

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6294341号
(P6294341)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.		F I			
A 6 1 K	6/083	(2006.01)	A 6 1 K	6/083	5 0 0
A 6 1 K	6/00	(2006.01)	A 6 1 K	6/00	Z
A 6 1 C	19/10	(2006.01)	A 6 1 C	19/10	

請求項の数 5 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-544802 (P2015-544802)	(73) 特許権者	301069384
(86) (22) 出願日	平成26年10月28日 (2014.10.28)		クラレノリタケデンタル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/005452		岡山県倉敷市酒津1621番地
(87) 国際公開番号	W02015/064090	(74) 代理人	100107641
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)		弁理士 鎌田 耕一
審査請求日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	100174779
(31) 優先権主張番号	特願2013-226302 (P2013-226302)		弁理士 田村 康晃
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)	(72) 発明者	北 広敬
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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	寺川 栄一
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用色調調整材キット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プライマー組成物(A)と歯科用色調調整材(B)とを含む歯科用色調調整材キットであって、

前記プライマー組成物(A)は、酸性基含有重合性単量体(a)と揮発性有機溶剤(b)とを含有し、

前記歯科用色調調整材(B)は、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)、集塊粒子(f)、二酸化チタン(g)及び顔料(h)を含有し、

前記酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、前記プライマー組成物(A)の全重量の0.05~45重量%の範囲にあり、

前記揮発性有機溶剤(b)の含有量は、前記プライマー組成物(A)の全重量の55~99.95重量%の範囲にあり、

前記重合性単量体(d)は、1分子中に3個以上のアクリロイル基を持つ多官能アクリレート単量体(d1)と揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)とを含有し、

前記単量体(d1)と前記単量体(d2)の合計量は、前記重合性単量体(d)の重量に対し88重量%以上であり、

前記集塊粒子(f)は、平均一次粒子径が1~50nmである超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子であり、

前記集塊粒子(f)の含有量は、前記重合性単量体(d)と前記集塊粒子(f)との合計重量100重量部に対し5~20重量部の範囲にあり、

10

20

前記二酸化チタン (g) の含有量は、前記重合性単量体 (d) と前記集塊粒子 (f) との合計重量 100 重量部に対し 0.05 ~ 2 重量部の範囲にあり、

前記顔料 (h) は、前記二酸化チタン (g) を除く顔料である、
歯科用色調調整材キット。

【請求項 2】

前記プライマー組成物 (A) がシランカップリング剤 (c) を更に含有し、前記プライマー組成物 (A) の組成が、

前記酸性基含有重量性単量体 (a) : 0.05 ~ 40 重量%、

前記揮発性有機溶剤 (b) : 55 ~ 99.9 重量%、

前記シランカップリング剤 (c) : 0.01 ~ 40 重量%、

である請求項 1 記載の歯科用色調調整材キット。

10

【請求項 3】

前記プライマー組成物 (A) が水を含有しない、
請求項 1 又は 2 に記載の歯科用色調調整材キット。

【請求項 4】

前記歯科用色調調整材 (B) の 23 における粘度が 20 ~ 500 mPa · s である、
請求項 1 に記載の歯科用色調調整材キット。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の歯科用色調調整材キットからなる歯科修復材用色調調整材キット。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用色調調整材キットに関し、特に歯科修復材の色調調整に適した歯科用色調調整材キットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年の歯科治療では、齲蝕等により損傷した歯牙欠損部の修復に、CAD/CAMを用いて加工されたジルコニア焼結体ブロック、ガラスブロック、或いはレジンブロックによる歯冠修復材が多用されている。ジルコニア焼結体は白色であるため、天然歯と比較するとジルコニア焼結体によって形成された歯冠修復材は審美性が劣る。ジルコニア焼結体ブロック、ガラスブロック、レジンブロックとも、着色は可能であるが、所望の色調に調整するためには、色調の異なる多種類の着色剤が必要になる。また、天然歯の色調を再現するために多層色のブロックを用いることも可能であるが、天然歯の色調を完全に再現することは困難である。従って、これらの歯冠修復材の表面の色調の調整方法については、更に検討が行なわれている。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 では、ビスフェノール - A - ジグリシジルアクリレート、ウレタンジメタクリレート及びトリエチレングリコールジメタクリレートからなるマトリックスモノマー、石英、金属酸化物、歯科用ガラスからなる充填材混合物、開始剤、少量の歯科用顔料を有することを特徴とする光硬化性の補正カラーを塗布することによる義歯又は歯表面を色補正する方法、並びに色補正のためのカラーキットが提案されている。

40

【0004】

一方、従前より、天然歯の表面の審美性を保つために、天然歯の表面を処理する検討が行われている。

【0005】

例えば、特許文献 2 では、歯の着色及び変色、特に漂白後の歯の着色及び色の後戻りを防止することを主たる目的として、酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) 及び水溶性溶剤 (c) を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) 及び光重合開始剤 (h) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する、歯に対する接着性に優れた歯科用コーティング用キットが提案されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-112854号公報

【特許文献2】国際公開第2004/032884号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献1で提案されている補正カラーの表面硬化性が低いために、この補正カラーが塗布された義歯又は歯の表面は、塗布直後からコーヒー等により着色されやすく、また光沢度が容易に低下する。一方、特許文献2においては、歯をより白く美しく見せることに主眼を置いていたため、修復後の歯の色調は天然歯の色調とは異なっていた。また、特許文献2では、歯に対する利用を主な目的としており、特許文献2の実施例に記載されているプライマー及び表面滑沢組成物を歯冠修復材へ適応すると、表面滑沢組成物の表面乾燥性が充分でなかった。

10

【0008】

そこで、本発明は、歯科用色調調整材の表面乾燥性を改善し、硬化後の歯科用色調調整材のコーヒー等による変着色が起こりにくく、耐摩耗性が改善され、また塗布厚みが薄くても所望の色調へと調整可能である歯科用色調調整材キットを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、
 プライマー組成物(A)と歯科用色調調整材(B)とを含む歯科用色調調整材キットであって、
 前記プライマー組成物(A)は、酸性基含有重合性単量体(a)と揮発性有機溶剤(b)とを含有し、
 前記歯科用色調調整材(B)は、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)、集塊粒子(f)、二酸化チタン(g)及び顔料(h)を含有し、
 前記酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、前記プライマー組成物(A)の全重量の0.05~45重量%の範囲にあり、
 前記揮発性有機溶剤(b)の含有量は、前記プライマー組成物(A)の全重量の55~99.95重量%の範囲にあり、
 前記重合性単量体(d)は、1分子中に3個以上のアクリロイル基を持つ多官能アクリレート単量体(d1)と揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)とを含有し、
 前記単量体(d1)と前記単量体(d2)の合計量は、前記重合性単量体(d)の重量に対し88重量%以上であり、
 前記集塊粒子(f)は、平均一次粒子径が1~50nmである超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子であり、
 前記集塊粒子(f)の含有量は、前記重合性単量体(d)と前記集塊粒子(f)との合計重量100重量部に対し5~20重量部の範囲にあり、
 前記二酸化チタン(g)の含有量は、前記重合性単量体(d)と前記集塊粒子(f)との合計重量100重量部に対し0.05~2重量部の範囲にあり、
 前記顔料(h)は、前記二酸化チタン(g)を除く顔料である、
 歯科用色調調整材キット、により上記の目的を達成した。

30

40

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、表面乾燥性が良好であり、硬化後の歯科用色調調整材のコーヒー等による変着色が起こりにくく、耐摩耗性が改善され、塗布厚みが薄くても所望の色調へと調整可能である歯科用色調調整材キットを提供できる。

