(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3998737号
(P3998737)
(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月17日(2007.8.17)

(51)Int.Cl.　F I
A61K 6/00 (2006.01)　A61K 6/00 A
C09J 4/00 (2006.01)　C09J 4/00

請求項の数 2　(全 29 頁)

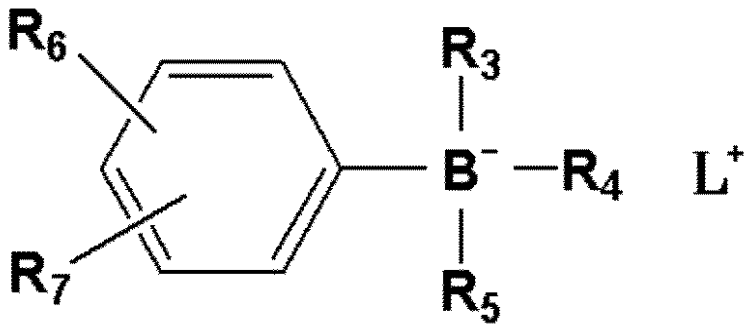
(21)出願番号　特願平8-127446
(22)出願日　平成8年5月22日(1996.5.22)
(65)公開番号　特開平9-309811
(43)公開日　平成9年12月2日(1997.12.2)
審査請求日　平成14年6月27日(2002.6.27)
審判番号　不服2004-4593(P2004-4593/J1)
審判請求日　平成16年3月5日(2004.3.5)

(73)特許権者　000003182
株式会社トクヤマ
山口県周南市御影町１番１号
(73)特許権者　391003576
株式会社トクヤマデンタル
東京都台東区台東１丁目３８番９号
(72)発明者　小栗　真
山口県徳山市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内
(72)発明者　風間　秀樹
山口県徳山市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内
(72)発明者　佐藤　猛
山口県徳山市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

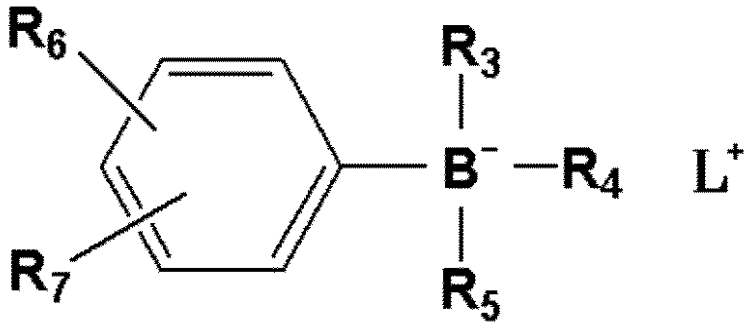
(54)【発明の名称】歯科用接着性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）酸性基含有重合性単量体　１００重量部、（Ｂ）下記式
【化１】



（但し、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ同種あるいは異種の、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基であり、R_6、R_7は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基またはフェニル基であり、L^+は金属陽イオン、４級アンモニウムイオン、４級ピリジニウムイオン、４級キノリニウムイオンまたはホスホニウムイオンである。）で示されるアリールボレート化合物　０．０１～２０重量部、及び（Ｃ）充填剤　５０～９００重量部を含んでなることを特徴とする歯科用歯質

接着性組成物。
【請求項２】
（Ａ）酸性基含有重合性単量体　１００重量部、（Ｂ）下記式
【化２】



（但し、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ同種あるいは異種の、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基であり、R_6、R_7は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基またはフェニル基であり、L^+は金属陽イオン、４級アンモニウムイオン、４級ピリジニウムイオン、４級キノリニウムイオンまたはホスホニウムイオンである。）で示されるアリールボレート化合物　０．０１～２０重量部、（Ｃ）充填剤　（Ａ）と（Ｄ）の合計１００重量部に対して５０～９００重量部、及び（Ｄ）重合性単量体｛（Ａ）成分を除く｝１０～９００重量部を含んでなることを特徴とする歯科用歯質接着性組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、歯科用材料、特に歯科用の接着材料として有用な組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、齲蝕等により損傷を受けた歯の修復には、金属やセラミックス等の補綴物をリン酸亜鉛セメント、ユージノールセメント等で接着させていた。しかし、これらの材料は歯質との接着力が弱く、脱落や二次齲蝕等の問題が生じており、この欠点を改良する目的でレジンセメント等の接着材料が開発されてきた。これらの接着材料には酸性基含有重合性単量体が含まれているものが多いが、このような酸性条件下では、一般的なレドックス開始剤である過酸化物／３級アミンからなる重合触媒を用いた場合にはアミンの４級化で重合性が低下し、臨床上充分な接着力が得られなかったり、また着色するなどの問題点があった。
【０００３】
一方、有機ホウ素化合物をラジカル重合開始剤に用いる例として、トリアルキルホウ素化合物を酸素の存在下分解して重合性不飽和化合物を重合させることが知られている。しかし、有機ホウ素化合物は空気中では非常に不安定で発火等の危険性があり、一般的に用いるのは困難であった。
【０００４】
また、特開平６－３２９７１２及び特開平８－３２１０には酸性化合物、重合性不飽和化合物及び４配位ホウ素化合物であるボレート系重合開始剤からなる重合性組成物が開示されている。しかし、ここで用いられている酸性化合物は、ボレートを分解してラジカルを発生させる為に添加されておりそれ自体は重合しない為、硬化体の強度が充分に得られず、歯科用の接着材料として用いた場合には強度が不十分であった。また、術後に重合しない酸が残った状態では歯髄へのダメージが懸念される。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、酸性基含有重合性単量体が存在する酸性条件下においても、高い接着強度を示す歯科用歯質接着性組成物を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

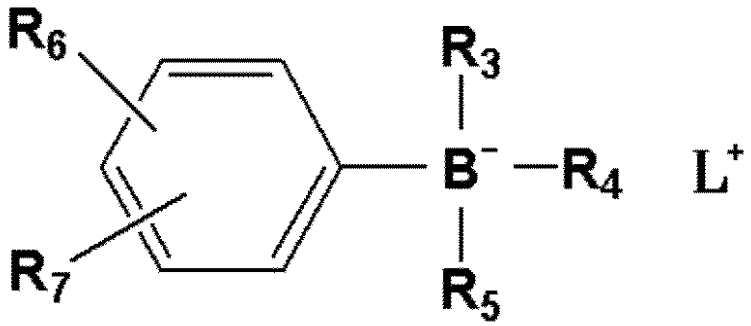
本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、酸性基含有重合性単量体、アリールボレート化合物及び充填剤を組合せることにより、酸性条件下においても重合性が高く歯質との接着性に優れることを見いだした。

【０００７】

即ち、本発明は、（Ａ）酸性基含有重合性単量体　１００重量部、（Ｂ）下記式

【０００８】

【化３】



【０００９】

（但し、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ同種あるいは異種の、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基であり、R_6、R_7は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基またはフェニル基であり、L^+は金属陽イオン、４級アンモニウムイオン、４級ピリジニウムイオン、４級キノリニウムイオンまたはホスホニウムイオンである。）で示されるアリールボレート化合物　０．０１～２０重量部、及び（Ｃ）充填剤　５０～９００重量部を含んでなることを特徴とする歯科用歯質接着性組成物である。

【００１０】

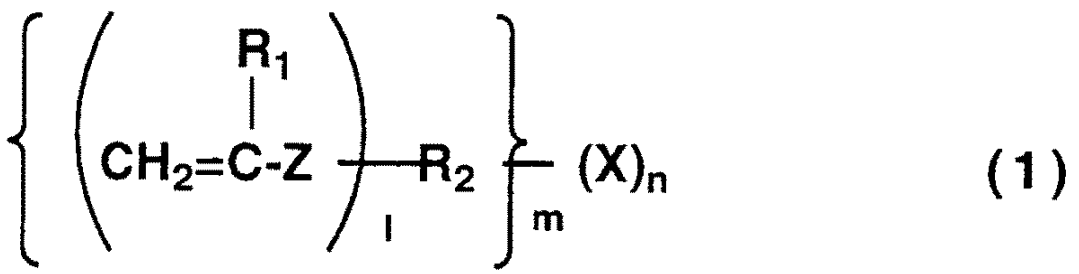
本発明に使用する（Ａ）成分である酸性基含有重合性単量体は、１分子中に少なくとも１つの酸性基と少なくとも１つの重合性不飽和基を持つ重合性単量体であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。

