

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4636656号
(P4636656)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011. 2. 23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010. 12. 3)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 6/00 (2006. 01)	A 6 1 K 6/00 A
C 0 8 F 2/44 (2006. 01)	C 0 8 F 2/44 A
C 0 8 F 4/40 (2006. 01)	C 0 8 F 4/40
C 0 8 F 4/42 (2006. 01)	C 0 8 F 4/42
C 0 8 F 20/26 (2006. 01)	C 0 8 F 20/26

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-181729 (P2000-181729)	(73) 特許権者	390011143 株式会社松風 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地
(22) 出願日	平成12年6月16日 (2000. 6. 16)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
(65) 公開番号	特開2001-72523 (P2001-72523A)	(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(43) 公開日	平成13年3月21日 (2001. 3. 21)	(72) 発明者	和田 徹 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 株式会社松風内
審査請求日	平成19年4月10日 (2007. 4. 10)	(72) 発明者	池村 邦夫 京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 株式会社松風内
(31) 優先権主張番号	特願平11-194450		
(32) 優先日	平成11年7月8日 (1999. 7. 8)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸基を有するラジカル重合性モノマーを 5 重量% 以上含む重合性不飽和単量体 100 重量部、

(B) 酸反応性フィラー 35 ~ 100 重量部、

(C) 水 35 ~ 100 重量部、

(D) 水溶性有機溶媒 5 ~ 100 重量部、および

(E) 重合触媒 0.1 ~ 10 重量部

を含み、ワンステップ操作で用いられることを特徴とする歯科用接着剤組成物。

【請求項 2】

酸基を有するラジカル重合性モノマーの酸基がカルボキシル基、その酸無水物残基およびリン酸基から選ばれる請求項 1 記載の歯科用接着剤組成物。

【請求項 3】

酸反応性フィラーがフルオロアルミノシリケートガラスである請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

【請求項 4】

水溶性有機溶媒がアセトン、エチルアルコールまたはイソプロピルアルコールである請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

【請求項 5】

重合触媒がバルビツール酸誘導体、有機過酸化物、 - ジケトン類、アミン類、スルフ

イン酸類、有機錫化合物の単独またはそれらの混合物である請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

【請求項 6】

酸基を有するラジカル重合性モノマーが 4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、(6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - 3 - ホスホノプロピオネートおよび (6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - ホスホノアセテートからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

【請求項 7】

重合性不飽和単量体中に含まれる、酸基を有するラジカル重合性モノマー以外の重合性不飽和単量体が 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ビスフェノール A ジグリシジル (メタ) アクリレート、ウレタンアクリレート類、アルキレングリコールジメタクリレート類からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

10

【請求項 8】

重合触媒が 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、5 - ブチルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシマレイックアシド、スクシニクアシドパーオキシド、カンファーキノン、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、ジ - n - ブチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫ラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレート、2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 H - チオキサンテン - 2 - イロキシ) N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミノウムクロリドまたはそれらの混合物である請求項 1 または 2 記載の歯科用接着剤組成物。

20

【請求項 9】

酸反応性フィラー以外のプレフォームドガラスアイオノマーフィラーおよび/またはコロイダルシリカのフィラーを添加した請求項 1 記載の歯科用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明はフッ素徐放機能を有するワンステップの歯科用接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は生体硬組織、特に天然歯牙のエナメル質や象牙質またはガラスアイオノマーセメント等の基体にコンポジットレジンまたは、コンポマー等の歯科用修復材を接着する場合、ワンステップという簡単な操作で、両者間に介在して強固な接着を可能にし、且つ自体優れたフッ素徐放機能とともに吸水量や吸水膨張や寸法変化が少ないなど材料安定性に優れる。これによりワンステップという簡単な操作で接着耐久性に優れ、高いフッ素徐放量のため二次う蝕抑制が期待できる歯科用接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

歯科の分野において、最近、歯質接着の技術の進歩に伴いコンポジットレジンによる接着修復が広く普及している。その接着技術として、リン酸等の酸を含むエッチング剤で歯面処理をした後、接着性プライマー処理、さらに酸基を有するラジカル重合性モノマー類を含む接着剤組成物で処理する臨床技法が一般的である。しかし、この方法では操作が 3 ステップという煩雑さがあり、エナメル質への接着性は高いものの象牙質への接着性は十分とはいえない。さらに最近、いわゆるセルフエッチングプライマーと接着剤組成物で処理する 2 ステップシステムが提案されている。この技法は比較的簡単な操作性と高い象牙質接着性により臨床で普及しつつある。例えば、特許公報第 2 6 3 4 2 7 6 号には、水、水酸基を有する重合性化合物、酸基を有する重合性化合物、および硬化剤を含むプライマー組成物を研削象牙質に処理して光重合ボンディング剤で処理するという 2 ステップ処理により、エナメル質と象牙質に強力な接着性を付与することが開示されている。しかし、歯

40

50

科臨床ではさらに簡単なワンステップの操作でエナメル質や象牙質の基体に対して強力な接着強さを発揮しうる歯科用接着剤が強く求められている。さらに一方では、強力な歯質接着性を付与し、かつ二次ウ蝕の抑制が期待できるフッ素徐放機能を有する歯科用接着剤の開発が望まれている。

【0003】

一方、ガラスアイオノマー（ガラスポリアルケノエート）セメントはフッ素徐放性や歯質接着性などにより臨床評価も高まっている。これらのガラスアイオノマーセメント類は塩基性カルシウムアルミノフルオロシリケートガラスと、不飽和カルボン酸のホモポリマーまたはコポリマーである酸性高分子電解質との酸-塩基反応によってヒドロゲル塩が形成されて硬化に至る。このタイプのセメント類は、生体適合性に優れ、歯質に結合してフッ素イオンを遊離させることができるため歯科用セメントとして特に有用である。しかしながら、ガラスとアイオノマーとの間の硬化反応が遅いことや硬化体のマトリックスがゲル構造のため脆性体となり、材料学的に問題がある。

10

【0004】

最近では、いわゆる光硬化型ガラスアイオノマーセメントが提案されている。この組成物のほとんどは、ポリアルケン酸と反応性ガラスと光重合性モノマーから構成されており、光硬化により従来のガラスアイオノマーセメントに較べてセメントが必要な硬度に達するまでの必要な時間の短縮が可能であり、具体例として、特開昭62-149715公報、特開平5-255033公報、特表平8-500080公報、特開平2-6358公報、特公平6-27047公報、特開平8-26925公報、特開平8-30717公報等が開示されている。しかしながら、これらの開示された技術では、エナメル質や象牙質の基体に対して強力な接着強さを発揮しうるには至っていないのが実状である。