50

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の歯科用色調調整材キットは、プライマー組成物(A)と歯科用色調調整材(B)とを含む。好ましくは、本発明の歯科用色調調整材キットは、プライマー組成物(A)と歯科用色調調整材(B)とからなる。プライマー組成物(A)は、酸性基含有重合性単量体(a)及び揮発性有機溶剤(b)を含有する。酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、プライマー組成物(A)の全重量に対し、0.05~45重量%の範囲にあり、揮発性有機溶剤(b)の含有量は、プライマー組成物(A)の全重量の55~99.95重量%の範囲にある。歯科用色調調整材(B)は、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)、平均一次粒子径が1~50nmである超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)、二酸化チタン(g)、及び顔料(h)を含有する。重合性単量体(d)は、1分子中に3個以上のアクリロイル基を持つ多官能アクリレート単量体(d1)及び揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)を、重合性単量体(d)の重量に対し88重量%以上含有する。歯科用色調調整材(B)は、重合性単量体(d)と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)の合計重量100重量部に対し、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)を5~20重量部、二酸化チタン(g)を0.05~2重量部含有する。

10

【0012】

以下、本発明に用いられる各成分について、プライマー組成物(A)と歯科用色調調整材(B)に分けて説明する。なお、本明細書において、メタクリロイルとアクリロイルとを(メタ)アクリロイルと、メタアクリレートとアクリレートとを(メタ)アクリレートと総称する。

20

【0013】

プライマー組成物(A)

まず、プライマー組成物(A)について詳細に説明する。プライマー組成物(A)は、歯科用色調調整材(B)を使用する前に使用することが意図されている。プライマー組成物(A)を使用することによって、歯科用色調調整材(B)と歯又は歯冠修復材のような歯科用修復材等の被着体、特に歯科用修復材との接着性が向上する。その結果、歯科用色調調整材(B)の塗布後数日経過しても、硬化後の歯科用色調調整材(B)と被着体の間にコーヒー等が侵入することによる変着色が生じにくい。

【0014】

酸性基含有重合性単量体(a)

プライマー組成物(A)に含まれる酸性基含有重合性単量体(a)は、重合可能な構造を有し、重合により硬化体を形成する。また、酸性基含有重合性単量体(a)を用いることにより、プライマー組成物(A)の被着体表面に対する接着性が向上する。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、カルボン酸基等の酸性基を少なくとも1個有し、更にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等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)の具体例を挙げる。

30

【0015】

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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイ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ハイ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ハイ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ハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロ

40

50

イルオキシイコシルジハイ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〕ハイ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〕ハイ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〕ハイ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〕ハイ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〕ハイ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〕ハイ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ハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 2 - プロモエチルハイ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〕ハイ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、アンモニウム塩が例示される。

10

【 0 0 1 6 】

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、アンモニウム塩が例示される。

【 0 0 1 7 】

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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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、アンモニウム塩が例示される。

20

30

【 0 0 1 8 】

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、アンモニウム塩が例示される。

40

【 0 0 1 9 】

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) アクリレートが例示される。

【 0 0 2 0 】

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

【 0 0 2 1 】

分子内に1つのカルボキシル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 - (

50

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フタレート、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。

【0022】

分子内に複数のカルボキシル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。

【0023】

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被着体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、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、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更に好ましく、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最も好ましい。

【0024】

酸性基含有重合性単量体(a)は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせで配合してもよい。酸性基含有重合性単量体(a)の配合量が過多及び過少いずれの場合も被着体表面に対する接着力が低下することがある。また、配合量が過多の場合、酸性基含有重合性単量体(a)が被着体の上に多く残存し、その結果、歯科用色調調整材の表面乾燥性が低下し、硬化後の歯科用色調調整材の耐着色性又は滑沢耐久性が低下することがある。従って、プライマー組成物(A)中の酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、プライマー組成物(A)の全重量に対し、0.05~45重量%の範囲にあり、0.05~40重量%が好ましく、0.1~20重量%がより好ましく、0.5~10重量%が特に好ましい。

【0025】

揮発性有機溶剤(b)

本発明において、揮発性有機溶剤(b)は、常圧における沸点が120以下であり、25で液体状態である有機溶媒を意味する。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等が挙げられる。中でも安全性及び揮発性を考慮すると、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、アセトン、メチルメタクリレートが好適である。なお、酸性基含有重合性単量体(a)及び揮発性有機

10

20

30

40

50

溶剤 (b) の両方に該当する化合物は、酸性基含有重合性単量体 (a) に該当するものとする。

【 0 0 2 6 】

揮発性有機溶剤 (b) の含有量は、プライマー組成物 (A) と組み合わせて用いる歯科用色調調整材 (B) の表面乾燥性の観点から、プライマー組成物 (A) の全重量に対し、55 ~ 99 . 9 重量% の範囲にあり、75 ~ 99 . 9 重量% が好ましく、80 ~ 99 . 9 重量% がより好ましく、85 ~ 99 . 5 重量% が更に好ましく、90 ~ 99 . 5 重量% が特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

シランカップリング剤 (c)

プライマー組成物 (A) は、更にシランカップリング剤 (c) を含有することができる。シランカップリング剤 (c) は、被着体のシラノール基と脱水縮合をすることにより、プライマー組成物 (A) と被着体との接着効果を向上させる。シランカップリング剤 (c) としては、公知のシランカップリング剤が何ら制限することなく使用できる。例えば、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリヘキシロキシシラン、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルトリエトキシシラン、8 - (メタ) アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、10 - (メタ) アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルトリエトキシシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルトリヘキシロキシシラン、20 - (メタ) アクリロイルオキシエイコシルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチエトキシシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルメチルジエトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフェニルジメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルトリクロロシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルジクロロメチルシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルクロロジメチルシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジクロロメチルシラン、11 - (メタ) アクリロイルオキシウンデシルクロロジエチルシラン、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、ビニルジクロロメチルシラン、ビニルトリ (2 - メトキシエトキシ) シラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジビニルジエトキシシラン、m , p - スチリルエチルトリメトキシシラン、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルトリメトキシシランが挙げられる。プライマー組成物 (A) と被着体との接着性及び取り扱い性の観点から、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、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及びこれらの加水分解物が好ましい。

【 0 0 2 8 】

シランカップリング剤 (c) は、1 種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。シランカップリング剤 (c) を含有する場合、歯科用色調調整材 (B) の表面乾燥性やプライマー組成物 (A) と被着体との接着性の観点から、プライマー組成物 (A) の組成は、例えば酸性基含有重合性単量体 (a) : 0 . 0 5 ~ 4 0 重量%、揮発性有機溶剤 (b) : 5 5 ~ 9 9 . 9 重量%、シランカップリング剤 (c) : 0 . 0 1 ~ 4 0 重量% が好ましく、特に酸性基含有重合性単量体 (a) : 0 . 1 ~ 1 0 重量%、揮発性有機溶剤 (b) : 8 0 ~ 9 9 . 8 重量%、シランカップリング剤 (c) : 0 . 1 ~ 1 0 重量% がより好ましい。シランカップリング剤 (c) の含有量は、プライマー組成物 (A) の全重量に対し、0 . 5 ~ 1 0 重量% であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

プライマー組成物 (A) は、発明の効果を阻害しない範囲で、酸性基を有さない重合性単量体、水、重合開始剤、酸化剤、還元剤、フィラー等を更に含有してもよい。酸性基を有しない重合性単量体には、酸性基含有重合性単量体 (a)、揮発性有機材料 (b) 又はシランカップリング剤 (c) に該当する材料は含まない。また、エアブローが不十分な場合に、被着体表面に残存した水が歯科用色調調整材の表面乾燥性を低下させ、耐着色性及び滑沢耐久性が悪くなることがあるため、プライマー組成物 (A) は、水を含有しないことが好ましい。