【００１１】

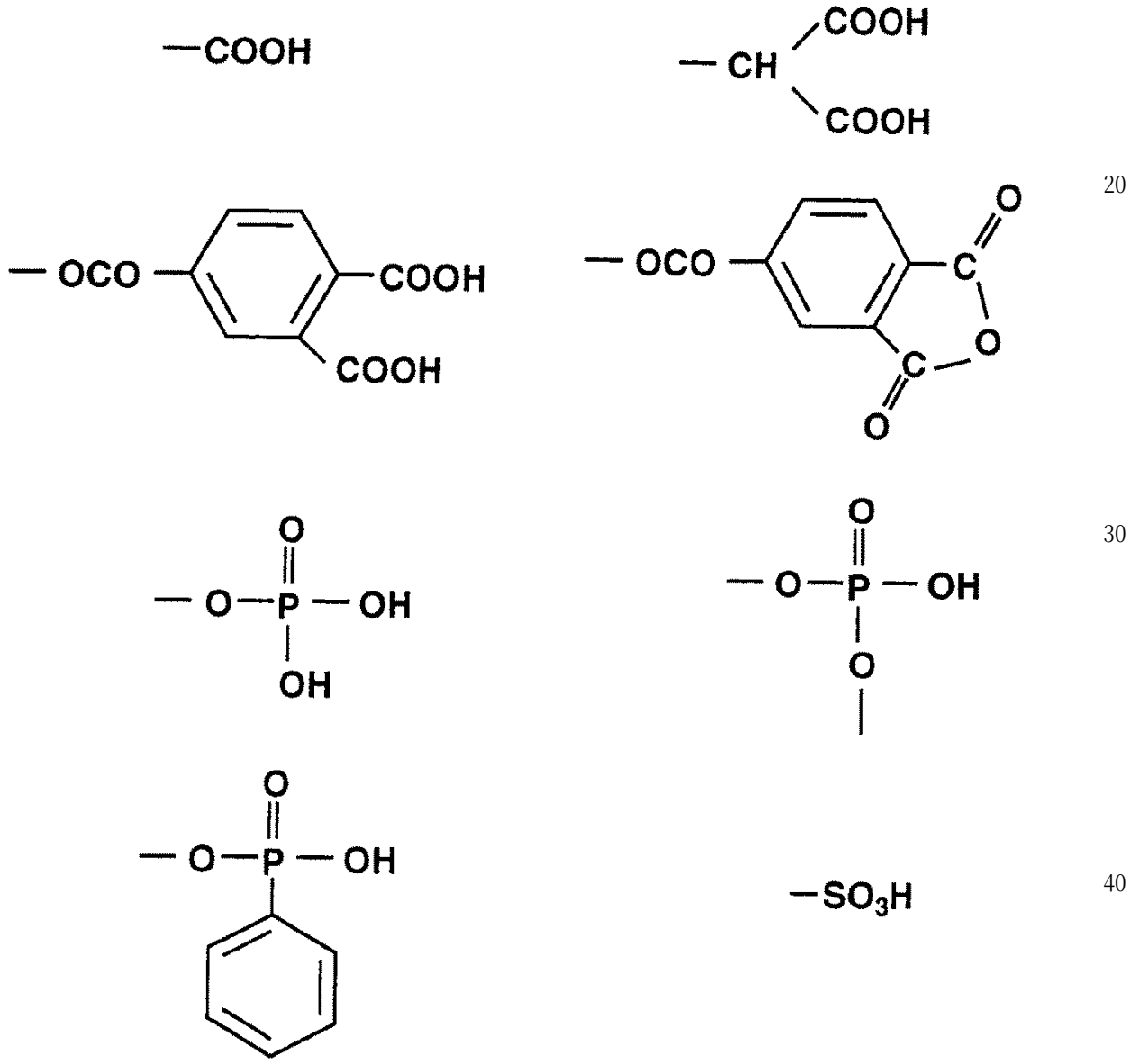
酸性基としてはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基等が好ましい。代表的なリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、及びスルホン酸基を有する重合性単量体を下記一般式（１）で示す。

【００１２】

【化４】



【００１３】
［上記一般式中、R_1は水素原子又はメチル基、Ｚはオキシカルボニル基（－ＣＯＯ－）、アミド基（－ＣＯＮＨ－）、またはフェニレン基（$-C_6H_4-$）を表し、R_2は結合手、またはエーテル結合及び／又はエステル結合を有していてもよい２～６価の炭素数１～３０の有機残基、Ｘはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、又はスルホン酸基を含有する基を表し、ｌは１～４の正数を、ｍおよびｎは１又は２の正数を表す。但し、Ｚがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR_2は結合手とはならない。］
【００１４】
上記一般式（１）中、Ｘはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基を含有する基であり、その構造は特に限定されることはないが、好ましい具体例は次の通りである。
【００１５】
【化５】

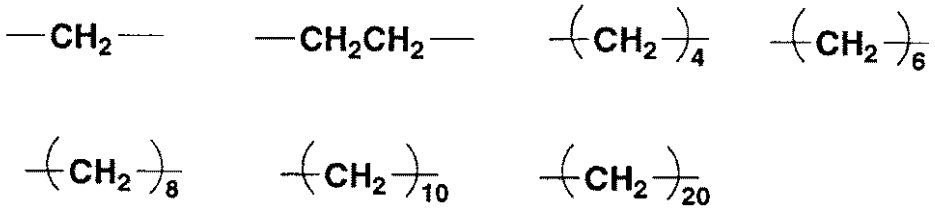


【００１６】
上記一般式（１）中、R_2の構造は特に制限されることはなく、結合手、または公知のエーテル結合及び／またはエステル結合を有してもよい２～６価の炭素数１～３０の有機

残基が採用され得るが、該有機残基を具体的に例示すると次の通りである。尚、R_2が結合手の場合とは基Ｚと基Ｘが直接結合した状態をいい、Ｚがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR_2は結合手とはならず、上記有機残基となる。

【００１７】

【化６】

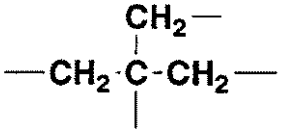


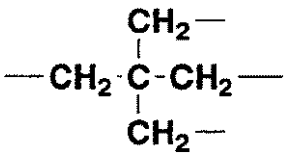


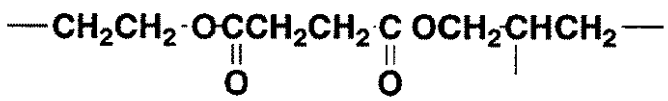


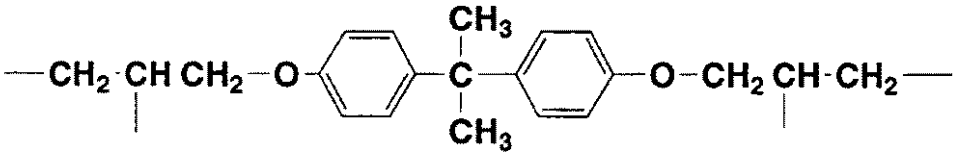


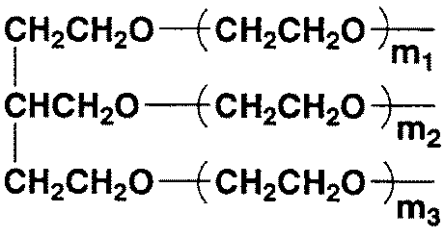










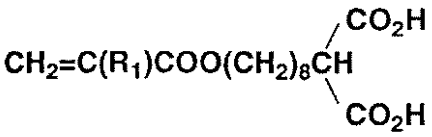


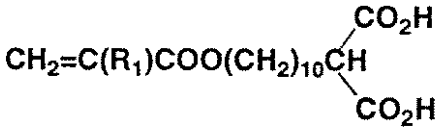
【００１８】

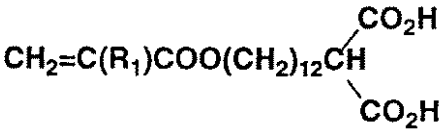
一般式（１）で表される酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例を挙げると次の通りである。