20

【0005】

特公平6-89050公報では酸性基を有するビニルモノマー、イオン溶出性フィラー及び重合開始剤から成る硬化性組成物（コンポマー）が特に、接着のためのボンディング剤を必要とせず、湿潤下で硬化しても歯と確実に接着し、且つその硬化体は十分な硬度を有する硬化性組成物が開示されている。しかし、この組成物は1パックの場合、水分に対して不安定であり、保存安定性が悪く実用性に問題がある。また2分割で用いた場合でも硬化物は吸水量や吸水膨張が大きいという問題がある。さらに、特開平10-236912号公報では、酸性基含有重合性不飽和単量体を5重量%以上含む重合性不飽和単量体を100重量部、多価金属イオン溶出性フィラーを2~30重量部、水を3~30重量部および重合開始剤を0.01~10重量部を含んで成ることを特徴とする接着性組成物が、前処理を必要としない簡単な操作で、エナメル質、象牙質双方に高い接着強さを与えるが、水の量が30重量部を越えると接着強さが低下することが開示されている。しかし、この組成物は接着剤硬化体からのフッ素徐放性が著しく低く、吸水量や吸水膨張が大きいため、接着耐久性に劣るといふ欠点を有している。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、生体硬組織の特に天然歯牙のエナメル質や象牙質またはガラスアイオノマーセメント等の基体に対して、ワンステップという簡単な操作で高い接着強さを有し、二次ウ蝕抑制が期待できるフッ素徐放機能に優れ、更に口腔内の水分に対して吸水量や吸水膨張が少なく材料の安定性に優れ、接着耐久性に優れた歯科用接着剤組成物を提供することを目的とする。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部、(B) 酸反応性フィラー35~100重量部、(C) 水35~100重量部、(D) 水溶性有機溶媒5~100重量部および(E) 重合触媒0.1~10重量部を含むことを特徴とする歯科用接着剤組成物に関する。

【0008】

50

本発明者らは、歯科用接着剤における上記の課題を解決すべく、簡単な操作で強力な接着強さを発揮しうる歯科用接着剤を追求して鋭意研究した結果、当該接着剤組成物が、生体硬組織の特に天然歯牙のエナメル質や象牙質の基体に対して、ワンステップという簡単な操作で強力に接着し、二次ウ蝕抑制が期待できるフッ素徐放機能に優れ、更に口腔内の水分に対して吸水量や寸法変化が少なく材料の安定性に優れ、接着耐久性に優れることを見出し本発明に到達した。

本発明において、「歯科用接着剤」とは歯科の臨床で接着修復に関する材料を意味し、例えば歯科用ボンディング材、歯科用接着性レジンセメント、歯科用小窩裂溝封鎖材、歯科矯正ブラケット用接着剤、仮封材（仮封用接着剤）および根管充填用接着剤等を意味している。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の接着剤組成物を構成する重合性不飽和単量体のうち少なくとも5重量%には酸基を有するラジカル重合性モノマーが使用される。本発明に使用する酸基を有するラジカル重合性モノマーは、酸反応性フィラーと反応しうる官能基を有するラジカル重合性モノマーであり、特に好ましい酸基はカルボキシル基、酸無水物残基およびリン酸基である。このような酸基を有するラジカル重合性モノマーの例としては、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸〔この略記法は4 - アクリロキシエチルトリメリット酸および4 - メタアクリロキシエチルトリメリット酸を意味し、以下本明細書においてはこの略記法に準じる〕、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、11 - (メタ) アクリロキシ - 1,1 - ウンデカンジカルボン酸、2 - (メタ) アクリロキシエチルホスフェート、ビス〔2 - (メタ) アクリロキシエチル〕ホスフェート、2 - (メタ) アクリロキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、10 - (メタ) アクリロキシデシルヒドロジェンホスフェート、ビニルホスホニックアシド、p - ビニルベンジルホスホニックアシド、(2 - (メタ) アクリロキシ) エチル - 3 - ホスホプロピオネート、(6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - 3 - ホスホプロピオネート、(6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - ホスホアセテート、(10 - (メタ) アクリロキシ) デシル - 3 - ホスホプロピオネート、アミノ酸類のN - (メタ) アクリレート誘導体例えばN - (メタ) アクリロイルアニリン、N - (メタ) アクリロイルチロシン、N - (メタ) アクリロイルアスパラギン酸、N - フェニルグリシングリシジル(メタ) アクリレート、N - トルイルグリシングリシジル(メタ) アクリレート、p - ビニル安息香酸、芳香族アミノカルボン酸類のN - (メタ) アクリレート誘導体例えばN - (メタ) アクリロイルアミノ安息香酸、N - (メタ) アクリロイルアミノサリチル酸、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、およびN - フェニルグリシングリシジル(メタ) アクリレートのナトリウム塩、N - トルイルグリシングリシジル(メタ) アクリレートのナトリウム塩などの酸の塩類等が例示されるが、特に4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸、4 - (メタ) アクリロキシエチルトリメリット酸無水物および(6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - 3 - ホスホプロピオネート、(6 - (メタ) アクリロキシ) ヘキシル - ホスホアセテートが好ましい。該酸基を含むラジカル重合性モノマーは単独で用いても、2以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。

【0010】

これらの酸基を含むラジカル重合性モノマーは水の存在下で酸反応性フィラー特に酸反応性ガラスと反応する。したがって、酸基を有するラジカル重合性モノマーと酸反応性ガラスと組み合わせる場合、接着剤組成物を構成する成分を2以上に分割する状態で使用するのが好ましい。

酸基を含むラジカル重合性モノマーは、歯科用接着剤組成物を構成する重合性不飽和単量体のうち少なくとも5重量%、好ましくは15重量%、更に好ましくは25重量%の量で使用される。5重量%以下では接着性およびフッ素徐放量が低下し、吸水量および吸水膨張が増加する。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明に使用する酸反応性フィラーとしては従来から歯科の分野で使用されているシリケートセメント、リン酸亜鉛セメント、亜鉛 - カルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメント等の中に用いられている金属酸化物、金属塩、ハイドロキシアパタイトまたは酸反応性ガラス等を用いることができ、特に酸反応性ガラスが好ましい。酸反応性ガラスとしてはグラスアイオノマーセメントに使用されている酸反応性ガラスが好ましく、フルオロアルミノシリケートガラスが特に好ましい。

【0012】

フルオロアルミノシリケートガラスは公知のガラス製造法により製造することができる。例えば、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、ムライト、珪酸カルシウム、珪酸ストロンチウム、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化ストロンチウム、りん酸アルミニウム、りん酸ナトリウムなどから選択されたガラス原料を1000以上の高温で熔融し冷却後、粉碎して製造することができる。本発明で使用するフルオロアルミノシリケートガラスとして好ましい組成は次のものである：

