

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6785246号
(P6785246)

(45) 発行日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(24) 登録日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K 6/30	(2020.01)	A 6 1 K 6/30
A 6 1 K 6/60	(2020.01)	A 6 1 K 6/60
A 6 1 K 6/61	(2020.01)	A 6 1 K 6/61
A 6 1 K 6/887	(2020.01)	A 6 1 K 6/887
A 6 1 K 6/831	(2020.01)	A 6 1 K 6/831

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2017-556331 (P2017-556331)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月12日(2016.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/005108
 (87) 国際公開番号 W02017/104128
 (87) 国際公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)
 審査請求日 令和1年6月18日(2019.6.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-247828 (P2015-247828)
 (32) 優先日 平成27年12月18日(2015.12.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(73) 特許権者 301069384
 クラレノリタケデンタル株式会社
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (74) 代理人 100174779
 弁理士 田村 康晃
 (72) 発明者 鈴木 憲司
 新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレノ
 リタケデンタル株式会社内
 審査官 佐々木 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用接着材料キット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

歯科用水系接着性組成物(A)と歯科用硬化性組成物(B)から構成される歯科用接着材料キットであって、

前記歯科用水系接着性組成物(A)は、酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)、バナジウム化合物(b)、水(c)、アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)及び重合禁止剤(i)を含有し、

前記重合禁止剤(i)の配合量が、前記バナジウム化合物(b)100重量部に対して25~1000重量部であり、

前記歯科用硬化性組成物(B)は、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)、ヒドロパーオキサイド(f)、光重合開始剤(g)、及びフィラー(h)を含有し、チオ尿素化合物及びボレート化合物を含有せず、

前記歯科用硬化性組成物(B)が1材型である、 歯科用接着材料キット。

【請求項2】

前記歯科用水系接着性組成物(A)が、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)を含有する、請求項1に記載の歯科用接着材料キット。

【請求項3】

前記酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)が、酸性基を含有しない親水性(メタ)アクリル系重合性単量体(e1)を含有する、請求項2に記載の歯科用接着材料キット。

10

20

【請求項 4】

前記酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e 1）が、単官能性の酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体を含有する、請求項 3 に記載の歯科用接着材料キット。

【請求項 5】

前記アミノ基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（d）が、3級アミノアルキル（メタ）アクリル酸エステルを含有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の歯科用接着材料キット。

【請求項 6】

前記 3 級アミノアルキル（メタ）アクリル酸エステルが、単官能性の 3 級アミノアルキル（メタ）アクリル酸エステルを含有する、請求項 5 に記載の歯科用接着材料キット。

10

【請求項 7】

前記歯科用硬化性組成物（B）が、バナジウム化合物（b）を含有しない、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の歯科用接着材料キット。

【請求項 8】

前記歯科用硬化性組成物（B）が、重合促進剤（j）（ボレート化合物を除く）を含有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の歯科用接着材料キット。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の歯科用接着材料キットから構成される支台築造材料キット。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用接着材料キットに関する。詳しくは、保存安定性に優れ、かつ歯質に対して光重合で高い接着耐久性を示す、水系接着性組成物と硬化性組成物とを有する歯科用接着材料キットに関する。

【背景技術】

【0002】

歯牙の修復治療のために、接着材料が使用されている。その接着材料としては、ラジカル重合性単量体、重合開始剤等を含むレジン系の硬化性組成物が汎用されている。

30

【0003】

レジン系の硬化性組成物については、歯質に対する接着性を高めるべく、大別すると、従来、2種の提案がなされている。1つは、接着対象である歯質との化学的・物理的相互作用を高めることを意図した酸性基を含有するラジカル重合性単量体に関する提案であり、もう1つは、酸性基を含有するラジカル重合性単量体を含有する硬化性組成物を歯質上で効率的に重合硬化させることを意図した重合開始剤に関する提案である。

【0004】

これらのレジン系の硬化性組成物による歯科用接着材として、歯質の表面に、酸性基を含有する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及び/又はボンディング材を塗布する、いわゆるセルフエッチング型の接着材が汎用されている。

40

【0005】

ここで、歯科用接着材が歯質、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。

【0006】

しかしながら、歯質にレジン系の硬化性組成物を接着させる場合、接着界面に存在する酸素による硬化阻害に因り、上記の脱灰作用、浸透作用、硬化作用のうち、硬化作用が低下して十分な接着強さが得られないことが多い。この種の硬化阻害は、酸素を多量に含有

50

する歯牙の象牙質に硬化性組成物を接着させる場合に、より顕著に起こる。さらに、歯牙の根管内部の象牙質は水分が多いために溶存酸素による重合阻害が特に顕著である。

【0007】

一方、近年、短時間での処置が可能である光重合を用いた治療が、光照射器が著しく進歩したことによって、光が届きにくい根管内部から充填修復する支台築造材料においても、利用されるようになった。しかしながら、光は上部から照射され、硬化は上部から開始されるため、重合による収縮の歪みと応力が歯質界面に集中し、充填材の脱落を誘発するリスクが高まる可能性があった。

【0008】

さらに、従来、接着材を塗布した後に一度光照射し、充填材を充填して二度目の光照射を行っていたが、プライマーを塗布した後、光照射することなく充填材を充填し、光重合するという一度の光照射で完結するシステムが要求されるようになり、充填材の脱落を誘発するリスクはさらに高まっている。そのシステムに対応し、硬化する際に歯質界面で酸素による硬化阻害を有効に抑制して重合硬化反応を促進したレドックス重合開始剤が提案されている。

10

【0009】

特許文献1に記載の接着キットは、前処理材に遷移金属化合物を配合し、接着材にヒドロパーオキサイド及びピリジルチオ尿素を配合することによって、高い接着強さを達成した例である。また、特許文献2に記載の歯科充填修復キットは、前処理材に遷移金属化合物、充填材にヒドロパーオキサイドを配合し、前処理材にアミン、充填材にアリアルボレート化合物を配合しないことによって、高い接着強さと材料の保存安定性を達成した例である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO2013/046648号

【特許文献2】特開2009-167132号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1の接着キットは、化学重合した場合の接着強さは優れることが記載されているが、光照射した場合の接着強さについては何ら記載されていない。一方、特許文献2の前処理材はアミンを含有していないため、前処理材のpHが低くなりやすく、特に象牙質においては過脱灰となり、接着耐久性の低下が懸念されるが、接着耐久性については何ら記載されていない。

30

【0012】

そこで本発明は、材料の保存安定性に優れつつも、光重合した場合の象牙質に対する接着耐久性が優れる歯科用接着材料キットを提供することを目的とする。特に、本発明は、材料の保存安定性に優れる上、短時間の光照射であっても象牙質に対する接着耐久性が優れる歯科用接着材料キットを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、歯科用水系接着性組成物(A)と歯科用硬化性組成物(B)から構成される歯科用接着材料キットであって、

