンプルのうち 10 個については、初期接着力を評価するため、24 時間静置後ただちに引張り接着強さを測定した。残りの 10 個については、接着耐久性を評価するため、さらに 4℃ の冷水と 60℃ の温水に交互に 1 分間浸漬する工程を 1 サイクルとする熱サイクルを 4000 サイクル行った後に引張り接着強さを測定した。

30

【0138】

前記接着試験供試サンプルの引張り接着強さを、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを 2 mm / 分に設定して測定し、平均値を引張り接着強さとした。

【0139】

〔象牙質凝集破壊率〕

上記初期接着力及び接着耐久性に関して引張り接着強さの測定を行った接着試験供試サンプルのそれぞれについて、該試験後の破断面を目視で観察し、全サンプル中、象牙質側が破壊しているサンプルの数の割合（％）を象牙質凝集破壊率とした。

40

【0140】

【 表 3 】

成分(質量部)	実施例											
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12
酸性基含有重合性単量体(A)	MDP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)	Bis-GMA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	UDMA	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20
	3G	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)	HEMA	30	30	30	30	30	30	30	30	—	30	30
	DEAA	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
水溶性光重合開始剤(C)	Li-TPO	0.2	0.5	1	—	—	—	—	0.2	—	—	—
	Na-TPO	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—
	BAPO-OLI	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—
	BAPO-ONa	—	—	—	—	0.2	0.5	1	—	—	—	—
	CQ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
非水溶性光重合開始剤(E)	TMDPO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
	DABE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
重合促進剤(F)	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
重合禁止剤	無機フイラー-2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	無機フイラー-3	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
	無機フイラー-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	初期接着力	15.6	16.1	15.5	15.3	16.4	16.8	16.3	15.7	16.7	16.3	15.7
湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ(MPa)	接着耐久性	15.3	15.6	14.3	14.1	14.8	15.7	15.4	14.8	16.4	15.5	14.9
	初期接着力	60	60	60	60	60	70	70	60	70	60	60
象牙質凝集破壊率(%)	接着耐久性	50	60	50	50	50	70	60	60	70	50	60
	接着耐久性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

【表 4】

成分(質量部)	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	実施例 2-16	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5
酸性基含有重合性単量体(A)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸性基を有しない疎水性重合性単量体(B)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸性基を有しない親水性重合性単量体(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
水溶性光重合開始剤(C)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
非水溶性光重合開始剤(E)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
重合促進剤(F)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ファイラー(G)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
湿潤状態にある象牙質に対する引張り接着強さ(MPa)	17.1	17.2	15.4	13.0	6.3	6.5	6.6	5.8	6.7
象牙質凝集破壊率(%)	16.5	16.5	14.3	12.1	4.9	4.8	5.1	4.3	4.5
	70	70	70	40	0	0	0	0	0
	70	70	60	30	0	0	0	0	0

10

20

30

【0142】

表3～表4に示すように、本発明に係る自己接着性歯科用コンポジットレジン(実施例2-1～2-16)は象牙質に対して13MPa以上の初期接着力と12MPa以上の接着耐久性を発現した。また、本発明に係る自己接着性歯科用コンポジットレジンの象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルでは40%以上、接着耐久性を測定したサンプルでは30%以上であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が高くなっていることが示唆された。それに対し、表4に示すように水溶性光重合開始剤(C)を含まない自己接着性歯科用コンポジットレジン(比較例2-1～2-5)は、象牙質に対する初期接着力は7MPa以下、接着耐久性は6MPa以下であった。また、象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプル、接着耐久性を測定したサンプル共に0%であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が十分でないことが確認された。

40

【0143】

50

[実施例 3 及び比較例 3 非溶媒系歯科用接着性組成物の歯科用ボンディング材への適用]

