



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102811695 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201180016281. 4

(22) 申请日 2011. 03. 25

(30) 优先权数据

2010-079384 2010. 03. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/001792 2011. 03. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/121966 JA 2011. 10. 06

(73) 专利权人 可乐丽则武齿科株式会社

地址 日本冈山县仓敷市酒津 1 6 2 1 番地

(72) 发明人 雏元爱 西垣直树 村田直文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 卢曼 李炳爱

(51) Int. Cl.

A61K 6/00(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-13012 A, 2003. 01. 15, 全文.

JP 特开 2003-81731 A, 2003. 03. 19, 全文.

JP 特开 2003-89759 A, 2003. 03. 28, 全文.

US 5061184 A, 1991. 10. 29, 全文.

JP 特开 2003-105272 A, 2003. 04. 09, 全文.

CN 101163766 A, 2008. 04. 16, 全文.

审查员 田丽丽

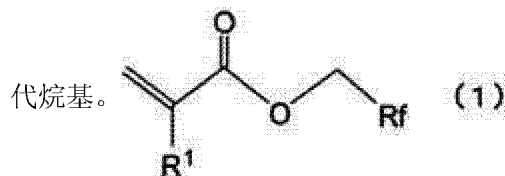
权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

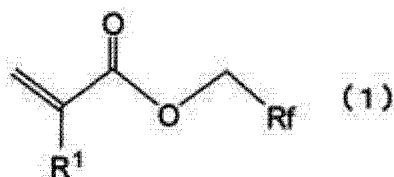
单组份型牙科用粘接材料组合物

(57) 摘要

本发明提供一种对牙结构(特别是牙本质)显示出优良的粘接性和粘接耐久性、且环境光稳定性高、各成分均一地混合的单组份型牙科用粘接材料组合物。本发明是一种单组份型牙科用粘接材料组合物,其特征在于,含有:具有酸性基团的聚合性单体(A)、式(1)表示的具有氟碳基的聚合性单体(B)、水(C)和聚合引发剂(D),聚合性单体的总量 100 重量份中,所述具有酸性基团的聚合性单体(A)的含量为 5.5~35 重量份;式中, R^1 表示氢原子或甲基, R_f 表示碳原子数 1~20 的氟



1. 一种单组份型牙科用粘接材料组合物,其特征在于,含有:具有酸性基团的聚合性单体(A)、下述通式(1)表示的具有氟碳基的聚合性单体(B)、水(C)、聚合引发剂(D)和聚合促进剂(I),聚合性单体的总量100重量份中,所述具有酸性基团的聚合性单体(A)的含量为7~35重量份;



式中, R^1 表示氢原子或甲基, R_f 表示碳原子数1~5的氟代烷基,

所述具有酸性基团的聚合性单体(A)是选自磷酸二氢-10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、磷酸二氢-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酯、和磷酰乙酸-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯中的至少一种,

所述聚合引发剂(D)是选自2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、(2,5,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、和樟脑醌中的至少一种,

所述聚合促进剂(I)是选自N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺、4-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-N,N-二甲氨基苯甲酸正丁氧基乙酯、和4-N,N-二甲氨基二苯酮中的至少一种,

聚合性单体的总量100重量份中,所述具有氟碳基的聚合性单体(B)的含量为0.5~10重量份,

所述水(C)的含量,相对于聚合性单体的总量100重量份,为5~100重量份,

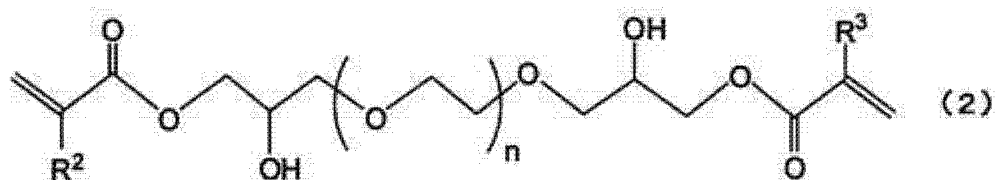
相对于聚合性单体的总量100重量份,所述聚合引发剂(D)的含量为0.01~5重量份,

相对于聚合性单体的总量100重量份,所述聚合促进剂(I)的含量为0.05~30重量份。

2. 权利要求1所述的单组份型牙科用粘接材料组合物,其特征在于,还含有包含1个聚合性基团和1个以上羟基的聚合性单体(E),聚合性单体的总量100重量份中,所述聚合性单体(E)的含量为15~45重量份,

所述聚合性单体(E)是选自(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、和(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯中的至少一种。

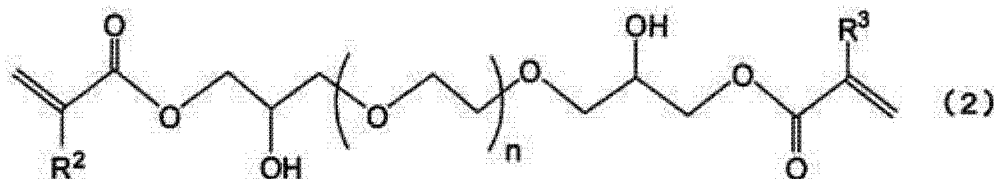
3. 权利要求1所述的单组份型牙科用粘接材料组合物,其特征在于,还含有下述通式(2)表示的包含2个聚合性基团和2个羟基的聚合性单体(F);



式中, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基, n 表示 1,

聚合性单体的总量 100 重量份中, 所述聚合性单体 (F) 的含量为 5 ~ 15 重量份。

4. 权利要求 1 所述的单组份型牙科用粘接材料组合物, 其特征在于, 还含有下述通式 (2) 表示的包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体 (F) 以外的交联性的聚合性单体 (G), 聚合性单体的总量 100 重量份中, 所述聚合性单体 (G) 的含量为 25 ~ 55 重量份;



式中, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基, n 表示 1;

所述交联性的聚合性单体 (G) 是选自 2, 2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟丙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2, 2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、和 2, 2, 4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯中的至少一种。

5. 权利要求 1 所述的单组份型牙科用粘接材料组合物, 其特征在于, 相对于聚合性单体的总量 100 重量份, 含有 5 ~ 200 重量份的有机溶剂 (H),

所述有机溶剂 (H) 是选自甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、和 2-甲基-2-丙醇中的至少一种。

6. 权利要求 1 所述的单组份型牙科用粘接材料组合物, 其特征在于, 相对于聚合性单体的总量 100 重量份, 含有 3 ~ 50 重量份的填料 (J),

所述填料 (J) 是一次粒径为 0.001 ~ 0.1 μm 的二氧化硅填料。

单组份型牙科用粘接材料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为单组份型（1 液型）牙科用粘接材料使用的含有聚合性单体的组合物。详细而言，本发明涉及一种单组份型牙科用粘接材料组合物，该组合物用于将牙结构（歯質）与牙科用复合树脂、牙科用树脂基底成分（compomer）、牙科用树脂粘固粉（resin cement）等牙科用修复材料粘接。

背景技术

[0002] 向牙齿的缺损部位填充或覆盖修复物时，通常使用牙科用粘接材料。使该牙科用粘接材料作用于牙结构、尤其是牙本质时，重要的是具有用酸性成分溶解牙本质表面的脱钙作用、单体成分浸透至牙本质的胶原层的浸透作用、以及浸透的单体成分固结而形成与胶原的混杂层（下面有时也称为“树脂浸渍层”）的固化作用。

[0003] 迄今为止，对牙科用粘接材料的使用形态的简化进行了研究，从依次应用上述脱钙作用、上述浸透作用和上述固化作用的三组份三步型（3 液 3 ステップ型）简化至将上述脱钙作用和上述浸透作用统一起来的二组份二步型，进而简化至将上述脱钙作用、上述浸透作用和上述固化作用全部集约在一起的一组份一步型。尤其是近年来，正在进行能简便且迅速地进行粘接操作、不易受到唾液和血液的污染的一组份一步型的牙科用粘接材料的开发。