酸化カルシウム	(CaO)	5 ~ 40モル%
シリカ	(SiO ₂)	15 ~ 70モル%
アルミナ	(Al ₂ O ₃)	10 ~ 50モル%
酸化ナトリウム	(Na ₂ O)	0 ~ 7モル%
五酸化リン	(P ₂ O ₅)	0 ~ 7モル%

【0013】

これらのガラス中に含まれるフッ素量は好ましくは5から60モル%である。上記組成物においては酸化カルシウムとしているが、いずれのアルカリ土類金属の酸化物であっても使用できる。アルカリ土類金属の少なくとも一部はランタン、ガドリニウムまたはイッテルビウム等のランタニド金属で置き換えてもよい。さらに、これらのガラスのうちの一部またはすべてのアルミナをアルミニウム以外のIII族の金属で置き換えてもよい。同様に、ガラス中のシリカの一部を酸化ジルコニウムまたは酸化チタニウムで置き換えてもよい。ガラスにストロンチウム、ランタン、ガドリニウム、イッテルビウムまたはジルコニウムを含有する場合、ガラスはX線不透過性となる。

【0014】

本発明に用いるフッ素含有ガラスは従来からのどの方法によって調製してもよいが、好ましくは溶融法、ゾル - ゲル法により製造する。これは例えば、可溶性アルミニウム化合物と可溶性シリコン化合物を含有する第1溶液を、II族金属の可溶性化合物を含有する第2溶液と反応させ、得られたゲルを熱乾燥または凍結乾燥により乾燥させて回収する方法である。この方法を使用すると、フラックス剤のごとき通常のガラスの製造に用いられる添加剤の使用をさげ、比較的低温を用いることができることになる。このため、今までより透明度の高いガラスが得られる。

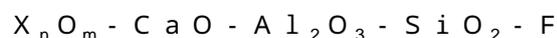
【0015】

有機金属類または無機塩のアルコール溶液のごとき他の化合物をゾルの段階で添加して2価または3価のガラスを得てもよい。

ゲル化速度を速めるために、酸性または塩基性溶媒をこのゾル - ゲル反応混合物へ添加してもよい。この方法により比較的低温にて均質な耐火性ガラスが得られる。

【0016】

このゾル - ゲル法は特にガドリニウムを導入したガラスの製造および以下の5成分の製造に特に適している：



〔式中X_nO_mはX線不透過性物質の酸化物である〕。

このような5成分ガラスは製造するのが難しい。しかしながらゾル - ゲル法によればガラスを容易に製造することが可能となる。CaO源としてイソブチルアルコールとエタノール中のアルミニウム第2ブトキシド(Asb)、SiO₂源としてテトラエチルシリケート、F源として40%フッ化水素酸、Gd₂O₃源としてエタノール易溶性のGd(NO₃)₃

10

20

30

40

50

)₃またはメタノール溶液と置換してもよい。

【0017】

さらに、酸化カルシウムは50 でエタノールに溶解させた無水Ca(NO₃)₂と置換してもよい。これらの溶液は50 でかき混ぜながら混合する。これをその後70 で還流してもよい。乾燥後、物質を柔らかいうちに粉碎し、その後400から500 の温度で乾燥させる。これを必要なサイズとなるようさらに粉碎する。本発明に用いるフルオロアルミノシリケートガラスは従来の熔融法により得られたものであってもよい。

【0018】

本発明の歯科用接着剤組成物中、酸反応性フィラーとしてのフルオロアルミノシリケートガラスの配合量は、(A)成分である酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部に対して35~100重量部、好ましくは35~80重量部である。35重量部未満または100重量部を越えた量では接着性およびフッ素徐放量が低下し、吸水量および吸水膨張が増加する。

また、本発明で使用する酸反応性フィラーは、平均粒径が0.1~10μmのものが使用できる。好ましくは0.5~5μmである。

【0019】

本発明において使用する水は、貯蔵安定性および医療用の成分として臨床上受容され、当該組成物の成分並びに接着効果に有害な不純物を本質的に含まないものが好ましく、蒸留水(又は精製水)またはイオン交換水(又は脱イオン水)が好適である。

水の配合量は、酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部に対して35~100重量部であり、好適には35~80重量部である。35重量部未満または100重量部を越えた量では接着性およびフッ素徐放量が低下し、吸水量および吸水膨張が増加する。

【0020】

特開平10-236912号公報では、酸性基含有重合性不飽和単量体を5重量%以上含む重合性不飽和単量体を100重量部、多価金属イオン溶出性フィラーを2~30重量部、水を3~30重量部および重合開始剤を0.01~10重量部含んで成ることを特徴とする接着性組成物が、前処理を必要としない簡単な操作で、エナメル質、象牙質双方に高い接着強さを与えるが、水の量が30重量部を越えると接着強さが低下することが開示されている。しかし、この組成物は接着剤硬化体からのフッ素徐放性が著しく低く、吸水量(168.0~285.5μg/mm³)や吸水膨張(2.32~6.24%)が大きいため、接着耐久性に劣るといふ欠点を有している。しかし、本発明者らが鋭意研究した結果、酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部に対して、水の配合量を35~100重量部、また酸反応性フィラーを35~100重量部に増やし、更に、水溶性有機溶媒を5~100重量部添加した場合、むしろ歯質に対する接着性が向上した。さらに驚くべきことに、吸水量が10~90μg/mm³の範囲で少なくなり、吸水膨張による硬化物の寸法変化が少なくなり、フッ素徐放量が大きくなることが究明された。加えて、歯質に対する接着耐久性および辺縁封鎖性が向上することが明らかとなった。

【0021】

本発明において使用する水溶性有機溶媒は、酸基を有するラジカル重合性モノマーの水に対する溶解性を向上させ、均一溶液とし、接着性を向上させるために配合する。このような水溶性有機溶媒の具体的例として、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、2-プロペン-1-オール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-(エトキシエトキシ)エタノール等のアルコール化合物類又はアセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物が好適に使用される。中でも、アセトン、エチルアルコールおよびイ

10

20

30

40

50

ソプロピルアルコールの使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒は必要に応じ2種以上を混合して用いることが可能である。

【0022】

当該水溶性有機溶媒の含有量は、酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部に対して5~100重量部、好ましくは、10~50重量部である。5重量部を下回ると、該重合性不飽和単量体の水への分散溶解効果が不十分であり、100重量部を越えるとエナメル質、象牙質に対する接着強さが低下する。