【 0 0 3 0 】

歯科用色調調整材 (B)

10

続いて、歯科用色調調整材 (B) について詳細に説明する。歯科用色調調整材 (B) は、プライマー組成物 (A) の使用の後に使用されることが意図されている。プライマー組成物 (A) と組み合わせることで、歯科用色調調整材 (B) の表面乾燥性が向上し、硬化後の歯科用色調調整材の変色が生じにくく、耐着色性、耐摩耗性が向上する。

【 0 0 3 1 】

重合性単量体 (d)

歯科用色調調整材 (B) に含まれる重合性単量体 (d) は、1分子中に3個以上のアクリロイル基を持つ多官能アクリレート単量体 (d 1) 及び揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) を含む。多官能アクリレート単量体 (d 1) と揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) との合計量は、重合性単量体 (d) の全重量に対し、88重量%以上である。歯科用色調調整材 (B) の表面乾燥性の観点より、多官能アクリレート単量体 (d 1) と揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) との合計量は、重合性単量体 (d) の全重量に対し、94重量%以上が好ましく、98重量%以上がより好ましい。重合性単量体 (d) が多官能アクリレート単量体 (d 1) 及び揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) のみからなることが更に好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

多官能アクリレート単量体 (d 1)

多官能アクリレート単量体 (d 1) は、1分子中に3個以上のアクリロイル基を有する。多官能アクリレート単量体 (d 1) としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラキス (アクリロイルオキシメチル) - 4 - オキサヘプタン - 1, 7 - ジオール 1 - アクリラート等が挙げられる。特に、取り扱い性及び安全性の観点から、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

多官能アクリレート単量体 (d 1) は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせることで配合してもよい。多官能アクリレート単量体 (d 1) の含有量は、多官能アクリレート単量体 (d 1) と揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) との合計量100重量部に対して、10重量部 ~ 80重量部の範囲にあることが好ましい。多官能アクリレート単量体 (d 1) の含有量が、10重量部未満の場合、歯科用色調調整材 (B) の表面乾燥性が低下し、硬化後の歯科用色調調整材の耐着色性又は滑沢耐久性が低下することがある。多官能アクリレート単量体 (d 1) の含有量が80重量部を超えた場合は、歯科用色調調整材 (B) の操作性が悪くなり、被着体表面に塗布しにくくなることがある。多官能アクリレート単量体 (d 1) の含有量は、多官能アクリレート単量体 (d 1) と揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2) との合計量100重量部に対して、30重量部 ~ 75重量部がより好ましく、50重量部 ~ 70重量部が更に好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

揮発性単官能 (メタ) アクリレート単量体 (d 2)

50

本発明において、揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)は、常圧における沸点が120以下であり、25で液体である単官能(メタ)アクリレート単量体を意味する。揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。毒性が低く、沸点が低いという観点から、メチルメタクリレートが最も好ましい。

【0035】

揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)は、多官能アクリレート単量体(d1)と揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)との合計量100重量部に対し、20重量部~90重量部の範囲にあることが好ましい。揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)の含有量が20重量部未満の場合、歯科用色調調整材(B)の操作性が悪くなり、被着体表面に塗布しにくくなることがある。揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)の配合量が90重量部を超えた場合は、歯科用色調調整材の表面乾燥性が低下し、硬化後の歯科用色調調整材の耐着色又は滑沢耐久性が低下することがある。揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)の含有量は、多官能アクリレート単量体(d1)と揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)の合計量100重量部に対し、25重量部~70重量部がより好ましく、30重量部~50重量部が更に好ましい。

【0036】

歯科用色調調整材(B)に配合する重合性単量体(d)は、多官能アクリレート単量体(d1)及び揮発性単官能(メタ)アクリレート単量体(d2)以外の重合性単量体(d3)を含有してもよい。重合性単量体(d3)としては、歯科用組成物に使用される公知の重合性単量体が何ら制限無く用いられる。重合性単量体(d3)の具体例としては、
- シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、
- ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミドである。

【0037】

(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド系の重合性単量体の例を以下に示す。

【0038】

(イ)一官能(メタ)アクリレート及び一官能(メタ)アクリルアミド

イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリールモノ(メタ)アクリレート、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-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシド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ド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等が挙げられる。

【0039】

(ロ)二官能(メタ)アクリレート及び三官能以上のメタクリレート

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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ート(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、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、1, 2 - ビス[3 - (メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、[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, 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等が挙げられる。

【0040】

重合性単量体(d3)は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせて配合してもよい。重合性単量体(d3)の配合量が過多の場合、歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性が低下することがある。歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性が低下すると、硬化後の歯科用色調調整材(B)の耐着色性又は滑沢耐久性が低下することがある。従って、重合性単量体(d3)は、重合性単量体(d)に含有されないことが最も好ましいが、含有する場合には、含有量は重合性単量体(d)の全重量に対して12重量%以下であることが好ましく、6重量%以下であることがより好ましく、2重量%以下であることが更に好ましい。

10

【0041】

重合開始剤(e)

歯科用色調調整材(B)に含有される重合開始剤(e)としては、一般的に使用可能な重合開始剤から選択して使用でき、特に歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられる。なかでも、光重合又は化学重合の重合開始剤を、単独で又は2種以上適宜組み合わせ使用できる。

20

【0042】

光重合開始剤としては、(ビス)アシルホスフィンオキサイド類、ジケトン類等が挙げられる。

【0043】

上記光重合開始剤として用いられる(ビス)アシルホスフィンオキサイド類としては、アシルホスフィンオキサイド類、ビスアシルホスフィンオキサイド類がある。アシルホスフィンオキサイド類としては、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サイド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6 - ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ - (2, 6 - ジメチルフェニル)ホスホネート、及びこれらの塩等が挙げられる。ビスアシルホスフィンオキサイド類としては、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 4 - プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 1 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、(2, 5, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、及びこれらの塩等が挙げられる。

30

40

【0044】

これら(ビス)アシルホスフィンオキサイド類の中でも、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サイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド及び2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド

50

ナトリウム塩が好ましい。

【0045】

上記光重合開始剤として用いられる - ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、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-フェナンスレンキノン、4,4'-オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。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好ましい。

【0046】

これらの光重合開始剤の中でも、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サイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩、及びカンファーキノンからなる群から選択される少なくとも1種以上を用いることが好ましい。これらの開始剤を用いることにより、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組成物が得られる。

10

【0047】

重合開始剤(e)のうち、化学重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。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、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

20

【0048】

ケトンパーオキサイドとしては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。

【0049】

ハイドロパーオキサイドとしては、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド及びt-ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

30

【0050】

ジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0051】

ジアルキルパーオキサイドとしては、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン等が挙げられる。

40

【0052】

パーオキシケタールとしては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン及び4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレリックアシッド-n-ブチルエステル等が挙げられる。

【0053】

パーオキシエステルとしては、-クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、2,2,4-トリメチル

50

ペンチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート及びt - ブチルパーオキシマレリクアシッド等が挙げられる。

【0054】

パーオキシジカーボネートとしては、ジ - 3 - メトキシパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

