

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-215597

(P2010-215597A)

(43) 公開日 平成22年9月30日 (2010.9.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 6/02 (2006.01)	A 6 1 K 6/02	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/027 (2006.01)	A 6 1 K 6/027	
A 6 1 K 6/083 (2006.01)	A 6 1 K 6/083 5 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-67376 (P2009-67376)	(71) 出願人	301069384 クラレメディカル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成21年3月19日 (2009.3.19)	(74) 代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
		(74) 代理人	100130605 弁理士 天野 浩治
		(72) 発明者	武井 満 岡山県倉敷市酒津2045-1 クラレメディカル株式会社内
		(72) 発明者	西垣 直樹 岡山県倉敷市酒津2045-1 クラレメディカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用充填キット

(57) 【要約】

【課題】 歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンを一段階の光照射によって重合硬化させた場合に、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しても、十分な接着強さが得られる、歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンから構成される歯科用充填キットを提供する。

【解決手段】 酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b)、及びアミン系還元剤 (c) を含有する歯科用接着剤 (A) と、酸性基を有しない重合性単量体 (d)、無機過酸化物 (e)、光重合開始剤 (f)、及びフィラー (g) を含有する歯科用コンポジットレジン (B) とを含む歯科用充填キットとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b)、及びアミン系還元剤 (c) を含有する歯科用接着剤 (A) と、酸性基を有しない重合性単量体 (d)、無機過酸化物 (e)、光重合開始剤 (f)、及びフィラー (g) を含有する歯科用コンポジットレジン (B) とを含む歯科用充填キット。

【請求項 2】

前記無機過酸化物 (e) が粉末状であり、当該粉末の平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の歯科用充填キット。

【請求項 3】

前記無機過酸化物 (e) が、ペルオキシ二硫酸塩である請求項 1 又は 2 に記載の歯科用充填キット。

【請求項 4】

前記歯科用コンポジットレジン (B) が、さらに重合促進剤 (h) を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の歯科用充填キット。

【請求項 5】

前記重合促進剤 (h) が、芳香族スルフィン酸及びその塩、並びに / 又は硫黄を含有する還元性無機化合物である請求項 4 に記載の歯科用充填キット。

【請求項 6】

前記重合促進剤 (h) の少なくとも一部が、前記歯科用コンポジットレジン (B) 中で粉末状に分散されている請求項 4 又は 5 に記載の歯科用充填キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用充填キットに関する。さらに詳しくは、歯科用接着剤、及び歯科用コンポジットレジンを含む歯科用充填キットに関する。

【背景技術】

【0002】

齲蝕等により損傷した歯質（エナメル質、象牙質及びセメント質の総称である）の修復方法の一つに、充填用コンポジットレジンをを用いた充填修復がある。この充填修復に用いられるコンポジットレジンには、通常、歯質に対する接着性がないため、齲蝕を除去した後の窩洞にコンポジットレジンを充填する際には、接着剤を用いる様々な接着方法が採られている。従来は、歯質の表面に、リン酸水溶液等の酸エッチング剤を用いて前処理（エッチング処理）を施した後に、接着剤であるボンディング剤を塗布して、歯質とコンポジットレジンを接着する、いわゆる酸エッチング型の接着方法が一般的に用いられていた。しかし、近年においては、酸エッチング剤を用いずに、歯質の表面に、酸性基含有重合性単量体と親水性重合性単量体とを含有するセルフエッチングプライマーを塗布した後、水洗することなく、ボンディング剤を塗布する、いわゆるセルフエッチング型の接着方法が汎用されている。また、最近では、セルフエッチングプライマーとボンディング剤の機能を合わせたワンステップ型の歯科用接着剤が実用化されている。ここで、歯科用接着剤が歯質、特に象牙質に対して十分な接着力を発現するためには、象牙質表面を酸性成分で溶かす脱灰作用、重合性単量体成分が象牙質のコラーゲンに浸透する浸透作用、及び浸透した重合性単量体成分が硬化してコラーゲンとのハイブリッド層を形成する硬化作用を有することが必要である。

【0003】

充填用コンポジットレジンは、その重合様式の違いから、化学重合型のものと光重合型のものとに大別される。化学重合型のコンポジットレジンとしては、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物（酸化剤）とアミン等の還元剤を用いるレドックス重合開始剤を配合したものが実用化されている。このレドックス重合開始剤を配合した化学重合型のコンポジットレジンには、酸化剤を含むペーストと還元剤を含むペーストとに分割して保管し、使用

10

20

30

40

50

する直前に両ペーストを混合する２ペーストタイプのものが多い。一方、光重合型コンポジットレジンは、可視光領域に吸収波長を有する光重合開始剤を配合した１ペーストタイプのもので一般的に用いられる。この光重合性コンポジットレジンは、化学重合型のコンポジットレジンと比較して操作が簡便であることから、近年、臨床において汎用されている。

【 0 0 0 4 】

光重合型コンポジットレジンを用いた修復では、一般的には、先ず、窩洞表面に接着剤を塗布して可視光照射により接着剤を硬化させ、次いで、コンポジットレジンを窩洞に充填して再度可視光照射を行いコンポジットレジンを硬化させる、という２段階の光重合による方法が用いられる。このように、一般的な修復方法の場合、可視光照射を２回行う必要があるが、患者の負担を軽減し、修復作業の簡略化を図る観点から、可視光照射の回数を減らすことが望ましい。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来の接着剤と光重合型コンポジットレジンを組み合わせて用いる場合、接着剤を窩洞表面に塗布し、実質的に可視光照射を行うことなくさらにコンポジットレジンを充填し、一段階の可視光照射でコンポジットレジンを硬化させても、窩洞表面の歯質に対する接着強さは十分なものではない。そこで、一段階の光照射によっても、十分な接着強さを有する歯科用充填キットとして、例えば、下記の特許文献１には、特定配合量の酸性基含有単量体を含む歯科用コンポジットレジンと特定配合のボンディング材とを組み合わせた歯科用充填キットが提案されている。また、特許文献２には、酸性基を含むラジカル重合性単量体及び水を含む前処理材と、酸性基非含有かつ水溶性のラジカル重合性単量体を含む充填修復材とからなる歯科用充填修復キットが提案されている。ここで、特許文献２に記載の歯科用充填修復キットでは、前処理材であるプライマー中にバナジウム化合物を配合すると共に、コンポジットレジン中に有機過酸化物であるヒドロパーオキサイドを配合することにより、コンポジットレジンとプライマーの接着性を極めて良好なものにできることが記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 1 3 1 6 2 1 号 公 報

30

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 8 / 1 4 9 9 2 9 号 パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかし、特許文献１に記載の歯科用充填キットでは、接着剤及びコンポジットレジンを一段階の光照射によって重合硬化させる際、光重合のみにより重合反応が進行するため、充填用照射器により照射した際、コンポジットレジン自体の可視光透過性が低いために可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しては、接着強さが十分ではないという課題がある。