【0023】

本発明においては、重合性不飽和単量体として酸基を有するラジカル重合性モノマー以外のラジカル重合性モノマーを配合してもよく、これらの酸基を有しないラジカル重合性モノマーは、ワンステップタイプの接着剤層の凝集力を向上させることにより高い接着性を付与するために有用である。このようなラジカル重合性モノマー類としては酸基を含まないラジカル重合性モノマーが全て用いられ、例えば、(メタ)アクリル酸エステル誘導体やアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、アルキルジ(メタ)アクリレート類、エポキシジ(メタ)アクリレート類、ビスフェノールA-アルキルジ(メタ)アクリレート類、ウレタンジ(メタ)アクリレート類、ウレタントリ(メタ)アクリレート類、ウレタンテトラ(メタ)アクリレート類、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、Si基を有する(メタ)アクリレート類、SH基または-S-S-基を有する(メタ)アクリレート類、スチレン誘導体が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジグリシジル(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジウレタン、ジ(メタ)アクリロキシイソホロンジウレタン、2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、スチレン、ウレタンアクリレート類、アルキレングリコールジメタアクリレート類、-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が例示される。特に好適なモノマー類は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、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジグリシジル(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジウレタン、ジ(メタ)アクリロキシイソフォロンジウレタン、1,1,1-トリ{6-[(1-アクリロキシ-3-フェノキシ)-2-イソプロポキシカルボニルアミノ]-ヘキシルカルバイモイルオキシメチル}プロパン、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、グリセロールジ(メタ)アクリレート等であり、中でもとりわけ2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート類、アルキレングリコールジメタアクリレート類が特に好適である。これらのモノマー類は水や酸基を含むモノマーとの相溶性が可能な限り使用できる。これらモノマー類は単独で、または2種以上を混合して用いることもできる。

【0024】

本発明に使用する重合触媒としては公知の重合触媒はすべて使用してよいが、特にレドックス重合および光重合のラジカル重合開始剤および促進剤をいずれも使用することができる。その例としてバルビツール酸誘導体、有機過酸化物、-ジケトン類、アミン類、スルフィン酸類、有機錫化合物等を挙げるができる。これらは単独または2種以上の混合物として使用できる。

【0025】

バルビツール酸誘導体は、下記の一般式

【化1】

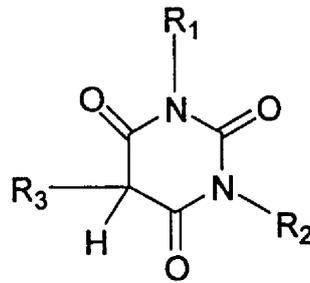
10

20

30

40

50



〔式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一もしくは異なってもよく、それぞれハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリル基またはシクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂肪族、芳香族、脂環式または複素環式残基もしくは水素元素を表す〕で表される化合物である。

【0026】

具体的には、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-5-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およびチオバルピツール酸類、ならびにこれらの塩（特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属類が好ましい）、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および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。

【0027】

有機過酸化物としてはベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、スクシニクアジドパーオキシド、t-ブチルパーオキシマレイックアシド、t-ブチルパーオキシイソブチラート、t-ブチルパーベンゾエートが挙げられる。

【0028】

光重合触媒としては紫外線や可視光線による光重合開始剤が挙げられ、ベンゾインアルキルエーテル類、チオキサントン類、 α -ジケトン類等があり、それぞれベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド、ジベンジル、カンファーキノン等が例示される。

【0029】

アミン類としてはレドックス重合や光重合の促進剤として通常使用される脂肪族および芳香族の第一、第二および第三アミン類であり、エタノールアミン、トリエチルアミン、ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-フェニルグリシン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等がある。これらのアミン類は有機過酸化物やスルフィン酸類と反応するためこれらと組み合わせて使用する場合は2以上に分割して準備し、使用前に混合して使用する。

【0030】

スルフィン酸類としては、スルフィン酸、スルフィン酸のアルカリ金属塩、スルフィン酸アミド類であり、例えば、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、ドデシル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、p-トルエンスルフィン酸ナ

10

20

30

40

50

トリウム、ドデシル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アミド、N, N - ジメチル - p - トルエンスルフィン酸アミド、ベンゼンスルフィン酸モルフォリド、p - トルエンスルフィン酸モルフォリド等が例示される。これらのスルフィン酸金属塩類は酸基を含むラジカル重合性モノマーの酸基と反応するため、該酸基を有するラジカル重合性モノマーと組み合わせて使用するにあたり、該スルフィン酸金属塩と該酸基を有するラジカル重合性モノマーを混合することなく別々に準備し、使用前に両者を混合するかあるいは1つを歯面に適用し、他をその上から適用することで本発明を実施できる。

【0031】

有機錫化合物の例はジ - n - ブチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫ラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレートまたはそれらの混合物である。その他の重合触媒として、アスコルビン酸、トリブチルボラン等が挙げられる。

10

【0032】

上記重合触媒は単独で用いてもよいし、上記バルビツール酸誘導体、有機過酸化物、ジケトン類、アミン類、スルフィン酸類、有機錫化合物類の中から2以上の化合物を組合せて用いてもよい。

【0033】

本発明に使用する重合触媒は、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツール酸、1 - シクロヘキシル - 5 - エチルバルビツール酸、5 - ブチルバルビツール酸、1, 3, 5 - トリメチルバルビツール酸、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシマレイックアシド、スクシニクアシドパーオキシド、カンファーキノン、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、ジ - n - ブチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫マレート、ジ - n - オクチル錫ラウレート、ジ - n - ブチル錫ジラウレートまたはそれらの混合物が特に好ましい。

20

【0034】

本発明に使用する重合触媒の配合量は、接着剤組成物中、酸基を有するラジカル重合性モノマーを5重量%以上含む重合性不飽和単量体100重量部に対して0.1 ~ 10重量部、好ましくは0.5 ~ 7重量部である。0.1重量部未満の量あるいは10重量部を越える量では接着性が低下する。

【0035】

本発明の接着剤組成物には酸基を含むラジカル重合性モノマー以外の酸を必要に応じて本発明の接着剤特性を損なわない範囲で添加しても良い。これらの酸の例としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、およびテトラカルボン酸を用いる事ができる。モノカルボン酸の例としては、ギ酸、乳酸、ピルビン酸、グリコール酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シアノ酢酸等が挙げられる。ジカルボン酸としては、酒石酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、マロン酸、シトラコン酸、(o, m, p)フタル酸等が挙げられる。トリカルボン酸としては、クエン酸、トリカルバリル酸、1, 3, 5 - ペンタントリカルボン酸、トリメリット酸等が挙げられる。これらの中で酸無水物の化合物も含まれる。