10

【0055】

これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドがより好ましく用いられる。

【0056】

重合開始剤(e)の含有量は特に限定されないが、得られる歯科用色調調整材(B)の乾燥性等の観点からは、重合性単量体(d)100重量部に対して、重合開始剤(e)が0.001~30重量部含有されることが好ましい。重合開始剤の含有量が0.001重量部未満の場合、重合性単量体(d)の重合反応が十分に進行せず、硬化後の歯科用色調調整材の機械的強度及び/又は接着力の低下を招くことがある。重合開始剤(e)の含有量は、重合性単量体(d)100重量部に対し、より好適には0.05重量部以上、更に好適には0.10重量部以上である。一方、重合開始剤の含有量が30重量部を越えた場合には、歯科用色調調整材(B)から析出することがあるため、より好適には20重量部以下、更に好適には15重量部以下、更に好適には10重量部以下である。

20

【0057】

歯科用色調調整材(B)は、更に重合促進剤を含有してもよい。重合促進剤としては、アミン類、スルフィン酸、及びその塩、アルデヒド類、チオール化合物等が挙げられる。

【0058】

アミン類は、脂肪族アミンと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 - オクチルアミン等の第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等の第2級脂肪族アミン；N, N - 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、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、トリブチルアミン等の第3級脂肪族アミン等が挙げられる。これらの中でも、歯科用色調調整材(B)の乾燥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, N - 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及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

30

40

【0059】

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 - ジ(2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 4 - ジメチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - エチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - イソプロピルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 4 - t - ブチルアニリン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ジ - イソプロピルアニリン、N, N

50

-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、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-ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性を向上できる観点から、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、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択される少なくとも1種が好ましく用いられる。

10

【0060】

スルフィン酸及びその塩としては、例えば、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、p-トルエンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、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カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが好ましい。

20

30

【0061】

アルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体等が挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオキシベンズアルデヒド、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒド等が挙げられる。これらの中でも、歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性を向上できる観点から、p-n-オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。

【0062】

チオール化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸等が挙げられる。

40

【0063】

重合促進剤の含有量は特に限定されないが、歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性等の観点からは、重合性単量体(d)100重量部に対して、重合促進剤を0.001~30重量部であることが好ましい。重合促進剤の含有量が0.001重量部未満の場合、重合が十分に進行せず、硬化後の歯科用色調調整材(B)の機械的強度及び/又は接着力の低下を招くことがあり、より好適には0.05重量部以上、更に好適には0.1重量部以上である。一方、重合促進剤の含有量が30重量部を越えた場合には歯科用色調調整材(B)から析出することがあるため、より好適には20重量部以下、更に好適には10重量部

50

以下である。

【0064】

超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)

歯科用色調調整材(B)が含有する超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)は、歯科用色調調整材(B)の表面硬度を向上し、滑沢耐久性が優れたものとする機能を有する。また、歯科用色調調整材(B)にチクソトロピー性を与え、塗布しやすい粘度に調整する機能、及び同時に配合する顔料(h)の沈降抑制作用も有する。超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)は、硬化後の歯科用色調調整材(B)の表面滑沢性の観点から平均一次粒子径が1~50nmのものが用いられ、5~50nmがより好ましい。本発明において、前記超微粒子フィラーの平均粒子径は、超微粒子の走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-4000型)写真を撮影し、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ソフトウェア(Macview(株式会社マウンテック))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、粒子の粒子径は、その粒子と同一の面積を持つ円の直径である円相当径として求められ、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。種類、形状は、特に限定されるものではなく公知の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子を用いることができる。親水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子と疎水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子を併用して使用しても構わない。これに対し、一次粒子が集塊することなく単分散状態で存在する超微粒子フィラーは、歯科用色調調整材(B)に配合しても粘度の調整ができず、また顔料の沈降も抑制できないため、色むら等を生じやすく好ましくない。

10

20

【0065】

親水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子として、日本アエロジル社製、商品名:「AEROSIL(登録商標)130」、「AEROSIL(登録商標)380」、「AEROSIL(登録商標)OX50」、「AEROXIDE(登録商標)AluC」、「AEROXIDE(登録商標)TiO₂P25」、「AEROXIDE(登録商標)TiO₂P25S」、「VP Zirconium Oxide 3-YSZ」、「VP Zirconium Oxide PH」が好適に用いられる。

【0066】

疎水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子は、親水性フィラーに予めシランカップリング剤等で表面処理をしたもの等がある。疎水性超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子の表面処理に用いられているシランカップリング剤としては、プライマー組成物(A)で用いるシランカップリング剤(c)と同様のものが挙げられる。また、予め疎水化処理された超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子として、例えば、日本アエロジル社製、商品名:「AEROSIL(登録商標)R972」、「AEROSIL(登録商標)R974」等が挙げられる。

30

【0067】

親水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子をシランカップリング剤等で表面処理を施して、疎水性の超微粒子フィラーとして使用してもよい。例えば、親水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子を水に分散し、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを加え、その後溶媒を減圧留去し、乾燥することによって表面処理を施すことができる。親水性の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子としては、日本アエロジル社製、商品名:「AEROSIL(登録商標)Ar380」、「AEROSIL(登録商標)OX50」、「AEROXIDE(登録商標)Alu C」等がある。

40

【0068】

超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)の含有量は、重合性単量体(d)と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)との合計量100重量部に対して、5~20重量部であり、7~18重量部が好ましく、9~16重量部が更に好ましい。集塊粒子(f)の含有量が少なすぎると、歯科用色調調整材(B)の粘度が低くなりすぎ、操作性が低下するだけでなく、保存中に顔料が沈降し、色ムラを生じることがある。また、歯科用色調調整材の機械的強度が低下し、口腔内での耐摩耗性が低下することがある。含有量が多すぎると

50

、歯科用色調調整材（B）の粘度が高くなりすぎるため、操作性が低下するだけでなく、歯科用色調調整材を薄く塗布できなくなることがある。歯科用色調調整材の厚みが増すと、咬合を考慮して作製した歯科用修復材料の形状に影響を与え、再調整が必要となることがある。

【0069】

適切な操作性を実現し、薄く塗布することができるように、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）を含有する歯科用色調調整材（B）の23における粘度は、20～500 mPa・sの範囲が好ましく、20～200 mPa・sの範囲がより好ましく、20～100 mPa・sの範囲が更に好ましく、20～70 mPa・sの範囲が特に好ましい。歯科用色調調整材（B）の粘度は、実施例の欄で述べる方法により測定することができる。

10

【0070】

超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）を、重合性単量体（d）中に単に分散させただけでは、上記の好ましい粘度の歯科用色調調整材（B）を得ることが難しい場合がある。上記の好ましい粘度の歯科用色調調整材（B）を得るためには、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）を重合性単量体（d）に分散させる時に、高い剪断力をかけ、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）をある程度解砕させた状態で、組成物中に分散させることが好ましい。製造方法としては、例えば、多官能アクリレート単量体（d1）と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）とを予め混練機で高い剪断力を加えながら混練した後、この混練物と重合開始剤（e）、顔料（h）及び二酸化チタン（g）とを溶解、分散させた組成物とを混合する方法が考えられる。多官能アクリレート単量体（d1）は粘度が高いため、多官能アクリレート単量体（d1）と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）とは、高い剪断力を加えながら混練することとなり、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）は、組成物中にある程度解砕された状態で分散する。多官能アクリレート単量体（d1）と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）との混練時間は、特に限定されないが、0.1～10時間程度が好ましく、1～10時間程度がより好ましい。混練温度は特に限定されないが、混練時に加熱してもよい。混練温度は、10～90程度が好ましく、40～90程度がより好ましい。超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）の含有量は、多官能アクリレート単量体（d1）100重量部に対して、6～40重量部が好ましく、7～37重量部がより好ましく、8～35重量部が更に好ましい。前記混練の後、重合開始剤（e）、顔料（h）、二酸化チタン（g）が揮発性単官能（メタ）アクリレート単量体（d2）に溶解、分散された組成物と混合することにより、所望の粘度の歯科用色調調整材（B）を得ることができる。多官能アクリレート単量体（d1）と揮発性単官能（メタ）アクリレート単量体（d2）とを予め混合した重合性単量体組成物に、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）を加えて混練すると、揮発性単官能（メタ）アクリレート単量体（d2）の粘度が低いために重合性単量体組成物の粘度がそれ程高くならず、混練時に高い剪断力を与えることができない。そのため、超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子を解砕しながら分散させることができなくなり、得られる組成物の粘度は5000 mPa・s以上となる場合がある。なお、歯科用色調調整材（B）は、23において20～100 mPa・sの範囲の低粘度であっても顔料の沈降が抑制されていることから、歯科用色調調整材（B）中の超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）は、完全に一次粒子の状態にまでは解砕されていないと推察される。超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子（f）を、集塊することなく一次粒子の状態で単分散可能な超微粒子フィラーに置き換える以外は、歯科用色調調整材（B）と同様にして作製した組成物では、23における粘度が20～100 mPa・sの範囲にあるにも関わらず、顔料の沈降が生じ易くなる。