40

【 0 0 0 8 】

また、特許文献２に記載の歯科用充填修復キットにおいても、プライマーとコンポジットレジンの化学重合性が低いために、接着剤及びコンポジットレジンを一段階の光照射によって重合硬化させる際、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しては、接着強さが十分ではないという課題がある。

【 0 0 0 9 】

そこで本発明は、歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンを一段階の光照射によって重合硬化させた場合に、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しても、十分な接着強さが得られる、歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンから構成される歯科用充填キットを提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

50

【0010】

上記目的を達成した本発明は、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）、及びアミン系還元剤（c）を含有する歯科用接着剤（A）と、酸性基を有しない重合性単量体（d）、無機過酸化物（e）、光重合開始剤（f）、及びフィラー（g）を含有する歯科用コンポジットレジン（B）とを含む歯科用充填キットである。

【0011】

前記無機過酸化物（e）は粉末状であり、当該粉末の平均粒子径が0.01～100μmであることが好ましい。前記無機過酸化物（e）は、ペルオキシ二硫酸塩であることが好ましい。

【0012】

前記歯科用コンポジットレジン（B）は、さらに重合促進剤（h）を含有することが好ましい。当該重合促進剤（h）は、芳香族スルフィン酸及びその塩、並びにノ又は硫黄を含有する還元性無機化合物であることが好ましい。当該重合促進剤（h）の少なくとも一部は、前記歯科用コンポジットレジン（B）中で粉末状に分散されていることが好ましい。

10

【発明の効果】

【0013】

歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンを用いる充填修復において、本発明の歯科用充填キットを用いると、照射器により照射した際、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しても、一段階の光照射によって十分な接着強さが得られる。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明者らは、レドックス重合開始剤の還元剤であるアミン化合物を含有する特定の成分構成からなる歯科用接着剤と、レドックス重合開始剤の酸化剤として無機過酸化物を含有する特定の成分構成からなる歯科用コンポジットレジンとを含む充填用キットを採用することにより、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部においても、一段階の光照射によって十分な接着強さが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

本発明の歯科用充填キットを窩洞に適用する場合、先ず歯科用接着剤を歯質に塗布すると、酸性基含有重合性単量体による脱灰作用により、重合性単量体成分及びレドックス重合開始剤のアミン系還元剤を含む接着剤成分が歯質に浸透し、接着剤成分と歯質中の水分とが混ざり合った層が表層に形成される。次いで、歯科用コンポジットレジンを窩洞に充填すると、歯質の表層に形成された上記の層中に、コンポジットレジン中に分散している無機過酸化物が溶解し、高濃度化する。これによって、接着界面部においてアミン系還元剤と無機過酸化物が分子状態で出会い、レドックス反応が進行する。このため、接着剤とコンポジットレジンが接触する接着界面部においては、可視光が十分に到達しない場合でも化学重合による重合反応が進行し、優れた接着性を発現するものと考えられる。上記において、無機過酸化物の分散とは、その少なくとも一部がコンポジットレジン中において固体で存在する状態をいい、その溶解とは、それが組成物中において水と混合して液相を形成している状態をいう。

30

40

【0016】

本発明の歯科用充填キットは、歯科用接着剤と歯科用コンポジットレジンとを含んで構成され、これらは別体として包装されている。

【0017】

<本発明の歯科用充填キットを構成する歯科用接着剤>

本発明の歯科用充填キットを構成する歯科用接着剤（A）は、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）、及びアミン系還元剤（c）を含有する。

【0018】

酸性基含有重合性単量体（a）は、象牙質表面を溶かす脱灰作用、象牙質のコラーゲンに浸透する浸透作用、及びコラーゲンとのハイブリッド層を形成する硬化作用を有するも

50

のである。歯科用接着剤（A）におけ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、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基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。酸性基含有重合性単量体（a）の具体例を下記する。下記において、（メタ）アクリルなる記載はメタクリルとアクリルとの総称である。

【0019】

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

20

30

【0020】

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。

【0021】

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。

40

50

【0022】

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。

【0023】

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。

10

【0024】

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。

【0025】

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 - (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。

20

【0026】

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。

30

40

【0027】

上記の酸性基含有重合性単量体は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。これらの酸性基含有重合性単量体の中でも、歯科用接着剤として用いた場合に接着強さが大きい点で、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、1, 3 - ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、4 - (メタ)アクリロイルオキシ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エチルトリメリテート、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、11 - (メタ)アクリロイルオキシウンデカン - 1, 1 - ジカルボン酸が好ましい。

【0028】

50

酸性基含有重合性単量体の配合量は、歯科用接着剤（A）における重合性単量体成分の総量100重量部中において、1～50重量部であることが好ましく、5～40重量部であることがより好ましく、10～30重量部であることがさらに好ましい。酸性基含有重合性単量体の配合量が1重量部以上であると、良好な接着強さが得られ、また、酸性基含有重合性単量体の配合量が50重量部以下であると、歯科用接着剤の重合性が適度であり接着強さも良好に保たれる。

【0029】

歯科用接着剤（A）に用いられる水（b）は、酸性基含有重合性単量体（a）による歯質に対する脱灰作用を促進する。また、歯科用コンポジットレジン（B）に含まれる無機過酸化物（e）を溶解する役割を有する。水（b）としては、接着性に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有しないものを使用する必要があり、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。水（b）の配合量が過多及び過少いずれの場合も接着力が低下することがあり、その配合量は、歯科用接着剤（A）の全重量に基づいて、1～70重量%の範囲が好ましく、2～50重量%の範囲がより好ましく、5～20重量%の範囲が最も好ましい。

10

【0030】

アミン系還元剤（c）は、レドックス重合開始剤の還元剤であり、本発明の歯科用充填キットを使用する際には、歯科用コンポジットレジン（B）に含まれる無機過酸化物（e）と接着界面部においてレドックス反応を起こし、接着性の発現に寄与する。アミン系還元剤（c）としては、脂肪族アミン、芳香族アミンが挙げられる。

20

【0031】

脂肪族アミンとしては、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-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)アクリレート、N-メチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、N-エチルジエタノールアミンジ(メタ)アクリレート、トリエタノールアミントリ(メタ)アクリレート、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級脂肪族アミンが例示される。これらの中でも、レドックス反応性の点で、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレートが特に好ましい。

30

【0032】

また、芳香族アミンとしては、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-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、が例示される。これらの中でも、レドックス反応性の点で、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジンが好ましい。

40

【0033】

上記の脂肪族アミン及び芳香族アミンは、いずれも一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。アミン系還元剤（c）の配合量は、歯科用接着剤（A）の全重量に基づいて、0.01～15重量%が好ましく、0.05～10重量%がより好ましく、0

50

． 1 ~ 5 重量 % が最も好ましい。同配合量が 0 . 0 1 重量 % 未満の場合は、得られる歯科用充填キットの歯質に対する接着強さが低下するおそれがある。一方、同配合量が 1 5 重量 % を超えた場合は、歯科用接着剤 (A) が硬化した後の色調安定性が低下するおそれがある。

