

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4416675号
(P4416675)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010. 2. 17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 6/083 (2006. 01)	A 6 1 K 6/083 5 0 0
A 6 1 C 13/00 (2006. 01)	A 6 1 C 13/00 C
A 6 1 C 13/23 (2006. 01)	A 6 1 C 13/23

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-33557 (P2005-33557)	(73) 特許権者	399011900
(22) 出願日	平成17年2月9日 (2005. 2. 9)		ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2005-225880 (P2005-225880A)		ミット ペシュレンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成17年8月25日 (2005. 8. 25)		Heraeus Kulzer GmbH
審査請求日	平成17年4月18日 (2005. 4. 18)		
(31) 優先権主張番号	102004006643.4		ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリュエナ
(32) 優先日	平成16年2月10日 (2004. 2. 10)		ー ヴェーク 11
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		Gruener Weg 11, D-6
前置審査			3450 Hanau, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動性の裏層材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流動性であり、そのまま容易に可視であり、かつ歯牙硬物質との区別が可能である、
光硬化性の裏層材において、以下

A) 少なくとも 1 種の重合性モノマー

B) 少なくとも 1 種の光開始剤

C) 歯科用途のための標準重合ランプを用いた 40 秒間の光重合において (ISO 40
49 により測定された) 1 mm を上回る完全硬化深さが生じる、0.3 質量% ~ 0.50
質量% の量の二酸化チタン

D) 以下の群：歯科用ガラス、金属酸化物、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩、ケイ酸から成る
充填材

を含有することを特徴とする裏層材。

【請求項 2】

成分 A) として (メタ) アクリレート又はアクリレートを含有する、請求項 1 記載の裏
層材。

【請求項 3】

成分中に

D) ケイ酸バリウムガラス

を含有する、請求項 1 又は 2 記載の裏層材。

【請求項 4】

10

20

回転粘度測定法（コーン／プレート、測定コーン 25 mm、1°、平坦；測定プレート 180°、平坦、温度 23 ± 0.1 °C）を用いて構造破壊／構造形成試験で測定された、6.0～100 Pa s（剪断速度 100 / 秒で測定された平均値、30 秒間の剪断後の測定）及び 125～400 Pa s（100 / 秒から 0.05 / 秒への剪断速度の低下の 10 秒後に測定された、0.05 / 秒の剪断速度での平均値）の剪断粘度を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の裏層材。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の裏層材の製造法において、前記の裏層材を二酸化チタン 0.3 質量%～0.50 質量%を用いて高白色に着色することを特徴とする、裏層材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンポジット充填材の施与前に、準備された歯窩洞中に導入される、流動性の裏層材（ライナー）に関する。

【背景技術】

【0002】

側歯領域における接着補綴はすでに久しい以前から補綴治療においてアマルガムよりも高い割合で使用されており（非特許文献 1）、現在では通常付加的な裏層材なしで使用されている。間接的な補綴、例えばセラミックインレー及びクラウンの場合にのみ、整復裏層材は方法技術的に依然として合理的であると評価されている。しかしながらこれは同様に接着補綴された支台築造コンポジットから成ることがある。

【0003】

裏層材の機能 — 化学的、熱的及び機械的な害毒物からの歯の防護 — は、一方では象牙質接着を担っているが；但しこれは正しく使用されることを前提としており、それというのも、正しく使用される場合にのみ、一方では術後の苦痛を回避し、他方では細菌が侵入しないように象牙質を封鎖することができるからである。開口した象牙細管に沿った細菌の侵入は、裏層材を配置するための主要な理由の 1 つであり；極めて不利な場合には、象牙細管を介して細菌又は毒素が歯髄中に侵入し、そこで歯髄炎又は感染壊死を招き得る。確かにこれは、象牙質接着で十分に封鎖された表面により、裏層材と同様に効果的に回避することができる。コンポジット又はセラミックから成る金属不含の整復物は、象牙質創傷の熱的及び機械的な保護の役割を果たす。

【0004】

覆すことが困難な、別個の裏層材の使用に関する議論は以下の通りである：コンポジット充填材を再度除去しなければならない場合、歯冠色コンポジットを深い歯髄近傍領域内か又は歯頸部の窩洞縁部で完全に除去するという治療者にとって本当に骨の折れる作業をしなくてはならない（非特許文献 2）。この場合しばしば、必要な分よりも多くの歯牙硬物質が除去されてしまい（非特許文献 3、4、5）、しばしば医原性の露髄を招く。コンポジットを修正する際の更に高められた時間因子は、Krejci により、例えばガラスイオノマーセメントにおける 11 分及びアマルガム充填物における 15 分に対して、24 分の平均修正時間であることが記載されている（非特許文献 2）。他の著者は、確かにコンポジット補綴物の際のより短い修正時間を記載してはいるが（非特許文献 6）、しかしながら他の非歯冠色材料に対する治療時間の相対的な延長についても記載している。