20

30

40

【0071】

二酸化チタン（g）

歯科用色調調整材（B）に含有される二酸化チタン（g）は、光の散乱により白色の外観色を与える。二酸化チタン（g）は隠蔽力が高い。このため、二酸化チタン（g）を含有する歯科用色調調整材（B）を薄く塗布しても、被着体の色補正が可能となり、また、

50

厚みによる着色変化が少なくなる。また、適度な含有量とすることにより、歯科用修復材料の有する天然歯に近似した透明感が損なわれない。配合量が少なすぎると、隠蔽力が不足し、歯科用修復材料の色調調整が困難となることがあり、また塗布厚みに従って、濃い色調となるため、塗りムラが生じやすい。また、配合量が多すぎると、歯科用色調調整材(B)が不透明となりすぎ、審美性が低下することがあり、また歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性が低下するため、着色されやすくなったり滑沢耐久性が低下したりすることがある。二酸化チタン(g)の配合量は、重合性単量体(d)と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)との合計量100重量部に対して、0.05~2重量部の範囲にあり、0.1~1.5重量部が好ましく、0.3~1重量部が更に好ましい。

【0072】

二酸化チタン(g)の平均粒子径は限定されないが、歯科用色調調整材(B)の滑沢性等の観点から、0.1~10 μ mが好ましい。平均粒子径が0.1 μ m未満の場合、十分な発色性が得られないことがある。平均粒子径が10 μ mを超えた場合、二酸化チタンの沈降が生じやすくなることがある。二酸化チタン(g)の平均粒子径は、0.2 μ m以上がより好ましく、5 μ m以下、特に1 μ m以下が更に好ましい。二酸化チタン(g)の平均粒子径の測定方法は、前記超微粒子フィラーの平均粒子径の測定方法と同様である。

【0073】

顔料(h)

歯科用色調調整材(B)に用いられる顔料(h)は、二酸化チタン(g)を除く顔料を意味する。顔料(h)は、公知のものが、なんら制限なく使用できる。顔料は、無機顔料と有機顔料に大別されるが、混合して使用しても構わない。無機顔料としては、酸化物、水酸化物、硫化物、クロム酸塩、珪酸塩、硫酸塩、炭酸塩、フェロシアン化合物、リン酸塩、炭素等が挙げられ、中でも酸化物が好適に用いられる。酸化物としては、具体的には、赤酸化鉄、黄酸化鉄、黒酸化鉄等が挙げられる。赤酸化鉄とは、ベンガラ、ヘマタイトであり、化学式 Fe_2O_3 で示される酸化鉄であり、黄酸化鉄とは、ゲーサイトであり、化学式 $FeOOH$ で示される酸化鉄であり、黒酸化鉄とは、マグネタイトであり、化学式 Fe_3O_4 で示される酸化鉄である。

【0074】

有機顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料、ニトロ系顔料、ニトロソ系顔料、蛍光顔料等が挙げられ、中でもアゾ系顔料とフタロシアニン顔料が好適に用いられる。アゾ系顔料の具体例として、ノボパームイエロー4G、クロモフタールイエロー3G、クロモフタールイエロー3RLP、ノボパームレッドBN、クロモフタルスカーレットRN、クロモフタールブルー4GNP、青色2号アルミニウムレーキ等が挙げられる。フタロシアニン顔料の具体例として、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が挙げられる。

【0075】

顔料(h)の含有量は限定されないが、歯科用色調調整材(B)の表面乾燥性等の観点から、重合性単量体(d)と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)との合計量100重量部に対して、例えば0.001~30重量部である。顔料の含有量が0.001重量部未満の場合、十分な色調付与ができないことがある。顔料の含有量が30重量部を超えた場合、歯科用色調調整材(B)の乾燥性不良を生じることがある。顔料(h)の含有量は、重合性単量体(d)と超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)との合計量100重量部に対し、0.01重量部以上が好ましく、20重量部以下であり、特に10重量部以下、更に5重量部以下がより好ましい。

【0076】

顔料(h)の平均粒子径は、限定されないが、歯科用色調調整材(B)の滑沢性等の観点から、0.1~10 μ mが好ましい。顔料の平均粒子径が0.1 μ m未満の場合、十分な発色性が得られないことがある。顔料の平均粒子径が10 μ mを超えた場合、顔料の沈降が生じやすくなる。顔料(h)の平均粒子径は、0.2 μ m以上がより好ましく、5 μ m以下、特に1 μ m以下がさらに好ましい。顔料(h)の平均粒子径の測定方法は、前記

10

20

30

40

50

超微粒子フィラーの平均粒子径の測定方法と同様である。

【0077】

歯科用色調調整材（B）に、二酸化チタン（g）と顔料（h）の両方が含有されること
によって、硬化後の歯科用色調調整材（B）の色調の調整が容易になり、更に自然歯に近
似した色調に調整できるようになる。また、硬化前の歯科用色調調整材の色調と硬化後の
歯科用色調調整材の色調に変化が生じにくくなる。更に塗布厚みが薄くても所望の色調、
例えば天然歯に近似した色調へ色調を調整することが可能になり、また塗布厚みによる着
色変化が少なくなる。この効果は、二酸化チタン（g）と顔料（h）とが、ともに上述の
好ましい含有量で含まれているときに確実に得られることとなる。

【0078】

歯科用色調調整材（B）には、発明の効果を阻害しない範囲内で、紫外線吸収剤、酸化
防止剤、重合禁止剤、X線造影剤、増粘剤、蛍光剤等を更に添加することも可能である。

【0079】

例えば、歯科用色調調整材（B）の硬化後の表面からフッ素イオン徐放性を期待する場
合、フルオロアルミノシリケートガラス、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、モノフ
ルオロリン酸ナトリウム等のフッ素イオン徐放性フィラーを添加することもできる。

【0080】

本発明の歯科用色調調整材キットは、有機無機系歯科用修復材料、陶材、セラミックス
、若しくはCAD/CAMにより加工されたジルコニア焼結体ブロック、ガラスブロック
、又はレジンブロックから作製された、インレー、アンレーやクラウン等の歯科修復材の
色調調整のための使用に適している。本発明は、別の側面から、本発明による歯科用色調
調整材キットからなる歯科修復材用色調調整材キットを提供する。

【0081】

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

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定さ
れるものではない。実施例において用いられる試験方法、材料等を以下にまとめて示す。

【0083】

以下で用いる略記号は次の通りである。

【0084】

〔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

M12P：12 - メタ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

【0085】

〔揮発性有機溶剤（b）〕

EtOH：エタノール

MMA：メチルメタクリレート

【0086】

〔シランカップリング剤（c）〕

KBM503：3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

KBE903：3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

11 - MUS：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

【0087】

〔多官能アクリレート単量体（d1）〕

DPE-6A：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PE-3A：ペンタエリスリトールトリアクリレート