【 0 0 3 4 】

歯科用接着剤 (A) には、本発明の効果を妨げない範囲で、さらに酸性基を有しない重合性単量体 (d) を配合してもよい。酸性基を有しない重合性単量体としては、重合性基を有するラジカル重合性単量体が好ましく、ラジカル重合が容易である観点から、重合性基は (メタ) アクリル基及び / 又は (メタ) アクリルアミド基が好ましい。本発明の歯科用接着剤は口腔内で用いられるが、口腔内は湿潤な環境であり、加水分解などにより重合性基が脱離するおそれがあるため、脱離した重合性基の生体への刺激性を考慮すると、重合性基は、メタクリル基及び / 又はメタクリルアミド基であることが好ましい。酸性基を有しない重合性単量体として、水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体が挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

水溶性重合性単量体とは、 2 5 における水に対する溶解度が 1 0 重量 % 以上のものを意味する。同溶解度が 3 0 重量 % 以上のものが好ましく、 2 5 において任意の割合で水に溶解可能なものがより好ましい。水溶性重合性単量体は、歯科用接着剤 (A) の成分の歯質への浸透を促進するとともに、自らも歯質に浸透して歯質中の有機成分 (コラーゲン) に接着する。水溶性の重合性単量体としては、 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 1 , 3 - ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 2 , 3 - ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 2 - トリメチルアンモニウムエチル (メタ) アクリルクロライド、ポリエチレングルコールジ (メタ) アクリレート (オキシエチレン基の数が 9 以上のもの) が例示される。

20

【 0 0 3 6 】

疎水性重合性単量体としては、 2 5 における水に対する溶解度が 1 0 重量 % 未満の架橋性の重合性単量体が挙げられ、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体などが例示される。疎水性の重合性単量体は、歯科用接着剤 (A) の機械的強度、取り扱い性を向上させる。

30

【 0 0 3 7 】

芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、 2 , 2 - ビス ((メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス [4 - (3 - (メタ) アクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル] プロパン (通称 「 B i s - G M A 」) 、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシジエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシジプロポキシフェニル) プロパン、 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシプロポキシフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - (メタ) アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル) プロパン、 1 , 4 - ビス (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) ピロメリテート等が挙げられる。これらの中でも、 2 , 2 - ビス [4 - (3 - (メタ) アクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシフェニル] プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - メタクリロイルオ

40

50

キシポリエトキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0038】

脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体の例としては、エリスリトールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールジ(メタ)アクリレート、マンニトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(通称「UDMA」)、1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エタン等が挙げられる。これらの中でも、グリセロールジメタクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、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)ジメタクリレート及び1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エタンが好ましい。

10

【0039】

三官能性以上の重合性単量体の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N,N-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス〔2-(アミノカルボキシ)プロパン-1,3-ジオール〕テトラメタクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタン等が挙げられる。

20

【0040】

上記の酸性基を有しない重合性単量体(水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体)は、いずれも1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせる場合もよい。歯科用接着剤(A)に水溶性重合性単量体を用いる場合は、歯質への浸透性と接着耐久性をバランス良く得る観点から、歯科用接着剤(A)における重合性単量体成分の総量100重量部中において、10~98重量部の範囲が好ましく、50~95重量部の範囲がより好ましく、70~90重量部の範囲が最も好ましい。歯科用接着剤(A)に疎水性重合性単量体が含まれる場合には、該疎水性重合性単量体と水(b)との相分離が起こるおそれがあるため、水溶性重合性単量体を併用することが好ましい。この場合、水溶性重合性単量体の配合量は、歯科用接着剤(A)における重合性単量体成分の総量100重量部中において、10~90重量部の範囲が好ましく、15~70重量部の範囲がより好ましく、20~50重量部の範囲が最も好ましい。また、疎水性重合性単量体の配合量は、歯科用接着剤(A)における重合性単量体成分の総量100重量部中において、10~50重量部であることが好ましく、15~45重量部であることがより好ましく、20~40重量部であることがさらに好ましい。

30

40

【0041】

歯科用接着剤(A)には、歯質との接着力を向上させるために、さらに公知の光重合開始剤を配合してもよい。光重合開始剤としては、 α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 α -アミノアセトフェノン類が例示される。

【0042】

-ジケトン類の具体例としては、カンファーキノン、ベンジル、2,3-ペンタンジ

50

オンが挙げられる。

【0043】

ケタール類の具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが挙げられる。

【0044】

チオキサントン類の具体例としては、2 - クロロチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントンが挙げられる。

【0045】

アシルホスフィンオキサイド類の具体例としては、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、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、ジ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)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(2 , 4 - ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、トリス(2 - メトキシベンゾイル)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 , 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 - ビス(2 , 6 - ジメチルフェニル)ホスフィンオキサイド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド及び特公平3 - 57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。

10

【0046】

- アミノアセトフェノン類の具体例としては、2 - ベンジル - 2 - 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 - 2 - 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 - 2 - 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 - 2 - 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 - 2 - 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 - 2 - 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が挙げられる。

20

【0047】

光重合開始剤は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。光重合開始剤の配合量は、歯科用接着剤(A)中の重合性単量体の総量100重量部に対して、0 . 1 ~ 10重量部の範囲が好ましく、0 . 5 ~ 5重量部の範囲がより好ましい。

30

【0048】

また、光硬化性を高めるために、光重合開始剤と、アルデヒド類、チオール化合物等の重合促進剤を併用してもよい。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などが挙げられる。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などが挙げられる。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。これらの重合促進剤は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

40

【0049】

歯科用接着剤(A)には、接着力、塗布性、歯質への浸透性を向上させるために、さらに水溶性揮発性有機溶剤を配合してもよい。水溶性揮発性有機溶剤としては、通常、常圧下における沸点が150以下であり、且つ25における水に対する溶解度が5重量%以上、より好ましくは30重量%以上、最も好ましくは任意の割合で水に溶解可能な有機溶剤が使用される。中でも、常圧下における沸点が100以下の水溶性揮発性有機溶剤が好ましく、その具体例としては、エタノール、メタノール、1 - プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、1 , 2 - ジメトキシエタン、1 , 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフランが挙げられる。

【0050】

50

水溶性揮発性有機溶剤は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせてもよい。水溶性揮発性有機溶剤の配合量が過大な場合は接着力が低下することがある。水溶性揮発性有機溶剤の配合量は、歯科用接着剤(A)の全重量に基づいて、1~50重量%の範囲が好ましく、5~40重量%の範囲がより好ましく、10~30重量%の範囲が最も好ましい。

【0051】

歯科用接着剤(A)には、さらに無機系フィラー、有機系フィラー、及び無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラー等の公知のフィラーを配合してもよい。これらの中でも、接着力、塗布性の点で、一次粒子径が0.001~0.1 μ mの微粒子シリカが好ましく使用される。市販品としては、「アエロジルOX50」、「アエロジル50」、「アエロジル200」、「アエロジル380」、「アエロジルR972」、「アエロジル130」(以上、いずれも日本アエロジル社製、商品名)が挙げられる。フィラーの配合量は、歯科用接着剤(A)の全重量に基づいて、0.1~20重量%の範囲が好ましく、1~10重量%の範囲がより好ましい。