[0004] 例如，专利文献 1 中记载了一种单组份型牙科用粘接材料组合物，其特征在于，含有：疏水性的含酸性基团的聚合性单体、水溶性的聚合性单体、水、光聚合引发剂、具有吸电子基团的芳香族叔胺、交联性聚合性单体、与上述疏水性的含酸性基团的聚合性单体的一部分反应而生成水溶性盐的碱性化合物。藉此，能获得即使不对牙结构进行预处理也能体现出高粘接性、贮藏稳定性也优良的组合物。然而，该牙科用粘接材料组合物虽然初期的粘接性优良，但粘接材料层和树脂浸渍层可能会吸水劣化，长期粘接耐久性有改善的余地。

[0005] 作为长期显示出优良的粘接性的粘接材料组合物，专利文献 2 中公开了一种含有具有氟碳基（fluorocarbon group）的聚合性单体的生物材料用粘接材料组合物。该文献中记载，使具有氟碳基的聚合性单体聚合而得的固化物的吸水率和尺寸稳定性优良。该文献中还记载，使具有氟碳基的聚合性单体聚合而得的聚合物粉末、具有氟碳基的聚合性单体、具有酸性基团的聚合性单体、和聚合引发剂的混合组合物对牙结构的粘接性优良。

[0006] 作为使用具有氟碳基的聚合性单体的牙科用组合物，专利文献 3 中公开了一种组合物，该组合物含有：具有氟碳基和 2 个以上聚合性基团的聚合性单体、亲水性的聚合性单体、和聚合引发剂。该文献中记载，该组合物能在短时间内聚合固化，显示出优良的拒水性和耐着色性，而且与牙结构和粘接材料的亲合性良好，能获得优良的粘接性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1：国际公开第 2005/060920 号小册子

[0010] 专利文献 2：日本专利特开平 1-152179 号公报

[0011] 专利文献 3：日本专利特开 2003-81731 号公报。

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

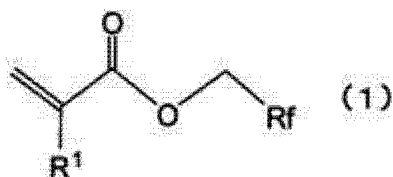
[0013] 提高单组份型牙科用粘接材料组合物的粘接耐久性时,也可以想到使用专利文献 2 和 3 中记载的具有氟碳基的聚合性单体。然而,根据本发明人的研究可知,将具有氟碳基的聚合性单体用作单组份型牙科用粘接材料组合物的成分时,存在组合物不均一或者对环境光的稳定性差的问题。

[0014] 于是,本发明的目的在于提供一种对牙结构(特别是牙本质)显示出优良的粘接性和粘接耐久性、且环境光稳定性高、各成分均一地混合的单组份型牙科用粘接材料组合物。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明是一种单组份型牙科用粘接材料组合物,其特征在于,含有:具有酸性基团的聚合性单体(A)、下述通式(1)表示的具有氟碳基的聚合性单体(B)、水(C)和聚合引发剂(D),聚合性单体的总量 100 重量份中,所述具有酸性基团的聚合性单体(A)的含量为 5.5 ~ 35 重量份;

[0017]

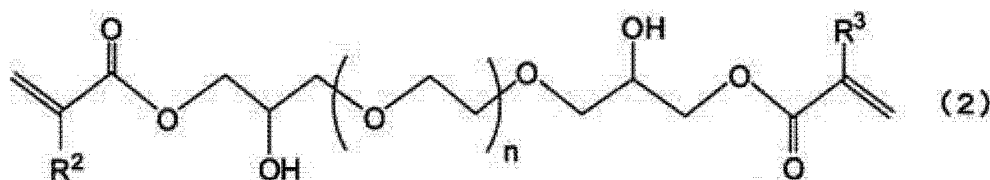


[0018] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, Rf 表示碳原子数 1 ~ 20 的氟代烷基。

[0019] 聚合性单体的总量 100 重量份中,所述具有氟碳基的聚合性单体(B)的含量优选为 0.5 ~ 10 重量份。

[0020] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选还含有:包含 1 个聚合性基团和 1 个以上羟基的聚合性单体(E),聚合性单体的总量 100 重量份中,所述聚合性单体(E)的含量为 10 ~ 50 重量份。本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选还含有下述通式(2)表示的包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体(F)。聚合性单体的总量 100 重量份中,所述聚合性单体(F)的含量优选为 5 ~ 20 重量份。

[0021]

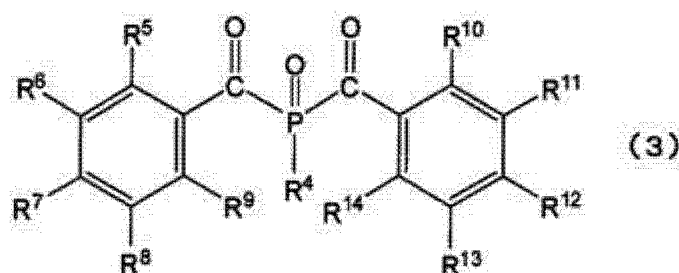


[0022] 式中, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基, n 表示 1 ~ 5 的整数。

[0023] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选还含有所述通式(2)表示的包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体(F)以外的交联性的聚合性单体(G),聚合性单体的总量 100 重量份中,所述聚合性单体(G)的含量为 20 ~ 60 重量份。

[0024] 相对于聚合性单体的总量 100 重量份,所述聚合引发剂(D)的含量优选为

0.001 ~ 20 重量份。所述聚合引发剂 (D) 优选为下述通式 (3) 表示的双酰基氧化膦；
[0025]



[0026] 式中, R^4 表示烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、酰基或酰氧基, $R^5 \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、酰基或酰氧基。

[0027] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选含有有机溶剂 (H)。本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选含有聚合促进剂 (I)。本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物优选含有填料 (J)。

[0028] 发明的效果

[0029] 通过本发明,能获得环境光稳定性高的单组份型牙科用粘接材料组合物。因此,使用本发明的牙科用粘接材料组合物时,能充分地确保操作富余时间、以及脱钙、浸透作用所需的牙结构处理时间。本发明的牙科用粘接材料组合物对牙结构(特别是牙本质)显示出优良的粘接性和粘接耐久性,可用于牙结构与牙科用修复材料的粘接。还有,本发明的牙科用组合物的各成分均一地混合,因此使用时不需要将各成分均一地混合的操作,因此能简便地使用。

具体实施方式

[0030] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物含有具有酸性基团的聚合性单体 (A)、上述通式 (1) 表示的具有氟碳基的聚合性单体 (B)、水 (C) 和聚合引发剂 (D) 作为必需成分。首先对这些必需成分进行说明。

[0031] 具有酸性基团的聚合性单体 (A)

[0032] 具有酸性基团的聚合性单体 (A) 具有酸蚀效果和底涂处理效果,是赋予组合物脱钙作用和浸透作用的成分。具有酸性基团的聚合性单体 (A) 可以聚合,也赋予固化作用。组合物通过含有具有酸性基团的聚合性单体 (A),能发挥单组份型牙科用粘接材料的功能,而且对牙结构的粘接性和粘接耐久性提高。

[0033] 具有酸性基团的聚合性单体 (A) 可以单独使用或两种以上适当组合使用。作为具有酸性基团的聚合性单体 (A) 无特别限制,可以举出分子内具有 1 个羧基或其酸酐基的单官能聚合性单体、分子内具有多个羧基或其酸酐基的单官能聚合性单体、分子内具有氧膦基或膦酰基的单官能聚合性单体(有时称为单官能自由基聚合性磷酸酯)等。