前記歯科用水系接着性組成物(A)は、酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)、バナジウム化合物(b)、水(c)、アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)及び重合禁止剤(i)を含有し、

前記重合禁止剤(i)の配合量が、前記バナジウム化合物(b)100重量部に対して25~1000重量部であり、

前記歯科用硬化性組成物(B)は、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量

50

体 (e)、ハイドロパーオキサイド (f)、光重合開始剤 (g)、及びフィラー (h) を含有し、チオ尿素化合物を含有しない、歯科用接着材料キットを提供する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、前記歯科用接着材料キットから構成される支台築造材料キットを提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の歯科用接着材料キットによれば、材料の保存安定性に優れ、かつ象牙質等の歯質に対する優れた接着耐久性が得られる。特に、本発明の歯科用接着材料キットによれば、材料の保存安定性に優れる上、短時間の光照射であっても象牙質に対して優れた接着耐久性が得られる。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明の歯科用接着材料キットは、歯科用水系接着性組成物 (A) と歯科用硬化性組成物 (B) から構成される歯科用接着材料キットを含有し、歯科用水系接着性組成物 (A) は、酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a)、バナジウム化合物 (b)、水 (c)、アミノ基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (d) 及び重合禁止剤 (i) を含有し、前記重合禁止剤 (i) の配合量が、前記バナジウム化合物 (b) 1 0 0 重量部に対して 2 5 ~ 1 0 0 0 重量部であり、歯科用硬化性組成物 (B) は、酸性基を含有しない (メタ) アクリル系重合性単量体 (e)、ハイドロパーオキサイド (f)、光重合開始剤 (g)、及びフィラー (h) を含有し、チオ尿素化合物を含有しないことに特徴を有する。

20

【 0 0 1 7 】

本発明者の詳細な検討により、接着性を発現するだけでなく、重合促進剤である酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a)、レドックス重合開始剤の還元剤であるバナジウム化合物 (b)、水 (c)、アミノ基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (d) 及び所定量の重合禁止剤 (i) を含有する水系接着性組成物と、酸性基を含有しない (メタ) アクリル系重合性単量体 (e)、レドックス重合開始剤の酸化剤であるハイドロパーオキサイド (f)、光重合開始剤 (g)、及びフィラー (h) を含有し、チオ尿素化合物を含有しない硬化性組成物とによる 2 ステップ型の硬化システムによれば、高い接着耐久性と材料の保存安定性が得られることが見出された。

30

【 0 0 1 8 】

まず、歯科用水系接着性組成物 (A) について詳細に説明する。水系接着性組成物 (A) には、酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a) が含まれる。酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a) は、歯質の脱灰を促進し、歯質への接着性を向上させるだけでなく、接着界面での化学重合を促進させる。なお、本明細書において、「 (メタ) アクリル」とは、メタクリル又はアクリルを意味し、「 (メタ) アクリロイル」とは、メタクリロイル又はアクリロイルを意味する。

【 0 0 1 9 】

酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a) としては、例えば、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸性基を少なくとも 1 個有し、且つ (メタ) アクリロイル基を少なくとも 1 個有する (メタ) アクリル系重合性単量体が挙げられる。酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a) は、1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ使用することができる。酸性基を含有する (メタ) アクリル系重合性単量体 (a) の具体例を以下に示す。

40

【 0 0 2 0 】

リン酸基を含有する (メタ) アクリル系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

50

エート、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エイコシ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、2 - メタクリロイルオキシエチル - (4 - メトキシフェニル) ハイドロジェンホスフェート、2 - メタクリロイルオキシプロピル - (4 - メトキシフェニル) ハイドロジェンホスフェート等の単官能性のリン酸基含有(メタ) アクリル酸エステル並びにこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩及びアミン塩; 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等の二官能性のリン酸基含有(メタ) アクリル酸エステル並びにこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩及びアミン塩が挙げられる。

10

20

【0021】

ピロリン酸基を含有する(メタ) アクリル系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〕並びにこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩及びアミン塩が挙げられる。

【0022】

チオリン酸基を含有する(メタ) アクリル系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エ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、アンモニウム塩が挙げられる。

30

40

【0023】

ホスホン酸基を含有する(メタ) アクリル系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 - ホスホプロピオネート、6 - (メタ) アクリロイルオキシヘキシルホスホノアセテート、10 - (メタ) ア

50

クリロイルオキシデシル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、アンモニウム塩が挙げられる。

【0024】

カルボン酸基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体としては、分子内に1個のカルボキシ基又はその酸無水物基を有する単官能性重合性単量体；分子内に複数(2個以上)のカルボキシ基又はその酸無水物基を有する単官能性重合性単量体等が挙げられる。

【0025】

分子内に1個のカルボキシ基又はその酸無水物基を有する単官能性重合性単量体としては、例えば、(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、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、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、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-アミノサリチル酸等及びこれらの化合物のカルボキシ基を酸無水物基化した化合物が挙げられる。

【0026】

分子内に複数のカルボキシ基又はその酸無水物基を有する単官能性重合性単量体としては、例えば、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、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 2, 6-トリカルボン酸無水物、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルカルボニルプロピオニル-1, 8-ナフタル酸無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1, 8-トリカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0027】

スルホン酸基を含有する(メタ)アクリル系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、2-スルホエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0028】

上述の酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)の中でも、接着性組成物として用いた場合に接着強さが良好である観点から、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、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、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、及び、2-メタクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェートとビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ヒドロジェンホスフェートとの混合物からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

【0029】

水系接着性組成物(A)における酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(

10

20

30

40

50

a)の配合量は、水系接着性組成物(A)に含まれる重合性単量体及び溶媒の総量100重量部中において、1~45重量部が好ましく、5~40重量部がより好ましく、10~38重量部がさらに好ましい。なお、重合性単量体及び溶媒の総量とは、酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)、水(c)、アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)、有機溶媒及びその他の重合性単量体(例えば、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e))の合計量のことをいう。重合性単量体及び溶媒の総量100重量部中における、ある成分の配合量とは、重合性単量体成分及び溶媒の合計量を100重量%に換算した際の、当該ある成分の配合量(重量%)を意味する。よって、それぞれの成分の合計量は100重量部を超えない。

【0030】

バナジウム化合物(b)は、レドックス重合の還元剤として機能する成分である。水系接着性組成物(A)中のバナジウム化合物(b)としては、好ましくはIV価及びV又はV価のバナジウム化合物類である。IV価及びV又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化二バナジウム(IV)、バナジル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)、オキソビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオネート)バナジウム(IV)、ビス(マルトラート)オキソバナジウム(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)等が好適に用いられる。これらのバナジウム化合物の中でも、バナジルアセチルアセトナート(IV)、ビス(マルトラート)オキソバナジウム(IV)が好ましく、バナジルアセチルアセトナート(IV)が最も好ましく用いられる。バナジウム化合物(b)