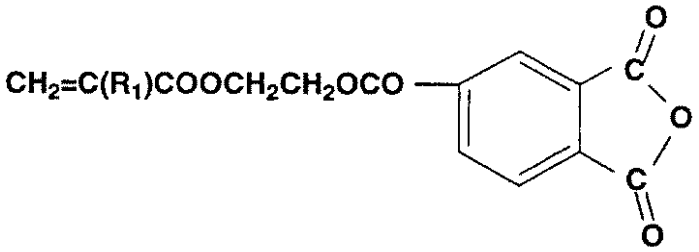
【００１９】

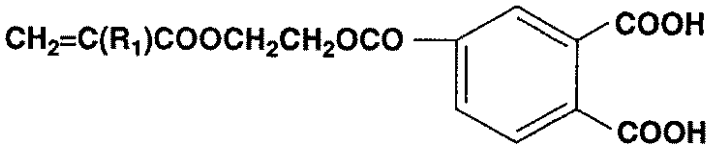
【化７】

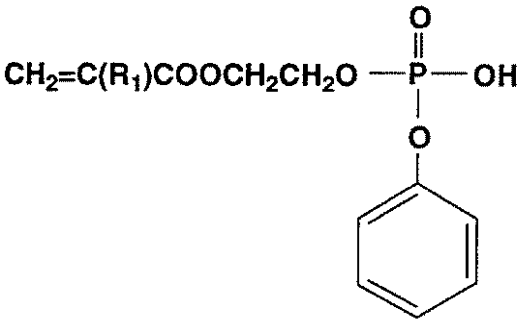


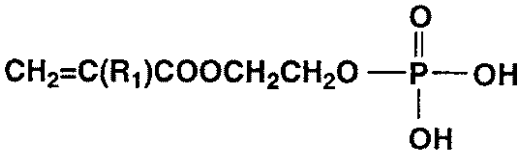


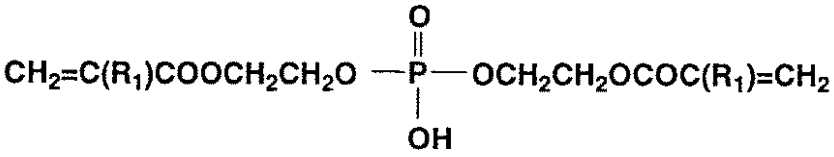






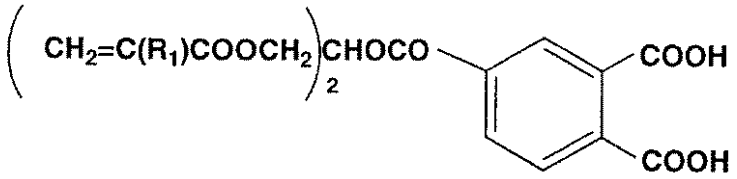


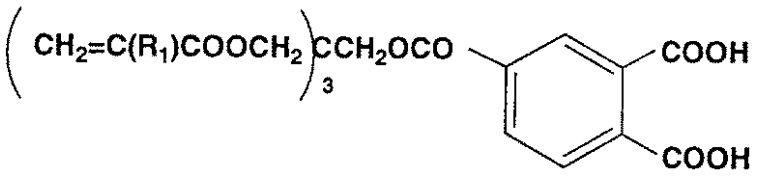


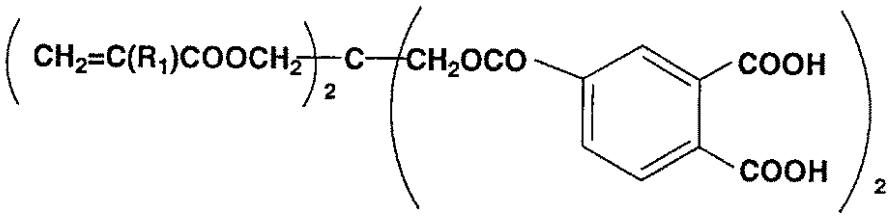


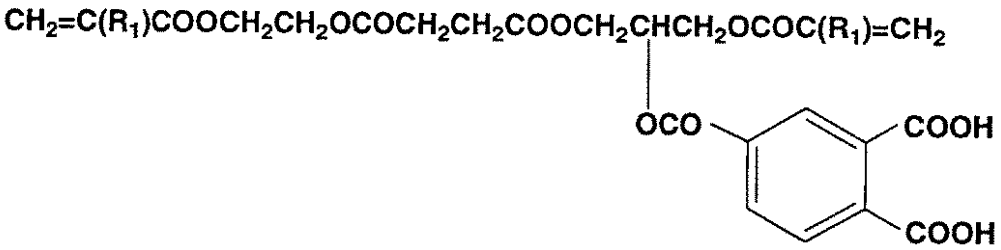
【００２０】

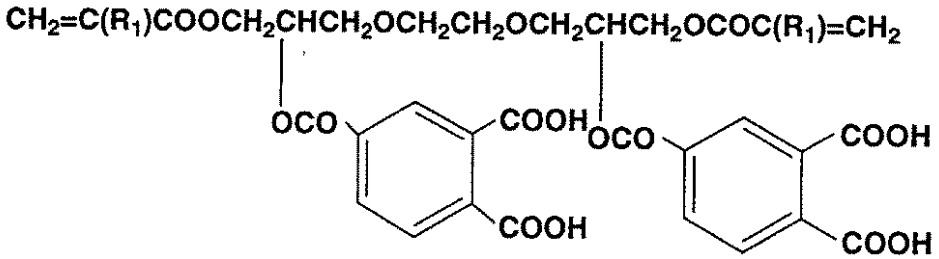
【化８】

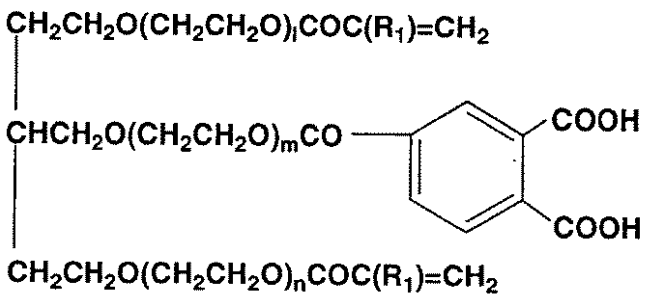








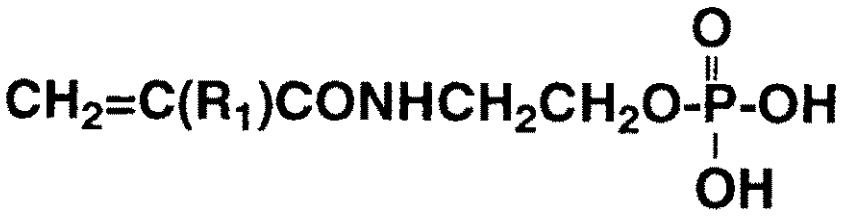


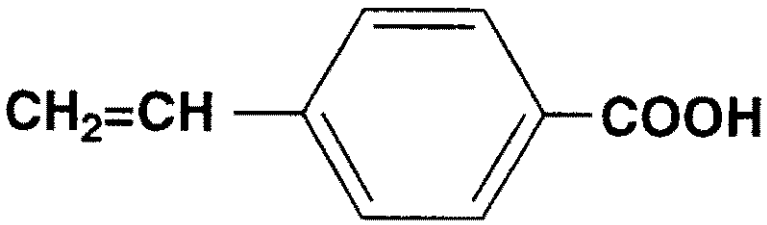


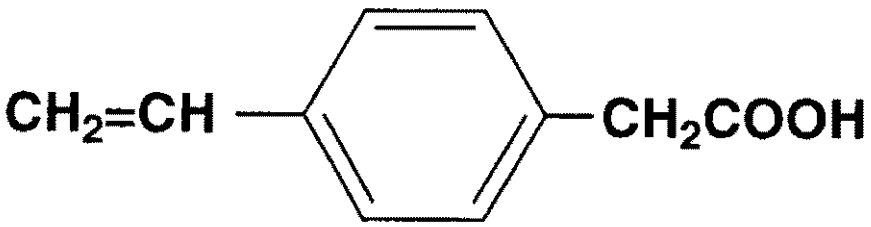
【００２１】
【化９】

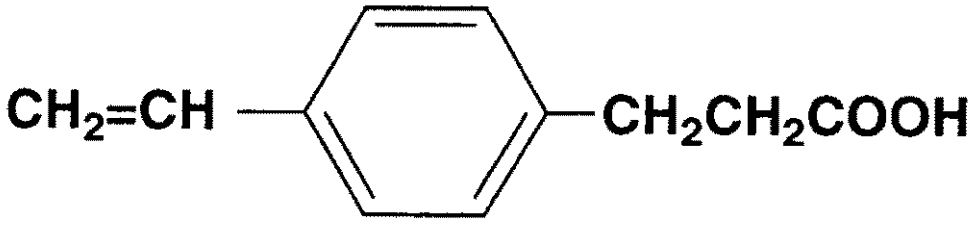










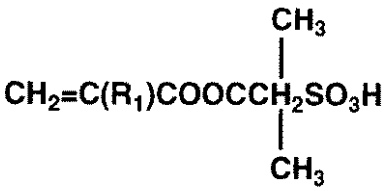


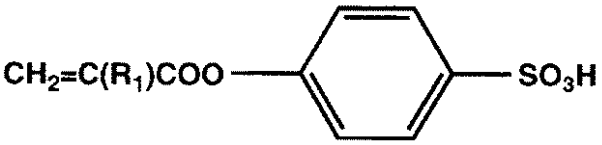
【００２２】
【化１０】



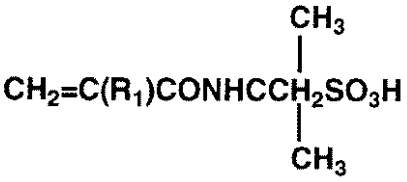


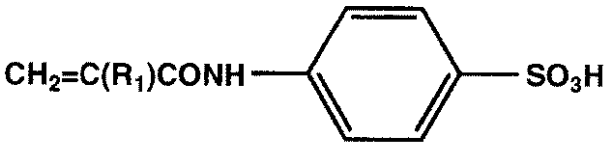


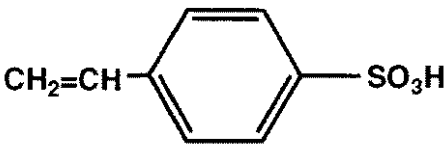


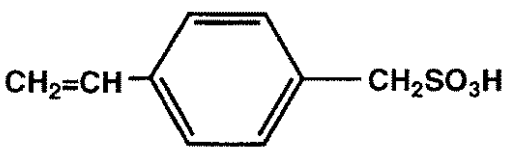












【００２３】

その他、ビニル基に直接リン酸基が結合したビニルホスホン酸類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸等も酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例として挙げられる。

【００２４】

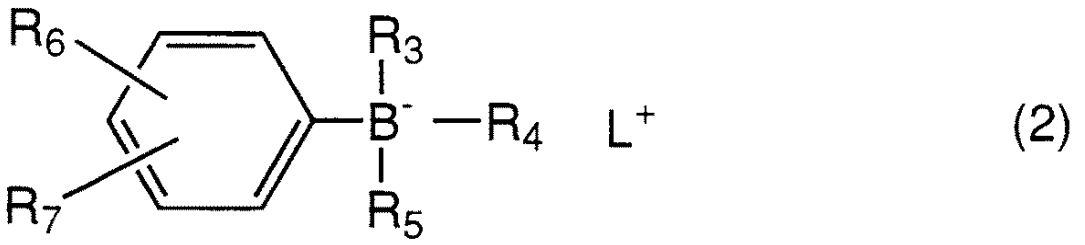
これらの酸性基含有重合性単量体は単独でまたは二種以上を混合して用いることができる。

【００２５】

本発明に使用する（Ｂ）成分であるアリールボレート化合物を一般式で示すと、下記一般式（２）

【００２６】

【化１１】



(2)

【００２７】

（但し、R_3、R_4およびR_5はそれぞれ同種あるいは異種の、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基であり、R_6、R_7は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基またはフェニル基であり、L^+は金属陽イオン、４級アンモニウムイオン、４級ピリジニウムイオン、４級キノリニウムイオンまたはホスホニウムイオンである。）で示され、１分子中に少なくとも１個のホウ素－アリール結合を有するボレート化合物である。

【００２８】

ホウ素－アリール結合をまったく有しないボレート化合物は保存安定性が極めて悪く、空気中の酸素と容易に反応して分解するため好ましくない。

【００２９】

好適に使用されるアリールボレート化合物を具体的に例示すると、１分子中に１個のアリール基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、トリアルキル［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、トリアルキル（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基はｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ドデシル基等）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