[0034] 作为分子内具有 1 个羧基或其酸酐基的单官能聚合性单体的例子,可以举出(甲基)丙烯酸、N-(甲基)丙烯酰基甘氨酸、N-(甲基)丙烯酰基天冬氨酸、琥珀酸氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯(2-(meth)acryloyloxyethyl hydrogen succinate)、邻苯二甲酸氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、马来酸氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、O-(甲基)丙烯酰基酪氨酸、N-(甲基)丙烯酰基酪氨酸、N-(甲基)丙烯酰基苯基丙氨酸、N-(甲基)丙烯酰

基对氨基苯甲酸、N-(甲基)丙烯酰基邻氨基苯甲酸、对乙烯基苯甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、3-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基苯甲酸、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、N-(甲基)丙烯酰基-4-氨基水杨酸等以及将这些化合物的羧基酸酐基化而得的化合物。

[0035] 作为分子内具有多个羧基或其酸酐基的单官能聚合性单体的例子,可以举出11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷-1,1-二甲酸、10-(甲基)丙烯酰氧基癸烷-1,1-二甲酸、12-(甲基)丙烯酰氧基十二烷-1,1-二甲酸、6-(甲基)丙烯酰氧基己烷-1,1-二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-3'-甲基丙烯酰氧基-2'-(3,4-二羧基苯甲酰氧基)丙基琥珀酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基己基偏苯三酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基癸基偏苯三酸酯、6-(甲基)丙烯酰氧基乙基萘-1,2,6-三甲酸、6-(甲基)丙烯酰氧基乙基萘-1,2,6-三甲酸酐、6-(甲基)丙烯酰氧基乙基萘-2,3,6-三甲酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基羧基丙酰基-1,8-萘二甲酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基萘-1,8-三甲酸酐、9-(甲基)丙烯酰氧基壬烷-1,1-二甲酸、13-(甲基)丙烯酰氧基十三烷-1,1-二甲酸、11-(甲基)丙烯酰胺基十一烷-1,1-二甲酸等。

[0036] 作为分子内具有氧磷基或磷酰基的单官能聚合性单体的例子,可以举出磷酸二氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯苯酯、磷酸二氢-10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、磷酸二氢-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、磷酸氢-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯-2-溴乙酯、磷酸二氢-2-(甲基)丙烯酰胺基乙酯、磷酰乙酸-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯等。

[0037] 作为其它具有酸性基团的单官能聚合性单体,可以举出2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸-10-磺基癸酯等分子内具有磺基的单官能聚合性单体等。

[0038] 作为具有酸性基团的聚合性单体(A),其中优选磷酸二氢-10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、磷酸二氢-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酯、磷酰乙酸-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯,更优选磷酸二氢-10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酯、磷酰乙酸-6-(甲基)丙烯酰氧基己酯。

[0039] 聚合性单体的总量100重量份中,具有酸性基团的聚合性单体(A)的掺入量为5.5~35重量份。具有酸性基团的聚合性单体(A)的掺入量不足5.5重量份时,无法充分地获得酸蚀效果和底涂处理效果,优选为7重量份以上。另一方面,具有酸性基团的聚合性单体(A)的掺入量超过35重量份时,组合物变得不均一,需要在使用粘接材料前对收纳粘接材料的容器施加振动,因此会影响作为单组份型粘接材料的优点的简便性。而且,无法获得足够的固化性,并且固化物的吸水增大,因而可能会导致粘接耐久性的降低。

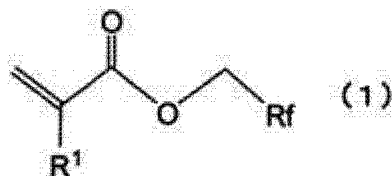
[0040] 本发明中,聚合性单体的总量是指在聚合引发剂(D)的作用下聚合的单体成分的总量,即具有酸性基团的聚合性单体(A)、具有氟碳基的聚合性单体(B)、包含1个聚合性基团和1个以上羟基的聚合性单体(E)、包含2个聚合性基团和2个羟基的聚合性单体(F)、以及交联性的聚合性单体(G)等的总量。

[0041] 具有氟碳基的聚合性单体(B)

[0042] 下述通式(1)表示的具有氟碳基的聚合性单体(B)是赋予组合物固化性、并且改

善组合物的固化物的吸水率和尺寸稳定性、提高粘接耐久性的成分。具有氟碳基的聚合性单体中,通过将下述通式(1)表示的具有氟碳基的聚合性单体(B)与上述特定掺入量的具有酸性基团的聚合性单体(A)和水(C)组合,能以良好的平衡性提高组合物的环境光稳定性、粘接性和粘接耐久性。

[0043]



[0044] 通式(1)中,Rf是碳原子数1~20、优选碳原子数1~10、更优选碳原子数1~5的氟代烷基。氟代烷基所具有的氟原子的数量无特别限制,只要烷基的氢原子被至少1个氟原子取代即可,可以是烷基的部分或全部的氢原子被氟原子取代。

[0045] 通式(1)中,R¹表示氢原子或甲基,从聚合性部位脱离时对机体的刺激性的观点考虑,优选甲基。

[0046] 具有氟碳基的聚合性单体(B)可以单独使用或两种以上适当组合使用。作为具有氟碳基的聚合性单体(B)的例子,可以举出(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸五氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟壬酯等。

[0047] 具有氟碳基的聚合性单体(B)的掺入量无特别限制,但如果聚合性单体(B)的掺入量过少,则可能无法获得由聚合性单体(B)带来的提高粘接耐久性的效果。而且耐着色性可能会降低。另一方面,如果掺入量过多,则组合物的脱钙作用和浸透作用可能会降低,粘接强度可能会降低。因此,聚合性单体的总量100重量份中,聚合性单体(B)的掺入量优选为0.5~10重量份,更优选为0.5~5重量份。

[0048] 水(C)

[0049] 水(C)是提高组合物对牙结构的粘接性和粘接耐久性的成分。作为水(C),优选不会造成不良影响的杂质,更优选蒸馏水或离子交换水。上述水(C)既可以单独使用,也能以水(C)与下述有机溶剂(H)的混合溶剂的形式使用。

[0050] 作为水(C)的掺入量,相对于聚合性单体的总量100重量份,优选为5~500重量份。掺入量不足5重量份时,环境光稳定性可能会降低,而且聚合性单体对牙本质的胶原层的浸透性不足,粘接强度可能会降低。水(C)的掺入量更优选为7重量份以上,进一步更优选为8重量份以上,最优选为10重量份以上。另一方面,水(C)的掺入量超过500重量份时,聚合性单体的聚合性降低,粘接强度降低,并且粘接耐久性可能会降低,可能会影响组合物的均一性。水(C)的掺入量更优选为100重量份以下。

[0051] 聚合引发剂(D)

[0052] 聚合引发剂(D)是促进组合物的聚合固化的成分。聚合引发剂(D)可以选用通常在工业界使用的聚合引发剂,其中优选使用牙科用途中所用的聚合引发剂。特别优选单独或两种以上适当组合使用光聚合和化学聚合的聚合引发剂。

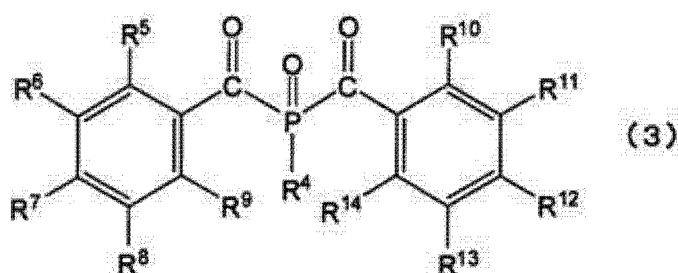
[0053] 作为光聚合引发剂,可以举出(双)酰基氧化膦类、水溶性酰基氧化膦类、噻吨酮类或噻吨酮类的季铵盐、缩酮类、 α -二酮类、香豆素类、蒽醌类、苯偶姻烷基醚化合物类、 α -氨基酮类化合物等。