【0031】

水系接着性組成物(A)におけるバナジウム化合物(b)の配合量は、水系接着性組成物(A)に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、0.0001重量部以上であると、硬化速度が遅延しないため好ましく、より好適には0.0005重量部以上であり、さらに好適には0.001重量部以上である。また、前記重合性単量体の総量100重量部に対して、10重量部以下であると、接着性組成物の硬化物から重合開始剤残渣の溶出が起こるおそれがないため好ましく、より好適には5.0重量部以下であり、さらに好適には1.0重量部以下である。

【0032】

本発明の水系接着性組成物(A)には、水(c)が含まれる。水(c)は、歯質に対する組成物の浸透促進に寄与する。また、酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)、バナジウム化合物(b)及びハイドロパーオキサイド(f)を溶解させ、重合開始に寄与する物質の溶解、反応場としても機能する。

【0033】

水系接着性組成物(A)における水(c)の配合量は、水系接着性組成物(A)に含まれる重合性単量体及び溶媒の総量100重量部中において、5~75重量部が好ましく、10~60重量部がより好ましく、15~45重量部がさらに好ましい。

【0034】

本発明の歯科用接着材料キットの水系接着性組成物(A)は、アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)を含む。アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)は、水系接着性組成物のpHを調整する成分であり、特に象牙質に適用した際に過剰に脱灰されることを抑制し、浸透、硬化に適度な脱灰とするだけでなく、水系接着性組成物(A)の保存安定性を良好にする。水系接着性組成物(A)のpHとしては、4.0未満が好ましく、1.2~3.5がより好ましく、1.5~3.0がさらに好ましい。

【0035】

アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)としては、1級アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステル、1級アミノアルキル(メタ)アクリル酸アミド、2級アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステル、2級アミノアルキル(メタ)アクリル酸ア

10

20

30

40

50

ミド、3級アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステル、3級アミノアルキル(メタ)アクリル酸アミド、1級アミノフェニル(メタ)アクリル酸エステル、1級アミノフェニル(メタ)アクリル酸アミド、2級アミノフェニル(メタ)アクリル酸エステル、2級アミノフェニル(メタ)アクリル酸アミド、3級アミノフェニル(メタ)アクリル酸エステル、3級アミノフェニル(メタ)アクリル酸アミドが挙げられる。これらは、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。これらの中でも、組成物中で酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)と安定な水溶性の塩を形成し、かつ該塩も歯質に対して優れた接着性を発現するため、アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、重合阻害及び硬化物の変色が起こりにくい点から、3級アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステルがより好ましく、単官能性の3級アミノアルキル(メタ)アクリル酸

10

【0036】

アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)としては、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジプロピルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、6-(ジエチルアミノ)ヘキシル(メタ)アクリレート、6-(ジメチルアミノ)ヘキシル(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、トリエタノールアミンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。これらの中でも硬化性に優れることから、3級アミノ含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等の単官能性の3級ア

20

【0037】

水系接着性組成物(A)におけるアミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)の配合量は、水系接着性組成物(A)に含まれる重合性単量体及び溶媒の総量100重量部中において、0.1~20重量部が好ましく、0.4~10重量部がより好ましく、1.0~6.0重量部がさらに好ましい。アミノ基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(d)の配合量が0.1~20重量部の場合、接着性と保存安定性が良好に保持される。

【0038】

水系接着性組成物(A)は、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)を含んでいてもよい。本発明に用いられる酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)は、歯質内部へ浸透し、硬化物の重合度を向上させ接着力を向上させる。水系接着性組成物(A)に含まれる酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)としては、酸性基を含有しない親水性(メタ)アクリル系重合性単量体(e1)が好ましい。酸性基を含有しない親水性(メタ)アクリル系重合性単量体(e1)としては、単官能性の親水性(メタ)アクリル系重合性単量体が好ましい。酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)は、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。

30

【0039】

酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)とは、酸性基(リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等)を含有せず、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を有する重合性単量体を意味し、酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体等が挙げられる。

40

【0040】

酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)としては、(メタ)アクリロイル基を複数(2個以上)有する多官能性単量体(多官能性(メタ)アクリル系重合性単量体)及び(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能性単量体(単官能性(メタ)アクリル系重合性単量体)に大別される。

50

【 0 0 4 1 】

多官能性（メタ）アクリル系重合性単量体としては、芳香族化合物系の二官能性（メタ）アクリル酸エステル、芳香族化合物系の二官能性（メタ）アクリルアミド誘導体、脂肪族化合物系の二官能性（メタ）アクリル酸エステル、脂肪族化合物系の二官能性（メタ）アクリルアミド誘導体、三官能性以上の（メタ）アクリル酸エステル、三官能性以上の（メタ）アクリルアミド誘導体が挙げられる。酸性基を含有しない（メタ）アクリル系重合性単量体（e）の具体例としては、後記する歯科用硬化性組成物（B）に用いられるものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

本明細書において、酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e 1）とは、25 における水に対する溶解度が5重量%以上の酸性基を含有しない親水性ラジカル重合性単量体を意味し、同溶解度が10重量%以上のものが好ましく、同溶解度が30重量%以上のものがより好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e 1）は、単官能性（e 1 - 1）、二官能性（e 1 - 2）、三官能性以上（e 1 - 3）のいずれのものであってもよい。

【 0 0 4 4 】

酸性基を含有しない単官能性親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e 1 - 1）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 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N, N - (ジヒドロキシエチル)（メタ）アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、ジエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、これらの中でも、象牙質のコラーゲン層への浸透性の改善の観点から、2 - ヒドロキシエチル（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、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、ジエチル（メタ）アクリルアミドが好ましく、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートが特に好ましい。

20

30

【 0 0 4 5 】

酸性基を含有しない二官能性親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e 1 - 2）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、1, 2 - ビス（3 - (メタ）アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ）エタン、N, N' - エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' - プロピレンビス（メタ）アクリルアミド、ブチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' - (ジメチル)エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' - ジエチル - 1, 3 - プロピレンビス（メタ）アクリルアミド、ビス[2 - (2 - メチル - (メタ）アクリルアミノ)エトキシカルボニル]ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン - 1, 6 - ビス（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、これらの中でも、歯質への浸透性及び架橋性のバランスの観点からグリセロールジ（メタ）アクリレート、1, 2 - ビス（3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ）エタン、N, N' - プロピレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' - (ジメチル)エチレンビス（メタ）アクリルアミド及びN, N' - ジエチル - 1, 3 - プロピレンビス（メタ）アクリルアミドが好ましく、1, 2 - ビス（3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ）エタンがより好ましい。