10

【0052】

<本発明の歯科用充填キットを構成する歯科用コンポジットレジン>

本発明の歯科用充填キットを構成する歯科用コンポジットレジン(B)は、酸性基を有しない重合性単量体(d)、無機過酸化物(e)、光重合開始剤(f)、及びフィラー(g)を含有する。

20

【0053】

酸性基を有しない重合性単量体(d)としては、歯科用接着剤(A)において既述の水溶性重合性単量体及び疎水性重合性単量体(芳香族化合物系の二官能性重合性単量体、脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体、三官能性以上の重合性単量体)が例示され、具体例および好適なものとしても同じものが挙げられる。

【0054】

上記の酸性基を有しない重合性単量体(d)は、1種単独で用いてもよいが、得られる歯科用コンポジットレジン(B)の機械的強度、取り扱い性、透明性、及び歯科用接着剤(A)との親和性と接着性の観点から、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体と、水溶性の重合性単量体、及び/又は脂肪族化合物系の二官能性重合性単量体とを併用することが好ましい。それらを併用する場合の比率は特に限定されないが、歯科用コンポジットレジン(B)における重合性単量体成分の総量100重量部中において、芳香族化合物系の二官能性重合性単量体の配合量が40~90重量部であることが好ましく、50~85重量部であることがより好ましく、55~80重量部であることがさらに好ましい。

30

【0055】

無機過酸化物(e)は、歯科用コンポジットレジン(B)中で粉末状に分散されていることが好ましい。粉末状の無機過酸化物(e)は、歯科用接着剤(A)に含まれる水(b)及び歯質中の水分に溶解し、歯科用接着剤(A)に含まれるアミン系還元剤(c)と接着界面部においてレドックス反応を起こし、接着性の発現に寄与する。無機過酸化物(e)としては、常温(25 $^{\circ}$ C)における水に対する溶解度が0.1g/100mL以上の無機過酸化物(e)が好ましい。同溶解度が0.1g/100mL未満の場合は、歯科用接着剤(A)を塗布した歯質に歯科用コンポジットレジン(B)を適用した場合に、接着界面部において無機過酸化物(e)が十分に溶解せず、その結果、接着界面部における重合硬化性を高めることができなくなるおそれがあるからである。

40

【0056】

無機過酸化物(e)としては、ペルオキシ二硫酸塩及びペルオキシニリン酸塩が挙げられ、これらの中でも、レドックス反応性の点で、ペルオキシ二硫酸塩が好ましい。ペルオキシ二硫酸塩の具体例としては、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アルミニウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0057】

上記のペルオキシ二硫酸塩は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい

50

。上記のペルオキシ二硫酸塩の中でも、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、及びペルオキシ二硫酸アンモニウムが好ましい。

【0058】

無機過酸化物(e)は、その粒径が過大であると得られる歯科用コンポジットレジン(B)の審美性や機械的強度が低下するおそれがあるので、平均粒子径は100 μ m以下が好ましく、50 μ m以下がより好ましく、20 μ m以下がさらに好ましい。しかし、平均粒子径が過小であると粉末の比表面積が過大になって歯科用コンポジットレジン(B)へ分散可能な量が減少するので、平均粒子径は0.01 μ m以上が好ましい。すなわち、無機過酸化物(e)の平均粒子径は0.01~100 μ mの範囲が好ましく、0.01~50 μ mの範囲がより好ましく、0.01~20 μ mの範囲がさらに好ましい。なお、無機過酸化物(e)の平均粒子径は、体積平均粒子径のことをいい、当該体積平均粒子径は、例えば、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト(例、Mac-VIEW; マウンテック社製)を用いて画像解析を行って算出することができる。

10

【0059】

無機過酸化物(e)の形状については、球状、針状、板状、破碎状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。無機過酸化物(e)は、粉碎法、凍結乾燥法、再沈殿法等の従来公知の方法で作製することができる。

【0060】

無機過酸化物(e)の配合量は、歯科用コンポジットレジン(B)の全重量に基づいて0.1~10重量%が好ましい。同配合量が0.1重量%未満の場合は、得られる歯科用充填キットの歯質に対する接着強さが低下するおそれがある。一方、同配合量が10重量%を超えた場合には、歯科用コンポジットレジン(B)の機械的強度や透明性が低下するおそれがある。

20

【0061】

歯科用コンポジットレジン(B)における光重合開始剤(f)としては、 α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 α -アミノアセトフェノン類等が挙げられる。これらの光重合開始剤(f)の各具体例としては、歯科用接着剤(A)において既述の α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 α -アミノアセトフェノン類と同じものが例示される。

【0062】

光重合開始剤(f)は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。光重合開始剤の配合量は、歯科用コンポジットレジン(B)中の重合性単量体の総量100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲が好ましく、0.1~3重量部の範囲がより好ましい。

30

【0063】

また、光硬化性を高めるために、光重合開始剤(f)と、アルデヒド類、チオール化合物、電子吸引性基を有する芳香族アミン等を併用してもよい。電子吸引性基を有する芳香族第3級アミンは、レドックス重合を開始するのに十分な還元性を有していないが、光ラジカル重合を促進し得る。アルデヒド類及びチオール化合物の各具体例としては、既述のアルデヒド類、チオール化合物と同じものが挙げられる。電子吸引性基を有する芳香族第3級アミンとしては、芳香族第3級アミンの芳香族環の水素原子が、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、アシル基、ニトリル基、ハロゲン基等の電子吸引性基で置換された化合物が例示され、具体例としては、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸プロピル、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル、4-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。これらの化合物は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。

40

【0064】

フィラー(g)は、歯科用コンポジットレジン(B)の取り扱い性、X線不透過性、機

50

械的強度等を向上させる。フィラー（g）としては、無機系フィラー、有機系フィラー、及び無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーが挙げられる。フィラー（g）は、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせ合わせて配合してもよい。

【0065】

無機系フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレー、雲母、マイカ等のシリカを基材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O などを含有する、セラミックス及びガラス類が例示される。ガラス類としては、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが好適に用いられる。結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムも好適に用いられる。

10

【0066】

有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレノンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴムが例示される。

【0067】

無機系フィラーと有機系フィラーとの複合体フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合体にてコーティングした無機/有機複合フィラーが例示される。

20

【0068】

硬化性、機械的強度、塗布性を向上させるために、フィラー（g）はシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。表面処理剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（-メトキシエトキシ）シラン、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシランが例示される。

30

【0069】

フィラー（g）の配合量は、歯科用コンポジットレジン（B）の全重量に基づいて、30～90重量%の範囲が好ましく、40～90重量%の範囲がより好ましく、50～85重量%の範囲が最も好ましい。

【0070】

本発明の歯科用充填キットにおいて、接着界面部における重合硬化性を向上させるために、歯科用コンポジットレジン（B）には、さらに重合促進剤（h）を配合することが好ましい。重合促進剤（h）としては、芳香族スルフィン酸及びその塩、硫黄を含有する還元性無機化合物、ポレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、チオ尿素化合物などが挙げられる。