[0054] 这些光聚合引发剂中,优选使用选自(双)酰基氧化膦类及其盐、 α -二酮类和香豆素化合物的至少一种。藉此,能获得可见和近紫外区域内的光固化性优良、即使使用卤素灯、发光二极管(LED)、氙灯中的任一种光源也能显示出足够的光固化性的组合物。

[0055] 作为用作上述光聚合引发剂的酰基氧化膦类,可以举出 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二-(2,6-二甲基苯基)膦酸酯等。

[0056] 作为用作上述光聚合引发剂的双酰基氧化膦类,可以举出下述通式(3)表示的双酰基氧化膦。

[0057]



[0058] 这里, R^4 表示烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、酰基或酰氧基, $R^5 \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、酰基或酰氧基。

[0059] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的烷基,优选碳原子数 1 ~ 10 的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、2,4,4-三甲基戊基、环戊基、正己基、异己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、正壬基、环壬基、正癸基等。

[0060] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的烯基,优选碳原子数 2 ~ 10 的烯基,例如可以举出乙烯基、烯丙基、甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。

[0061] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的炔基,优选碳原子数 2 ~ 10 的炔基,例如可以举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-乙基-2-丁炔基、3-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、5-己炔基、1-乙基-3-丁炔基等。

[0062] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的芳基,优选碳原子数 6 ~ 30 的芳基,例如可以举出苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、萘基、蒽基等。这些芳基还可以包含烷基、烷氧基、烯基、炔基。

[0063] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的烷氧基,优选碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基,例如可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、环丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、环丁氧基、环己氧基等。

[0064] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的酰基,优选碳原子数 1 ~ 10 的酰基,例如可以举出甲酰基;乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、新戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、癸酰基等碳原

子数 2 ~ 10 的烷基羰基 ; 苯甲酰基等碳原子数 7 ~ 10 的芳基羰基 ; 苄基羰基等碳原子数 8 ~ 10 的芳烷基羰基等。

[0065] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的酰氧基, 优选碳原子数 1 ~ 10 的酰氧基, 例如可以举出在作为酰基例举的上述基团上结合 1 个氧原子而得的基团。

[0066] 作为 $R^4 \sim R^{14}$ 表示的卤素原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子等, 其中优选氯原子。

[0067] 作为 R^4 , 优选烷基和芳基。作为 $R^5 \sim R^{14}$, 优选氢原子、卤素原子、烷基和烷氧基。

[0068] 作为式 (3) 表示的双酰基氧化膦, 具体而言例如可以举出双-(2, 6-二氯苯甲酰基) 苯基氧化膦、双-(2, 6-二氯苯甲酰基)-2, 5-二甲基苯基氧化膦、双-(2, 6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2, 6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双-(2, 6-二甲氧基苯甲酰基) 苯基氧化膦、双-(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊基氧化膦、双-(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 5-二甲基苯基氧化膦、双-(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦、(2, 5, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊基氧化膦等。

[0069] 作为用作上述光聚合引发剂的 α -二酮类, 例如可以举出丁二酮、联苄基、樟脑醌、2, 3-戊二酮、2, 3-辛二酮、9, 10-菲醌、4, 4'-氧基苄基、二氢茚醌等。从在可见光区域内具有最大吸收波长的观点考虑, 其中特别优选樟脑醌。

[0070] 作为用作上述光聚合引发剂的香豆素化合物的例子, 可以举出 3, 3'-羰基双(7-二乙氨基) 香豆素、3-(4-甲氧基苯甲酰基) 香豆素、3-噻吩甲酰基(thienoyl) 香豆素、3-苯甲酰基-5, 7-二甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-6-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基香豆素、7-甲氧基-3-(对硝基苯甲酰基) 香豆素、3-(对硝基苯甲酰基) 香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3, 5-羰基双(7-甲氧基香豆素)、3-苯甲酰基-6-溴香豆素、3, 3'-羰基双香豆素、3-苯甲酰基-7-二甲氨基香豆素、3-苯甲酰基苯并[f] 香豆素、3-羧基香豆素、3-羧基-7-甲氧基香豆素、3-乙氧羰基-6-甲氧基香豆素、3-乙氧羰基-8-甲氧基香豆素、3-乙酰基苯并[f] 香豆素、7-甲氧基-3-(对硝基苯甲酰基) 香豆素、3-(对硝基苯甲酰基) 香豆素、3-苯甲酰基-8-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-6-硝基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙氨基香豆素、7-二甲氨基-3-(4-甲氧基苯甲酰基) 香豆素、7-二乙氨基-3-(4-甲氧基苯甲酰基) 香豆素、7-二乙氨基-3-(4-二乙氨基) 香豆素、7-甲氧基-3-(4-甲氧基苯甲酰基) 香豆素、3-(4-硝基苯甲酰基) 苯并[f] 香豆素、3-(4-乙氧基肉桂酰基)-7-甲氧基香豆素、3-(4-二甲氨基肉桂酰基) 香豆素、3-(4-二苯氨基肉桂酰基) 香豆素、3-[(3-二甲基苯并噻唑-2-亚基) 乙酰基] 香豆素、3-[(1-甲基萘并[1, 2-d] 噻唑-2-亚基) 乙酰基] 香豆素、3, 3'-羰基双(6-甲氧基香豆素)、3, 3'-羰基双(7-乙酰氧基香豆素)、3, 3'-羰基双(7-二甲氨基香豆素)、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙氨基) 香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二丁氨基) 香豆素、3-(2-苯并咪唑基)-7-(二乙氨基) 香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二辛氨基) 香豆素、3-乙酰基-7-(二甲氨基) 香豆素、3, 3'-羰基双(7-二丁氨基香豆素)、3, 3'-羰基-7-二乙氨基香豆素-7'-双(丁氧基乙基) 氨基香豆素、10-[3-[4-(二甲氨基) 苯基]-1-氧代-2-丙烯基]-2, 3, 6, 7-四氢-1, 1, 7, 7-四甲基-1H, 5H, 11H-[1] 苯并吡喃并[6, 7, 8-ij] 喹啉-11-酮、10-(2-苯并噻唑基)-2, 3, 6, 7-四氢-1, 1, 7, 7-四甲基-1H, 5H, 11H-[1] 苯并吡喃并[6, 7, 8-ij] 喹啉-11-酮等日本专利特开平 9-3109 号公报、日本专利特开平

10-245525 号公报中记载的化合物。其中优选 3,3'-羰基双(7-二乙氨基香豆素)及 3,3'-羰基双(7-二丁氨基香豆素)。

[0071] 作为水溶性酰基氧化膦类、噻吨酮类或噻吨酮类的季铵盐、缩酮类、蒽醌类、苯偶姻烷基醚化合物类和 α -氨基酮类化合物的具体例子,可以举出国际公开第 2008/087977 号小册子中记载的化合物。

[0072] 由于组合物的粘接性特别优良,因此上述化合物中特别优选的是通式 (3) 表示的双酰基氧化膦。

[0073] 作为本发明中所用的聚合引发剂 (D) 中的化学聚合引发剂,优选使用有机过氧化物。上述化学聚合引发剂中使用的有机过氧化物无特别限制,可以使用公知的有机过氧化物。作为代表性的有机过氧化物,可以举出酮过氧化物、氢过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧缩酮、过氧化酯、过氧化二碳酸酯等。作为这些有机过氧化物的具体例子,可以举出国际公开第 2008/087977 号小册子中记载的有机过氧化物。

[0074] 聚合引发剂 (D) 的掺入量无特别限制,从所得组合物的固化性等观点考虑,相对于聚合性单体的总量 100 重量份优选为 0.001 ~ 20 重量份。聚合引发剂 (D) 的掺入量不足 0.001 重量份时,聚合无法充分进行,可能会导致粘接强度的降低,更优选 0.01 重量份以上。另一方面,聚合引发剂 (D) 的掺入量超过 20 重量份时,在聚合引发剂本身的聚合性能低的情况下,可能无法获得足够的粘接强度,还可能会导致从组合物中析出,因此更优选 10 重量份以下,进一步更优选 5 重量份以下。