< 実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 4 及び比較例 3 - 1 ~ 3 - 5 >

前記した成分を用いて、表 5 に記載の各成分を常温下で混合及び分散することにより、実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 4 及び比較例 3 - 1 ~ 3 - 5 の歯科用ボンディング材を調製した。次いで、得られた歯科用ボンディング材を用い、後述の方法に従って、象牙質に対する引張り接着強さを測定した。表 5 に、各実施例及び比較例の歯科用ボンディング材の配合比（質量部）及び試験結果を示す。

【 0 1 4 4 】

[乾燥状態にある象牙質に対する引張り接着強さ]

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて # 8 0 シリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて # 1 0 0 0 のシリコンカーバイド紙（日本研紙株式会社製）でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径 3 mm の丸穴を有する厚さ約 1 5 0 μ m の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

【 0 1 4 5 】

各実施例及び比較例で作製した歯科用ボンディング材を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、10 秒間放置した後、表面をエアブローした。続いて、歯科用 LED 光照射器（株式会社モリタ製、商品名「ペンキュアー 2 0 0 0」）にて 1 0 秒間光照射することにより、塗布した歯科用ボンディング材を硬化させた。

【 0 1 4 6 】

得られた歯科用ボンディング材の硬化物の表面に歯科充填用コンポジットレジジン（クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「クリアフィル AP - X」（登録商標））を充填し、離型フィルム（ポリエステル）で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記コンポジットレジジンの塗布面を平滑にした。続いて、前記離型フィルムを介して、前記コンポジットレジジンに対して前記照射器「ペンキュアー 2 0 0 0」を用いて 2 0 秒間光照射を行い、前記コンポジットレジジンを硬化させた。

【 0 1 4 7 】

得られた歯科充填用コンポジットレジジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジジンセメント（クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「パナビア 2 1」）を用いてステンレス製円柱棒（直径 7 mm、長さ 2 . 5 c m）の一方の端面（円形断面）を接着した。接着後、当該サンプルを 3 0 分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬して、接着試験供試サンプルを得た。該接着試験供試サンプルは 2 0 個作製し、3 7 ° C に保持した恒温器内に 2 4 時間静置した。2 0 個のサンプルのうち 1 0 個については、初期接着力を評価するため、2 4 時間静置後ただちに引張り接着強さを測定した。残りの 1 0 個については、接着耐久性を評価するため、さらに 4 ° C の冷水と 6 0 ° C の温水に交互に 1 分間浸漬する工程を 1 サイクルとする熱サイクルを 4 0 0 0 サイクル行った後に引張り接着強さを測定した。

【 0 1 4 8 】

前記接着試験供試サンプルの引張り接着強さを、万能試験機（株式会社島津製作所製）にてクロスヘッドスピードを 2 mm / 分に設定して測定し、平均値を引張り接着強さとした。

【 0 1 4 9 】

[象牙質凝集破壊率]

上記初期接着力及び接着耐久性に関して引張り接着強さの測定を行った接着試験供試サンプルのそれぞれについて、該試験後の破断面を目視で観察し、全サンプル中、象牙質側が破壊しているサンプルの数の割合（%）を象牙質凝集破壊率とした。

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

乾燥後の象牙質に対して13MPa以上の初期接着力と13MPa以上の接着耐久性を現した。また、本発明に係る歯科用ボンディング材の象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルでは50%以上、接着耐久性を測定したサンプルでは40%以上であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が高くなっていることが示唆された。それに対し、表5に示すように水溶性光重合開始剤(C)を含まない歯科用ボンディング材(比較例3-1~3-5)は、象牙質に対する初期接着力は11MPa未満、接着耐久性は9MPa未満であった。また、象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルで10%以下、接着耐久性を測定したサンプルで0%であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が十分でないことが確認された。

【0152】

[実施例4及び比較例4 非溶媒系歯科用接着性組成物の自己接着性歯科用コンポジットレジンへの適用]

<実施例4-1~4-13及び比較例4-1~4-5>

前記した成分を用いて、表2に記載の各成分を常温下で混合及び混練することにより、実施例4-1~4-13及び比較例4-1~4-5の自己接着性歯科用コンポジットレジンを調製した。次いで、これらの自己接着性歯科用コンポジットレジンを用い、後述の方法に従って、象牙質に対する引張り接着強さを測定した。表6に、各実施例及び比較例の自己接着性歯科用コンポジットレジンの配合比(質量部)及び試験結果を示す。