【００３０】

また、１分子中に２個のアリール基を有するボレート化合物としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、ジ

アルキルジ［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基は上記と同様）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【００３１】

さらに、１分子中に３個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、モノアルキルトリ［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、モノアルキルトリ（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基は上記と同様）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【００３２】

１分子中に４個のアリール基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス（ｐ－クロロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－フロロフェニル）ホウ素、テトラキス（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、テトラキス［３，５－ビス（１，１，１，３，３，３－ヘキサフロロ－２－メトキシ－２－プロピル）フェニル］ホウ素 、テトラキス（ｐ－ニトロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ニトロフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－ブチルフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ブチルフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－ブチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｐ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、テトラキス（ｍ－オクチルオキシフェニル）ホウ素、（ｐ－フロロフェニル）トリフェニルホウ素、（３，５－ビストリフロロメチル）フェニルトリフェニルホウ素、（ｐ－ニトロフェニル）トリフェニルホウ素、（ｍ－ブチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（ｐ－ブチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（ｍ－オクチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（ｐ－オクチルオキシフェニル）トリフェニルホウ素、（アルキル基は上記と同様）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【００３３】

保存安定性を考慮すると、１分子中に３個または４個のアリール基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。

【００３４】

当該ボレート化合物は１種または２種以上を混合して用いることも可能である。

【００３５】

これらのアリールボレート化合物は、酸性基含有重合性単量体１００重量部に対して０

．０１～２０重量部の範囲で添加するのが好ましい。より好ましくは０．０５～１５重量部の範囲である。０．０１重量部未満では重合性が低下し、２０重量部より多い場合には硬化体の諸物性、例えば耐候性が低下する為好ましくない。

【００３６】

本発明に使用する（Ｃ）成分である充填剤は、本発明の歯科用歯質接着性組成物の硬化体に臨床に耐えうるだけの強度を与えるために必要であり、一般に用いられる無機充填剤、有機充填剤が何ら制限なく用いられる。