[0075] 接着,对本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物的任意成分进行说明。

[0076] 包含 1 个聚合性基团和 1 个以上羟基的聚合性单体 (E)

[0077] 本发明的组合物优选含有具有 1 个聚合性基团和 1 个以上羟基的聚合性单体 (E)。聚合性单体 (E) 因为具有 1 个以上羟基,所以亲水性良好,是提高组合物的浸透作用、提高粘接性、对组合物的均一性也有贡献的成分。聚合性单体 (E) 因为具有 1 个聚合性基团,所以能进行自由基聚合,并且也能与其它聚合性单体共聚。作为具有 1 个聚合性基团和 1 个以上羟基的聚合性单体 (E) 无特别限制,聚合性单体 (E) 的聚合性基团优选能与聚合性单体 (A) 和 (B) 的聚合性基团进行自由基共聚的基团。从自由基聚合容易的观点考虑,聚合性单体 (E) 的聚合性基团优选 (甲基)丙烯基或 (甲基)丙烯酰胺基。聚合性单体 (E) 作为牙科用粘接材料组合物的成分使用,但因为口腔内是湿润的环境,所以可能会因水解等而导致聚合性基团脱离。考虑到脱离的聚合性基团对机体的刺激性时,聚合性单体 (E) 的聚合性基团优选甲基丙烯基或甲基丙烯酰胺基。

[0078] 聚合性单体 (E) 可以单独使用或两种以上适当组合使用。作为聚合性单体 (E),例如可以举出 (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸-10-羟基癸酯、丙二醇单 (甲基)丙烯酸酯、甘油单 (甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单 (甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基 (甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基 (甲基)丙烯酰胺、N,N-(二羟基乙基) (甲基)丙烯酰胺等,从改善对牙本质的胶原层的浸透性的观点考虑,其中优选 (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、甘油单 (甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单 (甲基)丙烯酸酯,特别优选 (甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯。

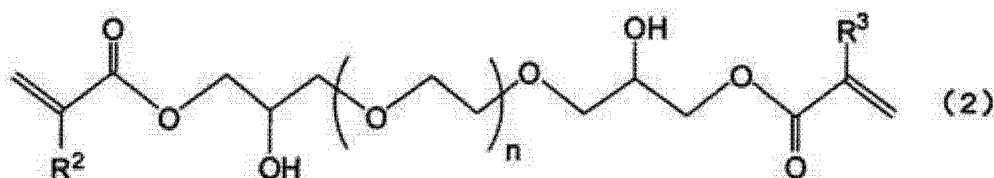
[0079] 上述聚合性单体 (E) 的掺入量无特别限制,但如果聚合性单体 (E) 的掺入量过少,

则可能无法获得由聚合性单体 (E) 带来的提高浸透作用的效果,还可能无法维持组合物的均一性,并且粘接强度可能会降低。另一方面,如果掺入量过多,则无法获得足够的固化性,固化物的机械强度可能会降低。因此,聚合性单体的总量 100 重量份中,聚合性单体 (E) 的含量优选为 10 ~ 50 重量份,更优选为 15 ~ 45 重量份。

[0080] 包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体 (F)

[0081] 本发明的组合物优选还含有上述通式 (2) 表示的包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体 (F)。

[0082]



[0083] 聚合性单体 (F) 因为包含 2 个聚合性基团,所以具有交联性,因为包含 2 个羟基,所以具有高亲水性。因此,聚合性单体 (F) 是在提高组合物对牙本质的胶原层的浸透性的同时提高树脂浸渍层的机械强度、提高粘接耐久性的成分。而且,聚合性单体 (F) 由于具有乙二醇单元作为间隔基结构,因此能赋予固化物适度的柔软性。因此,理论上讲,即使在口腔内反复受到咬合所产生的负重负荷时,粘接材料层和树脂浸渍层内也不会产生微小的缺损,粘接耐久性提高,并且可期待由细菌的侵入导致的继发龋的产生得到抑制。

[0084] 通式 (2) 中, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基,从聚合性部位脱离时对机体的刺激性的观点考虑,优选甲基。

[0085] 乙二醇单元的数量由通式 (2) 的 n 的数值决定。 n 表示 1 ~ 5 的整数,优选为 1 ~ 3 的整数,更优选 n 为 1 (即 1, 2- 双 (3- (甲基) 丙烯酰氧基 -2- 羟丙氧基) 乙烷)。

[0086] 聚合性单体 (F) 可以单独使用或两种以上组合使用。

[0087] 聚合性单体 (F) 的掺入量无特别限制,但如果聚合性单体 (F) 的掺入量过少,则可能无法获得由聚合性单体 (F) 带来的提高浸透作用、机械强度和粘接耐久性的效果。另一方面,如果掺入量过多,则组合物的脱钙、浸透作用降低,可能无法获得足够的粘接性。因此,聚合性单体的总量 100 重量份中,聚合性单体 (F) 的掺入量优选为 5 ~ 20 重量份,更优选为 5 ~ 15 重量份。

[0088] 交联性的聚合性单体 (G)

[0089] 本发明的组合物优选还含有上述通式 (2) 表示的包含 2 个聚合性基团和 2 个羟基的聚合性单体 (F) 以外的交联性的聚合性单体 (G)。含有交联性的聚合性单体 (G) 的组合物具有粘接强度进一步提高等优点。

[0090] 交联性的聚合性单体 (G) 可以单独使用或两种以上适当组合使用。作为交联性的聚合性单体 (G) 无特别限制,可以举出芳香族化合物类的双官能聚合性单体、脂肪族化合物类的双官能聚合性单体、三官能以上的聚合性单体等。“双官能”和“三官能”分别是指聚合性单体具有 2 个和 3 个聚合性基团。

[0091] 作为芳香族化合物类的双官能聚合性单体的例子,可以举出 2, 2- 双 ((甲基) 丙烯酰氧基苯基) 丙烷、2, 2- 双 (4- (3- (甲基) 丙烯酰氧基) -2- 羟丙氧基苯基) 丙烷 (通称 “Bis-GMA”)、2, 2- 双 (4- (甲基) 丙烯酰氧基乙氧基苯基) 丙烷、2, 2- 双 (4- (甲基) 丙烯

酰氧基多乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基异丙氧基苯基)丙烷、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)均苯四甲酸酯等。

[0092] 作为脂肪族化合物类的双官能聚合性单体的例子,可以举出甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯和2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(通称“UDMA”)等。

[0093] 作为三官能以上的聚合性单体的例子,可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四甲基丙烯酸酯和1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四丙烯酰氧基甲基-4-氧基庚烷等。

[0094] 作为交联性的聚合性单体(G),其中更优选2,2-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯,更优选2,2-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基)-2-羟丙氧基苯基)丙烷、2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯。

[0095] 交联性的聚合性单体(G)的掺入量无特别限制,但如果聚合性单体(G)的掺入量过少,则可能无法获得由聚合性单体(G)带来的提高粘接强度的效果。另一方面,如果掺入量过多,则对牙本质的胶原层的浸透不充分,可能无法获得高粘接强度,还可能影响组合物的均一性。因此,聚合性单体的总量100重量份中,聚合性单体(F)的掺入量优选为20~60重量份,更优选为25~55重量份。

[0096] 有机溶剂(H)

[0097] 为了提高聚合性单体的溶解性,得到均一的组合物,本发明的组合物可以含有有机溶剂(H)。有机溶剂(H)可以单独使用或两种以上适当组合使用。作为有机溶剂(H),可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、二乙醚、二异丙醚、己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。其中,考虑到对机体的安全性和基于挥发性来除去的容易性这两点,有机溶剂(H)优选水溶性有机溶剂,具体而言优