40

【0071】

芳香族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

50

、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-トリスプロピルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリスプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリスプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-トリスプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリス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る。

【0072】

硫黄を含有する還元性無機化合物としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオン酸塩、亜チオン酸塩などが挙げられ、これらの中でも亜硫酸塩、重亜硫酸塩が好ましく、具体例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。

10

【0073】

ボレート化合物としては、アリールボレート化合物が好ましい。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)ホウ素及びトリアルキル(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-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)ならびにそれらの塩(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。

20

【0074】

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)ホウ素及びジアルキルジ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である)ならびにそれらの塩(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。

30

40

【0075】

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

50

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) ホウ素及びモノアルキルトリ (m - オクチルオキシフェニル) ホウ素 (アルキル基は n - ブチル基、n - オクチル基又は n - ドデシル基等から選択される 1 種である) ならびにそれらの塩 (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。

10

【 0 0 7 6 】

さらに 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及び (p - オクチルオキシフェニル) トリフェニルホウ素、ならびにそれらの塩 (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。

20

【 0 0 7 7 】

バルピツール酸誘導体としては、バルピツール酸、1 , 3 - ジメチルバルピツール酸、1 , 3 - ジフェニルバルピツール酸、1 , 5 - ジメチルバルピツール酸、5 - ブチルバルピツール酸、5 - エチルバルピツール酸、5 - イソプロピルバルピツール酸、5 - シクロヘキシルバルピツール酸、1 , 3 , 5 - トリメチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - 5 - エチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - n - ブチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - 5 - イソブチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - 5 - シクロペンチルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - 5 - シクロヘキシルバルピツール酸、1 , 3 - ジメチル - 5 - フェニルバルピツール酸、1 - シクロヘキシル - 1 - エチルバルピツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸、5 - メチルバルピツール酸、5 - プロピルバルピツール酸、1 , 5 - ジエチルバルピツール酸、1 - エチル - 5 - メチルバルピツール酸、1 - エチル - 5 - イソブチルバルピツール酸、1 , 3 - ジエチル - 5 - ブチルバルピツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - メチルバルピツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルピツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - オクチルバルピツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - ヘキシルバルピツール酸、5 - ブチル - 1 - シクロヘキシルバルピツール酸、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸及びチオバルピツール酸類、ならびにこれらの塩 (アルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい) が挙げられ、これらバルピツール酸類の塩としては、例えば、5 - ブチルバルピツール酸ナトリウム、1 , 3 , 5 - トリメチルバルピツール酸ナトリウム及び 1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルピツール酸ナトリウム等が例示される。

30

40

【 0 0 7 8 】

50

トリアジン化合物としては、例えば、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メチルチオフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - プロモフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (o - メトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (p - ブトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4, 5 - トリメトキシフェニル)エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (1 - ナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ビフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N - ヒドロキシエチル - N - エチルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - {N, N - ジアリルアミノ}エトキシ] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が例示される。

10

20

【0079】

銅化合物としては、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸第2銅、オレイン酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅等が好適に用いられる。

30

【0080】

スズ化合物としては、例えば、ジ - n - ブチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジマレート、ジ - n - オクチル錫ジラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。なかでも、好適なスズ化合物は、ジ - n - オクチル錫ジラウレート及びジ - n - ブチル錫ジラウレートである。

【0081】

バナジウム化合物としては、好ましくはIV価及び/又はV価のバナジウム化合物類である。IV価及び/又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化バナジウム(IV)、酸化バナジウムアセチルアセトナート(IV)、シュウ酸バナジル(IV)、硫酸バナジル(IV)、オキシビス(1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオネート)バナジウム(IV)、ビス(マルトレート)オキシバナジウム(IV)、五酸化バナジウム(V)、メタバナジン酸ナトリウム(V)、メタバナジン酸アンモン(V)等の特開2003 - 96122号公報に記載されている化合物が挙げられる。

40

【0082】

ハロゲン化合物としては、例えば、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロマイド等が好適に用いられる。

【0083】

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など

50

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などが挙げられる。

【0084】

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。

【0085】

チオ尿素化合物としては、例えば、1 - (2 - ピリジル) - 2 - チオ尿素、エチレンチオ尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、N, N' - ジメチルチオ尿素、N, N' - ジエチルチオ尿素、N, N' - ジ - n - プロピルチオ尿素、N, N' - ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリ - n - プロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ - n - プロピルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素等が挙げられる。

10

【0086】

これらの重合促進剤 (h) は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。これらの重合促進剤 (h) の中でも、歯科用コンポジットレジン (B) 中での成分の安定性、及び得られる歯科用充填キットの歯質に対する接着強さが大きい点で、芳香族スルフィン酸及びその塩、並びに / 又は硫黄を含有する還元性無機化合物が好ましく、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、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、及び亜硫酸水素カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

20

【0087】

これらの重合促進剤 (h) は、少なくとも一部が歯科用コンポジットレジン (B) 中で粉末状に分散されていることが好ましい。重合促進剤 (h) を粉末で分散することにより、歯科用接着剤 (A) を塗布した歯質に歯科用コンポジットレジン (B) を適用した場合に、重合促進剤 (h) が接着界面部で溶解するため、接着界面部における重合硬化性をさらに高めることができる。また、重合促進剤 (h) は、その粒径が過大であると得られる歯科用コンポジットレジンの審美性や機械的強度が低下するおそれがあるので、平均粒子径は500 μm以下が好ましく、100 μm以下がより好ましく、50 μm以下がさらに好ましい。しかし、平均粒子径が過小であると粉末の比表面積が過大になって歯科用コンポジットレジンの取り扱い性が低下するおそれがあるので、平均粒子径は0.01 μm以上が好ましい。すなわち、粉末で分散する場合の平均粒子径は0.01 ~ 500 μmの範囲が好ましく、0.01 ~ 100 μmの範囲がより好ましい。なお、重合促進剤 (h) の平均粒子径は、体積平均粒子径のことをいい、当該体積平均粒子径は、例えば、粒子100個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト (例、Mac - View; マウンテック社製) を用いて画像解析を行って算出することができる。

30

【0088】

重合促進剤 (h) を粉末で分散する場合の形状については、球状、針状、板状、破砕状など、種々の形状が挙げられるが、特に制限されない。重合促進剤 (h) は、粉砕法、凍結乾燥法等の従来公知の方法で微粉末を作製することができる。

40

【0089】

重合促進剤 (h) の配合量は、歯科用コンポジットレジン (B) の全重量に基づいて、0.1 ~ 10重量%が好ましく、0.2 ~ 5重量%がより好ましく、0.3 ~ 3重量%が最も好ましい。同配合量が0.1重量%未満の場合は、得られる歯科用充填キットの歯質に対する接着強さが低下するおそれがある。一方、同配合量が10重量%を超えた場合は、得られる歯科用コンポジットレジンの機械的強度が低下するおそれがある。