30

【0036】

本発明において、酸反応性フィラーに加えて、酸反応性フィラー以外のフィラーを本発明の接着剤特性を損なわない範囲で配合してもよい。該フィラーは酸基を有するラジカル重合性モノマーとの本質的な反応は不活性であるが、硬化物の材料強度を高める場合やX線不透過性の付与や隠蔽性等の種々の目的に応じて適宜使用される。該フィラーとしてシリカ、珪石、溶融シリカ、石英ガラス、アルミナ、アルミノシリケート、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、有機フィラー、あるいは米国特許第5, 883, 153号明細書に記載のフルオロアルミノシリケートガラスとポリアクリル酸と水とを予め酸 - 塩基反応させて得られたゲルを乾燥して製造するプレフォームドガラスアイオノマーフィラー等が挙げられる。

40

【0037】

本発明の接着剤組成物においては上記成分の他、要すれば酸化防止剤、界面活性剤、粘度

50

調節剤等を適宜配合してもよい。酸化防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチル化ヒドロキシトルエンなどが例示できる。

また液の相溶性を良好にするため、更に界面活性剤を適宜配合してもよい。この目的で使用する界面活性剤として、例えばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、テトラグリセリン脂肪酸エステル、ヘキサグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルソリビット脂肪酸エステル、ポリエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導體、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキル硫酸塩、レシチン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、脂肪族アミン塩、塩化ベンザルコニウムなどが挙げられる。またコロイダルシリカ、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の粘度調節剤を配合して、適当な粘性を付与するか、酸反応性フィラーの沈降防止を図ってもよい。

【0038】

本発明の歯科用接着剤の様態として、1つに酸基を有するラジカル重合性モノマー、他に水を準備する場合、ラジカル重合性モノマーと該酸反応性ガラスを混合することなく別々に準備し水を両方かもしくはどちらかに添加して準備する場合およびラジカル重合性モノマーと該酸反応性ガラスと水をそれぞれ混合することなく別々に準備する場合等があり、分割調製した各組成物を使用直前に混合して適用するか、あるいは1つを歯面に適用し他をその上から適用することで本発明を実施できる。

【0039】

具体例として、水、酸反応性フィラー、水溶性有機溶媒および重合触媒を含むA液と、酸基を有するラジカル重合性モノマー、水溶性有機溶媒および重合触媒を含むB液とからなる場合が挙げられる。この場合、B液に酸反応性フィラーを添加すると、B液は極微量の水分により酸反応性フィラーと酸基を有する重合性化合物との酸-塩基反応を生じ、経時的に粘度の上昇をもたらす。従って酸反応性フィラーは、酸基を有するモノマーとは分離してA液の方に添加しなければならず、本発明の歯科用接着剤は棚寿命の面から、上記様態が最も好ましい。本発明の組成物を上記の様態で使用して、歯科用接着剤や歯科用接着性レジンセメント等として使用する場合は、形成された歯面に直接または酸エッチング処理後に適用してもよい。

【0040】

本発明は主として歯科の分野を対象としてなされたものであるが、生体の硬組織への接着剤として外科や整形外科あるいは成形外科の分野にも応用可能である。

【0041】

【実施例】

本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1～5 および比較例 1～8

接着剤組成物（実施例1～5、および比較例1～8）として表1に記載の各成分（A）～（E）を各配合比で用い、この接着剤を界面に用いた場合の歯質とコンポジットレジンの接着強さ、接着剤からのフッ素徐放量、接着剤の吸水量及び吸水膨張をそれぞれ測定した。ここで成分（E）重合触媒は組成物総量（A+B+C+D）に対し、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム1.5重量%、1,3,5-トリメチルバルピツール酸1.0重量%およびカンファキノン0.2重量%を配合した。

なお、表1において、成分（A）、（B）、（C）および（D）はそれぞれ重合性不飽和

10

20

30

40

50

単量体、酸反応性フィラー、水および水溶性有機溶媒を表す。
接着剤の試験結果を表2に示した。

【0042】

接着剤の各特性の評価は次のようにして行った。

(1) 接着試験の方法

歯科用接着剤を界面に介在させて、エナメル質および象牙質に対する光重合型コンポジットレジンライトフィルIIA〔(株)松風製〕の剪断接着強さにより該接着剤の接着強度を求めた。歯質は人歯に換えて新鮮抜去牛前歯を用い、その歯根部を除去後エポキシ樹脂包埋して用いた。接着試験方法として、同牛歯の唇面を耐水研磨紙で研磨してエナメル質および象牙質を露出させ、600番研磨後、直径4mmの穴あき両面テープを貼って接着面を規定し、その面に表1の接着剤組成物を混合して塗布し、30秒後圧搾空気で緩やかに5秒間エアードライした。その後、松風グリップライトII〔(株)松風製〕で30秒間可視光線照射した。光硬化後、内径4mm、高さ2mmのプラスチックモールドを固定し、その内部にライトフィルIIAを填入して、松風グリップライトIIで30秒間可視光線照射した。光硬化後、モールドを除去して接着試験体を作製した。同接着試験体を37℃蒸留水中24時間浸漬後、インストロン万能試験機(インストロン5567、インストロン社製)を用い、クロスヘッドスピード1mm/minにて接着強さを測定した。

10

又、サーマルサイクル試験は同接着試験体を37℃蒸留水中24時間浸漬後、4℃水中1分間、60℃水中1分間の浸漬を5000回繰り返した。その後、上記の方法で接着強さを測定した。

20

【0043】

(2) フッ素徐放量の測定方法

スライドガラス上に内径15mm、外径20mm、高さ1mmのステンレス製リングを置き、歯科用接着剤組成物を気泡の入らないように少し過剰に填入する。金型の上にスライドガラスを置いて圧接し、光源面を密着させ30秒間光照射する。試料全面に光照射するためこの操作を数回繰り返す。室温に30分間放置後、リングよりはらずして、直径15mm、厚さ1mmの試料を作製した。37℃の湿ボックス中に24時間放置後、37℃1週間の条件でイオン交換水15mLへ同一2試料から放出されるフッ素イオン濃度をフッ素電極F-125(東亜電波社製)、比較電極HS-305DP(東亜電波社製)イオンメーター(TDA社製pHメーター)を用い、イオン強度調整剤としてTISAB-11(オリオン社製、USA)を試料液10mLに対して1mL添加し測定した。単位面積当たりのフッ素徐放量を $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で表した。

30

【0044】

(3) 吸水量の測定方法

同様にして直径15mm、厚さ1mmの試料を作製し、37℃の湿ボックス中に24時間放置後、初期の重量を測定する。37℃にて、15mLの水中に5日間浸漬した後、水分をティッシュで拭き取り、1分経過後試料の重量を測定した。単位体積当たりの吸水量を $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ で表した。