选使用乙醇、2-丙醇、2-甲基-2-丙醇、丙酮和四氢呋喃。上述有机溶剂(H)的掺入量无特别限制,相对于聚合性单体的总量 100 重量份优选为 1~1000 重量份,更优选为 5~200 重量份。

[0098] 聚合促进剂(I)

[0099] 在优选实施方式中,使用聚合促进剂(I)。作为本发明中所用的聚合促进剂(I),可以举出胺类、亚磺酸及其盐、硼酸盐(borate)化合物、巴比妥酸衍生物、三嗪化合物、铜化合物、锡化合物、钒化合物、卤素化合物、醛类、硫醇化合物、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫脲化合物等。

[0100] 作为聚合促进剂(I)使用的胺类可以分为脂肪族胺和芳香族胺。作为脂肪族胺,例如可以举出正丁胺、正己胺、正辛胺等脂肪族伯胺;二异丙胺、二丁胺、N-甲基乙醇胺等脂肪族仲胺;N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺单甲基丙烯酸酯、三乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺三甲基丙烯酸酯、三乙醇胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺等脂肪族叔胺等。从组合物的固化性和保存稳定性的观点考虑,其中优选脂肪族叔胺,其中更优选使用 N-甲基二乙醇胺和三乙醇胺。

[0101] 作为芳香族胺,例如可以举出 N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二叔丁基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基间甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺、4-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-N,N-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-N,N-二甲氨基苯甲酸正丁氧基乙酯、4-N,N-二甲氨基苯甲酸 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、4-N,N-二甲氨基二苯酮、4-N,N-二甲氨基苯甲酸丁酯等。从能赋予组合物优良的固化性的观点考虑,其中优选使用选自 N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺、4-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-N,N-二甲氨基苯甲酸正丁氧基乙酯和 4-N,N-二甲氨基二苯酮的至少一种。

[0102] 作为亚磺酸及其盐、硼酸盐化合物、巴比妥酸衍生物、三嗪化合物、铜化合物、锡化合物、钒化合物、卤素化合物、醛类、硫醇化合物、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、以及硫脲化合物的具体例子,可以举出国际公开第 2008/087977 号小册子中记载的化合物。

[0103] 本发明中所用的聚合促进剂(I)的掺入量无特别限制,从所得组合物的固化性等观点考虑,相对于聚合性单体的总量 100 重量份,优选含有 0.001~30 重量份的聚合促进剂(I)。聚合促进剂(I)的掺入量不足 0.001 重量份时,聚合无法充分进行,可能会导致粘接强度的降低,更优选为 0.05 重量份以上。另一方面,聚合促进剂(I)的掺入量超过 30 重量份时,聚合引发剂本身的聚合性能低的情况下,可能无法获得足够的粘接强度,还可能会导致从组合物中析出,因此更优选为 20 重量份以下。

[0104] 填料(J)

[0105] 本发明的组合物可以含有填料(J)。该填料通常大致分为有机填料、无机填料和有机-无机复合填料。作为有机填料的原材料,例如可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯

酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、交联型聚甲基丙烯酸甲酯、交联型聚甲基丙烯酸乙酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物等,它们可以单独使用或者以两种以上的混合物的形式使用。有机填料的形状无特别限制,可以适当选择填料的粒径来使用。从所得组合物的处理性和机械强度等观点考虑,上述有机填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0106] 作为无机填料的原材料,可以举出石英、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛-氧化钡、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铝、镧玻璃、硼硅酸盐玻璃、钠玻璃、钡玻璃、锶玻璃、玻璃陶瓷、铝硅酸盐玻璃、钡硼铝硅酸盐玻璃、锶硼铝硅酸盐玻璃、氟铝硅酸盐玻璃、钙氟铝硅酸盐玻璃、锶氟铝硅酸盐玻璃、钡氟铝硅酸盐玻璃、锶钙氟铝硅酸盐玻璃等。它们也可以单独或两种以上混合使用。无机填料的形状无特别限制,可以适当选择填料的粒径来使用。从所得组合物的处理性和机械强度等观点考虑,上述无机填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0107] 作为无机填料的形状,可以举出无定形填料和球状填料。从提高组合物的机械强度的观点考虑,作为上述无机填料优选使用球状填料。这里,球状填料是指如下填料:用扫描型电子显微镜(以下简称为 SEM)拍摄填料的照片,在其单位视野内观察到的粒子带有圆形,将与其最大直径正交的方向的粒径除以其最大直径,所得的平均均匀度在 0.6 以上。上述球状填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 。平均粒径不足 $0.001 \mu\text{m}$ 时,组合物中的球状填料的填充率降低,机械强度可能会降低。另一方面,平均粒径超过 $5 \mu\text{m}$ 时,上述球状填料的表面积减小,可能无法获得具有高机械强度的固化物。

[0108] 为了调整组合物的流动性,上述无机填料可以根据需要预先用硅烷偶联剂等公知的表面处理剂进行表面处理后使用。作为该表面处理剂,例如可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0109] 本发明中所用的有机-无机复合填料是指预先在上述无机填料中添加单体化合物,制成糊状后使其聚合,粉碎而得的填料。作为上述有机-无机复合填料,例如可以使用 TMPT 填料(将三羟甲基丙烷甲基丙烯酸酯和二氧化硅填料混合,使其聚合后粉碎而成的填料)等。上述有机-无机复合填料的形状无特别限制,可以适当选择填料的粒径来使用。从所得组合物的处理性和机械强度等观点考虑,上述有机-无机复合填料的平均粒径优选为 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0110] 作为填料(J),优选一次粒径为 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 的无机填料,更优选一次粒径为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的二氧化硅填料。

[0111] 本发明中所用的填料(J)的掺入量无特别限制,相对于聚合性单体的总量 100 重量份优选为 1~100 重量份,更优选为 3~50 重量份。

[0112] 本发明中,“单组份型牙科用粘接材料组合物的各成分均一地混合”是指如下状态:在 25°C 下,组合物中所含的聚合性单体、溶剂、聚合引发剂和聚合促进剂相互溶解;而在掺有填料(J)的情况下,是指如下状态:在 25°C 下,上述成分相互溶解,并且该填料(J)分散存在于单组份型牙科用粘接材料中,而不会分离、沉淀。

[0113] 氟离子释放性物质

[0114] 本发明的组合物还可以含有氟离子释放性物质。通过掺入氟离子释放性物质,可获得能赋予牙结构以耐酸性的组合物。作为该氟离子释放性物质,可以举出氟化钠、氟化钾、单氟磷酸钠、氟化锂、氟化镱等金属氟化物类等。

[0115] 此外,本发明的组合物中可以在不影响本发明的效果的范围内掺入 pH 调节剂、阻聚剂、紫外线吸收剂、增稠剂、着色剂、抗菌剂、香料等。

[0116] 本发明的牙科用粘接材料组合物为单组份型,可以将组合物收纳在 1 个容器内。本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物可以通过公知方法将各成分混合来制造。

[0117] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物例如可以在将牙结构与牙科用复合树脂、牙科用树脂基底成分、牙科用树脂粘固粉等牙科用修复材料粘接时使用。此时,可以作为一步型粘接材料使用。即,可以在不使用蚀刻材料、底胶 (primer)、自蚀底胶等预处理剂的情况下,直接将本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物涂布于牙结构来使用。

[0118] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物的环境光稳定性高,能充分地确保操作富余时间、以及脱钙、浸透作用所需的牙结构处理时间。此外,本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物对牙结构(特别是牙本质)显示出优良的粘接性和粘接耐久性。还有,本发明的单组份型牙科用组合物的各成分均一地混合,因此使用时不需要将各成分均一地混合的操作,因此能简便地使用。还有,本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物的固化物的吸水性低,耐着色性高。

