(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3881389号

(P3881389)

(45)発行日　平成19年2月14日(2007.2.14)　(24)登録日　平成18年11月17日(2006.11.17)

(51)Int.Cl.			F I		
A61K	6/083	(2006.01)	A61K	6/083	500
C08K	5/00	(2006.01)	C08K	5/00	
C08L	33/04	(2006.01)	C08L	33/04	

請求項の数 27　(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平7-114215
(22)出願日	平成7年5月12日(1995.5.12)
(65)公開番号	特開平8-48610
(43)公開日	平成8年2月20日(1996.2.20)
審査請求日	平成14年2月5日(2002.2.5)
(31)優先権主張番号	241909
(32)優先日	平成6年5月12日(1994.5.12)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　591160866
デンツプライ　ジー．エム．ビー．エッチ．
ドイツ連邦共和国．デー－６０７２　ドライアイヒ，ピー．オー．ボックス　１０１０７４，アイゼンバーンシュトラッセ　１８０
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100077919
弁理士　井上　義雄
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物および方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重合性アクリル化合物、触媒、アルキルアミンフッ化水素酸塩および組成物の少なくとも５０重量％からなる揮発性溶媒からなる組成物を用意し、該組成物をぞうげ質に塗布し、重合体物質を形成するために該重合性アクリル化合物を重合し、該アルキルアミンフッ化水素酸塩が該重合性アクリル化合物中で効果的に完全に溶解することにより形成されるフッ化物を遊離する液体歯科用プライマー生成物。

【請求項２】

前記重合体物質が少なくとも９ＭＰａのぞうげ質への接着力を有し、および少なくとも０．１μｇフッ化物／週の速度でのフッ化物遊離が少なくとも４週間維持される、請求項１記載の生成物。

【請求項３】

前記アルキルアミンフッ化水素酸塩がセチルアミンフッ化水素酸塩である請求項１記載の生成物。

【請求項４】

前記触媒がショウノウキノンであり、および前記重合性アクリル化合物がトリエチレングリコールジメタクリレートである請求項３記載の生成物。

【請求項５】

前記重合性アクリル化合物がジペンタエリトリトールペンタアクリレートリン酸エステルである請求項１記載の生成物。

【請求項６】
前記重合体物質が少なくとも９ＭＰａのぞうげ質への接着力を有する請求項１記載の生成物。
【請求項７】
前記重合体物質が少なくとも９週間少なくとも０．１μｇフッ化物／週の速度でフッ化物を遊離するに適している重合体プライマーコーティングである、請求項６記載の生成物。
【請求項８】
前記重合体物質が、フッ化物を少なくとも０．１μｇ／週で遊離するのに適している請求項６記載の生成物。
【請求項９】
前記重合性アクリル化合物がウレタンジメタクリレートである請求項７記載の生成物。
【請求項１０】
前記触媒が光活性化触媒である請求項１記載の生成物。
【請求項１１】
前記アルキルアミンフッ化水素酸塩が、約２乃至約３０個の炭素原子を有する請求項１記載の生成物。
【請求項１２】
重合性アクリル化合物、光活性化触媒、約２乃至約３０個の炭素原子を有するアルキルアミンフッ化水素酸塩、および組成物の少なくとも５０重量％からなる揮発性溶媒からなるフッ素化物を遊離する液体歯科用プライマー組成物を用意し、該組成物をぞうげ質に塗布し、および少なくとも９ＭＰａのぞうげ質への接着力を有する重合体物質のコーティングを形成するために該重合性アクリル化合物を重合し、該アルキルアミンフッ化水素酸塩が該重合性アクリル化合物中で効果的に完全に溶解することからなる、ヒトを除く動物のぞうげ質を下塗りする方法。
【請求項１３】
前記揮発性溶媒がアセトンである請求項１２記載の方法。
【請求項１４】
前記アルキルアミンフッ化水素酸塩がセチルアミンフッ化水素酸塩である請求項１２記載の方法。
【請求項１５】
前記触媒がショウノウキノンであり、および前記重合性アクリル化合物がトリエチレングリコールジメタクリレートである請求項１２記載の方法。
【請求項１６】
前記重合性アクリル化合物が、ジペンタエリトリトールペンタアクリレートリン酸エステルである請求項１２記載の方法。
【請求項１７】
前記組成物がぞうげ質上で重合して、少なくとも９ＭＰａの該ぞうげ質への接着力を有する重合体コーティングを形成し、およびフッ化物の遊離が少なくとも３週間少なくとも０．１μｇフッ化物／週の速度である請求項１２記載の方法。
【請求項１８】
前記重合体プライマーコーティングがフッ化物を遊離するのに適している請求項１７記載の方法。
【請求項１９】
前記重合体プライマーコーティングが、フッ化物を少なくとも０．１μｇ／週で遊離するのに適している請求項１７記載の方法。
【請求項２０】
前記アルキルアミンフッ化水素酸塩が２乃至３０個の炭素原子を有する請求項１６記載の方法。
【請求項２１】