【0045】

(4) 吸水膨張の測定方法

同様にして直径3mm、高さ6mmの円柱状の試料を作製し、37℃の湿ボックス中に24時間放置後、高さ寸法(L_0)を測定する。37℃にて、15mLの水中に2日間浸漬した後、水分をティッシュで拭き取り、試料の高さ寸法(L)を測定した。次式

40

$$\{(L - L_0) / L_0\} \times 100$$

に従い、寸法変化を算出し吸水膨張(%)とした。

【0046】

【表1】

		成分 (A) (100重量部)			成分(B) (重量部)	成分(C) (重量部)	成分(D) (重量部)
		4-AET	2-HEMA	UTA	FG	水	アセトン
実施例	1	35	48	17	48	43	26
	2	39	56	5	83	72	22
	3	35	50	15	75	50	25
	4	35	50	15	75	45	30
	5	31	47	22	62	35	33
比較例	1	29	54	17	39	4	36
	2	29	54	17	39	0	39
	3	27	69	4	59	8	29
	4	25	64	11	55	0	27
	5	25	37	38	25	8	33
	6	30	44	26	25	5	37
	7	25	36	39	25	0	39
	8	35	50	15	10	45	30

10

20

(注) 4-AET : 4-アクリロキシエチルトリメリット酸

2-HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

UTA : ウレタントリアクリレート

1, 1, 1-トリ {6- [(1-アクリロキシ-3-フェノキシ)-2-イソプロポキシカルボニルアミノ] -ヘキシルカルバモイルオキシメチル} プロパン

FG : フルオロアルミノシリケートガラス

30

【0047】

【表2】

		剪断接着強さ (MPa)		フッ素徐放量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	吸水量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	吸水膨張 (%)
		エナメル質	象牙質			
実施例	1	19.4	16.5	32.30	30.6	0.82
	2	14.6	13.9	37.61	40.6	0.06
	3	18.3	14.4	17.00	39.6	0.07
	4	14.4	13.9	10.15	56.1	0.09
	5	19.5	18.6	8.00	85.9	0.84
比較例	1	9.8	10.1	13.69	227.6	3.51
	2	9.5	13.0	13.38	257.6	4.66
	3	7.6	10.6	8.00	180.5	3.15
	4	9.0	9.4	9.75	261.3	4.07
	5	9.6	10.2	11.43	183.4	3.91
	6	5.0	9.8	13.40	182.3	5.12
	7	8.0	5.9	13.94	254.8	5.40
	8	7.1	6.6	5.23	268.5	6.24

10

20

【0048】

比較例1～8のエナメル質への接着強さは5.0～9.8MPa、象牙質への接着強さは5.9～13.0MPaを示したのに対し、本発明組成物である実施例1～5ではエナメル質への接着強さは14.5～19.5MPaおよび象牙質への接着強さは13.9～18.6MPaという高い値を示した。更に、比較例1～8の吸水量が180.5～268.5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 、吸水膨張が3.15～6.24%を示したのに対し、実施例1～5ではそれぞれ吸水量が30.6～85.9 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ および吸水膨張が0.07～0.84%という著しく低い値を示した。また、フッ素徐放量においても本発明組成物は多い傾向を示した。

30

【0049】

実施例6および比較例9～12

表3記載の歯科用接着剤組成物を用いて、実施例1と同じ試験方法にて、歯質に対する接着強さ、フッ素徐放量、吸水量及び吸水膨張をそれぞれ測定した。ここで成分(E)重合触媒は組成物総量に対し、p-トルエンスルフィン酸1.5重量%、1,3,5-トリメチルバルピツール酸1.0重量%およびカンファーキノン0.2重量%を配合した。

本発明実施例6に対して、成分(C)である水が無い場合が比較例9であり、さらに、本発明実施例6に対し、成分(C)および成分(D)の無い場合が比較例10である。また、本発明実施例6に対し、成分(B)の無い場合が比較例11であり、成分(B)に替えてシリカフィラーを用いたのが比較例12である。

40

試験結果を表4に示した。

【0050】

【表3】

	成分(A) (100重量部)			成分(B) (重量部)	成分(C) (重量部)	成分(D) (重量部)
	4-AET	2-HEMA	UTA	FG	水	アセトン
実施例6	38	50	12	63	50	38
比較例9	25	33	42	42	0	25
比較例10	20	27	53	63	0	0
比較例11	38	50	12	0	50	38
比較例12	38	50	12	63*	50	38

※：シリカフィラー

【0051】

【表4】

	初期剪断接着強さ (MPa)		サーマルサイクル後の 剪断接着強さ (MPa)		フッ素徐 放量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	吸水量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	吸水膨張 (%)
	エナメル質	象牙質	エナメル質	象牙質			
実施例 6	19.4	16.2	20.7	19.1	25.29	32.5	1.02
比較例 9	12.5	10.9	8.2	7.4	8.32	256.7	4.43
比較例 10	9.5	9.4	8.0	6.8	7.10	285.5	4.81
比較例 11	10.2	11.3	3.3	4.1	なし	168.0	2.32
比較例 12	8.2	4.4	3.1	2.0	なし	-	-

【 0 0 5 2 】

さらに、上記接着剤組成物を用いて以下に述べる方法により辺縁漏洩試験を行った。

(5) 辺縁漏洩試験方法

試作コンポジットレジンの調製

18.8重量%の酸化アルミニウム、34.4重量%のシリカ、22.4重量%のフッ化カルシウム、8.4重量%のりん酸アルミニウムおよび16.0重量%のフッ化アルミニウムを共に融解することによりガラスを調製し、得られたガラスを平均粒径5 μm に粉砕した。このガラス60.0gと脱イオン水524mLの懸濁溶液に、96.0gのポリアクリル酸水溶液(固形分約40重量%、重合度約1100)および238mLの脱イオン水からなるポリアクリル酸水溶液を1時間かけて添加した。その後48~52で3.5時間保

10

20

30

40

50

持した。この混合物を噴霧乾燥機を用いて115 で乾燥し、さらに1日間凍結乾燥機を用いて乾燥し、プレフォームドガラスアイオノマーフィラーを得た。このものを以下PRGフィラーと称する。一方、樹脂組成物はビスフェノールA-グリシジルメタクリレート45重量%、トリエチレングリコールジメタクリレート43重量%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10重量%、カンファークイノン0.7重量%そしてN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート1.3重量%を混合し、作製した。得られた樹脂組成物33.0重量%および前記のPRGフィラー67.0重量%を混合し、試作コンポジットレジンを作製した。

【0053】

辺縁漏洩試験方法

漏洩試験として、新鮮抜去牛前歯を用い、図1に示すようにエナメル質全周窩洞及び歯頸部皿状窩洞を球形ダイヤモンドポイントHP42〔(株)松風製〕(3.3mm)を用いて流水下にて形成した。