【0005】

一般に、製造指示によれば、コンポジット充填物は総じて再度除去されるべきではなく、それというのも、一生の耐久性が約束されているからである。しかしながら臨床上の現実では別の様相を呈しており：ここでは、コンポジット材料が完全に修復され得る場合にも、時折コンポジット補綴物が再度除去されねばならない。修復の可能性に関して、接着コンポジット補綴物は明らかに別の補綴材料よりも優れてはいるが；しかしながらそれにもかかわらず、全てのコンポジット材料を窩洞から完全に除去することが必要とされる若

10

20

30

40

50

干の適応が残っている。この場合、褐色の縁部間隙に沿って深く移動させることが必ずしも容易に可能であるとは限らず；深い歯髄近傍の領域では常に歯髄損傷の危険がある。しばしば、“安全のためにも”、本来必要な分よりも明らかに多くの歯牙硬物質が除去されてしまい：Millarらは、コンポジット充填物の修正の際に、窩洞が医原性により37%まで拡大してしまうことを記載している（非特許文献6）。

【0006】

上記問題を解決する試みは既になされており、例えば、歯科材料をフォトクロミック着色剤でマーキングすることにより（DE19520016C2）上記問題を解決することが試みられている。材料中に導入されたフォトクロミック物質は、重合ランプで露光されると短時間でオリーブ褐色へと変色し、治療者には、除去の際に、まだ充填物の領域内で作業をしているのか否かが分かるはずである。開発により、Vivadent, Liechtenstein社の製品である“Tetric（登録商標）Flow Chroma”がもたらされた。Szepら（非特許文献5）は、インビトロの研究においてTetric Flow Chromaの使用を試験し；驚異的にも、彼らは、Tetric Ceram Chromaを窩洞底部のみならず窩洞壁部にも施与した場合にのみ、充填物を修正する際の歯牙物質欠損の著しい低下を認めた。—Tetric Flow Chromaを専ら窩洞底部のみで使用し、なおも材料を全ての窩洞縁部で使用した場合には—修正時間の著しい低減を確認することができなかった。これは一部には重合ランプを用いたフォトクロミック物質の必要な付加的な光活性化によるものであると考えられる。露光は複数回行わねばならず、変色はそれほど長くは続かず、更に、補綴物の標準的な日常管理の際に、比較的薄い充填物を貫通して活性化されることができた。また、補綴物下に帯褐色の微光を認めることができた場合に、治療者に十分に「不快感」をもたらした。当然のことながら常に別の補綴物のみを除去しなくてはならず、当然のことながら決してそれ自体は除去してはならないため、これが充填物下に存在するウ蝕であるのか、又は“Tetric Flow Chroma”の使用であるのかという疑問が常に懸念される。従って、根拠のないウ蝕の疑念を招かない適当な裏層材が求められている。

【0007】

更に、光作用下に変色特性を有する接着剤が提案され（US6528555B1）、その際、変色は永続的である。可逆性の変色を伴う歯科材料はUS6670436B2にも記載されている。

【特許文献1】DE19520016C2

【特許文献2】US6528555B1

【特許文献3】US6670436B2

【非特許文献1】Sundberg H, Mejare I, Espelid I, Tveit AB: Swedish dentists decisions on preparation techniques and restorative materials. Acta Odontol Scand 58, 135 (2000)

【非特許文献2】Krejci I, Lieber CM, Lutz F: Time requirement to remove totally bonded tooth-colored posterior restorations and related tooth substance loss. Dent Mater 11, 34 (1995)

【非特許文献3】Hunter AJ, Hunter AR, Treasure ET: Increases in cavity volume as sociated with the removal of Class II amalgam and composite restorations. Oper Dent 20, 2 (1995)

【非特許文献4】Millar BJ, Robinson PB, Davies BR: Effects of the removal of composite resin restorations on class II cavities. Br Dent J 10, 210 (1992)

【非特許文献5】Szep S, Alamouti C, Baum C, Schmidt D, Gerhard T, Heidemann D: Revision von Kompositfüllungen und deren Einfluss auf die Kavitaetenimenson und die aufgewendete Zeit in Abhaengigkeit vom verwendeten Material. Dtsch Zahnarzt 1 Z 57, 219-226 (2002)

【非特許文献6】Ernst CP, Canbek K, Aksogan K, Willershausen B: Two-year clinical performance of a packable posterior composite with and without a flowable composite liner. Clin Oral Invest