【００３７】

無機充填剤を具体的に例示すると、石英、シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－チタニア、シリカ－ジルコニア、シリカ－マグネシア、シリカ－カルシア、シリカ－バリウムオキサイド、シリカ－ストロンチウムオキサイド、シリカ－チタニア－ナトリウムオキサイド、シリカ－チタニア－カリウムオキサイド、シリカ－アルミナ－ナトリウムオキサイド、シリカ－アルミナ－カリウムオキサイド、チタニア、ジルコニア、アルミナ等が挙げられる。

【００３８】

これら無機充填剤は、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理しても何ら差し仕えはない。表面処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤は、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ε－メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。

【００３９】

また、酸性溶液下で陽イオンを溶出するイオン溶出性フィラーも好適に用いられる。該イオン溶出性フィラーを具体的に例示すると、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の水酸化物、酸化亜鉛、ケイ酸塩ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス等が挙げられる。中でも、硬化体の耐着色性の点でフルオロアルミノシリケートガラスが最も優れており、好適である。該フルオロアルミノシリケートガラスは歯科用セメントとして使用される公知の物が使用できる。一般的に知られているフルオロアルミノシリケートガラスの組成は、イオン重量パーセントで、珪素、１０～３３；アルミニウム、４～３０；アルカリ土類金属、５～３６；アルカリ金属、０～１０；リン、０．２～１６；フッ素、２～４０及び残量酸素のものが好適に使用される。上記アルカリ土類金属の一部または全部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウムで置換したものも好ましく、特にストロンチウムは硬化体にＸ線不透過性と高い強度を与えるためしばしば好適に使用される。

【００４０】

有機充填剤を具体的に例示すると、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレート－エチルメタクリレート共重合体、エチルメタクリレート－ブチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート－トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ナイロン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【００４１】

また、無機酸化物とポリマーの複合体を粉砕したような無機有機複合充填材も好適に使用される。

【００４２】

上述した無機充填剤、有機充填剤を用いた場合には歯科用レジンセメントとなり、イオン溶出性フィラーを用いた場合にはグラスアイオノマーセメントとなる。

【００４３】

これら充填剤の形状は特に限定されず、通常の粉砕により得られる様な粉砕形粒子、あるいは球状粒子でもよい。

【００４４】

これら充填剤の粒子径は、特に限定されるものではないが、操作性の点で１００μｍ以下のものが好適に使用される。これら充填剤の添加量は酸性基含有重合性単量体１００重

量部に対して、５０～９００重量部の範囲が好ましい。より好ましくは１００～８００重量部である。

【００４５】

５０重量部未満では材料の物理的強度が低下し、９００重量部より多い場合は酸性基含有重合性単量体とのなじみが悪くなり、操作性が低下する。尚、下記酸性基含有重合性単量体以外の他の重合性単量体をさらに配合する場合は、全ての重合性単量体を１００重量部として計算する。

【００４６】

本発明の歯科用歯質接着性組成物は、粘度の調節、あるいはその他の物性の調節のために、酸性基含有重合性単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも有用である。

【００４７】

本発明に使用する（Ｄ）成分である他の重合性単量体は公知の化合物を何等制限なく使用できる。好ましい他の重合性単量体の具体例を示すと、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２－シアノメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリルモノ（メタ）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート系単量体；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、ノナ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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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エト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エトキシエトキシエトキシエトキシエトキシエトキシエトキシフェニル］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、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、等の多官能（メタ）アクリレート系単量体等が挙げられる。

【００４８】

更に、上記（メタ）アクリレート系単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも可能である。これらの他の重合性単量体を例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、α－メチルスチレン、α－メチルスチレンダイマー等のスチレン、α－メチルスチレン誘導体；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらの他の重合性単量体は単独でまたは二種以上を混合して用いることができる。

【００４９】

これらの他の重合性単量体の添加量は、酸性基含有重合性単量体１００重量部に対して１０～９００重量部の範囲が好ましく、より好ましくは２０～８００重量部の範囲である。

【００５０】

さらに、本発明の歯科用歯質接着性組成物には他の熱重合用、光重合用に用いられる公知の重合開始剤との併用も可能である。他の重合開始剤に何等制限はないが、好適に使用される他の重合開始剤を例示すれば、熱重合開始剤としては、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジｔ－ブチル、過酸化ジクミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【００５１】
また、光重合開始剤として、カンファーキノン、ベンジル、α－ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、ｐ，ｐ’－ジメトキシベンジル、ｐ，ｐ’－ジクロロベンジルアセチル、１，２－フェナントレンキノン、１，４－フェナントレンキノン、３，４－フェナントレンキノン、９，１０－フェナントレンキノン等のα－ジケトン類、２，４－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類、２－ベンジル－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－ベンジル－ジエチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－ベンジル －ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－プロパノン－１、２－ベンジル－ジエチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－プロパノン－１、２－ベンジル－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ペンタノン－１、２－ベンジル－ジエチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ペンタノン－１等のα－アミノアセトフェノン類、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、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フォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド誘導体が挙げられる。

【００５２】
特に好ましいのはα－ジケトンおよびアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤であり、中でもカンファーキノン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、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フォスフィンオキサイドが好ましい。

【００５３】
上記重合開始剤はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、必要に応じて複数の種類を組み合わせて用いることもできる。

【００５４】
前述した無機充填剤、有機充填剤等を加えて歯科用レジンセメントとして用いる場合には、重合触媒として必須成分であるアリールボレート化合物に加えて、重合後の着色がひどくならない程度に過酸化ベンゾイル等の過酸化物及びジメチル－ｐ－トルイジン等のアミンの添加が、重合速度の調節等の点で好適である。さらに、カンファーキノン等のα－ジケトン類及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のアミンの添加により、化学、光のデュアルキュア型のレジンセメントとして好適に用いられる。

【００５５】
また、前述のイオン溶出性フィラーを加えて歯科用グラスアイオノマーセメントとして用いる場合には、重合触媒として必須成分であるアリールボレート化合物にカンファーキノン等のα－ジケトン類及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のアミンを組み合わせることが好適である。一般的なグラスアイオノマーセメントの重合は、酸性基含有重合性単量体とイオン溶出性フィラーとのキレート結合による架橋が主であるが、上述したグラスアイオノマーセメントは、さらに化学重合及び光重合を備えたトリプルキュア型として好適に用いられる。

【００５６】
これらの重合開始剤の添加量は、酸性基含有重合性単量体と必要に応じて配合する他の重合性単量体の合計１００重量部に対して、０．０１～２０重量部の範囲が好ましい。

【００５７】
本発明の組成物において、その性能を低下させない範囲で、有機溶媒、増粘剤等を添加することが可能である。当該有機溶媒としては、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－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、２－メチル－２－ブタノール、２－プロペン－１－オール、２－プロピン－１－オール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ブテンジオール、グリセリン、トリメチロ

ールプロパン、ヘキサントリオール、アリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、２ーメトキシエタノール、２ーエトキシエタノール、２ー（メトキシエトキシ）エタノール、２ーイソプロポキシエタノール、２ーブトキシエタノール、１ーメトキシー２ープロパノール、１ーエトキシー２ープロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンエーテル等のアルコール類またはエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメチルスルホキシド等があげられる。

【００５８】

中でも、生体に対する為害作用の少ないものが望ましく、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－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、２－メチル－２－ブタノール、２－プロペン－１－オール、２－プロピン－１－オール、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、アリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンエーテル、アセトン等が好適であり、特にエタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロパンジオール、アセトン等が最も好適に使用される。