接着修復手順としては、表3にその組成を記載した各接着剤を窩洞全体に塗布し、30秒後圧搾空気で緩やかに5秒間エアードライ乾燥し、20秒間可視光線照射した。光硬化後、同窩洞に前記の試作コンポジットレジンを填入して、松風グリップライトIIで30秒間可視光線照射した。光硬化後、同辺縁漏洩試験体を37℃蒸留水中に24時間浸漬後、コンポジットレジン表面および辺縁部をホワイトポイント〔(株)松風製〕、スーパースナップ〔(株)松風製〕の順に研磨した。その後、同試験体を4℃水中1分間と60℃水中1分間のサーマルサイクル試験を2000回繰り返した。この際、予め歯根部の先端は常温重合レジンで閉塞した。その後、室温にて風乾後、37℃0.5%塩基性フクシン水溶液に24時間浸漬した。風乾後、ダイヤモンドディスク62TD〔(株)松風製〕にて、窩洞中心部に沿って同試験体を割断した。割断面をSiC1200で乾式研磨した。窩洞断面を顕微鏡観察(60倍)により、図2に示した基準に基づいて辺縁漏洩のスコアを採った。評価結果を表5に示した。

【0054】

【表5】

	エナメル全周窩洞 ①		エナメル全周窩洞 ②		歯頸部皿状窩洞	
	歯頂側	歯頸側	歯頂側	歯頸側	歯頂側	歯根側
実施例6	0.8	0.8	1.0	0.2	0.7	0.5
比較例9	1.3	2.0	1.2	1.3	2.0	0.2
比較例10	0.8	1.0	2.0	1.3	0.7	1.0
比較例11	2.0	1.7	2.0	1.7	3.0	1.8
比較例12	1.7	1.7	2.0	2.0	3.0	1.7

【0055】

比較例9は成分(C)の水による、酸基を有するラジカル重合性モノマーのイオン解離が不十分であるため、接着性およびフッ素徐放性が低く、吸水および吸水膨張が大きい。比較例10については比較例9と同様である。また、辺縁漏洩試験の結果においても同様に本発明、歯科用接着剤組成物は優れた結果を示している。

比較例11は、酸反応性フィラーを含まない組成物であるが、対エナメル質および対象牙質接着性が低く、特にサーマルサイクル後ではコンポジットの脱落例も見られ、接着耐久性が著しく低い。また、比較例12は酸反応性フィラーに替えてシリカフィラーを用いた

ものであるが、サーマルサイクル後の接着耐久性が低いため辺縁漏洩試験のスコアが高く、脱落例も見られた。更に比較例 11 および 12 では硬化物からのフッ素徐放は全く見られなかった。

ここでの実施例 6 および比較例 9 ~ 12 の吸水性と吸水膨張を比較すると、比較例 9 ~ 12 の吸水量が $168.0 \sim 285.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ 、吸水膨張が $2.32 \sim 4.81\%$ を示したのに対し、実施例 6 に例示する本発明の組成物は吸水量が $1/5 \sim 1/9$ の $32.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ 、吸水膨張が $1/2 \sim 1/5$ の 1.02% という著しく低い値を示した。

【0056】

実施例 7 ~ 10

酸基を有するラジカル重合性モノマー（成分 A）である 4-AET を表 6 に記載の化合物に替えた以外は、実施例 1 と同じ配合で接着剤組成物を調製し、接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張を測定した。その結果を表 6 に示した。

【0057】

【表 6】

実施例	成分 A (重量部)	剪断接着強さ (MPa)		フッ素徐 放量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	吸水量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	吸水膨張 (%)
		エナメル質	象牙質			
実施例 7	6-MHPA	18.4	16.4	42.37	26.97	0.97
実施例 8	6-MHPP	14.5	15.9	53.76	32.72	0.68
実施例 9	4-MET	17.6	17.4	24.50	24.06	1.20
実施例 10	4-AETA	19.9	18.0	19.93	38.61	0.88

(注) 6-MHPA : (6-メタアクリロキシ)ヘキシルホスホノアセテート
 6-MHPP : (6-メタアクリロキシ)ヘキシル-3-ホスホノプロピオネート
 4-MET : 4-メタアクリロキシエチルトリメリット酸
 4-AETA : 4-アクリロキシエチルトリメリット酸無水物

10

20

30

40

50

実施例 7 ~ 10 は接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張全てにおいて優秀な性能を示している。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 1

4 - A E T ; 3 8 重量 %、2 - H E M A ; 5 0 重量 % および U T A ; 1 2 重量 % から成る重合性不飽和単量体 (成分 A) 1 0 0 重量部、F G (成分 B) 6 2 重量部、P R G フィラー 1 重量部、水 (成分 C) 5 0 重量部、アセトン (成分 D) 3 8 重量部から成る接着剤組成物を調製した。ここで、組成物総量に対し、重合触媒 (成分 E) として、p - トルエンスルフィン酸 1.5 重量 %、1, 3, 5 - トリメチルバルピツール酸 1.0 重量 % およびカンファーキノン 0.2 重量 % を配合した。該組成物を用いて、実施例 1 と同じ試験方法にて、歯質に対する接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張を測定した。該組成物はエナメル質への接着強さ 1 7.8 M P a、象牙質への接着強さ 1 5.5 M P a と高い接着性を示し、フッ素徐放量は 2 1.5 1 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ 、吸水量は 3 1.5 $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ および吸水膨張は 0.8 8 % と全てにおいて優れた性能を示した。

【 0 0 5 9 】

実施例 1 2

4 - A E T ; 3 8 重量 %、2 - H E M A ; 5 0 重量 % および U T A ; 1 2 重量 % から成る重合性不飽和単量体 (成分 A) 1 0 0 重量部、F G (成分 B) 5 8 重量部、P R G フィラー 5 重量部、水 (成分 C) 5 0 重量部、アセトン (成分 D) 3 8 重量部から成る接着剤組成物を調製した。ここで、組成物総量に対し、重合触媒 (成分 E) として、p - トルエンスルフィン酸 1.5 重量 %、1, 3, 5 - トリメチルバルピツール酸 1.0 重量 % およびカンファーキノン 0.2 重量 % を配合した。該組成物を用いて、実施例 1 と同じ試験方法にて、歯質に対する接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張を測定した。該組成物はエナメル質への接着強さ 1 8.2 M P a、象牙質への接着強さ 1 5.8 M P a と高い接着性を示し、フッ素徐放量は 3 5.0 2 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ 、吸水量は 3 3.8 $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ および吸水膨張は 0.9 5 % と全てにおいて優れた性能を示した。