【0090】

本発明の歯科用充填キットにおいては、歯科用接着剤 (A) 及び / 又は歯科用コンポジットレジン (B) には、歯質に耐酸性を付与することを目的として、さらにフッ素イオン

50

放出性物質を配合してもよい。フッ素イオン放出性物質としては、メタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオライドとの共重合体等のフッ素イオン放出性ポリマー、セチルアミンフッ化水素酸塩等のフッ素イオン放出性物質、無機フィラーとして既述のフルオロアルミノシリケートガラス、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等が例示される。

【0091】

また、歯科用接着剤（A）及び／又は歯科用コンポジットレジン（B）には、さらに安定剤（重合禁止剤）、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合してもよい。また、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、（メタ）アクリロイルオキシ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ヘキサデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

10

【0092】

次に、本発明に係る歯科用充填キットの使用法の一例を説明する。まず、歯科用接着剤（A）をスポンジ又はブラシを用いて治療すべき窩洞に塗布し、その状態で0～120秒間、好ましくは1～60秒間、より好ましくは5～30秒間、最も好ましくは10～20秒間、静置するか、或いは、歯質表面上でスポンジ等を用いて60秒以内の範囲で擦り続ける。次いで、必要に応じて歯科用エアースリンジを用いてエアブローを行った後に、歯科用コンポジットレジン（B）を窩洞に盛り付けて充填する。この際、コンポジットレジンの使用法は特に制限されない。一般にはヘラ等で盛り付けられ、実際の歯牙と同様の形状に整えられる。最後に、歯科用可視光線照射器にて可視光を充填修復部に照射することにより、充填修復操作を完結することができる。

20

【0093】

本発明の歯科用充填キットは、光重合に加えてレドックス重合（化学重合）を利用するため、照射器により照射した際、可視光が十分に到達しない窩洞の底部や窩壁部の歯質に対しても、一段階の光照射によって十分な接着強さが得られる。

【実施例】

【0094】

本発明を実施例により更に詳細に説明する。本発明は下記の実施例に限定されるものではない。以下で用いる略記号は次のとおりである。

30

【0095】

〔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ハイドロジェンホスフェート

4META：4-メタ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

【0096】

〔アミン系還元剤（c）〕

DEPT：N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン

TEA：トリエタノールアミン

DMAEMA：2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート

【0097】

〔酸性基を有しない重合性単量体（d）〕

水溶性の重合性単量体：

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

疎水性の重合性単量体：

Bis-GMA：2，2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロポキシフェニル〕プロパン

D-2，6E：2，2-ビス（メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン

3G：トリエチレングリコールジメタクリレート

NPG：ネオペンチルグリコールジメタクリレート

40

【0098】

50

〔粉末状無機過酸化物 (e) 〕

K P S : ペルオキシ二硫酸カリウム

N a P S : ペルオキシ二硫酸ナトリウム

【 0 0 9 9 】

〔光重合開始剤 (f) 〕

C Q : カンファーキノン

T M D P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

D A B B : 4 - N , N - ジメチルアミノ安息香酸 n - ブトキシエチル (光重合開始剤の重合促進剤)

【 0 1 0 0 】

10

〔フィラー (g) 〕

R 9 7 2 : シリカ (日本アエロジル社製、商品名「アエロジル R 9 7 2」)

【 0 1 0 1 】

シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末は、以下の製造方法に従って得られる。

【 0 1 0 2 】

シラン処理石英粉：

石英 (M A R U W A Q U A R T Z 製) をボールミルで粉碎し、平均粒子径が約 4 . 5 μ m の石英粉を得た。この石英粉 1 0 0 重量部に対して、常法により 3 重量部の - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行い、シラン処理石英粉を得た。

20

【 0 1 0 3 】

シラン処理コロイドシリカ粉末：

蒸留水 1 0 0 重量部中に 0 . 3 重量部の酢酸と 5 重量部の - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを加えて攪拌し、さらにコロイドシリカ粉末 (日本アエロジル社製、商品名「アエロジル 1 3 0」) を 5 0 重量部加えて 1 時間攪拌した。凍結乾燥により水を除去した後、8 0 $^{\circ}$ C で 5 時間加熱処理を行い、シラン処理コロイドシリカ粉末を得た。

【 0 1 0 4 】

〔重合促進剤 (h) 〕

30

T P B S S : 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

【 0 1 0 5 】

〔その他〕

B P O : ベンゾイルパーオキシド (有機過酸化物)

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

【 0 1 0 6 】

なお、試薬として市販されているペルオキシ二硫酸塩は通常、平均粒子径 5 0 0 ~ 1 0 0 0 μ m の結晶性粉末である。実施例に記載の微粉末状のペルオキシ二硫酸塩は、それぞれ以下の方法で得ることが出来る。

(方法 1)

ペルオキシ二硫酸塩の水溶液を調製し、この水溶液を - 5 0 $^{\circ}$ C にて凍結させた後、凍結状態で真空乾燥を行うことで得る方法。

40

(方法 2)

ペルオキシ二硫酸塩の飽和水溶液を調製し、この水溶液を 0 $^{\circ}$ C のエタノールへ注ぎ、生じた結晶をろ別しエタノールで洗浄後、空気乾燥させることで得る方法。

(方法 3)

ペルオキシ二硫酸塩の飽和水溶液を調製し、この水溶液を 0 $^{\circ}$ C に急冷却した後、生じた結晶をろ別し、空気乾燥させることで得る方法。

(方法 4)

機械的粉碎及びふるい分けにより得る方法。

50

本実施例では、方法 1 ~ 4 のうち、方法 1 による微粉末化を採用した。

各々のペルオキソ二硫酸塩の微粉末及び亜硫酸ナトリウムの平均粒子径は、粒子 100 個以上の電子顕微鏡写真をもとに画像解析ソフト (Mac - View ; マウンテック社製) を用いて画像解析を行った後に体積平均粒子径として算出した。

【 0 1 0 7 】

(実施例 1)

下記の歯科用接着剤及び歯科用コンポジットレジンを作製し、歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジン (B - 1) は、K P S (平均粒子径 : 6 . 5 μ m)、シラン処理石英粉及びシラン処理コロイドシリカ粉末以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、K P S、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末を練り込み脱泡して作製した。歯科用コンポジットレジン (B - 1) 中の K P S は分散状態であった。この歯科用充填キットについて、下記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジン (B - 1) の厚さ 2 mm) を調べた。

【 0 1 0 8 】

歯科用接着剤 (A - 1) :

M D P	1 0 重量部
H E M A	4 5 重量部
蒸留水	4 5 重量部
D E P T	2 重量部

歯科用コンポジットレジン (B - 1) :

B i s - G M A	7 0 重量部
3 G	3 0 重量部
K P S (平均粒子径 6 . 5 μ m)	1 重量部
C Q	0 . 2 重量部
D A B B	0 . 2 重量部
T M D P O	0 . 5 重量部
B H T	0 . 0 5 重量部
シラン処理石英粉	2 8 8 重量部
シラン処理コロイドシリカ粉末	1 2 重量部