40

50

【0046】

酸性基を含有しない三官能性以上の親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e1-3）の例としては、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）アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、歯質への浸透性及び架橋性のバランスの観点から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）アクリレートが好ましい。

【0047】

水系接着性組成物（A）中の酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e1）の配合量は、25～70重量%であることが好ましく、28～60重量%であることがより好ましく、30～50重量%であることがさらに好ましい。（e1）の配合量が25重量%以上であることで、接着性の向上という、（e1）の配合効果をより顕著に奏することができる。一方、（e1）の配合量が70重量%以下であることで、（e1）の配合効果を損なうことなく水系接着性組成物（A）の歯質の脱灰能力を高いレベルで発現させることができる。

10

【0048】

好ましい実施態様では、酸性基を含有しない親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e1）は、酸性基を含有しない単官能性親水性（メタ）アクリル系重合性単量体（e1-1）を含む。この場合、歯質との接着性、特に象牙質との接着性がより高くなる。

20

【0049】

本発明の歯科用接着材料キットには、保存安定性を付与するために、水系接着性組成物（A）中に重合禁止剤（i）を含有する。本発明に用いられる水系接着性組成物（A）中の重合禁止剤（i）は、水系接着性組成物の変色、接着性の低下を抑制し、保存安定性を良好にする。

【0050】

重合禁止剤（i）としては、フェノール系、リン系、硫黄系、アミン系が挙げられるが、フェノール系が好ましく用いられ、具体例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、4-*t*-ブチルピロカテコールが挙げられる。これらの中でも、接着性への阻害効果がなく、変色とゲル化の抑制効果が強いことから、ヒドロキノンモノメチルエーテル、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンが好ましく用いられる。重合禁止剤（i）は、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。

30

【0051】

水系接着性組成物（A）における重合禁止剤（i）の配合量は、バナジウム化合物（b）100重量部に対し、25～1000重量部であり、50～750重量部が好ましく、100～500重量部がより好ましい。重合禁止剤（i）の配合量を25～1000重量部とすることによって、接着性と保存安定性が良好に保持される。

【0052】

本発明の歯科用接着材料キットには、光硬化性を付与するために、水系接着性組成物（A）中に光重合開始剤を含有することができる。光重合開始剤としては、後記する硬化性組成物（B）の光重合開始剤（g）と同様のものが挙げられる。

40

【0053】

水系接着性組成物（A）には、塗布性、流動性を向上させるために、フィラーを含有してもよい。

【0054】

水系接着性組成物（A）中に用いられるフィラーとしては、塗布性、流動性の点で、一次粒子径が1nm～0.1μmの微粒子フィラーが好ましい。微粒子フィラーの具体例としては、「アエロジルOX50」、「アエロジル50」、「アエロジル200」、「アエ

50

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）等の無機フィラーが挙げられる。

【0055】

水系接着性組成物（A）には、接着力、塗布性、歯質への浸透性、並びに、酸性基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（a）及び酸性基を含有しない（メタ）アクリル系重合性単量体（e）の水（c）に対する溶解性を向上させるために、水溶性有機溶媒を配合してもよい。水溶性有機溶媒としては、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%以上であり、好ましくは30重量%以上であり、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以下の水溶性有機溶媒が好ましく、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。

10

【0056】

水系接着性組成物（A）を塗布した後、光照射することなく、歯科用硬化性組成物（B）を使用し、1回の光照射で光重合を完結できる点から、水系接着性組成物（A）は、特に限定されないが、光重合開始剤を含有しないことが好ましい。光重合開始剤としては、歯科用硬化性組成物（B）に含まれる光重合開始剤（g）が挙げられる。また、水系接着性組成物（A）は、歯科用硬化性組成物（B）に含まれる重合促進剤（j）（例えば、芳香族アミン）を含有していてもよい。

20

【0057】

本発明の歯科用接着材料キットにおいては、混和する必要が無く、操作が簡便であることから水系接着性組成物（A）が1液型であることが好ましい。

【0058】

続いて、歯科用硬化性組成物（B）について説明する。

【0059】

歯科用硬化性組成物（B）は、酸性基を含有しない（メタ）アクリル系重合性単量体（e）、ハイドロパーオキシド（f）、光重合開始剤（g）、及びフィラー（h）を含有する。

【0060】

歯科用硬化性組成物（B）に含まれる、酸性基を含有しない（メタ）アクリル系重合性単量体（e）としては、上述した多官能性（メタ）アクリル系重合性単量体及び単官能性（メタ）アクリル系重合性単量体のいずれも使用することができ、得られる歯科用硬化性組成物の機械的強度が大きい点、あるいは接着強さが大きい点から、多官能性（メタ）アクリル系重合性単量体が好ましい。酸性基を含有しない（メタ）アクリル系重合性単量体（e）は、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。

30

【0061】

多官能性（メタ）アクリル系重合性単量体としては、芳香族化合物系の二官能性（メタ）アクリル酸エステル、芳香族化合物系の二官能性（メタ）アクリルアミド誘導体、脂肪族化合物系の二官能性（メタ）アクリル酸エステル、脂肪族化合物系の二官能性（メタ）アクリルアミド誘導体、三官能性以上の（メタ）アクリル酸エステル、三官能性以上の（メタ）アクリルアミド誘導体が挙げられる。

40

【0062】

芳香族化合物系の二官能性（メタ）アクリル系重合性単量体としては、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-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-（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（通称「Bis-GMA」）、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、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,

50

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ジエトキシフェニル)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、及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、得られる歯科用硬化性組成物の機械的強度が大きい点で、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〕プロパン及び2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパンが好ましい。なお、2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパンのなかでは、エトキシ基の平均付加モル数が2.6である化合物(通称「D2.6E」)が好ましい。

10

【0063】

脂肪族化合物系の二官能性(メタ)アクリル系重合性単量体としては、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 - ヒドロキシプロポキシ)エタン、及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、得られる歯科用硬化性組成物の取り扱い性が優れる点で、グリセロールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(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 - ヒドロキシプロポキシ)エタンが好ましい。

20

30

【0064】

三官能性以上の(メタ)アクリル系重合性単量体としては、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 - オキサヘプタン、及びこれらの化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、得られる歯科用硬化性組成物の機械的強度が大きい点で、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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましい。

40

【0065】

単官能性(メタ)アクリル系重合性単量体としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)ア

50

クリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、エリスリトールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、及びこれらの(メタ)アクリレート化合物のエステル結合をアミド結合に置き換えた(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、得られる歯科用硬化性組成物の歯質との親和性が高く、接着強さが大きい点で、2-ヒドロキシエチル(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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート及びエリスリトールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0066】