【0153】

[乾燥状態にある象牙質に対する引張り接着強さ]

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にて#80シリコンカーバイド紙(日本研紙株式会社製)で研磨して、象牙質の平坦面を露出させたサンプルを得た。得られたサンプルを流水下にて#1000のシリコンカーバイド紙(日本研紙株式会社製)でさらに研磨した。研磨終了後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径3mmの丸穴を有する厚さ約150µmの粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。

【0154】

各実施例及び比較例で作製した自己接着性歯科用コンポジットレジンを実験丸穴内に充填し、離型フィルム(ポリエステル)で被覆した。次いで、その離型フィルムの上にスライドガラスを載置して押しつけることで、前記自己接着性歯科用コンポジットレジンの塗布面を平滑にした。10秒放置した後、続いて、前記離型フィルムを介して、前記自己接着性歯科用コンポジットレジンに対して歯科用LED光照射器(株式会社モリタ製、商品名「ペンキュアー2000」)を用いて10秒間光照射を行い、前記自己接着性歯科用コンポジットレジンを実験丸穴内に硬化させた。

【0155】

得られた自己接着性歯科用コンポジットレジンの硬化物の表面に対して、市販の歯科用レジセメント(クラレノリタケデンタル株式会社製、商品名「パナビア21」)を用いてステンレス製円柱棒(直径7mm、長さ2.5cm)の一方の端面(円形断面)を接着した。接着後、当該サンプルを30分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬して、接着試験供試サンプルを得た。該接着試験供試サンプルは20個作製し、37℃に保持した恒温器内に24時間静置した。20個のサンプルのうち10個については、初期接着力を評価するため、24時間静置後ただちに引張り接着強さを測定した。残りの10個については、接着耐久性を評価するため、さらに4℃の冷水と60℃の温水に交互に1分間浸漬する工程を1サイクルとする熱サイクルを4000サイクル行った後に引張り接着強さを測定した。

【0156】

前記接着試験供試サンプルの引張り接着強さを、万能試験機(株式会社島津製作所製)にてクロスヘッドスピードを2mm/分に設定して測定し、平均値を引張り接着強さとした。

【0157】

[象牙質凝集破壊率]

上記初期接着力及び接着耐久性に関して引張り接着強さの測定を行った接着試験供試サンプルのそれぞれについて、該試験後の破断面を目視で観察し、全サンプル中、象牙質側が破壊しているサンプルの数の割合（％）を象牙質凝集破壊率とした。

【 0 1 5 8 】

接着耐久性を発現した。また、本発明に係る自己接着性歯科用コンポジットレジンの象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプルでは40%以上、接着耐久性を測定したサンプルでは30%以上であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が高くなっていることが示唆された。それに対し、表6に示すように水溶性光重合開始剤(C)を含まない自己接着性歯科用コンポジットレジン(比較例4-1~4-5)は、象牙質に対する初期接着力は7MPa未満、接着耐久性は6MPa未満であった。また、象牙質凝集破壊率は、初期接着力を測定したサンプル、接着耐久性を測定したサンプル共に0%であり、接着界面部及び樹脂含浸層内部の重合硬化性が十分でないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0160】

本発明に係る非溶媒系歯科用接着性組成物は、歯科医療の分野において、歯科用ボンディング材、自己接着性歯科用コンポジットレジン、歯科用セメントとして好適に用いられる。

フロントページの続き

- (72)発明者 松浦 亮
新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレノリタケデンタル株式会社内
- (72)発明者 村山 亮太
新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレノリタケデンタル株式会社内

審査官 新熊 忠信

- (56)参考文献 特開2005-248137(JP,A)
特開2000-159621(JP,A)
特開昭57-197289(JP,A)
国際公開第2008/087981(WO,A1)
国際公開第2014/095724(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K 6/00-6/90
CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)