【0088】

〔揮発性単官能（メタ）アクリレート単量体（d2）〕

10

20

30

40

50

MMA：メチルメタクリレート

EMA：エチルメタクリレート

【0089】

〔(d1)及び(d2)以外の重合性単量体(d3)〕

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

U-4TH：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

3G：トリエチレングリコールジメタクリレート

【0090】

〔重合開始剤(e)〕

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サイド

CQ：d1-カンファーキノン

アミン：4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル

【0091】

〔超微粒子フィラーの鎖状の集塊粒子(f)〕

R972：日本アエロジル製「R972」 平均一次粒子径：16nm

【0092】

シラン処理Ar380

日本アエロジル社製、AEROSIL(登録商標)Ar380(平均一次粒子径7nm)を、水500mLに分散し、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン8gを加えて室温で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、更に90℃で3時間乾燥することにより、シラン処理Ar380を得た。

【0093】

シラン処理OX50

日本アエロジル社製、AEROSIL(登録商標)OX50(平均一次粒子径40nm)を、水500mLに分散し、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン8gを加えて室温で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、更に90℃で3時間乾燥することにより、シラン処理OX50を得た。

【0094】

シラン処理AL-C

日本アエロジル社製、アエロキシサイド(登録商標)Alu-C(平均一次粒子径20nm)を、水500mLに分散し3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン15gを加えて室温で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、更に90℃で3時間乾燥することにより、シラン処理AL-Cを得た。

【0095】

〔その他のフィラー〕

シラン処理NF180

バリウムボロアルミノシリケートガラス粉末(ショット社製GM27884、NF180、平均一次粒子径0.18μm)200gを水500mLに分散し、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン8gを加えて室温で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、更に90℃で3時間乾燥することによって表面処理して、シラン処理NF180を得た。

【0096】

シラン処理単分散超微粒子フィラー

シリカ・アルミナ水単分散ゾル(日揮触媒化成社製、Cataloid-SN、平均一次粒子径12nm、シリカ・アルミナ濃度20重量%)を使用し、水をメタノールに溶媒置換して固形分濃度20重量%のメタノール単分散ゾルを得た。このゾルとエタノールを混合した後、この混合液に3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを添加し、シリカ・アルミナ粒子の表面が3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ

10

20

30

40

50

ンで修飾された単分散ゾルを得た。次に、得られた単分散ゾルの溶媒をメチルメタクリレートに置換し、表面が3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで修飾されたシリカ・アルミナのメチルメタクリレート単分散ゾルを得た。

【0097】

〔二酸化チタン(g)〕

二酸化チタン：Pigment White 6 平均粒子径0.2 μm

【0098】

〔顔料(h)〕

黄顔料：ノボパームイエロー4G 平均粒子径0.2 μm

赤顔料：ノボパームレッドBN 平均粒子径0.2 μm

黒顔料：鉄黒 平均粒子径0.2 μm

【0099】

〔実施例1〕

MDP(3重量部)3gとエタノール(97重量部)97gとを混和して均一な液状組成物100gを得た。この組成物をプライマー組成物1とした。

【0100】

DPE-6A(50重量部)50gとR972(10重量部)10gを、混合攪拌機(ツインミックス、ダルトン社製)を用いて、50で3時間混練し、ペースト状組成物60gを得た。50mlの蓋のついたガラス製容器(スクリュ管瓶、アズワン社製)にMMA(40重量部)4gを入れ、その中にTMDP(3重量部)0.3g、黄顔料(0.09重量部)0.009g、赤顔料(0.01重量部)0.001g、黒顔料(0.1重量部)0.01g、及び二酸化チタン(0.6重量部)0.06gを加えて、氷浴中で1時間超音波洗浄機にかけ、液状組成物を得た。この液状組成物の中に、先に得られたペースト状組成物6gを投入し、ミックスローター(アズワン社製)を用いて、一晚混合し、歯科用色調調整材組成物1を得た。

【0101】

上記で作製したプライマー組成物1、及び歯科用色調調整材組成物1を使用し、後述する、表面乾燥性試験、引張り接着試験、コーヒー着色試験、耐摩耗試験方法に従って試験を実施した。結果を表1に示す。

【0102】

〔実施例2~17、比較例1~6〕

表1又は表2に記載の重量比でプライマー組成物2~23を実施例1と同様に作製した。このプライマー組成物と実施例1で作製した歯科用色調調整材組成物1とを使用して、後述する、表面乾燥性試験、引張り接着試験、コーヒー着色試験、耐摩耗試験方法に従って試験を実施した。結果を表1及び表2に示す。

【0103】

〔実施例18~32、比較例7~14〕

表3に記載の重量比で歯科用色調調整材組成物を実施例1と同様に作製した。実施例1で得たプライマー組成物1とこの歯科用色調調整材組成物とを使用して、後述の表面乾燥性試験、コーヒー着色試験、耐摩耗試験、滑沢耐久性試験、粘度測定に従って試験を実施した。結果を表3及び表4に示す。

【0104】

〔比較例15〕

50mlの蓋のついたガラス製容器(スクリュ管瓶、アズワン社製)に上記で作製したシリカ・アルミナのメチルメタクリレート単分散ゾル(MMA:40重量部、単分散超微粒子フィラー:10重量部)5gを入れ、その中にTMDP(3重量部)0.3g、黄顔料(0.09重量部)0.009g、赤顔料(0.01重量部)0.001g、黒顔料(0.1重量部)0.01g、及び二酸化チタン(0.6重量部)0.06gを入れて、氷浴中で1時間超音波洗浄機にかけ、液状組成物を得た。液状組成物の中に、DPE-6A(50重量部)5gを投入し、ミックスローター(アズワン社製)を用いて、一晚混

10

20

30

40

50

合し、歯科用色調調整材組成物 2 2 を得た。

【 0 1 0 5 】

実施例 1 で得たプライマー組成物 1 と上記で作製した歯科用色調調整材組成物 2 2 とを使用し、後述の表面乾燥性試験、コーヒー着色試験、耐摩耗試験、滑沢耐久性試験、粘度測定に従って試験を実施した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 6 】

〔実施例 3 3 ~ 3 5、比較例 1 6 ~ 1 8 〕

プライマー組成物 1 と、歯科用色調調整材組成物 1、6、7、2 1、2 3、2 0 とを使用して、色調付与性試験方法に従って、測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 7 】

〔実施例 3 6 〕

サンドブラスト処理を施した「V I T A c l a s s i c a l」の A 2 シェードガイドに、プライマー組成物 1 を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、歯科用色調調整材組成物 1 を平筆で 1 回塗布し（塗布厚み：約 2 0 μ m）、技工用照射器 ライト III（モリタ社製）で 9 0 秒間光照射した。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の A 3 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 0 8 】

〔実施例 3 7 〕

歯科用色調調整材組成物 1 を平筆で 2 回塗布（塗布厚み：約 4 0 μ m）した以外は、実施例 3 6 と同様に操作を行った。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の A 3 . 5 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 0 9 】

〔実施例 3 8 〕

黄顔料（0 . 1 1 重量部）0 . 0 1 1 g、赤顔料（0 . 0 2 重量部）0 . 0 0 2 g、黒顔料（0 . 1 重量部）0 . 0 1 g 以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、歯科用色調調整材組成物 2 4 を作製した。使用する歯科用色調調整材組成物 2 4 を使用する以外は、実施例 3 6 と同様に操作を行った。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の B 2 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 1 0 】