前記触媒が光活性化触媒である請求項１２記載の方法。
【請求項２２】
前記アルキルアミンフッ化水素酸塩が重合性アクリレートまたはアクリレート残基を含んでいない請求項１２記載の方法。
【請求項２３】
前記歯科用プライマー組成物に可視光を照射することにより重合を開始する請求項１２記載の方法。
【請求項２４】
重合性アクリル化合物、触媒、アルキルアミンフッ化水素酸塩および組成物の少なくとも５０重量％からなるアセトンからなり、該重合性アクリル化合物が重合体物質を形成するための重合に適し、該アルキルアミンフッ化水素酸塩が重合性アクリル化合物中で効果的に完全に溶解することを特徴とする、フッ化物を遊離する液体歯科用プライマー組成物。
【請求項２５】
重合性アクリル化合物、触媒、ぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物、および組成物の少なくとも５０重量％からなる揮発性溶媒からなり、該重合性アクリル化合物が重合体物質を形成するための重合に適し、該ぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物が重合性アクリル化合物中で効果的に完全に溶解することを特徴とする、フッ化物を遊離する液体歯科用プライマー組成物。
【請求項２６】
重合性アクリル化合物、光活性化触媒、約２乃至約３０個の炭素原子を有するぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物、および組成物の少なくとも５０重量％からなる揮発性溶媒からなるフッ素化物を遊離する液体歯科用プライミングおよびキレーティング組成物をぞうげ質に塗布し、少なくとも９ＭＰａのぞうげ質への接着力を有する重合体物質のコーティングを形成するために該重合性アクリル化合物を重合し、該ぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物が該重合性アクリル化合物中で効果的に完全に溶解することからなるヒトを除く動物のぞうげ質を下塗りおよびキレート化する方法。
【請求項２７】
前記ぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物が前記重合体物質から浸出してぞうげ質にキレート化して細菌の付着および腐敗の発生を効果的に防ぎ、および前記ぞうげ質キレート形成フッ化物含有化合物が少なくとも４週間少なくとも０．１μｇフッ化物／週の実質的に一定の速度でフッ化物を遊離するのに適している請求項２６記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、フッ化物を遊離する歯科用組成物に関する。本発明は、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物およびその使用の方法に関する。
【従来技術】
Plymale の米国特許第３，９９７，５０４号は、歯を処理するための組成物および方法を開示している。Rawls らの米国特許第４，５１５，９１０号は、歯処理用のインターポリマー樹脂を開示している。Rawls らの米国特許第４，５７２，９２０は、フッ化物インターポリマー樹脂を開示している。Aasen らの米国特許第４，８７１，７８６号は、有機フッ化物源を開示している。Hamer らの米国特許第５，０３７，６３８号は、メタクリル酸モルホリノエチルフッ化水素酸塩コモノマーを使用して製造したフッ化物遊離剤を開示している。Tsunekawa らの米国特許第５，１１２，８８０号は、光硬化性歯科矯正ブラケット接着剤を開示している。Tanadaらの米国特許第５，１７４，９８９号は、口用組成物を開示している。Blackwell の米国特許第５，２１８，０７０号は、歯用／医薬用組成物およびその使用を開示している。
従来技術は、本発明により提供されるような、重合性アクリル化合物、光活性化触媒および有機アミンフッ化水素酸塩を含有している、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物を提供していない。