【 0 0 6 0 】

【表 7】

	接着操作の ステップ数	被着体	剪断接着強さ (MPa)		
			24時間後	2000回	10000回
実施例11	1	エナメル質	17.8	17.3	21.6
		象牙質	15.5	15.0	15.9
参考例 フルオロボンド	2	エナメル質	19.3	20.3	17.7
		象牙質	22.2	18.1	20.4

【 0 0 6 1 】

表 7 に実施例 1 1 およびフルオロボンド [(株) 松風製] を使用したエナメル質および象牙質への接着耐久性を示す。接着試験方法は実施例 1 と同様に行った。フルオロボンドはプライマーとボンディング材からなる 2 ステップの接着剤組成物であり、本発明の F G (成分 B) を含有しない。本発明の実施例 1 1 は簡単な操作性である 1 ステップであるにもかかわらず、2 ステップのフルオロボンドに匹敵するサーマルサイクル 1 0 0 0 0 回の接着耐久性を示し、本発明の進歩性が確認された。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 3

実施例 6 の成分 (E) 重合触媒の中で、カンファーキノン を 2 - ヒドロキシ - 3 - (3 ,

4 - ジメチル - 9 H - チオキサンテン - 2 - イロキシ) N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリドに替えた以外は、実施例 6 と同じ接着剤組成物を調製した。該組成物を用い、ライトフィルIIに替えて試作コンポジットレジンを用いた以外は、実施例 1 と同じ試験方法にて、歯質に対する接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張を測定した。該組成物はエナメル質への接着強さ 15.1 MPa、象牙質への接着強さ 19.6 MPa と高い接着性を示し、フッ素徐放量は 33.68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、吸水量は 30.6 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ および吸水膨張は 0.83% と全てにおいて優れた性能を示した。

【0063】

実施例 14

実施例 6 の成分 (E) 重合触媒の中で、カンファーキノンの半量を 2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 H - チオキサンテン - 2 - イロキシ) N, N, N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリドに替えた以外は、実施例 6 と同じ接着剤組成物を調製した。該組成物を用い、ライトフィルIIに替えて試作コンポジットレジンを用いた以外は、実施例 1 と同じ試験方法にて、歯質に対する接着強さ、フッ素徐放量、吸水量および吸水膨張を測定した。該組成物はエナメル質への接着強さ 14.3 MPa、象牙質への接着強さ 16.1 MPa と高い接着性を示し、フッ素徐放量は 35.62 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、吸水量は 29.8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ および吸水膨張は 0.91% と全てにおいて優れた性能を示した。

【0064】

実施例 15

4 - AET ; 41 重量%、2 - HEMA ; 53 重量% および UTA ; 6 重量% から成る重合性不飽和単量体 (成分 A) 100 重量部、FG (成分 B) 65 重量部、PRG フィラー 1 重量部、水 (成分 C) 53 重量部、アセトン (成分 D) 40 重量部から成る接着剤組成物を調製した。ここで、組成物総量に対し、重合触媒 (成分 E) として、p - トルエン sulfonic 酸 1.5 重量%、1, 3, 5 - トリメチルバルピツール酸 1.0 重量% およびカンファーキノ 0.2 重量% を配合した。

【0065】

図 3 には実施例 11、実施例 15、フルオロボンド〔(株)松風製〕およびガラスアイオノマー CX〔(株)松風製〕の累積フッ素徐放量を示す。本発明の実施例 11 および 15 は、本発明の構成成分 B である酸反応性フィラーを含まないフルオロボンド〔(株)松風製〕と比較し、優れたフッ素徐放能を有する。一方、歯科用ガラスアイオノマーは従来から高いフッ素徐放性により、二次う蝕抑制効果など臨床的有効性が評価されている。本発明の接着剤組成物は歯科用ガラスアイオノマーセメントであるガラスアイオノマー CX〔(株)松風製〕に匹敵する高いフッ素徐放能を有する。

【0066】

【発明の効果】

本発明による歯科用接着剤組成物はワンステップという簡単な操作で、歯質のエナメル質と象牙質等の基体に対して優れた接着性を有するとともに、著しく高いフッ素徐放機能を有し歯質強化を亢進し、二次う蝕抑制が期待できる。本発明は主として歯科の分野を対象としてなされたものであるが、生体硬組織の接着剤として外科や整形外科あるいは成形外科の分野にも応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 牛前歯に形成した辺縁漏洩試験用窩洞を示す断面図。

【図 2】 辺縁漏洩試験の辺縁漏洩度を採点するための基準。

【図 3】 実施例および比較材料の累積フッ素徐放量を示すグラフ。

【符号の説明】

1 : エナメル質全周窩洞 (4.0 mm)

2 : 歯頸部皿状窩洞 (4.0 mm)

3 : 歯髄

4 : 実施例 11

5 : 実施例 15

10

20

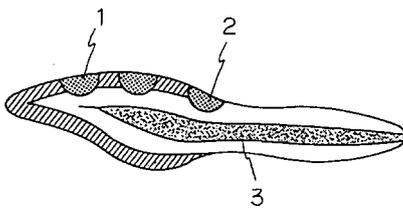
30

40

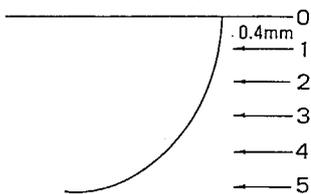
50

- 6 : グラスアイオノマー C X
- 7 : フルオロボンド

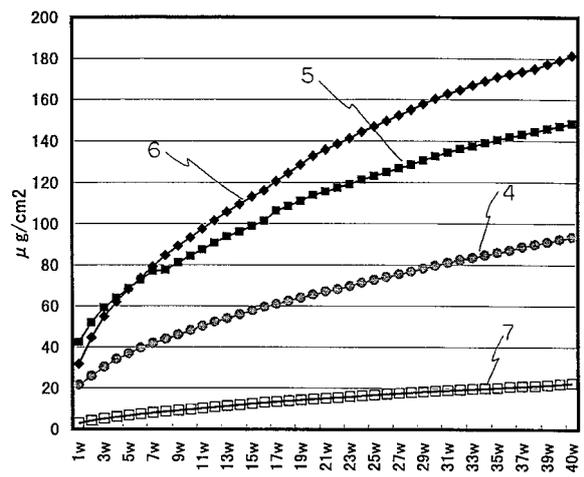
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



イオン交換水中への放置時間 (週)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 4/00 (2006.01) C 0 9 J 4/00
C 0 9 J 4/02 (2006.01) C 0 9 J 4/02

(72)発明者 紅露 良明
京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 株式会社松風内
(72)発明者 木本 勝也
京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 株式会社松風内
(72)発明者 信野 和也
京都府京都市東山区福稲上高松町 1 1 番地 株式会社松風内

審査官 鶴見 秀紀

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 8 0 8 1 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A61K 6/00