【００５９】

上記有機溶媒は必要に応じ複数を混合して用いることも可能である。

【００６０】

本発明における歯科用歯質接着性組成物の包装形態は、保存安定性を損なわない事を条件に適宜決定することができる。例えば、酸性基含有重合性単量体、その他の重合性単量体を主成分とする液と、アリールボレート化合物及び充填剤を主成分とする粉を別個に包装し、使用時に混合することが可能である。また、酸性基含有重合性単量体と充填剤を主成分とするペーストと、その他重合性組成物、アリールボレート化合物及び充填剤からなるペーストを別個に包装し、使用時に混合することも可能である。

【００６１】

【発明の効果】

本発明の歯科用歯質接着性組成物は、酸性基含有重合性単量体が、アリールボレート化合物の分解を開始させるとともにそれ自体も重合可能な為、重合性の低下がなく歯質との接着性に優れる。また、本発明の組成物を重合させた硬化体はアミンの酸化による着色もないため耐候性に優れている。従って、歯科用歯質接着材料として有効であり、特に金属、セラミックス等の補綴物と歯質との接着に有効である。

【００６２】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。尚、実施例中に使用した化合物の略称または構造を下に示す。

【００６３】

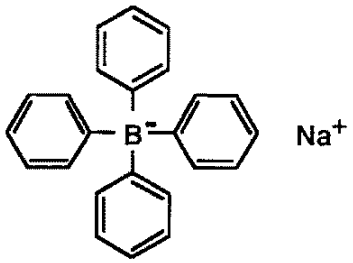
（１）略称または構造

ＰＭ：２－メタ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

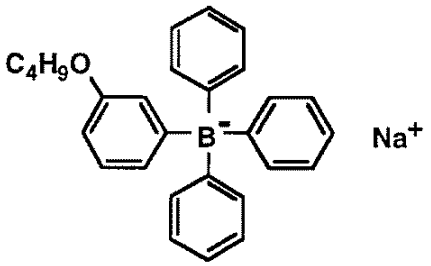
ＰＭ２：ビス（２－メタクリロイルオキシエチル） ハイドロジェンホスフェート

ＭＡＣ－１０：１１－メタクリロイルオキシ－１，１－ウンデカンジカルボン酸
ＡＭＰＳ：２－アクリルアミド－２－メチルスルホン酸
ｂｉｓ－ＧＭＡ：２，２－ビス（４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル）プロパン
Ｄ－２．６Ｅ：２，２－ビス（４－（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン
３Ｇ：トリエチレングリコールジメタクリレート
ＢＰＯ：過酸化ベンゾイル
ＤＭＰＴ：ジメチル－ｐ－トルイジン
【００６４】
【化１２】

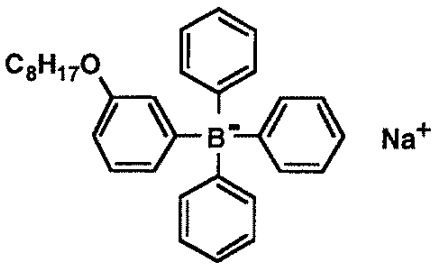
PBNa;



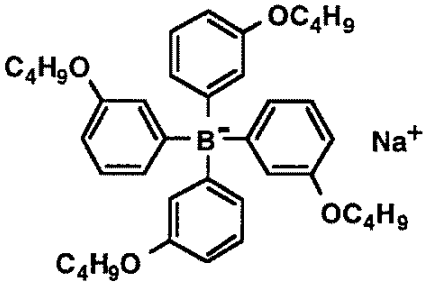
m-C4PBNa;



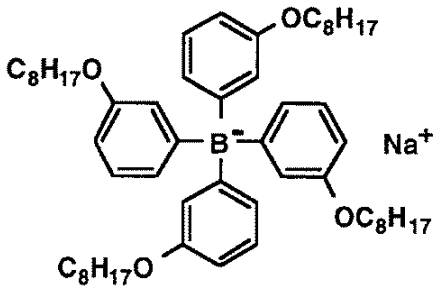
m-C8PBNa;



4m-C4PBNa;

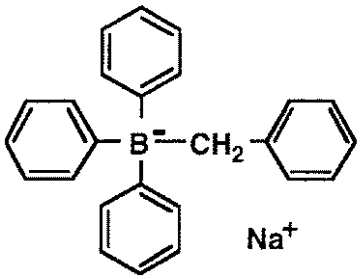


4m-C8PBNa;

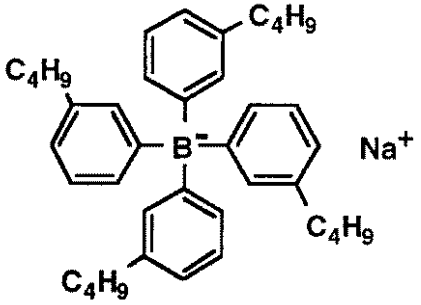


【００６５】
【化１３】

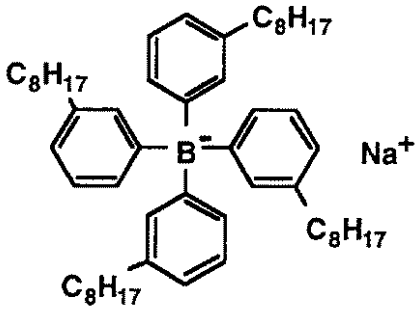
PBBNa;



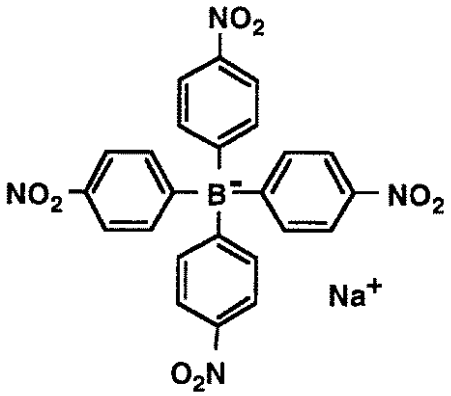
m-BuPBNa;



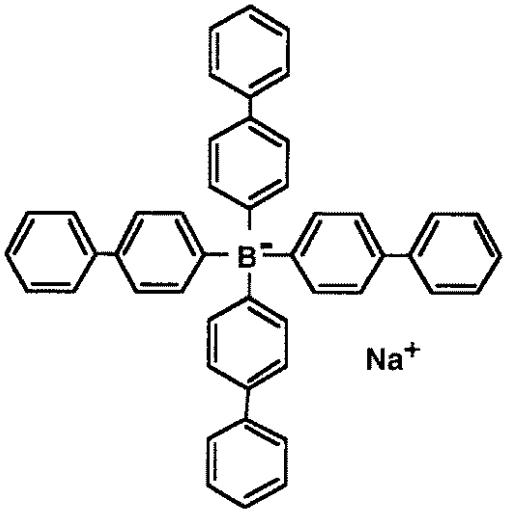
m-OcPBNa;



NPBNa;



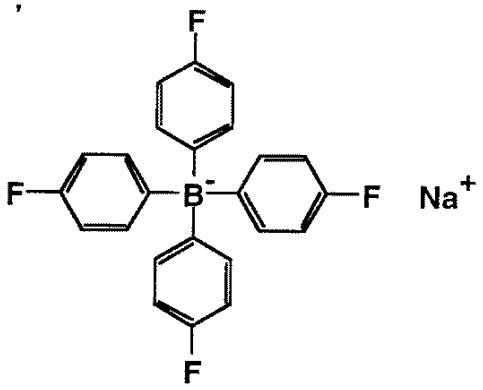
BPBNa;