【０００２】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物であって、重合性アクリル化合物、光活性化触媒および有機アミンフッ化水素酸塩を含有している組成物を提供することである。
本発明の目的は、重合性アクリル化合物、光活性化触媒および有機アミンフッ化水素酸塩を含有している、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物をぞうげ質に適用することからなるぞうげ質の下塗り方法を提供することである。
ここで使用する「単量体」とは、単量体および／またはオリゴマーを意味する。
【０００３】
【課題を解決するための手段】
本発明は、重合性アクリル化合物、光活性化触媒および有機アミンフッ化水素酸塩を含有している、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物を提供する。このフッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物をぞうげ質に適用し、これを可視光で照射して重合性アクリル化合物を重合することにより使用する。本発明は、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物を適用することによる、ぞうげ質を下塗りする方法を提供する。このフッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物は、重合性アクリル化合物、光活性化触媒、および約２～約３０個の炭素原子を有する有機アミンフッ化水素酸塩を有している。重合性アクリル化合物は、重合して重合体物質を形成するのに適合している。有機アミンフッ化水素酸塩は、重合体物質から浸出し、ぞうげ質にキレート化し、フッ化物を遊離するのに適合している。
【０００４】
本発明の好ましい実施態様に従えば、重合性アクリル化合物、触媒、有機アミンフッ化水素酸塩を含んでいる、フッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物が提供される。重合性アクリル化合物は、重合して重合体物質を形成するのに適合している。有機アミンフッ化水素酸塩は、重合体物質から浸出し、ぞうげ質にキレート化し、フッ化物を遊離するのに適合している。フッ化物を遊離するプライマー組成物は、患者の口（口腔）内の歯のぞうげ質に適用される。好ましくは、患者はヒトである。このフッ化物を遊離するプライマー組成物を、準備したぞうげ質表面に薄いコーティングとして塗り、複合体を適用する前に、可視光に露光することにより１０秒間硬化する。ぞうげ質上のプライマーコーティングは、好ましくは少なくとも９ＭＰａの接着力でぞうげ質に結合する。好ましいフッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物は、重合性アクリル化合物、光活性化触媒および有機アミンフッ化水素酸塩を含んでいる。好ましくは、有機アミンフッ化水素酸塩は、約２～約３０個の炭素原子を有するアルキルアミンフッ化水素酸塩である。
【０００５】
好ましくは、有機アミンフッ化水素酸塩の濃度は、プライマー組成物の約０．１～約５重量％であり、樹脂に完全に可溶である。従って、プライマー組成物は、貯蔵安定であり、貯蔵中分離しない。そこで、使用前に、プライマーの混合または振とうは不必要である。フッ化物が硬化樹脂から浸出するとき、空隙を残さない。これは、従来技術の組成物よりも一層良好な美感を与え、減少した汚染の可能性を与える。形成された接着層は、連続であり、接着を妨害する可能性のある固体粒子を含まない。
【０００６】
本発明に有用なアミンは、好ましくはぞうげ質および／またはエナメル質にキレート化し、それによって細菌が付着し腐敗を起すことを防ぐ。ぞうげ質および／またはエナメル質へのキレート化は、フッ化ナトリウムのような無機フッ化物を含む従来技術のプライマーでは起らない。セチルアミンフッ化水素酸塩は、プライマーの性質に悪影響を与えないから、本発明の組成物で使用するための好ましい有機アミンフッ化水素酸塩である。
【０００７】
表２の６カ月データは、使用前６カ月間室温に貯蔵したプライマー溶液を使用した接着力に関する。４℃で貯蔵した本発明に従うプライマー組成物からは、アミンは分離しない。