实施例

[0119] 下面例举实施例和比较例对本发明进行详细说明,但本发明不局限于这些实施例。下文中使用的简称和缩写如下所述。

[0120] MDP:磷酸二氢 -10- 甲基丙烯酰氧基癸酯

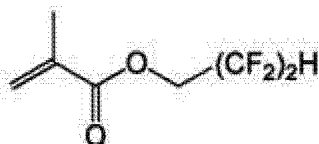
[0121] 4-META:4- 甲基丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酯

[0122] 6-MHPA:磷酸乙酸 -6- 甲基丙烯酰氧基己酯

[0123] HEMA:甲基丙烯酸 -2- 羟基乙酯

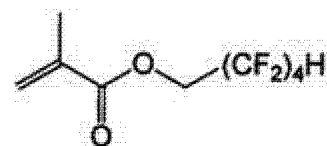
[0124] 4FMA:甲基丙烯酸四氟丙酯

[0125]



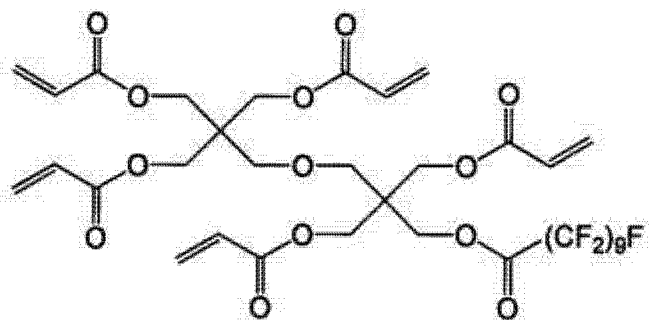
[0126] 8FMA:甲基丙烯酸八氟戊酯

[0127]



[0128] DPEPA19F:

[0129]



- [0130] GEDMA : 1, 2- 双 (3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙氧基) 乙烷
- [0131] Bis-GMA : 2, 2- 双 (4- (3- 甲基丙烯酰氧基) -2- 羟丙氧基苯基) 丙烷
- [0132] UDMA : 2, 2, 4- 三甲基六亚甲基双 (2- 氨基甲酰氧基乙基) 二甲基丙烯酸酯
- [0133] TEGDMA : 三甘醇二甲基丙烯酸酯
- [0134] GDMA : 甘油二甲基丙烯酸酯
- [0135] TMDPO : 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦
- [0136] BAPO : 双 (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦
- [0137] CQ : 樟脑醌
- [0138] PDE : 对 (N, N- 二甲氨基) 苯甲酸乙酯
- [0139] DEPT : N, N- 二 (2- 羟乙基) 对甲苯胺
- [0140] TTA : 三乙醇胺
- [0141] 无机填料 1 : 日本 AEROSIL 株式会社制“R972”。
- [0142] (1) 单组份型牙科用粘接材料组合物的制备
- [0143] 将表 1 ~ 3 中记载的各成分在常温下混合, 制成单组份型牙科用粘接材料组合物。使用这些组合物, 按照下述方法进行粘接性试验 (1)、粘接性试验 (2)、均一性评价、吸水性试验、耐着色试验和环境光稳定性试验。组成和评价结果示于表 1 ~ 3。
- [0144] 粘接性试验 (1)
- [0145] 在流水条件下用 #80 碳化硅纸 (日本研纸社制) 对牛下颌门齿的唇面进行研磨, 得到牙本质的平坦面暴露的样品。在流水条件下用 #1000 的碳化硅纸 (日本研纸社制) 对所得样品进行进一步研磨。研磨结束后, 通过鼓风使表面的水干燥。在干燥后的平滑面上粘贴具有直径 3mm 的圆孔、厚约 150 μ m 的胶带, 确定粘接面积。
- [0146] 用笔将上述制得的单组份型粘接材料涂布在上述圆孔内, 放置 10 秒钟后, 对表面进行鼓风来进行干燥, 直至涂布的单组份型粘接材料的流动性消失为止。然后, 用牙科用可见光照射器“JET ライト 3000”(J. Morita USA 公司制) 进行 10 秒钟的光照射, 藉此使涂布的单组份型粘接材料固化。
- [0147] 在所得的单组份型粘接材料的固化物的表面填充牙科填充用复合树脂 (可乐丽医疗器材株式会社 (クラレメディカル社) 制, 商品名“クリアフィル AP-X”(注册商标)), 用脱模膜 (聚酯) 被覆。接着, 在该脱模膜上载放载玻片并按压, 藉此使上述复合树脂的涂布面平滑。然后, 用上述照射器“JET ライト 3000”隔着上述脱模膜对上述复合树脂进行 20 秒钟的光照射, 使上述复合树脂固化。
- [0148] 用市售的牙科用树脂粘固粉 (可乐丽医疗器材株式会社制, 商品名“パナビア 21”) 将不锈钢制圆柱棒 (直径 7mm, 长度 2.5cm) 的一个端面 (圆形截面) 粘接于所得的

牙科填充用复合树脂的固化物的表面。粘接后,将该样品在室温下静置 30 分钟后,浸渍于蒸馏水。粘接试验供试样品共计制作 10 个,在保持于 37℃的恒温器内静置 24 小时。对于 10 个样品中的 5 个,为了评价粘接初期的粘合力,在静置 24 小时后立即测定粘接强度。对于其余的 5 个,为了评价粘接耐久性,再以在 4℃的冷水和 60℃的温水中交替浸渍 1 分钟的工序作为 1 个循环,进行 4000 个该热循环,然后测定粘接强度。

[0149] 上述粘接试验供试样品的拉伸粘接强度用万能试验机(株式会社岛津制作所制)将十字头速度设定为 2mm/ 分钟来测定,将平均值作为拉伸粘接强度。

[0150] 粘接性试验 (2)

[0151] 用精密低速切割机“アイソメット 5000”(标乐(Buehler)公司制)沿着与牙轴垂直的方向切割人第三磨牙牙冠部中央,得到牙本质的平坦面暴露的样品。在注水条件下用 #600 的碳化硅纸(日本研纸社制)对所得样品进行研磨。

[0152] 研磨结束后,通过鼓风使表面的水干燥,用笔涂布上述制得的单组份型粘接材料,放置 10 秒钟后,对表面进行鼓风来进行干燥,直至涂布的单组份型粘接材料的流动性消失为止。然后,用牙科用可见光照射器“JET ライト 3000”(J. Morita USA 公司制)进行 10 秒钟的光照射,藉此使涂布的单组份型粘接材料固化。

[0153] 在所得的单组份型粘接材料的固化物的表面以 1mm 的厚度堆积牙科填充用复合树脂(可乐丽医疗器材株式会社制,商品名“クリアフィル AP-X”(注册商标)),用上述照射器“JET ライト 3000”进行 20 秒钟的光照射,使上述复合树脂固化。然后,以 2mm 的厚度层叠上述复合树脂,进行光照射,反复进行上述操作 2 次,使上述复合树脂的层叠厚度达到 5mm,浸渍于蒸馏水。

[0154] 粘接试验供试样品共计制作 2 个,在保持于 37℃的恒温器内静置 24 小时。对于其中的 1 个,为了评价粘接初期的粘合力,在静置 24 小时后立即切取试验片,测定粘接强度。对于其余的 1 个,为了评价粘接耐久性,用环氧树脂将样品包埋在黄铜制的杯中后,用 Leinfelder 式试验机施加 8kg 的负重负荷 10 万次。负重负荷后,从杯中取出样品,切取试验片,测定粘接强度。

[0155] 试验片的切取如下所述进行:使用上述精密低速切割机“アイソメット 5000”,在注水条件下沿长轴方向切取厚 1.0mm 的切片。然后,以 1.0mm 的宽度切割该切片,使粘附面积达到约 1mm²,制作 10 ~ 20 根棒状的试验片。