【 0 1 0 9 】

[引張接着強さ (コンポジットレジン (B - 1) の厚さ 2 mm) の測定方法]

ウシ下顎前歯の唇面を流水下にてシリコン・カーバイド紙で研磨して象牙質の平坦面を露出させた。露出した平坦面を流水下にて # 1 0 0 0 のシリコン・カーバイド紙でさらに研磨した。研磨後、表面の水をエアブローすることで乾燥した。乾燥後の平滑面に、直径 3 mm の丸穴を有する厚さ約 1 5 0 μ m の粘着テープを貼着し、接着面積を規定した。歯科用接着剤を上記の丸穴に筆を用いて塗布し、10 秒間放置した後、歯科用エアーシリンジを用いて歯科用接着剤の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、上記丸穴 (被着面) の位置に重ねて内径 3 mm \times 高さ 2 mm の円筒形ポリテトラフルオロエチレン製モールドを載置し、円筒内に歯科用コンポジットレジン (B - 1) を充填し、離型ポリエステルフィルムを被せた。その離型ポリエステルフィルムの上にスライドガラスを載置して押し付け、歯科用光照射器「J E T L I T E 3 0 0 0」を用いて 20 秒間光照射して、硬化させた。光照射後、円筒形ポリテトラフルオロエチレン製モールドを撤去し、離型ポリエステルフィルムを剥がしたコンポジットレジン硬化面に対して、市販の歯科用レジセメント (クラレメディカル社製、商品名「パナピア 2 1」) を用いて、ステンレス製の円柱棒 (直径 7 mm、長さ 2 . 5 mm) の一方の端面 (円形断面) を接着し、30 分間静置して、試験片とした。試験片は、全部で 8 個作製した。次いで、試験片を、蒸留水に浸漬し、37 $^{\circ}$ C に設定した恒温器内に 24 時間放置した後、取り出して、引張り接着強さを測定した。引張接着強さの測定は、万能試験機 (島津製作所社製) にてクロスヘッドスピードを 2 mm / 分に設定して測定した。8 個の試験片の測定値の平均値を試験片の引張接着強さとした。

【 0 1 1 0 】

(実施例 2)

下記の歯科用コンポジットレジジン (B - 2) を調製し、実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) と組み合わせて歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジジン (B - 2) は、K P S (平均粒子径: $6.5 \mu\text{m}$)、亜硫酸ナトリウム (平均粒子径: $6.1 \mu\text{m}$)、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、K P S、亜硫酸ナトリウム、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末を練り込み脱泡して作製した。歯科用コンポジットレジジン (B - 2) 中の K P S、及び亜硫酸ナトリウムは分散状態であった。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジジンの厚さ 2mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

10

【0111】

歯科用コンポジットレジジン (B - 2) :

B i s - G M A	70 重量部
3 G	30 重量部
K P S (平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$)	1 重量部
亜硫酸ナトリウム	1 重量部
C Q	0.2 重量部
D A B B	0.2 重量部
T M D P O	0.5 重量部
B H T	0.05 重量部
シラン処理石英粉	288 重量部
シラン処理コロイドシリカ粉末	12 重量部

20

【0112】

(実施例 3)

実施例 2 の歯科用コンポジットレジジン (B - 2) 中の K P S (1 重量部) に代えて、N a P S (平均粒子径 $9.3 \mu\text{m}$ 、1 重量部) とした歯科用コンポジットレジジン (B - 3) を調製し、歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジジン (B - 3) 中の N a P S、及び亜硫酸ナトリウムは分散状態であった。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジジンの厚さ 2mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

30

【0113】

(実施例 4)

実施例 2 の歯科用コンポジットレジジン (B - 2) 中の 3 G (30 重量部) に代えて、H E M A (30 重量部) とした歯科用コンポジットレジジン (B - 4) を調製し、歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジジン (B - 4) 中の K P S、及び亜硫酸ナトリウムは分散状態であった。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジジンの厚さ 2mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

【0114】

(実施例 5)

実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) 中の D E P T (2 重量部) に代えて、T E A (2 重量部) とした歯科用接着剤 (A - 2) を調製し、実施例 2 の歯科用コンポジットレジジン (B - 2) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジジンの厚さ 2mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

40

【0115】

(実施例 6)

実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) 中の D E P T (2 重量部) に代えて、D M A E M A (2 重量部) とした歯科用接着剤 (A - 3) を調製し、実施例 2 の歯科用コンポジットレジジン (B - 2) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジジンの厚さ 2mm) を調

50

べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 6 】

(実施例 7)

下記の歯科用接着剤 (A - 4) を調製し、実施例 2 の歯科用コンポジットレジン (B - 2) と組み合わせて歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

歯科用接着剤 (A - 4) :

M D P	1 0 重量部	10
H E M A	4 5 重量部	
蒸留水	4 5 重量部	
D E P T	0 . 8 重量部	
T E A	1 . 2 重量部	

【 0 1 1 8 】

(実施例 8)

実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) 中の M D P (1 0 重量部) に代えて、4 M E T A (1 0 重量部) とした歯科用接着剤 (A - 5) を調製し、実施例 2 の歯科用コンポジットレジン (B - 2) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

(実施例 9)

下記の歯科用コンポジットレジン (B - 5) を調製し、実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) と組み合わせて歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジン (B - 5) は、K P S (平均粒子径 : 6 . 5 μ m)、T P B S S、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、K P S、T P B S S、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末を練り込み脱泡して作製した。歯科用コンポジットレジン (B - 5) 中の K P S、及び T P B S S は分散状態であった。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 0 】

歯科用コンポジットレジン (B - 5) :

D - 2 . 6 E	7 0 重量部	
N P G	3 0 重量部	
K P S (平均粒子径 6 . 5 μ m)	1 重量部	
T P B S S	1 重量部	
C Q	0 . 2 重量部	
D A B B	0 . 2 重量部	
T M D P O	0 . 5 重量部	40
B H T	0 . 0 5 重量部	
シラン処理石英粉	2 8 8 重量部	
シラン処理コロイドシリカ粉末	1 2 重量部	

【 0 1 2 1 】

(実施例 1 0)

下記の歯科用接着剤 (A - 6) を調製し、実施例 1 の歯科用コンポジットレジン (B - 1) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 mm) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

歯科用接着剤 (A - 6) :

M D P	1 0 重量部
H E M A	3 0 重量部
B i s - G M A	3 5 重量部
蒸留水	1 5 重量部
D E P T	2 重量部
エタノール	1 0 重量部
C Q	2 重量部
D A B B	1 重量部
T M D P O	2 重量部
R 9 7 2	7 重量部

【 0 1 2 3 】

(実施例 1 1)

実施例 1 0 の歯科用接着剤 (A - 6) と実施例 2 の歯科用コンポジットレジン (B - 2) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 m m) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

(比較例 1)