〔実施例 3 9 〕

歯科用色調調整材組成物 2 4 を平筆で 2 回塗布（塗布厚み：約 4 0 μ m）した以外は、実施例 3 8 と同様に操作を行った。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の B 3 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 1 1 】

〔実施例 4 0 〕

二酸化チタン（0 . 5 重量部）0 . 0 5 g、黄顔料（0 . 0 6 重量部）0 . 0 0 6 g、赤顔料（0 . 0 1 重量部）0 . 0 0 1 g、黒顔料（0 . 2 4 重量部）0 . 2 4 g 以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、歯科用色調調整材組成物 2 5 を作製した。使用する歯科用色調調整材組成物 2 5 を使用する以外は、実施例 3 6 と同様に操作を行った。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の C 2 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 1 2 】

〔実施例 4 1 〕

歯科用色調調整材組成物 2 5 を平筆で 2 回塗布（塗布厚み：約 4 0 μ m）した以外は、実施例 4 0 と同様に操作を行った。得られた試料を「V I T A c l a s s i c a l」の C 3 シェードガイドと目視で比較し、同等の色調であることを確認した。

【 0 1 1 3 】

〔比較例 1 9 〕

歯科用色調調整材組成物 2 0 を平筆で 1 回塗布（塗布厚み：約 2 0 μ m）した以外は、

10

20

30

40

50

実施例 36 と同様に操作を行った。得られた試料を「VITA classical」の A2 シェードガイドと目視で比較し、白っぽい色となって、所望の色調となっていないことを確認した。

【0114】

〔比較例 20〕

歯科用色調調整材組成物 21 を平筆で 1 回塗布（塗布厚み：約 20 μm ）した以外は、実施例 36 と同様に操作を行った。得られた試料を「VITA classical」の A2 シェードガイドと目視で比較し、色調が変化しておらず、所望の色調となっていないことを確認した。

【0115】

〔表面乾燥性試験〕

サンドブラスト処理を施した「VITA classical」のシェードガイドに、各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を塗布し、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で 90 秒間光照射した。色調調整材をウエス（十条キンバリー社、JKワイパー 150-S）で強くこすり、未重合モノマーや傷の有無を目視にて判断した。傷のついていないものは、表面が乾燥していると判断して とした。わずかに傷が認められるものは とし、多数の傷のついたものは表面乾燥していないと判断して × とした。

【0116】

〔引張り接着試験〕

被着体として、歯冠用硬質レジン：エステニア C & B（E4 クラレノリタケデンタル社製）を使用し、10 × 10 × 2 mm の硬化板をメーカー指示の通りに重合し作製した。作製した硬化板をパナビア 21（クラレノリタケデンタル社製）で 12 × 12 × 2 mm のステンレス板に裏打ちした。レジン表面を #3000 耐水研磨紙で研磨した後、更に 3 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨し鏡面研磨面とした。超音波洗浄機で洗浄して流水で水洗後、エアブローして乾燥させた。0.13 mm 厚みのテープに 5 mm の穴を空け、面積規定テープを作製した。このテープをレジン表面に貼り付け接着面積を 5 mm に規定した。規定面積に各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を塗布し、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で 90 秒間光照射し重合させた。重合した面にサンドブラスト処理を軽く施し、洗浄した後、パナビア 21 でサンドブラスト処理したステンレス棒を植立させた。試験片を 5 個作製した。37 °C 水中に 24 時間浸漬保管した後、万能測定試験機（島津製作所社製、オートグラフ AG-100kNI）でクロスヘッドスピードを 2 mm / 分に設定して測定した。得られた試験力を接着面積で割り、接着強さとし、接着強さの数値は、5 個の試験片についての測定値の平均値とした。接着強さは、5 MPa 以上が好ましく、7 MPa 以上が更に好ましく、10 MPa 以上が最も好ましい。

【0117】

〔コーヒー着色試験〕

15 × 1 mm の金型に歯冠用硬質レジン：エステニア C & B（E4、クラレノリタケデンタル社製）を充填し、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で 180 秒間光照射し重合させ、硬化板を作製した。硬化板表面を #3000 耐水研磨紙で研磨した後、更に 3 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨し鏡面研磨面を得た。硬化板表面に、各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、厚み 100 μm 、外径 15 mm 内径 10 mm のスパーサーを貼り付けた。穴部に各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を充填し、カミソリ刃で余剰分を取り除き表面を平滑にし、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で 90 秒間光照射し重合させた。色差計（日本電色工業社製「SE6000」）を用い、光源を D65 / 2 光源として試験前の試験片の色調を測定した。

10

20

30

40

50

試験片を99.5wt%のエタノールに室温で24hr浸漬後、2wt%のコーヒー水溶液に浸漬し直し、37℃で3日保存した。試験片を取り出し、流水で軽く洗い、弱エアで試験片を乾燥させた。色差計にて試験後の試験片の色調を測色した。

試験前後の色調差 (E^*) を求め、コーヒー変着色の指標とした。試験前の色度を L^*_1 、 a^*_1 、 b^*_1 とした。試験後の色度を L^*_2 、 a^*_2 、 b^*_2 とした。下記の式にて、色差 (E^*) を算出した。 $E = 6$ 以下が好ましく、 $E = 5$ 以下が更に好ましい。

$$E^* = \left((L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2 \right)^{0.5}$$

【0118】

〔耐摩耗性試験〕

幅20×長さ30×厚み2mmの金型に歯冠用硬質レジン：エステニアC&B（E4クラレノリタケデンタル社製）を充填し、技工用照射器「ライトIII」で表裏を180秒ずつ光照射し、硬化物を得た。硬化物表面を#3000耐水研磨紙で研磨した後、更に3μmのダイヤモンドペーストでバフ研磨し鏡面研磨面を得た。研磨面中央部に10mm四角範囲をカーボランダムを用いて粗造面を作製した。粗造面に各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を塗布し、技工用照射器「ライトIII」（モリタ社製）で180秒間光照射し重合させた。色差計（日本電色工業社製「SE6000」）を用い、光源をD65/2光源として試験前の試験片中央部（組成物塗布面）の色調を測定した。

その後、歯磨き粉（ライオン社製、商品名「White & White」）40重量%と蒸留水60重量%のスラリーを調整し、スラリー中にて表面層の表面に歯ブラシ（ライオン社製、商品名「ビトイーン」、硬度ふつう）の毛を直に接触させ、250gの荷重をかけた状態で歯ブラシを振り幅10cmで4万回往復滑走させた。再度、試験後の試験片中央部（組成物塗布面）の色調を測定した。

試験前の色度を L^*_1 、 a^*_1 、 b^*_1 とした。試験後の色度を L^*_2 、 a^*_2 、 b^*_2 とした。下記の式にて、色差 (E^*) を算出した。 $E = 6$ 以下が好ましく、 $E = 5$ 以下が更に好ましい。

$$E^* = \left((L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2 \right)^{0.5}$$

【0119】

〔滑沢耐久性〕

幅20×長さ30×厚み2mmの金型に歯冠用硬質レジン：エステニアC&B（E4クラレノリタケデンタル社製）を充填し、技工用照射器「ライトIII」（モリタ社製）で表裏を180秒ずつ光照射し、硬化物を得た。硬化物表面を#3000耐水研磨紙で研磨した後、更に3μmのダイヤモンドペーストでバフ研磨し鏡面研磨面を得た。研磨面中央部に10mm四角範囲をカーボランダムを用いて粗造面を作製した。粗造面に各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を塗布し、技工用照射器「ライトIII」（モリタ社製）で180秒間光照射し重合させた。歯磨き粉（ライオン社製、商品名「White & White」）40重量%と蒸留水60重量%のスラリーを調整し、スラリー中にて表面層の表面に歯ブラシ（ライオン社製、商品名「ビトイーン」、硬度ふつう）の毛を直に接触させ、250gの荷重をかけた状態で歯ブラシを振り幅10cmで4万回往復滑走させた。その後この面の光沢を、光沢度計（日本電色社製「VG2000」）を用い、鏡を100%としたときの割合（光沢度）で示した。測定角度は60度とした。光沢度（滑沢耐久性）は、40%以上が好ましく、45%以上がより好ましく、55%以上が更に好ましい。