硬化性組成物(B)における酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)の配合量は、硬化性組成物(B)に含まれる重合性単量体の総量100重量部中において、(e)80~100重量部が好ましく、90~100重量部がより好ましく、100重量部であってもよい。重合性単量体の総量100重量部中における、ある重合性単量体の配合量とは、重合性単量体成分の合計量を100重量%に換算した際の、当該ある重合性単量体の配合量(重量%)を意味する。よって、それぞれの重合性単量体の合計量は100重量部を超えない。

20

【0067】

硬化性組成物(B)は、特に限定されないが、酸性基を含有する(メタ)アクリル系重合性単量体(a)を含有してもよいが、ハイドロパーオキシド(f)の安定性の観点から、含有しないことが好ましい。

【0068】

本発明の歯科用接着材料キットは、歯科用硬化性組成物(B)中にハイドロパーオキシド(f)を含む。ハイドロパーオキシド(f)は、レドックス重合開始剤の酸化剤成分である。

30

【0069】

ハイドロパーオキシド(f)としては、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドが挙げられる。ハイドロパーオキシド(f)は、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。

【0070】

これらのハイドロパーオキシド(f)の中でも、歯質界面での重合性に優れることから、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドが特に好ましく用いられる。

40

【0071】

硬化性組成物(B)におけるハイドロパーオキシド(f)の配合量は、硬化性組成物(B)に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。重合性単量体の総量100重量部に対して、0.1重量部未満であると、硬化が遅延するおそれがあり、より好適には0.2重量部以上である。重合性単量体の総量100重量部に対して、10重量部を超えると硬化が速過ぎて、高い接着性が得られないおそれがあり、より好適には7.5重量部以下である。従って上記観点より、ハイドロパーオキシド(f)の配合量は、硬化性組成物(B)に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、0.2~7.5重量部がより好ましく、0.3~5.0重量部がさらに好ま

50

しい。

【0072】

硬化性組成物(B)は、還元剤を含有しないことが好ましい。硬化性組成物(B)が還元剤を含む場合、ヒドロパーオキシド(f)の保存安定性と歯質界面での重合開始剤の活性が低下し、接着力が小さくなる。

【0073】

本発明の歯科用接着材料キットの硬化性組成物(B)は、光硬化性を付与するために、光重合開始剤(g)を含むことが必須である。

【0074】

光重合開始剤(g)としては、例えば、(ビス)アシルホスフィンオキシド類及びその塩、 α -ジケトン類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩、ケタール類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル化合物類、 α -アミノケトン系化合物等が挙げられる。光重合開始剤(g)は、1種単独又は2種以上を併用して使用することができる。これらの具体例としては、国際公開第2008/087977号に記載のものが挙げられる。(ビス)アシルホスフィンオキシド類のうち、アシルホスフィンオキシド類としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、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シド、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シド、ベンゾイルジ-(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネート、及びこれらの塩等が挙げられる。ビスアシルホスフィンオキシド類としては、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、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シド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、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シド、ビス(2,5,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、及びこれらの塩等が挙げられる。 α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファークノン、2,3-ペンタジオン、2,3-オクタジオン、9,10-フェナンスレンキノン、4,4'-オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。この中でも、可視光域に極大吸収波長を有している観点から、カンファークノンが特に好ましい。

【0075】

これらの光重合開始剤の中でも、(ビス)アシルホスフィンオキシド類及びその塩、並びに α -ジケトン類からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これにより、可視及び近紫外領域での光硬化性に優れ、ハロゲンランプ、発光ダイオード(LED)、キセノンランプのいずれの光源を用いても十分な光硬化性を示す組成物が得られる。

【0076】

なお、光重合開始剤(g)を使用する際には、光重合を促進する目的で、公知の重合促進剤と組み合わせて用いてもよい。従って、硬化性組成物(B)は、重合促進剤(j)を含んでいてもよい。

【0077】

硬化性組成物(B)における光重合開始剤(g)の配合量は特に限定されないが、光硬化性の観点から、硬化性組成物(B)に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、0.01~1.0重量部が好ましく、0.10~3.0重量部がより好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

硬化性組成物（B）に含まれる重合促進剤（j）としては、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、スズ化合物、銅化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩等が挙げられる。

【0079】

重合促進剤（j）として用いられるアミン類としては、脂肪族アミン、芳香族アミンが挙げられる。本明細書において、アミノ基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（d）は、重合促進剤（j）のアミン類に含めない。ただし、硬化性組成物（B）は、アミノ基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（d）を含んでいてもよい。

【0080】

重合促進剤（j）の脂肪族アミンとしては、例えば、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン等の第1級脂肪族アミン；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルエタノールアミン等の第2級脂肪族アミン；N-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、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第3級脂肪族アミン等が挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

【0081】

重合促進剤（j）の芳香族アミンとしては、例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ビス（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、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)アクリロイルオキシ]エチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-(ジメチルアミノ)ベンゾニトリル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸n-ブトキシエチル、及び4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0082】

硬化性組成物（B）における重合促進剤（j）の配合量は特に限定されないが、光硬化性の観点から、硬化性組成物（B）に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、0.01~5.0重量部が好ましく、0.10~3.0重量部がより好ましい。

【0083】

本発明の歯科用接着材料キットには、硬化後の機械的強度を高めるために、硬化性組成物（B）中にフィラー（h）が含まれることが好ましい。フィラー（h）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（h）の平均粒子径は、特に限定されないが、十分な機械的強度

10

20

30

40

50

を得る等の観点から、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、本明細書においてフィラーの平均粒子径とは、フィラーの一次粒子の平均粒子径（平均一次粒子径）を意味する。

【0084】

なお、本明細書において、フィラー（h）の平均粒子径は、レーザー回折散乱法や粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の超微粒子の粒子系測定には電子顕微鏡観察が簡便である。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ はレーザー回折散乱法により測定した値である。

【0085】

レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2100：島津製作所製）により、 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて測定することができる。

10

【0086】

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 等を含む、セラミックス及びガラス類が挙げられる。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。

20

【0087】

有機系フィラーとしては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタクリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロプレノンゴム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。

30

【0088】

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性単量体にてコーティングした無機/有機複合フィラーが挙げられる。

【0089】

硬化性、機械的強度、塗布性を向上させるために、フィラー（h）を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（2-メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

40

【0090】

フィラー（h）は、1種単独を配合してもよく、2種以上を組み合わせて配合してもよい。

【0091】

硬化性組成物（B）に用いるフィラー（h）としては、シリカ、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、結晶石英、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニアが好ましい。