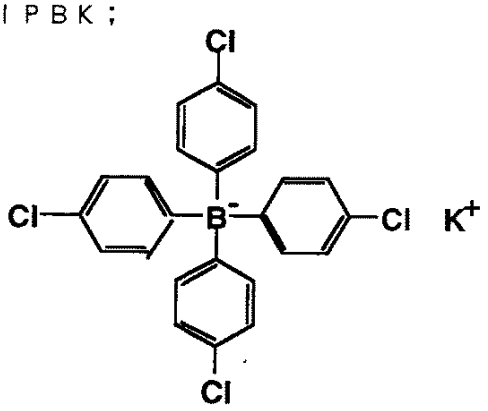
【００６６】

【化１４】

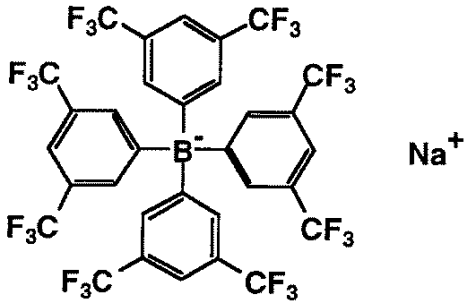
ＦＰＢＮａ；



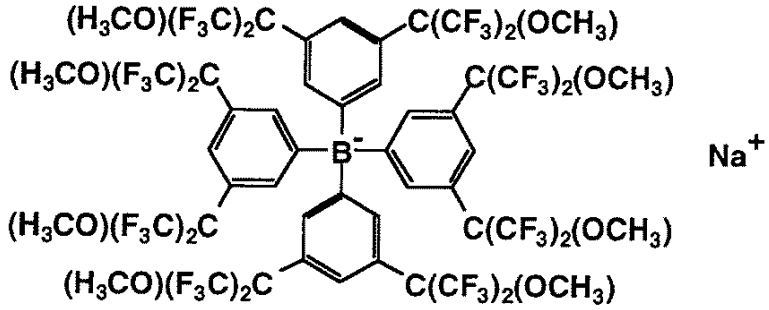
ＣＩＰＢＫ；



ＤＦＰＢＮａ；



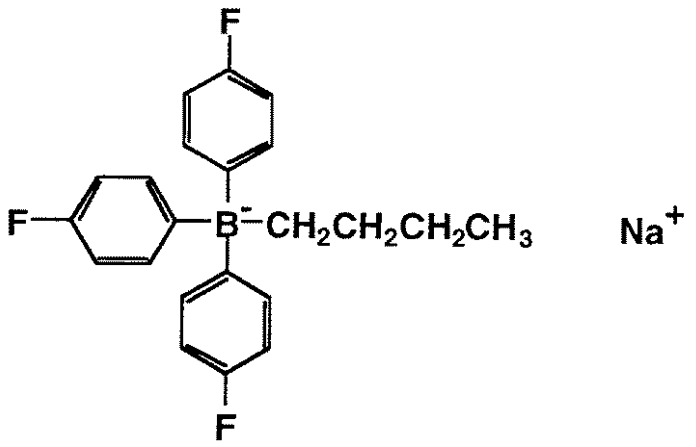
ＤＭＰＢＮａ



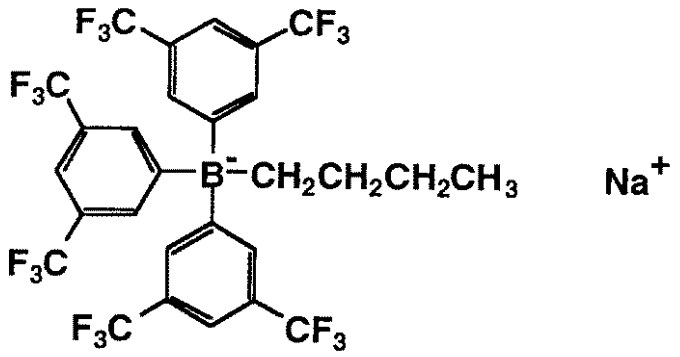
【００６７】

【化１５】

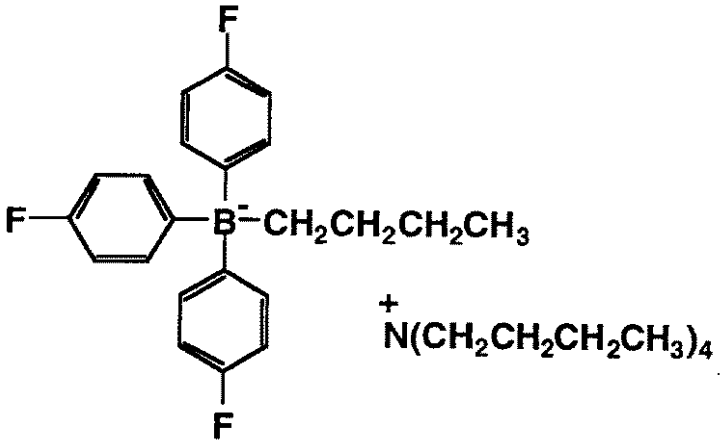
BFPBNa；



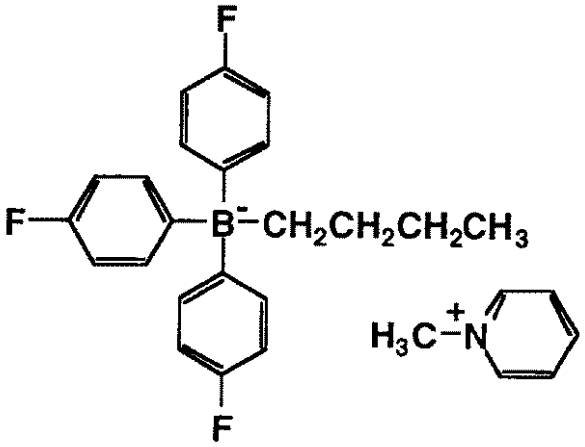
BDFPBNa；



BFPBB；



BFPBP；



【0068】

Ｆ－１：平均粒径９μｍの石英粉末（非球状形の粉砕品）を１重量％のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理した充填材。
Ｆ－２：平均粒径０．２μｍの球状のシリカ－ジルコニアを２重量％のγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理した充填材。
Ｆ－３：フルオロアルミノシリケートガラス（トクソーグラスアイオノマーセメントパウダー（トクヤマ社製））
Ｆ－４：Ｆ－２をｂｉｓ－ＧＭＡ６０重量部と３Ｇ４０重量部の溶液に分散させ、触媒にアゾビスイソブチロニトリルを用いて加熱重合により硬化物を得、次いでこの硬化物を粉砕して得た無機有機複合充填材。

【００６９】

（２）エナメル質、象牙質接着強度

屠殺後２４時間以内に牛前歯を抜去し、注水下、＃８００のエメリーペーパーで唇面に平行になるようにエナメル質または象牙質平面を削り出した。次にこれらの面に圧縮空気を約１０秒間吹き付けて乾燥した後、ビスタイトレジンセメント（トクヤマ社製）に付属のコンディショナーを塗布し、１０秒間放置後水洗し、圧縮空気を約５秒間吹き付けた。次いでこの平面に直径４ｍｍの孔の開いた両面テープを固定して模擬窩洞を形成した。この模擬窩洞内にビスタイトレジンセメント付属のプライマーを塗布し、３０秒間放置した後圧縮空気を約５秒間吹き付けた。その後、実施例または比較例の歯科用接着性組成物を模擬窩洞内に充填した後、その上から直径８ｍｍΦのステンレス製のアタッチメントを圧接して、接着試験片を作製した。

【００７０】

上記接着試験片を３７℃の水中に２４時間浸漬した後、引っ張り試験機（オートグラフ、島津製作所製）を用いてクロスヘッドスピード１０ｍｍ／ｍｉｎにて歯牙との接着強度を測定した。

【００７１】

実施例１

３ｇのＰＭから成る液と０．３ｇのＰＢＮａと７ｇのＦ－１から成る粉末をあらかじめ別個に調製し、使用直前に液と粉末を練和して歯科用接着性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し１８．１ＭＰａ、象牙質に対し１４．１ＭＰａの高い接着強度を得た。

【００７２】

実施例２－３４

実施例１と同様に表１及び表２に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した結果、いずれの組成においても高い接着強度が得られた。