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

他の方法、例えば付加的な露光を行う必要なく、硬化後に、上に存在するコンポジット充填物を除去する際か又は除去した後に、そのまま良好に可視であり、かつ歯牙硬物質との区別が可能である、コンポジット充填物のための流動性でありかつ光硬化性である裏層材を提供するという課題が存在する。

【0009】

この場合、光重合の際の、白色の十分な不透明度の達成と（ISO－標準4049に準拠して測定された）1mmを上回る完全硬化との間の妥協を見い出すことが重要である。この1mmとは、不透明な充填材に関するISO－標準4049の基準値に由来するものである。

10

【0010】

高白色に着色されたフローコンポジットの高い不透明度を実現することは重要であり、それというのも、そのような材料は単に薄層においてのみ適用されるからである。このような境界設定材料が慣用のフローコンポジットと同じ不透明度を有する場合、その白色にもかかわらず、歯牙硬物質と見分けることができないか又は単に十分に見分けることができるに過ぎないであろう。相応する高い不透明度の調節は技術的には原則的に問題がないが、それに対して材料の引き続く光硬化はすでに問題である。光硬化性材料が不透明であればある程、重合サイクル中で重合できる層厚がよりよりわずかになってしまう。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

驚異的にも、前記問題の解決は、天然歯牙硬物質への移行の色彩の対照に富むマーキングのための、流動性の裏層コンポジットにおける高白色の対照色の適度な使用により成功する。

【0012】

この場合、以下

A) 少なくとも1種の重合性モノマー

B) 少なくとも1種の重合開始剤

C) 白色顔料0.3～10質量%

30

を含有する、流動性であり、そのまま容易に可視であり、かつ歯牙硬物質との区別が可能である、光硬化性の裏層材が生じる。

【0013】

高白色顔料を使用する際の利点は、別個の光活性等が不必要である永続的な着色である。天然歯牙硬物質の色彩の区別は、支台築造コンポジットにおいて既に久しく効果的に適用されている方法である。対照色である青色、灰色又は雪白色により、極めて迅速に、調剤境界上での残留する材料の識別が可能となる。そのような青色の対照色は、光硬化性支台築造コンポジットRebilda LC (VOCO, Cuxhaven) 中に含まれている。これにより、他の全ての比較群（窩洞底部上のTetric Ceram、Tetric Flow、Tetric Flow Chroma、及び全ての窩洞面上のTetric Ceram、Tetric Flow Chroma）に対して著しく低下した修正時間を達成することができ、かつ部分的に、低下した物質欠損（例外：窩洞壁部にもTetric Flow Chromaを施与した群に対しては著しい差異はなかった）を達成することができた（非特許文献5）。

40

【0014】

裏層材の対照色としての白色は、充填療法に関して以下の利点を有する：即ち、このような着色された材料が、窩洞壁部に、例えば隣接する箱状物(Kasten)の歯頸部の段(Stufe)に施与される場合、補綴物下の深いウ蝕の見せかけがなく、総合的な審美的外観を妨げない。

【0015】

高白色の裏層材が窩洞縁部で審美的に好ましくない白色の筋又は帯を引き起こし得ると

50

いう危惧は、実地では確認されていない。反対に、例えばアマルガム残分により変色された歯牙物質が光学的にライトニングされた場合、裏層材の高い白色度は有利であり得る。

【0016】

白色顔料として、高い屈折率を有する公知の酸化物、例えば Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 又は TiO_2 が該当する。 TiO_2 は有利である。白色顔料は混合物中に有利に0.3～10%存在してよい。

【0017】

モノマーとして、歯科分野で慣用のモノマーが該当する。そのうち、メタクリレート又はアクリレートは有利である。ラジカル重合性単官能性モノマーは、例えばモノ（メタ）アクリルアミド及びモノ（メタ）アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、メチルー、エチルー、ブチルー、ベンジルー、フルフリルー又はフェニル（メタ）アクリレートである。多官能性モノマーは、公知の多官能性アクリレートもしくはメタクリレート、例えばビスフェノール-A-ジ（メタ）アクリレート、ビス-GMA（メタクリル酸とビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルとからの付加生成物）、UDMA（2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2,2,4-ヘキサメチレンジイソシアネートとからの付加生成物）、ジー、トリ-又はテトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリットテトラ（メタ）アクリレート、並びにブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート又は1,12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレートである。

【0018】

充填材として、上記の白色顔料の他に、他の金属酸化物、例えばアルミナ、ジルコニア、酸化スズ、チタニア、金属硫酸塩、歯科用ガラス、熱分解法シリカ又は沈降シリカ、アルミノシリケートガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、石英、ストロンチウムシリケート、ホウケイ酸ストロンチウム、シリウムシリケート、リチウムアルミニウムシリケート、アモルファスシリカ、フィロケイ酸塩、ゼオライト又はその混合物が該当する。