【0092】

50

硬化性組成物（B）におけるフィラー（h）の配合量は特に限定されないが、機械的強度及び操作性の観点から、硬化性組成物（B）に含まれる重合性単量体の総量100重量部に対して、50～500重量部が好ましく、100～400重量部がより好ましい。また、フィラー（h）の配合量は特に限定されないが、硬化性組成物（B）における硬化性組成物（B）の全重量に対して、機械的強度の観点から、55～90重量%が好ましく、60～88重量%がより好ましく、65～85重量%がさらに好ましい。硬化性組成物（B）の全重量とは、重合性単量体、重合開始剤、溶媒、重合促進剤、重合禁止剤、フィラー、水溶性フッ化化合物、及び添加剤等の組成物に含まれるすべての成分の重量を意味する。

【0093】

また、本発明の歯科用接着材料キットにおける硬化性組成物（B）には、保存安定性能を低下させないため、チオ尿素化合物を含有しない。

【0094】

チオ尿素化合物としては、非環状チオ尿素化合物、環状チオ尿素化合物が挙げられる。

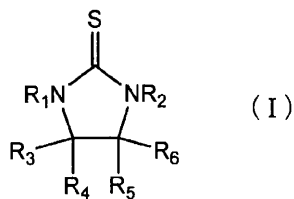
【0095】

非環状チオ尿素化合物としては、例えば、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、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、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-n-プロピルチオ尿素等のC₁～C₁₂のアルキルチオ尿素化合物；N,N'-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素等のC₃～C₁₀のシクロアルキルチオ尿素化合物；1-(2-ピリジル)-2-チオ尿素等の複素環基（好適には窒素原子を含む複素環）を有するチオ尿素化合物；N-ベンゾイルチオ尿素等の芳香族基を有するチオ尿素化合物等が挙げられる。

【0096】

環状チオ尿素化合物としては、例えば、下記式（I）

【化1】



（式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいシル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又は、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子を含む、置換基を有していてもよい一価の複素環基を表し（ただし、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆のすべてが水素原子である場合を除く）、R₄とR₅はそれらが結合する炭素原子と一緒になって置換基を有していてもよい環を形成していてもよい）で表される化合物が挙げられる。

【0097】

R₁～R₆で表されるアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。R₁～R₆で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオ

10

20

30

40

50

クタニル基、シクロノナニル基等が挙げられる。R₁ ~ R₆で表されるアルコキシ基としては、例えば、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0098】

アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、及びアルケニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例、塩素原子、臭素原子等）、アリール基（例、フェニル基、ナフチル基等）、一価の複素環基（例、ピリジル基、イミダゾリル基等）等が挙げられる。置換基の数としては、好ましくは1~2個である。アリール基、アラルキル基、及び一価の複素環基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例、メチル基、エチル基等）、アルコキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基等）、アリール基（例、フェニル基、ナフチル基等）、一価の複素環基（例、ピリジル基、イミダゾリル基等）等が挙げられる。

10

【0099】

R₄とR₅は、それらが結合する炭素原子と一緒に置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。かかる環としては、例えば、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。環が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例、塩素原子、臭素原子等）、アリール基（例、フェニル基、ナフチル基等）、一価の複素環基（例、ピリジル基、イミダゾリル基等）等が挙げられる。

【0100】

R₁及びR₂としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基が好ましい。

20

【0101】

上述の、環状チオ尿素化合物の具体例としては、4-メチル-2-イミダゾリジンチオン、4,4-ジメチル-2-イミダゾリジンチオン、4,5-ジメチル-2-イミダゾリジンチオン、4-エチル-2-イミダゾリジンチオン、4,4-ジエチル-2-イミダゾリジンチオン、4,5-ジエチル-2-イミダゾリジンチオン、4,4,5-トリメチル-2-イミダゾリジンチオン、4,4,5,5-テトラメチル-2-イミダゾリジンチオン等が挙げられる。

【0102】

本発明の歯科用接着材料キットにおける硬化性組成物(B)は、操作の簡便性の点から、1材型であることが好ましい。

30

【0103】

本発明の歯科用接着材料キットにおける水系接着性組成物(A)及び/又は硬化性組成物(B)に、フッ素イオンを放出する公知の水溶性フッ化化合物を、接着性を低下させない程度の量を配合してもよい。水溶性フッ化化合物としては、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、フッ化ベリリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化亜鉛、フッ化アルミニウム、フッ化マンガン、フッ化銅、フッ化鉛、フッ化銀、フッ化アンチモン、フッ化コバルト、フッ化ビスマス、フッ化スズ、フッ化ジアンミン銀、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化チタンカリウム、フッ化スズ酸塩、フルオロ珪酸塩が例示される。水溶性フッ化化合物は、1種単独を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。水溶性フッ化化合物を配合する場合は、特開昭2-258602号公報等に記載される方法により微粒子化したり、特開平10-36116号公報に記載される方法によりポリシロキサンで被覆したりした上で配合することが好ましい。

40

【0104】

硬化性組成物(B)は、特に限定されないが、バナジウム化合物を含有しないものが好ましい。バナジウム化合物としては、水系接着性組成物(A)のバナジウム化合物(b)と同様のものが挙げられる。また、硬化性組成物(B)は、機械的強度の観点から、水を含有しない、非水系硬化性組成物であることが好ましい。

【0105】

50

また、本発明の歯科用接着材料キットにおける水系接着性組成物（A）及び硬化性組成物（B）には、性能を低下させない範囲で、公知の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、重合禁止剤、酸化防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、有機溶媒、増粘剤等が挙げられる。重合禁止剤としては、水系接着性組成物（A）に含まれる重合禁止剤（i）と同様のものが使用できる。

【0106】

水系接着性組成物（A）の好適な実施形態の一例を示す。水系接着性組成物（A）は、重合性単量体及び溶媒の総量100重量部中において、（a）成分を1～45重量部、（c）成分を5～75重量部、及び（d）成分を0.1～2.0重量部含有することが好ましく、重合性単量体の総量100重量部に対し、（b）成分を0.0001～5.0重量部含有することが好ましい。

10

【0107】

硬化性組成物（B）の好適な実施形態の一例を示す。硬化性組成物（B）は、重合性単量体の総量100重量部中において、（e）成分を80～100重量部含有することが好ましく、重合性単量体の総量100重量部に対して、（f）成分を0.1～1.0重量部、（g）成分を0.01～1.0重量部、（h）成分を50～500重量部含有することが好ましい。

【0108】

前記好適な実施形態における水系接着性組成物（A）及び硬化性組成物（B）中の各成分の種類、含有量等の条件は、本明細書で別途説明した範囲において適宜選択、変更できる。