【００７３】

実施例３５

１ｇのＭＡＣ－１０と３．０ｇのＦ－１から成るペーストと０．３ｇのＦＰＢＮａ、３．０ｇのＦ－１、２ｇの３Ｇ及び１ｇのＤ－２．６Ｅから成るペーストをあらかじめ別個に調製し、使用直前に２つのペーストを練和して歯科用接着性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し１８．７ＭＰａ、象牙質に対し１５．９ＭＰａの高い接着強度を得た。

【００７４】

実施例３６－４６

実施例３５と同様に表３に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した。尚、充填剤は添加量を半分に分けて２つのペーストを調製した。その結果、いずれの組成においても高い接着強度を示した。

【００７５】

比較例１

２ｇの３Ｇと１ｇのＤ－２．６Ｅから成る液と０．３ｇのｍ－Ｃ４ＰＢＮａと７ｇのＦ－１から成る粉末をあらかじめ別個に調製し、使用直前に液と粉末を練和して歯科用接着

性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し０．７ＭＰａ、象牙質に対し５．６ＭＰａであった。酸性基含有重合性単量体を添加しなかった例であり、特にエナメル質に対する接着強度が低下した。

【００７６】

比較例２－３

実施例１と同様に表３に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した結果、充填剤の添加量が少ないため、組成物の強度が弱く接着強度が低下した。

【００７７】

比較例４－６

実施例３５と同様に表３に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した。アリールボレート化合物を添加しなかった例、または添加量が少ない例であり、重合性が悪く接着強度が低下した。

【００７８】

【表１】

【００７９】

	酸性基含有重合性単量体				アリールボレート化合物								充填剤	その他		接着強度／ＭＰａ	
	PM	PM2	MAC-10	AMPS	PBNa	m-C4PBNa	m-C8PBNa	4m-C4PBNa	4m-C8PBNa	PBBNa	m-BuPBNa	m-OcPBNa	F-1	BPO	DMPT	ｴﾅﾒﾙ質	象牙質
実施例 1	30	－	－	－	3	－	－	－	－	－	－	－	70	－	－	18.1	14.1
実施例 2	－	20	－	－	3	－	－	－	－	－	－	－	80	－	－	18.4	14.3
実施例 3	－	30	－	－	3	－	－	－	－	－	－	－	70	－	－	18.8	14.6
実施例 4	－	－	20	－	3	－	－	－	－	－	－	－	80	－	－	18.9	14.8
実施例 5	－	－	30	－	3	－	－	－	－	－	－	－	70	－	－	18.6	15.3
実施例 6	－	－	65	－	3	－	－	－	－	－	－	－	35	－	－	18.8	14.8
実施例 7	－	10	10	－	3	－	－	－	－	－	－	－	80	－	－	18.4	14.6
実施例 8	－	10	－	10	3	－	－	－	－	－	－	－	80	－	－	17.9	14.5
実施例 9	－	－	30	－	－	3	－	－	－	－	－	－	70	－	－	18.5	14.2
実施例１０	－	－	30	－	－	－	3	－	－	－	－	－	70	－	－	18.1	14.6
実施例１１	－	－	30	－	－	－	－	3	－	－	－	－	70	－	－	18.5	15.5
実施例１２	－	－	30	－	－	－	－	3	－	－	－	－	70	1	1	18.7	15.7
実施例１３	－	－	30	－	－	－	－	5	－	－	－	－	70	－	－	18.3	15.2
実施例１４	－	－	30	－	－	－	－	10	－	－	－	－	70	－	－	18.4	15.1
実施例１５	－	－	30	－	－	－	－	－	3	－	－	－	70	－	－	18.8	15.5
実施例１６	－	－	30	－	－	－	－	－	－	3	－	－	70	－	－	18.7	14.6
実施例１７	－	－	30	－	－	－	－	－	－	－	3	－	70	－	－	18.3	14.1
実施例１８	－	－	30	－	－	－	－	－	－	－	－	3	70	－	－	18.2	14.4

【表２】

	酸性基含有重合性単量体		アリールボレート化合物									充填剤				その他		接着強度／ＭＰａ	
	PM2	MAC-10	BPBNa	FPBNa	ClPBK	DFPBNa	DMPBNa	BFPBNa	BDFPBNa	BFPBB	BFPBP	F-1	F-2	F-3	F-4	BPO	DMPT	ｴﾅﾒﾙ質	象牙質
実施例１９	−	30	3	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.1	13.9
実施例２０	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.4	14.1
実施例２１	−	30	−	−	3	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.8	13.6
実施例２２	−	30	−	−	−	3	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.9	13.8
実施例２３	−	30	−	−	−	−	3	−	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.6	14.4
実施例２４	−	30	−	−	−	−	−	3	−	−	−	70	−	−	−	−	−	17.8	14.3
実施例２５	−	30	−	−	−	−	−	−	3	−	−	70	−	−	−	−	−	17.4	14.6
実施例２６	−	30	−	−	−	−	−	−	−	3	−	70	−	−	−	−	−	17.9	14.5
実施例２７	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	3	70	−	−	−	−	−	17.5	14.2
実施例２８	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	50	−	−	−	−	18.5	15.6
実施例２９	30	−	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	18.4	14.9
実施例３０	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	−	18.1	15.4
実施例３１	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	1	1	18.6	15.8
実施例３２	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	−	50	−	−	−	18.0	15.2
実施例３３	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	−	17.9	14.5
実施例３４	−	30	−	3	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	70	−	−	18.3	15.7

【００８０】
【表３】

	酸性基含有重合性単量体		アリールボレート化合物			充填剤				他重合性単量体			その他		接着強度／MPa	
	PM2	MAC-10	FPBNa	PBNa	m-C4PBNa	4m-C4PBNa	F-1	F-2	F-3	F-4	3G	D-2.6E	bisGMA	BPO	DMPT	対水質	象牙質
実施例35	—	10	3	—	—	—	60	—	—	—	20	10	—	—	—	18.7	15.9
実施例36	—	10	—	3	—	—	60	—	—	—	20	10	—	—	—	18.4	15.1
実施例37	—	10	—	—	3	—	70	—	—	—	10	10	—	—	—	18.8	15.6
実施例38	10	—	—	—	3	—	60	—	—	—	20	10	—	—	—	18.4	15.4
実施例39	—	10	—	—	3	—	60	—	—	—	20	10	—	—	—	17.9	14.8
実施例40	—	10	—	—	3	—	60	—	—	—	20	10	—	1	1	18.2	15.0
実施例41	—	10	—	—	3	—	—	60	—	—	20	10	—	—	—	18.5	15.3
実施例42	—	10	—	—	3	—	—	—	60	—	20	10	—	—	—	18.0	14.9
実施例43	—	10	—	—	3	—	—	—	—	60	20	10	—	—	—	18.6	15.4
実施例44	—	10	—	—	3	—	60	—	—	—	20	—	10	—	—	18.6	15.2
実施例45	—	10	—	—	3	—	40	—	—	—	30	20	—	—	—	17.8	14.6
実施例46	—	10	—	—	—	3	60	—	—	—	20	10	—	—	—	18.4	14.9
比較例 1	—	—	—	—	3	—	70	—	—	—	20	10	—	—	—	0.7	5.6
比較例 2	—	90	—	—	3	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	6.6	5.1
比較例 3	—	100	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.9	5.0
比較例 4	—	30	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	1	1	2.9	3.1
比較例 5	—	10	—	—	—	—	60	—	—	—	20	10	—	1	1	4.6	4.1
比較例 6	—	10	—	—	0.001	—	60	—	—	—	20	10	—	—	—	4.8	4.9

フロントページの続き

合議体
審判長　川上　美秀
審判官　福井　悟
審判官　谷口　博

(56)参考文献　特開平７－９７３０６（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３２９７１２（ＪＰ，Ａ）
特開平９－２６３６０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K6/00
C09J4/00