本発明のフッ化物を遊離する歯科用プライマー組成物は、１０％ＴＩＳＡＢ　ＩＶ緩衝液中で選択的フッ化物イオン電極を使用して測定し、好ましくは少なくとも０．１μｇフッ化物／ｃｍ^2／週を遊離する。ＴＩＳＡＢ　ＩＶ緩衝液は、塩化ナトリウム（５８ｇ）、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ、５ｇ）、蒸留水（５００ｍｌ）を一緒にかきまぜ、ＥＤＴＡが完全に溶解するのに丁度十分の３２％水酸化ナトリウム溶液を加え、ついで氷酢酸（５７ｍｌ）を加え、混合物のｐＨを５～５．５に上げるのに十分な３２％水酸化ナトリウムを加えることによってつくられる。

【０００８】

【実施例】

本発明を次の特有の実施例により説明する。実施例１のＡ部の操作は、Dentsply Research and Development Corporation に譲渡された米国特許第４，８１４，４２３号に従っている。

実施例１

Ａ）　乾燥空気でパージした反応器中のトリメチルヘキサメチレンジイソシアナート２８．５９重量部、オクタン酸第一スズ０．０４重量部の機械かくはんした混合物に、反応温度を５０～６０℃に保持しながら、ポリテトラメチレンエーテルグリコール４４．８０重量部を加えた。添加完了後、混合物を７０～８０℃に加熱し、３時間保持した。メタクリル酸ヒドロキシエチル（ＨＥＭＡ）２６．５８重量部を加え、ＮＣＯ％定量が０．０１％以下となるまで、混合物を７０～８０℃でかきまぜた。

Ｂ）　ジペンタエリトリトールペンタアクリレートリン酸エステル（ＰＥＮＴＡ）５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部の記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．２ｇ、アセトン７９．０ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物をぞうげ質に適用し、可視光で１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へ、このプライマーコーティングの接着強度およびプライマーコーティングから遊離したフッ化物を表１に示す。

【０００９】

実施例２

ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．１ｇ、アセトン７９．１ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光で１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのこのプライマーコーティングの接着強度およびプライマーコーティングから遊離したフッ化物を表１に示す。

【００１０】

実施例３

ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．０２ｇ、アセトン７９．１８ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光で１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのこのプライマーコーティングの接着強度およびプライマーコーティングから遊離したフッ化物を表１に示す。

【００１１】

【表１】

フッ化物遊離プライマーの処方、接着およびフッ化物の遊離

実施例	1 重量％	2 重量％	3 重量％
ＰＥＮＴＡ	５．０	５．０	５．０
トリエチレングリコールジメタクリレート	５．０	５．０	５．０
ウレタンジメタクリレート単量体	１０．０	１０．０	１０．０
ショウノウキノン	０．２	０．２	０．２
４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）	０．６	０．６	０．６
セチルアミンフッ化水素酸塩	０．２	０．１	０．０２
アセトン	７９．０	７９．１	７９．１８
ぞうげ質への接着（ＭＰａ）			
３７℃で２４時間貯蔵した新しいプライマー試料を使用しての熱サイクルした試料	１１．６（２）	１６．３（２．０）	１３．２（２．７）
フッ化物遊離／週（μｇＦ⁻）			
週			
１	６２．５	２３．８	６．０
２	８．７	１．８	０．４
３	１．７	０．１	０．１
４	０．６	０．１	０．１
５	０．３	０．１	０．１
６	０．２	０．１	０．１
７	０．２	０．１	０．１
９	０．１	０．１	０．１
１１	０．１	０．１	０．１
１５	０．１	０．１	０．１