20

【0109】

本発明の歯科用接着材料キットによれば、優れた接着耐久性が得られ、かつ保存安定性に優れる。特に、本発明の歯科用接着材料キットによれば、短時間の光照射で優れた接着耐久性が得られ、根管深部の充填に適用しても優れた接着性が得られる。本発明の歯科用接着材料キットを用いる際の光照射時間は、特に限定されないが、15秒以内であってもよく、10秒以内であってもよい。本発明の歯科用接着材料キットは、根管の修復治療に用いた場合、水系接着性組成物（A）と硬化性組成物（B）とが接触することによって化学重合するため、根管深部の光が届かないところでも良好に硬化でき、重合による収縮の歪みと応力が歯質界面に集中することがなく、かつ短時間の光照射で優れた接着耐久性が得られるため、根管深部まで充填する歯科用支台築造材料キットとして用いることが好ましい。すなわち、本発明の歯科用支台築造材料キットは、歯科用水系接着性組成物（A）と歯科用硬化性組成物（B）から構成される。

30

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例、及び比較例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。なお、以下で用いる略記号は次のとおりである。

【0111】

[酸性基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（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

4 - META：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

40

【0112】

[バナジウム化合物（b）]

VOAA：バナジルアセチルアセトナート（IV）

BMOV：ビス（マルトラート）オキソバナジウム（IV）

【0113】

[水（c）]

精製水

【0114】

[アミノ基を含有する（メタ）アクリル系重合性単量体（d）]

50

DMAEMA : 2 - (ジエチルアミノ)エチルメタクリレート

TEADM : トリエタノールアミンジメタクリレート

【0115】

[酸性基を含有しない(メタ)アクリル系重合性単量体(e)]

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

GDEMA : 1, 2 - ビス(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)エタン

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート

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

D2.6E : 2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(エトキシ基の平均付加モル数が2.6である化合物)

【0116】

[ハイドロパーオキシド(f)]

THP : 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド

CHP : クメンハイドロパーオキシド

【0117】

[光重合開始剤(g)]

CQ : dl - カンファーキノン

BAP0 : 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シド

【0118】

[フィラー(h)]

フィラー1及びフィラー2は、以下の製造方法に従って得られる。なお、以下の製造方法において、室温とは25を示す。

【0119】

フィラー1 : 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理バリウムガラス粉

バリウムガラス(エステック社製「RaySorb E-3000」)を振動ボールミルで粉砕し、バリウムガラス粉を得た。得られたバリウムガラス粉100g、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン社製「KBM-503」)0.5g(核フィラー100重量部に対して0.5重量部)及びトルエン200mLを500mLの一口ナスフラスコに入れ、室温で2時間攪拌した。続いて、減圧下トルエンを留去した後、40で16時間真空乾燥し、さらに90で3時間真空乾燥し、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理バリウムガラス粉〔フィラー1〕を得た。フィラー1の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、型式「SALD-2100」、分散媒:0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液)を用いて測定したところ、2.4µmであった。

【0120】

フィラー2 : 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理コロイドシリカ粉

バリウムガラス(エステック社製「RaySorb E-3000」)をコロイドシリカ(日本アエロジル社製「アエロジルOX50」;平均粒子径:40nm)に変えた以外、フィラー1と同様に処理し、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン処理コロイドシリカ粉(フィラー2)を得た。

【0121】

[重合禁止剤(i)]

BHT : 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール

MEHQ : ハイドロキノンモノメチルエーテル

【0122】

[重合促進剤(j)]

10

20

30

40

50

P D E : 4 - (N , N - ジメチルアミノ) 安息香酸エチル
 D E P T : N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - p - トルイジン
 T E A : トリエタノールアミン
 [重合促進剤 (j) 以外の重合促進剤]
 P T U : 1 - (2 - ピリジル) - 2 - チオ尿素

【 0 1 2 3 】

実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1 ~ 8

表 1 ~ 3 に示す原料を常温下 (2 5) で混合してプライマー (水系接着性組成物 (A)) 及びペースト (歯科用硬化性組成物 (B)) を調製し、2 5 で 1 日及び 1 年間保存後、以下の試験例 1 の方法に従って特性を調べた。結果を表 1 ~ 3 に示す。水系接着性組成物 (A) の p H は、組成物の調製直後に、塩化カリウム液を用いたガラス電極を用いて、p H メーター (例えば、株式会社堀場製作所製のコンパクト p H メーターラクアツイン (LAQUA twin) 等) で測定した。

10

【 0 1 2 4 】

試験例 1 [引張接着強さの試験]

ウシ下顎前歯の唇面を、流水下にて、# 8 0 のシリコン・カーバイド紙 (日本研紙社製) で研磨して、象牙質の平坦面を形成した。前記平坦面を # 1 0 0 0 のシリコン・カーバイド紙 (日本研紙社製) を用いて、流水下にて、さらに研磨して、平滑面とした。前記平滑面に、直径 4 m m の丸穴を有する両面テープを貼着した厚さ 3 m m × 縦横約 1 c m のシリコンゴムを貼着して、被着面積と厚さを規定した。上記作製した水系接着性組成物 (A) を上記の丸穴内に筆を用いて塗布し、2 0 秒間放置した後、表面をエアブローすることで、塗布した水系接着性組成物 (A) の流動性が無くなるまで乾燥した。次いで、丸孔内に歯科用硬化性組成物 (B) を充填し、1 c m × 1 c m の P E T フィルムを圧着した後、歯科用可視光照射器 (モリタ社製、ペンキュア 2 0 0 0) で、1 0 秒間光照射して歯科用硬化性組成物 (B) を硬化させた。その後、P E T フィルムを除去し、フィルム圧着面を圧力 2 M P a でアルミナサンドブラスト処理して、歯科用硬化性組成物 (B) の硬化物表面を粗造化した。粗造化した面に、市販の歯科用レジンセメント (クラレノリタケデンタル社製、パナビア 2 1) を用いてステンレス製円柱棒 (直径 7 m m 、長さ 2 . 5 c m) の一方の端面 (円形断面) を接着し、接着試験供試サンプルとした。接着後、当該サンプルを 3 0 分間室温で静置した後、蒸留水に浸漬した。接着試験供試サンプルは計 1 0 個作製し、蒸留水に浸漬したすべてのサンプルを、3 7 に保持した恒温器内に保管した。2 4 時間後に水中から取り出して、万能試験機 (島津製作所製) を用いて、引張接着強さを測定した。引張接着強さの測定は、クロス・ヘッドスピードを 2 m m / 分に設定して行った。5 個のサンプルの測定値の平均値を引張接着強さとした。