【0019】

有利な光開始剤は、ベンゾフェノン、ベンゾイン並びにその誘導体、又はアルファージケトン又はその誘導体、例えば9,10-フェナントレンキノン、ジアセチル又は4,4-ジクロロベンジルである。殊に有利に、カンファーキノン及び2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンが、殊に有利にアルファージケトンが、還元剤としてのアミン、例えば4-(N,N-ジメチルアミノ)-安息香酸エステル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチル-sym.-キシリジン又はトリエタノールアミンと組み合わせて使用される。更に、アシルホスフィン、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニル-又はビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-N-プロピルフェニルホスフィンオキシドも殊に適当である。

【0020】

本発明による流動性の充填材は、有利には、回転粘度測定法（Paar Physika Rheometer UDS 200、方法 コーン／プレート、測定コーン MK20（25mm、1°）、平坦；測定プレート 180° 平坦、温度 23±0.1℃）を用いた構造破壊／構造形成試験において、6.0～100 Pa s（剪断速度 100/秒で測定された平均値、30秒間の剪断後の測定）及び125～400 Pa s（100/秒から0.05/秒への剪断速度の低下後10秒間測定された、0.05/秒の剪断速度での平均値）の剪断粘度を有する。コーン／プレート測定の際、試料は、極めて傾斜の緩やかなコーンと同軸のプレートとの間の剪断間隙中に存在する。コーンの角度を選択することにより、測定間隙中に均一の剪断速度分布が生じる。

【0021】

本発明の実施を以下の実施例をもとに詳説する。百分率の記載は以下の記載においても質量に関するものである：

【実施例】

【0022】

実施例 1

本発明による裏層材のための組成物は以下の成分を有する：

ビスフェノール A-プロピルオキシジメタクリレート 25.5%

TEDMA 11.5%

開始剤複合体 1%

Ba-Al-シリケートガラス ($d_{50} = 0.985 \mu$) 60.5%

シラン化された二酸化チタン 0.5%

上記成分を一緒に添加し、遮光下にミキサー中で均質にする。

【0023】

実施例 2

種々の白色度を有する試料の比較は、硬化深さに対するその効果を示す：

【0024】

【表 1】

試料	1	2	3	4	5	6	ISO 4049
チタンホワイト(TiO_2)%	0,05	0,06	0,11	0,25	0,33	0,50	基準値なし
ISO4049 に準拠して測定した Translux CL を用いて 40 秒露光した際の硬化深さ	>3 mm	>3 mm	>3 mm	2,6 mm	2,2 mm	2 mm	不透明な充填材に関して 1.0mm
透明度 [%]	42,9	43,1	35	23,9	18	11,2	基準値なし

【0025】

前記表に記載された種々の強さで顔料着色されたペーストで試験した。

【0026】

透明-半透明-測定を、その都度 Datacolor 色彩計 SF600、試験体厚 1.0 mm、直径 20 mm、シェード (Blende) 18 mm を用いて行い、透明度測定を、白色及び黒色の背景 (参照タイル) 上での測定により行った。硬化深さの測定を ISO 4049 に準拠して Translux Energy Lampe で露光して行った。

【0027】

2 mm の硬化深さを有する試料 6 は、剔除の際に明らかに可視でありかつ硬化象牙質を覆うのに十分な被覆力と、充填材に関する ISO 4049 規準値よりも明らかに大きな硬化深さとの間の理想的な妥協物であることが判明した。殊に、窩洞が深い場合には、患者の口腔内で、光装置を、重合させるべき材料の表面上に直接置くことができないため、この 2 倍高い硬化深さは実施において合理的である。

【0028】

二酸化チタンの明らかにより高い含分を有する試料は、確かに同様に良好な被覆力を示すが、しかしながらそれ以外では硬化深さが低下する。確かに、任意のより高い開始剤濃度であればこれを部分的に補うことができるであろうが、しかしながらそうするとペーストはより高い感光性を有し、かつより強度に黄変し得るであろう。

フロントページの続き

- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 アンドレアス グルンドラー
ドイツ連邦共和国 ヴッパータール アム エーレント 7
- (72)発明者 アルベルト エルドリッヒ
ドイツ連邦共和国 パート ナウハイム シュヌアシュトラーク 18
- (72)発明者 ミヒャエル グレチュミール
ドイツ連邦共和国 フランクフルト エンクハイマー シュトラーク 10
- (72)発明者 クラウス＝ペーター エルンスト
ドイツ連邦共和国 マインツ ドレクスラーヴェーク 12アー

審査官 原田 隆興

- (56)参考文献 特開平06-336410 (JP, A)
特開2004-196735 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|--------|-------|
| A 61 K | 6/083 |
| A 61 C | 13/00 |
| A 61 C | 13/23 |