【００１２】

実施例４

ＰＥＮＴＡ２．５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２．５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体５ｇ、ショウノウキノン０．０２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．０６ｇ、ＢＨＴ０．００５ｇ、プロパンジオール中のビス（ヒドロキシエチル）アミノプロピル－Ｎ－ヒドロキシエチルオクタデシルアミン二フッ化水素酸塩の３３％溶液０．３ｇを混合し、歯

科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を成形型内で成形し、可視光で４０秒間照射し、直径４ｍｍ、長さ６ｍｍの円筒形試料を形成した。弾性率を表２に示す。

【００１３】

実施例５

ＰＥＮＴ２．５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２．５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体５ｇ、ショウノウキノン０．０２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．０６ｇ、ＢＨＴ０．００５ｇ、プロパンジオール中のビス（ヒドロキシエチル）アミノプロピル－Ｎ－ヒドロキシエチルオクタデシルアミン二フッ化水素酸塩の３３％溶液０．６ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、成形型内で成形し、可視光で４０秒間照射して、直径４ｍｍ、長さ６ｍｍの円筒形試料を形成した。弾性率を表２に示す。

【００１４】

実施例６

ＰＥＮＴＡ１．０ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート１．０ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体２．０ｇ、ショウノウキノン０．０４ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．１２ｇ、ＢＨＴ０．０１ｇ、プロパンジオール中のビス（ヒドロキシエチル）アミノプロピル－Ｎ－ヒドロキシエチルオクタデシルアミン二フッ化水素酸塩の３３％溶液０．１２ｇ、アセトン１５．８４ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのこのプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。

【００１５】

実施例７

ＰＥＮＴＡ１．０ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート１．０ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体２．０ｇ、ショウノウキノン０．０４ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．１２ｇ、ＢＨＴ０．０１ｇ、プロパンジオール中のビス（ヒドロキシエチル）アミノプロピル－Ｎ－ヒドロキシエチルオクタデシルアミン二フッ化水素酸塩の３３％溶液０．２４ｇ、アセトン１５．８４ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。このプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。

【００１６】

実施例８

ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．５ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、直径４ｍｍ、長さ６ｍｍの成形型で成形し、可視光を４０秒間照射し、円筒形試料を形成した。弾性率を表２に示す。

【００１７】

実施例９

ＰＥＮＴＡ２４．５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２４．５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体４９．０５ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩１ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、成形型内で成形し、可視光を４０秒間照射し、直径４ｍｍ、長さ６ｍｍの棒を形成した。この棒は表２に示すように５６８．７の弾性率を有していた。

【００１８】
実施例１０
ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．１ｇ、アセトン７９．１ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質への接着力を表２に示す。
【００１９】
実施例１１
ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．５ｇ、アセトン７８．１ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。このプライマーコーティングのぞうげ質への接着強度を表２に示す。
【００２０】
実施例１２
ＰＥＮＴＡ１．５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート１．５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体３ｇ、ショウノウキノン０．０６ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．１８ｇ、セチルアミンフッ化水素酸塩０．３ｇ、アセトン２３．５ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。このプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。
【００２１】
実施例１３
実施例１１の操作に従い製造した歯科用プライマー組成物１０ｇを、２３℃で６カ月間貯蔵した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。
【００２２】
実施例１４
アミンを含まない比較組成物
ＰＥＮＴＡ２．４５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２．４５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体４．９ｇ、ショウノウキノン０．０２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．０６ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、成形型内で成形し、直径４ｍｍ、長さ５ｍｍの棒を形成し、可視光を４０秒間照射し、円筒形試料を形成した。弾性率を表２に示す。
【００２３】
実施例１５
アミンを含まない比較組成物
ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、アセトン７９．２ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物をぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのこのプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。