20

30

【 0 1 2 5 】

残りの象牙質に対して接着したサンプル 5 個については、さらに 4 の水槽と 6 0 の水槽にそれぞれ 1 分間ずつ交互に 4 0 0 0 回浸漬するサーマルサイクル (T C) 負荷をかけた後、引張接着強さを測定した。このサーマルサイクル負荷後の引張接着強さをもって接着耐久性を評価した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

40

【表 1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
原料(重量部)	水系接着性組成物 (A)	MDP (a)-1	20	20	20	20	20	10	30	
		4-META (a)-2								20
		DMAEMA (d)-1	3	1	5	3	3	3	3	
		TEADM (d)-2								3
		HEMA (e)-1	30	30	30	30	30	40	20	
		GDEMA (e)-2								30
		VOAA (b)-1	0.5	0.5	0.5	0.1	1.0	0.5	0.5	
		BMOV (b)-2								0.5
		精製水 (c)	32	34	30	32	32	32	32	32
		BHT (i)-1	1.5	1.5	1.5	0.5	2.0	1.5	1.5	1.0
	MEHQ (i)-2								0.1	
	硬化性組成物 (B)	GDEMA (e)-2	20	20	20	20	20	20	20	20
		TEGDMA (e)-3	10	10	10	10	10	10	10	10
		Bis-GMA (e)-4	50	50	50	50	50	50	50	50
		D2.6E (e)-5	20	20	20	20	20	20	20	20
		THP (f)-1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		CQ (g)-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		フイラー1 (h)-1	300	300	300	300	300	300	300	300
		フイラー2 (h)-2	20	20	20	20	20	20	20	20
		BHT (i)-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PDE (j)-1		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
特性	水系接着性組成物 (A) の pH		2.0	1.8	2.5	2.0	2.0	2.7	1.5	2.0
	調製後 25°C1 日保存後									
	引張接着強さ 24 時間後 (MPa)		18.5	18.7	17.3	17.1	19.1	17.2	18.2	16.8
	引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)		18.4	18.3	17.4	17.0	19.3	16.8	18.3	16.8
	調製後 25°C1 年保存後									
	引張接着強さ 24 時間後 (MPa)		18.3	17.0	17.6	17.2	16.8	17.0	17.1	16.6
引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)		18.2	17.1	17.5	17.1	16.5	16.7	16.9	16.5	

10

20

【 0 1 2 7 】

30

【表 2】

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16		
原料(重量部)	水系接着性組成物(A)	MDP (a)-1	20	20	20	20	20	20	20	20	
		DMAEMA (d)-1	3	3	3	3	3	3	3	3	
		HEMA (e)-1	30	30	30	30	30	30	30	30	
		VOAA (b)-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		精製水 (c)	32	32	32	32	32	32	32	32	
		BHT (i)-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硬化性組成物(B)	GDEMA (e)-2	20	20	20	20	20	20	20	10	
		TEGDMA (e)-3	10	10	10	10	10	10	10	20	
		Bis-GMA (e)-4	50	50	50	50	50	50	50	20	
		D2.6E (e)-5	20	20	20	20	20	20	20	50	
		THP (f)-1	1.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	
		CHP (f)-2							3.0		
		CQ (g)-1	0.5	0.5	0.1	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	
		BAPO (g)-2			0.5						
		フイラー1 (h)-1	300	300	300	300	200	400	300	300	
		フイラー2 (h)-2	20	20	20	20	40	10	20	20	
		BHT (i)-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
		PDE (j)-1	1.0	1.0	0.5	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		特性	水系接着性組成物(A)のpH	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
			調製後 25°C1 日保存後								
引張接着強さ 24 時間後 (MPa)	17.8		18.1	16.6	18.2	18.2	18.4	17.2	17.6		
引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)	17.6		17.8	16.5	18.0	18.1	18.1	17.1	17.5		
調製後 25°C1 年保存後											
引張接着強さ 24 時間後 (MPa)	17.6		18.2	16.1	18.3	18.1	18.3	17.4	17.4		
引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)	17.4	18.3	16.0	18.4	18.3	18.3	17.3	17.3			

10

20

【 0 1 2 8 】

【表 3】

			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
原料(重量部)	水系接着性組成物(A)	MDP (a)-1	20	20	20	20	20	20	20	20
		DMAEMA (d)-1	3				3	3	3	3
		HEMA (e)-1	30	30	30	30	30	30	30	30
		VOAA (b)-1	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
		精製水 (c)	32	32	32	32	32	32	32	32
		BHT (i)-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.05	1.5	1.5
		DEPT			3					
		TEA				3				
	硬化性組成物(B)	GDEMA (e)-2	20	20	20	20	20	20	20	20
		TEGDMA (e)-3	10	10	10	10	10	10	10	10
		Bis-GMA (e)-4	50	50	50	50	50	50	50	50
		D2. 6E (e)-5	20	20	20	20	20	20	20	20
		THP (f)-1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0
		CQ (g)-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		フラー-1 (h)-1	300	300	300	300	300	300	300	300
		フラー-2 (h)-2	20	20	20	20	20	20	20	20
		BHT (i)-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		PDE (j)-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		PTU	0.01							
		特性	水系接着性組成物(A)のpH		2.0	1.1	1.8	2.3	2.0	2.0
調製後 25°C1 日保存後										
引張接着強さ 24 時間後 (MPa)			18.2	18.1	13.2	12.7	3.2	18.3	7.8	0.0
引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)			18.3	12.4	12.8	11.3	0.5	18.4	5.4	0.0
調製後 25°C1 年保存後										
引張接着強さ 24 時間後 (MPa)			固化	13.2	11.3	10.5	1.9	10.3	7.4	0.0
引張接着強さ TC4000 回後 (MPa)		固化	9.8	10.9	10.0	0.1	9.4	4.8	0.0	

10

20

【 0 1 2 9 】

表 1 ~ 3 の結果より、硬化性組成物の厚さがある場合において、本発明の歯科用接着材料キットは、比較例のキットに比べて、象牙質に対して優れた接着性と接着耐久性を示す。また、本発明の歯科用接着材料キットは、短時間の光照射で優れた接着耐久性を示す。さらに、25 1 年間保存した歯科用接着材料キットにおいても、象牙質に対する接着性に低下が見られず、保存安定性にも優れていることが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 0 】

本発明の歯科用接着材料キットは、保存安定性に優れ、かつ歯質に対して光重合で高い接着耐久性を示す。特に、短時間の光照射で象牙質に対して優れた接着性を有するため、支台築造材料に適している。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-239560(JP,A)
国際公開第2013/046648(WO,A1)
特開2011-225526(JP,A)
特開2014-231493(JP,A)
特開2014-227370(JP,A)
国際公開第2014/156138(WO,A1)
特開2014-114245(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00 - 6/90
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS(STN)