[0156] 用模型用修复剂“モデルリペア II ブルー”(销售商:登士柏三金(デンツプライ三金))将所得的棒状的试验片固定于夹具,使用小型台式试验机“EZ Test”(株式会社岛津制作所制),将十字头速度设定为 1mm/ 分钟,测定粘接强度,将棒状的试验片的平均值作为微小拉伸粘接强度。

[0157] 均一性评价

[0158] 将各成分在常温下混合后,在 25℃下静置 10 分钟,用肉眼评价单组份型牙科用粘接材料的各成分是否均一地分散而不会分离或沉淀。单组份型牙科用粘接材料中所含的聚合性单体、溶剂、聚合引发剂和聚合促进剂相互溶解,掺入填料时该填料分散存在于单组份型牙科用粘接材料中,而不会分离、沉淀的认为是均一的。

[0159] 吸水性试验

[0160] 对上述单组份型粘接材料喷射空气,除去水和有机溶剂,直至没有重量变化,得到

固化物制作用样品。将所得样品放入特氟隆 (Teflon, 注册商标) 模具 (直径 10mm、厚 1mm) 内, 该模具置于载放有聚酯制膜的载玻片上, 从上方载放聚酯制膜, 再用玻璃板轻轻按压。用上述照射器“JET ライト 3000”从其上方进行 10 秒钟的光照射后, 再翻面, 同样地进行 10 秒钟的光照射, 使样品固化, 得到单组份型粘接材料的固化物。

[0161] 拭去所得固化物的未聚合部分, 浸渍于水中, 在 37℃ 的恒温机内浸渍 24 小时。取出固化物, 拭去水分, 测定固化物的重量 (重量 A)。然后, 在 90℃ 的恒温机内干燥 3 小时后, 在添加有硅胶的干燥器内冷却至室温, 测定重量 (重量 B)。固化物的吸水率通过下式求得,

[0162] $\text{吸水率} = (\text{重量 A} - \text{重量 B}) \div \text{重量 B} \times 100 (\%)$ 。

[0163] 耐着色试验

[0164] 将姜黄 (0.005g) (GABAN 株式会社制) 加入蒸馏水 (100mL) 中, 制成黄色的姜黄悬浊液。将通过与上述吸水性试验同样的方法制成的单组份型粘接材料的固化物浸渍于其中。在 37℃ 的恒温机内保存 18 小时后, 取出固化物, 用流水洗涤 1 分钟后, 用肉眼观察固化物的着色程度。

[0165] 环境光稳定性试验

[0166] 在混合皿上采集 1 滴 (约 20mg) 上述单组份型粘接材料, 在调整至照度 8000 勒克斯的牙科照明灯下放置规定时间后, 用笔捞起样品, 确认有无凝胶状物。测定以 10 秒钟的间隔进行, 将未确认到凝胶状物的最长时间作为操作富余时间。

[0167] [表 1]

[0168]

成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
具有活性基团的聚合性单体 (A)	15	15	15	15	15	15	10	20	30	15	15	15	15	2	40	15
具有亲碱基的聚合性单体 (B)	2															
SEMA		0.5	2	5	10	15	2	2	2	2	2		2	2	2	
DEDA																
包含1个聚合性基团和1个以上短基的聚合性单体 (E)	42	42.5	42	40	38	35	44	37	28	42	42	43	42	48	17	33
交联性的聚合性单体 (G)	41	42	41	40	37	35	44	41	40	41	41	42	41	48	41	32
水 (C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		20	20	20
有机溶剂 (H)	20	20	20	20	20	20	20	20	20			20		20	20	20
聚合引发剂 (D)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
聚合促进剂 (I)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
填料 (J)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10
对牙本质的粘接强度 (MPa)	17.5	17.3	18.6	17.9	17	15.3	18.2	18.5	16	17.2	16.2	16.9	10.1	13.3	12.3	13.8
热固环氧树脂	16.5	16.1	15.5	17.5	16.7	15	18.4	18.1	15.4	16.8	15.9	14.1	4.6	13	10	13.6
24小时后	52.1	51.9	53.2	52.5	49.7	45.4	50.3	51.6	48.3	50.8	48.3	47.9	38.2	34.4	31.8	32.7
24小时后	47.8	48.2	49.6	46.4	44.8	40.3	45.8	47.3	44.8	45.9	44.8	42.2	23.6	29.1	18.9	28.4
负重前	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	不均一	不均一
均一性	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	不均一	不均一
粘固化物的吸水率 (%)	8.8	8.8	8.1	8.1	7.4	7.2	8.2	9	9.8	8.3	8.8	12.5	8.6	7.2	29.1	5.5
粘固化物的着色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	无着色	无着色	无着色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	淡黄色	无着色	黄色	无着色
环境稳定性	60秒	60秒	60秒	60秒	70秒	70秒	50秒	60秒	60秒	50秒	50秒	60秒	20秒	40秒	70秒	30秒

*各成分的掺入量的单位为重量份。

[0169]

[表 2]

[0172]

成分	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37
具有酸性基团的聚合性单体 (A)	15	15	15	15	15	15
具有羧基的聚合性单体 (B)	0.5	5	10	2	2	2
包含1个聚合性基团和1个以上羟基的聚合性单体 (E)	32.5	30	28	27	28	32
包含2个聚合性基团和2个羟基的聚合性单体 (F)	10	10	10	10	14	10
交联性的聚合性单体 (G)	42	40	37	41	41	41
Bis-GMA	20	20	20	20	20	20
苯酚水	20	20	20	20	20	20
乙醇	5	5	5	5	5	5
DMAC	5	5	5	5	5	5
集合引发剂 (D)						
CE						
DEP	2	2	2	2	2	2
TEA						
无机填料	10	10	10	10	10	10
对牙本质的粘接强度 (MPa)	19.3	18.7	18.9	19.3	19.2	17.4
热固性树脂后	19	18.1	17.3	19.3	19.5	16.3
对牙本质的微小拉伸粘接强度 (MPa)	56.3	53.4	52.3	51.8	57.9	53.9
热固性树脂后	56.3	52.4	51.8	53.1	57.6	51
均一性	均一	均一	均一	均一	均一	均一
粘接固化物的吸水率	7.5	6.4	6.1	7.7	7.1	6.9
粘接固化物的着色	淡黄色	淡黄色	无着色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
环境光稳定性	40秒	40秒	40秒	50秒	50秒	50秒

*各成分掺入量的单位为重量份。

[0173] 如表 1 ~ 3 所示,可知本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物对牙本质的粘接强度和微小拉伸粘接强度高,均一性良好,环境光稳定性高,并且粘结固化物的吸水率和着

色小。

[0174] 另一方面,可知不含具有氟碳基的聚合性单体(B)的比较例1虽然在粘接性、均一性、环境光稳定性方面优良,但粘结固化物的吸水率高,热循环负荷后对牙本质的粘接强度差,着色程度大。此外,可知不含水(C)的比较例2因为脱钙、浸透作用差,所以粘接强度低,因为聚合性单体在组合物中所占的比例增加,所以环境光稳定性低。可知具有酸性基团的聚合性单体(A)少的比较例3因为脱钙作用差,所以粘接强度低。可知具有酸性基团的聚合性单体(A)多的比较例4中,聚合性单体与水(C)和有机溶剂(H)的相容性降低,成为不均一的组合物,而且固化性变差,因此导致粘接性的降低、固化物的吸水率的增加和着色。掺入DPEPA19F来代替具有氟碳基的聚合性单体(B)的比较例5中,聚合性单体与水(C)和有机溶剂(H)的相容性降低,成为不均一的组合物,而且DPEPA19F的疏水性强,因此成为浸透作用差的组合物,结果粘接强度降低。

[0175] 工业适用性

[0176] 本发明的单组份型牙科用粘接材料组合物可用于牙结构与牙科用复合树脂、牙科用树脂基底成分、牙科用树脂粘固粉等牙科用修复材料的粘接。