【0120】

〔粘度測定方法〕

各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を0.6cc採取し、その23℃における粘度を、E型粘度計（東京計器製、VISCONICED）を用いて測定した。

【0121】

〔色調付与性〕

15 × 1 mmの金型に歯冠用硬質レジン：エステニアC & B（E4 クラレノリタケデンタル社製）を充填し、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で180秒間光照射し重合させ、硬化板を作製した。作製した硬化板を色度板1とし、色調を測定した。色度板1に各実施例及び比較例のプライマー組成物を塗布し、表面をエアブローすることで、塗布したプライマーの流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を50 μmの厚みで塗布し、技工用照射器 ライトIII（モリタ社製）で180秒間光照射し重合させた。得られた硬化物を色度板2とした。色度板1と色度板2を色差計（日本電色社製「SE6000」）を用い、光源をD65/2光源とし、試験片の背後に標準白色板を置いて色度（L a b）を測定した。各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物の厚みを、80 μm、130 μmとした以外は、上記と同様の方法で色度板を作製し、色度を測定した。色度板1の色度を L_1 、 a_1 、 b_1 とした。色度板2の色度を L_2 、 a_2 、 b_2 とした。下記の式にて、色差（E）を算出した。

$$E = \left((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \right)^{0.5}$$

色調調整材の塗布厚みをX値、EをY値とし、線形回帰直線の傾きを算出する。傾きが0.1以下であり、また、0より大きい値となるものが好ましい。

【0122】

〔沈降試験〕

各実施例及び比較例の歯科用色調調整材組成物を50 mlのスクリー管瓶（アズワン社製）に40 ml入れた後、スタティックミキサーで30秒間、激しく攪拌した。その後、室温にて1時間静置した。静置後、目視にて容器底部の沈降物の有無を目視にて確認した。沈降物が確認された時は×、沈降が認められなかった時は、と判断した。

【0123】

10

20

【 表 1 】

重量部		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A	プライマー組成物 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	a	3	0.1	30	40	-	3	3	-	50	0.01
		-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
		97	99.9	70	60	97	-	-	-	50	99.99
	b	-	-	-	-	-	97	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	97	-	-	-
アセトン								97			
色調整材組成物 No.		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	d1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	d2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	f	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	e	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	h	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
g		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
表面乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
接着強さ (MPa)		17	7	18	21	15	7	18	0.3	18	1.2
コーヒー 着色試験 後	ΔE*	3	4	3	5	3	4	3	6.1	7	6
	耐摩耗試験 後	2	2	2	2	2	2	2	10	2	10

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【 冊 2 】

重量部	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 4	比較例 5	比較例 6
プライマー組成物 No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
a	0.05	1	39	5	5	-	1	1	1	1	-	5	0.01
M12P	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
EtOH	99.9	94	60	70	60	94	94	94	-	-	97	50	99.98
b	-	-	-	-	-	-	-	-	94	-	-	-	-
MMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アセトン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	94	-	-	-
c	0.05	5	1	25	35	5	-	-	5	5	3	45	0.01
KBM503	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
KBE903	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11-MUS	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
色調調整材組成物 No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
表面乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
接着強さ (MP a)	9	23	8	16	11	10	15	18	9	18	0.3	11	0.2
コーヒ ー着色 試験後 耐摩耗 試験後	3.9	2.5	4	3.2	4.3	4.1	4.2	3.8	3.3	2.8	6.9	4	6.7
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	2	10

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【 表 3 】

重量部	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32
プライマー組成物 No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
色調整材組成物 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	12	13
d1	50	-	50	52	47	50	50	50	55	50	50	50	40	45	49
	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d2	40	40	-	42	38	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5	1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3
e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
f	10	10	10	6	15	10	10	10	-	-	-	10	10	10	10
	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.05	1	1.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
h	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
表面乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△
滑沢耐久性	60	55	60	50	60	60	60	55	50	60	60	60	50	55	60
コーヒー着色試験後 ΔE*	3	3	3	4	3	4	4	3	3	4	3	3	4	3	3
耐摩耗試験後 ΔE*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
色調整材粘度 mPa·s	43	33	42	28	67	43	42	42	53	32	63	43	45	43	44
顔料沈降試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

【 表 4 】

重量部	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
ブライマー組成物 No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1
色調整材組成物 No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22
d1	-	50	-	50	57	35	50	50	50
d2	-	-	50	40	40	40	40	40	40
d3	50	15	15	-	-	-	-	-	-
	20	15	15	-	-	-	-	-	-
	20	10	10	-	-	-	-	-	-
e	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CG	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R972	10	10	10	-	3	25	10	10	-
f	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ar380	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OX50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AL-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NF180	-	-	-	10	-	-	-	-	-
単分散	-	-	-	-	-	-	-	-	10
g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.03	0.6
二酸化チタン	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	-	0.09	0.09
h	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
赤顔料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1
黒顔料	x	x	x	○	○	○	○	○	○
表面乾燥性	50	50	50	40	50	60	60	60	50
滑沢耐久性	3	3	3	4	3	4	4	4	3
コーヒー着色試験後 ΔE*	2	2	2	7	3	3	3	3	2
耐摩耗試験後 ΔE*	5000	10000	10	19	15	570	33	43	10
色調整材粘度 mPa·s	○	○	x	○	x	○	○	○	x
顔料沈降試験									

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

【 表 5 】

重量部	実施例 33	実施例 34	実施例 35	比較例 16	比較例 17	比較例 18
プライマー組成物 No.	1	1	1	1	1	1
色調調整材組成物 No.	6	1	7	21	23	20
d1	50	50	50	50	50	50
d2	40	40	40	40	40	40
e	3	3	3	3	3	3
f	10	10	10	10	10	10
B	-	-	-	-	-	-
単分散	-	-	-	-	-	-
g	0.05	0.6	1	0.03	-	0.6
二酸化チタン	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	-
黄顔料	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-
赤顔料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
黒顔料	15	17.5	19.3	10.9	5.2	3.6
50 μm ΔE	20.5	18.6	20.7	15.6	12.6	5.8
80 μm ΔE	23	24.1	25.5	24.9	25.5	7.2
130 μm ΔE	0.095	0.085	0.079	0.176	0.254	0.043
傾き						

【 0 1 2 8 】

比較例 18 では、色調付与性試験で測定された E の値そのものが、50 μm、80 μm、130 μm の全ての厚みにおいて 10 以下であった。E の値が小さすぎ、比較例 18 では十分な色調付与とそのものができなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 9 】

本発明の歯科用色調調整材キットは、表面乾燥性が良好であり、被着体（特に歯科用修復材）との接着性にも優れ、硬化後の歯科用色調調整材のコーヒー等による変着色が起こりにくく、耐摩耗性が改善され、十分な色調を付与でき、塗布厚みが薄くても所望の色調へと調整可能である。また、本発明の歯科用色調調整材キットは、顔料の沈降も抑制できるため、色むら等を生じることがない。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 尾下 瑞子
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

審査官 鶴見 秀紀

(56)参考文献 国際公開第2004/032884(WO, A1)
国際公開第2005/087179(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K 6/00 - 6/10
A61C 19/10