【００２４】
実施例１６
ＰＥＮＴＡ２．５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２．５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート５ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、フッ化アンモニウム０．０１ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を成形型で成形し、直径４ｍｍ、長さ６ｍｍの棒を形成し、可視光を４０秒間照射し、円筒形試料を形成した。弾性率を表２に示す。
【００２５】
実施例１７
ＰＥＮＴＡ２．４ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート２．４ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体４．８ｇ、ショウノウキノン０．９６ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．２９ｇ、フッ化アンモニウム０．０１ｇ、アセトン３８．０ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質へのこのプライマーコーティングの接着強度を表２に示す。
【００２６】
実施例１８
ＰＥＮＴＡ５ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート５ｇ、実施例１のＡ部に記載のようにして製造したウレタンジメタクリレート単量体１０ｇ、ショウノウキノン０．２ｇ、４－ジメチルアミノエチルベンゾアート（ＤＭＡＢＥ）０．６ｇ、フッ化アンモニウム０．２ｇ、アセトン７９．２ｇを混合し、歯科用プライマー組成物を形成した。この歯科用プライマー組成物を、ぞうげ質に適用し、可視光を１０秒間照射し、プライマーコーティングを形成した。ぞうげ質への接着力を表２に示す。
【００２７】
【表２】

実施例４～１８	アミンの型	樹脂中のアミン重量％	弾性率	熱サイクル後ぞうげ質への接着力　ＭＰａ
４	ＢＥＡＰ	１．０	４５４．４０	
５	ＢＥＡＰ	２．０	３６０．２０	
６	ＢＥＡＰ	１．０		１５．３±２．１
７	ＢＥＡＰ	２．０		１３．０±２．６
８	ＣＡＦ	０．５	６６２．６	
９	ＣＡＦ	１．０	５６８．７０	
１０	ＣＡＦ	０．１		１０．９±３．０
１１	ＣＡＦ	０．５		１０．５±３．８
１２	ＣＡＦ	１．０		１３．０±５．２
１３ ６カ月古い	ＣＡＦ	０．５		１５．８±２．１
１４	ナシ	０．０	６１１．８０	
１５	ナシ	０．０		１４．５±２．１
１６	ＮＨＦ	０．１	６３１．３０	
１７	ＮＨＦ	０．１		１４．９±３．６
１８	ＮＨＦ	０．２		１２．８±３．２

【００２８】
実施例４～１８で使用したアミンは、セチルアミンフッ化水素酸塩（ＣＡＦ）、プロパンジオール中のビス（ヒドロキシエチル）アミノプロピル－Ｎ－ヒドロキシエチル－オクタデシルアミン二フッ化水素酸塩の３０％溶液（ＢＥＡＰ）、およびフッ化アンモニウム（ＮＨＦ）である。
表３に、実施例１、３、６、７、１１、１７の生成物のぞうげ質への接着および累積フッ化物遊離（μｇ）を示す。
【００２９】
【表３】

実施例	1	11	3	17	6	7
熱サイクル後の ぞうげ質への 接着力 （および標準偏差）	13.1 5.2	10.5 3.8	10.9 3.0	14.9 3.6	15.3 2.1	13.0 2.6
累積フッ化物(μg) 遊離 週 1	62.5	23.8	6.0	21.1	57.7	70.4
2	71.2	25.6	6.4	22.2	63.1	74.9
3	72.9	25.7	6.5	22.4	63.6	
4	73.5	25.8	6.6	22.5		
5	73.8	25.9	6.7			
6	74.0	26.0	6.8			
7	74.2	26.1	6.9			
8	74.3	26.2	7.0			
9	74.4	26.3	7.1			
10	74.5	26.4	7.2			

【００３０】
本発明をある種の特別の実施態様に関し、かなり詳細に説明してきたが、本発明は上記実施態様に限定されるものとみなしてはならず、本発明の精神および特許請求の範囲からいつ脱することなく、他の方法で使用できることを理解すべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(72)発明者 ゴードン ブラックウェル
ドイツ国. ７８３６５ コンスタンツ ヘーガウブリック ２８

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開平０５－１３９９２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０２４９２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５０３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
A61K 6/083
C08K 5/00
C08L 33/04