下記の歯科用接着剤 (A - 7) を調製し、実施例 2 の歯科用コンポジットレジン (B - 2) と組み合わせて、歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 m m) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

歯科用接着剤 (A - 7) :

M D P	1 0 重量部
H E M A	4 5 重量部
蒸留水	4 5 重量部

【 0 1 2 6 】

(比較例 2)

下記の歯科用コンポジットレジン (B - 6) を調製し、実施例 1 の歯科用接着剤 (A - 1) と組み合わせて歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジン (B - 6) は、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末を練り込み脱泡して作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ (コンポジットレジンの厚さ 2 m m) を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

歯科用コンポジットレジン (B - 6) :

B i s - G M A	7 0 重量部
3 G	3 0 重量部
C Q	0 . 2 重量部
D A B B	0 . 2 重量部
T M D P O	0 . 5 重量部
B H T	0 . 0 5 重量部
シラン処理石英粉	2 8 8 重量部
シラン処理コロイドシリカ粉末	1 2 重量部

【 0 1 2 8 】

(比較例 3)

実施例 1 0 の歯科用接着剤 (A - 6) と比較例 2 の歯科用コンポジットレジン (B - 6) とを組み合わせて歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記

10

20

30

40

50

に示す方法により、引張接着強さ（コンポジットレジンの厚さ 2 mm）を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 9 】

（比較例 4）

下記の歯科用コンポジットレジン（B - 7）を調製し、実施例 1 の歯科用接着剤（A - 1）と組み合わせて歯科用充填キットを作製した。歯科用コンポジットレジン（B - 7）は、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末以外の成分を調合後、攪拌して均一な溶液とした後、シラン処理石英粉、及びシラン処理コロイドシリカ粉末を練り込み脱泡して作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ（コンポジットレジンの厚さ 2 mm）を調べた。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 3 0 】

歯科用コンポジットレジン（B - 7）：

B i s - G M A	7 0 重量部
3 G	3 0 重量部
B P O	1 重量部
C Q	0 . 2 重量部
D A B B	0 . 2 重量部
T M D P O	0 . 5 重量部
B H T	0 . 0 5 重量部
シラン処理石英粉	2 8 8 重量部
シラン処理コロイドシリカ粉末	1 2 重量部

20

【 0 1 3 1 】

（比較例 5）

実施例 10 の歯科用接着剤（A - 6）と比較例 4 の歯科用コンポジットレジン（B - 7）とを組み合わせて歯科用充填キットを作製した。この歯科用充填キットについて、上記に示す方法により、引張接着強さ（コンポジットレジンの厚さ 2 mm）を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

【表 1】

30

	歯科用接着剤	歯科用コンポジットレジン	引張り接着強さ (MP a)
実施例 1	A-1	B-1	8. 2
実施例 2	A-1	B-2	10. 5
実施例 3	A-1	B-3	9. 6
実施例 4	A-1	B-4	12. 0
実施例 5	A-2	B-2	9. 8
実施例 6	A-3	B-2	10. 9
実施例 7	A-4	B-2	11. 4
実施例 8	A-5	B-2	10. 3
実施例 9	A-1	B-5	10. 6
実施例 10	A-6	B-1	11. 1
実施例 11	A-6	B-2	12. 6
比較例 1	A-7	B-2	2. 5
比較例 2	A-1	B-6	1. 9
比較例 3	A-6	B-6	1. 8
比較例 4	A-1	B-7	3. 8
比較例 5	A-6	B-7	4. 1

40

【 0 1 3 3 】

【 表 2 】

		組成表 (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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
歯科用接着剤	MDP	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10	10
	4META	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	HEMA	45	45	45	45	45	45	45	45	45	30	30
	Bis-GMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	35
	蒸留水	45	45	45	45	45	45	45	45	45	15	15
	DEPT	2	2	2	2	-	-	0.8	2	2	2	2
	TEA	-	-	-	-	2	-	1.2	-	-	-	-
	DMAEMA	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
	エタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10
	CQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
	DABB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
	TMDPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
	R972	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	7
	歯科用コンポジットレジン	Bis-GMA	70	70	70	70	70	70	70	70	-	70
D-2.6E		-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
3G		30	30	30	-	30	30	30	30	-	30	30
HEMA		-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
NPG		-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
KPS		1	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1
NaPS		-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
BPO		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
亜硫酸ナトリウム		-	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
TPBSS		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
CQ		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DABB		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TMDPO		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BHT		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
シラン処理石英粉	288	288	288	288	288	288	288	288	288	288	288	
シラン処理コロイドシリカ粉末	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

	組成表 (重量部)				
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
MDP	10	10	10	10	10
4META	-	-	-	-	-
HEMA	45	45	30	45	30
Bis-GMA	45	45	35	-	35
蒸留水	-	2	15	45	15
DEPT	-	2	2	2	2
TEA	-	-	-	-	-
DMAEMA	-	-	-	-	-
エタノール	-	-	10	-	10
CQ	-	-	2	-	2
DABB	-	-	1	-	1
TMDPO	-	-	2	-	2
R972	-	-	7	-	7
Bis-GMA	70	70	70	70	70
D-2, 6E	-	-	-	-	-
3G	30	30	30	30	30
HEMA	-	-	-	-	-
NPG	-	-	-	-	-
KPS	1	-	-	-	-
NaPS	-	-	-	-	-
BPO	-	-	-	1	1
亜硫酸ナトリウム	1	-	-	-	-
TPBSS	-	-	-	-	-
CQ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DABB	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TMDPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
シラン処理石英粉	288	288	288	288	288
シラン処理コロイド シリカ粉末	12	12	12	12	12

歯科用接着剤

歯科用コンポジットレジン

【0135】

参考として、実施例の歯科用充填キットの成分を表 2 に、比較例の歯科用充填キットの成分を表 3 にまとめた。表 1 に示すように、実施例 1 ~ 11 で作製した本発明の歯科用充填キットは、コンポジットレジンの厚みが 2 mm という可視光が十分に到達しない条件においても、高い接着強さを発現した。これは、これらの歯科用充填キットでは、接着界面において粉末状の無機過酸化物が溶解して高濃度で存在し、化学重合による重合硬化反応が効率よく進行したためと推察される。一方、比較例 1 ~ 5 で作製した歯科用充填キットは、象牙質に対する接着強さが低かった。これは、比較例 1 ~ 3 の歯科用充填キットでは、接着界面において化学重合が進行せず、また可視光が十分に到達しないために光重合による重合硬化性が低かったためと推察される。比較例 4 ~ 5 の歯科用充填キットでは、BPO がコンポジットレジン中に溶解しているため、接着界面での BPO の濃度が高くなり、化学重合の進行度が低く、また可視光が十分に到達しないために光重合による重合硬化性が低かったためと推察される。

【産業上の利用可能性】

【0136】

本発明の歯科用充填キットは、齲蝕等により損傷した歯質の充填修復に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C089 AA06 BA13 BA17 BA18 BC02 BC03 BC08 BC11 BC12 BD01
BD02 BD03 BD10 CA02 CA03 CA07 CA08 CA09 CA10