

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年8月5日(05.08.2021)



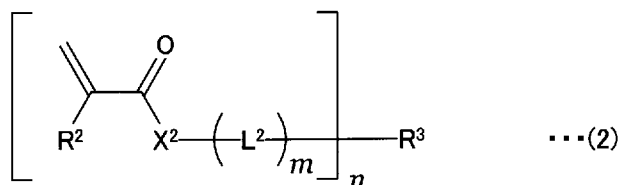
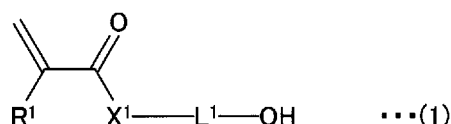
(10) 国際公開番号

WO 2021/152944 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 6/831 (2020.01) A61K 6/889 (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/040649
- (22) 国際出願日: 2020年10月29日(29.10.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-015160 2020年1月31日(31.01.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社ジーシー (GC CORPORATION) [JP/JP]; 〒4101307 静岡県駿東郡小山町中日向584番1 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 石田 彩香 (ISHIDA, Ayaka); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP). 田中 宏治 (TANAKA, Koji); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP). 藤本 絢香 (FUJIMOTO, Ayaka); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: GLASS IONOMER CEMENT FOR DENTAL USE

(54) 発明の名称: 歯科用グラスアイオノマーセメント



(57) Abstract: One embodiment of the present invention is a glass ionomer cement for dental use that includes a first agent that contains an ionomer glass powder and a second agent that contains a polycarboxylic acid polymer and water, the first agent also containing a water-soluble compound that is represented by general formula (1) (in which R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, X¹ is -O- or -NH-, and L¹ is an alkylene group) and a water-soluble compound that is represented by general formula (2) (in which R² is a hydrogen atom or a methyl group, X² is -O- or -NH-, L² is an alkylene oxy group, R³ is an n-valent organic group, m is an integer from 1 to 42, and n is an integer from 2 to 6).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の一態様は、歯科用グラスアイオノマーセメントにおいて、アイオノマーガラス粉末を含む第1剤と、ポリカルボン酸系重合体及び水を含む第2剤を有し、前記第1剤は、一般式(1)(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 X^1 は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 L^1 は、アルキレン基である。)で表される水溶性化合物と、一般式(2)(式中、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 X^2 は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、 L^2 は、アルキレンオキシ基であり、 R^3 は、 n 価の有機基であり、 m は、1以上42以下の整数であり、 n は、2以上6以下の整数である。)で表される水溶性化合物をさらに含む。

明 細 書

発明の名称： 歯科用グラスアイオノマーセメント

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用グラスアイオノマーセメントに関する。

背景技術

[0002] 従来、う蝕を治療する際に、窩洞を形成した後、グラスアイオノマーセメントを窩洞に充填し、硬化させることにより、歯を修復する。

[0003] 粉液型のグラスアイオノマーセメントは、一般に、アイオノマーガラス粉末を含む第1剤と、ポリカルボン酸系重合体及び水を含む第2剤を有する。

[0004] アイオノマーガラス粉末としては、例えば、フルオロアルミノシリケートガラス粉末が知られている。

[0005] また、粉液型のグラスアイオノマーセメントとして、ラジカル重合性単量体をさらに含む第1剤を有するレジン強化グラスアイオノマーセメントが知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-72072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

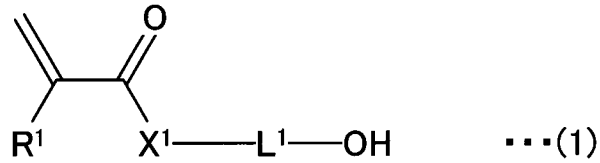
[0007] しかしながら、粉液型のグラスアイオノマーセメントの硬化体の歯質に対する接着性及び機械的強度をさらに向上させることが望まれている。

[0008] 本発明の一態様は、硬化体の歯質に対する接着性及び機械的強度に優れる歯科用グラスアイオノマーセメン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

[0009] 本発明の一態様は、歯科用グラスアイオノマーセメントにおいて、アイオノマーガラス粉末を含む第1剤と、ポリカルボン酸系重合体及び水を含む第2剤を有し、前記第1剤は、一般式（1）

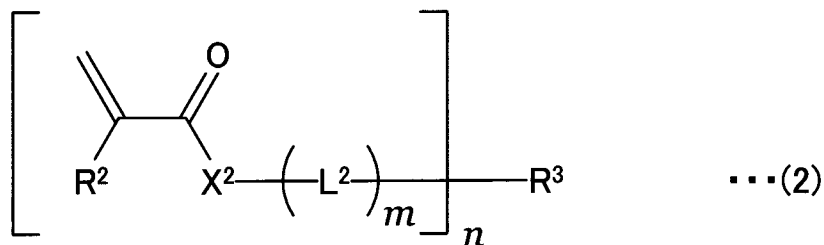
[0010] [化1]



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 X^1 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 L^1 は、アルキレン基である。)

で表される水溶性化合物と、一般式(2)

[0011] [化2]



(式中、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 X^2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 L^2 は、アルキレンオキシ基であり、 R^3 は、 n 価の有機基であり、 m は、1以上42以下の整数であり、 n は、2以上6以下の整数である。)
で表される水溶性化合物をさらに含む。

発明の効果

[0012] 本発明の一態様によれば、硬化体の歯質に対する接着性及び機械的強度に優れる歯科用グラスアイオノマーセメントを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 次に、本発明を実施するための形態を説明する。

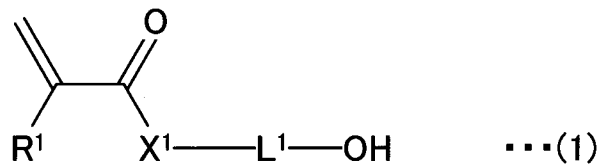
[0014] [歯科用グラスアイオノマーセメント]

本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントは、アイオノマーガラス粉末を含む第1剤と、ポリカルボン酸系重合体及び水を含む第2剤を有する。

[0015] (第1剤)

第1剤は、一般式(1)

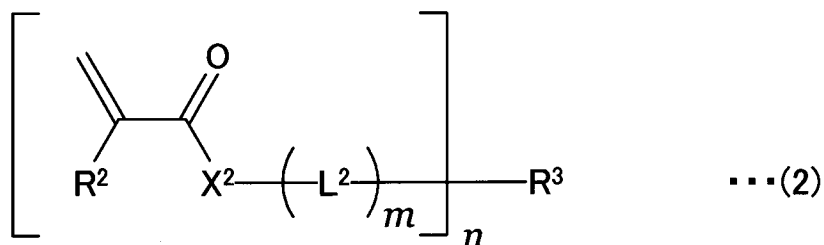
[0016] [化3]



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 X^1 は、 ---O--- 又は ---NH--- であり、 L^1 は、アルキレン基である。)

で表される水溶性化合物と、一般式(2)

[0017] [化4]



(式中、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 X^2 は、 ---O--- 又は ---NH--- であり、 L^2 は、アルキレンオキシ基であり、 R^3 は、 n 価の有機基であり、 m は、1以上42以下の整数であり、 n は、2以上6以下の整数である。)

で表される水溶性化合物をさらに含む。

[0018] 本明細書及び請求の範囲において、水溶性化合物とは、 20°C における水に対する溶解度が $10\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ 以上である化合物を意味する。

[0019] 一般式(1)で表される水溶性化合物は、水酸基を有する単官能のラジカル重合性単量体であるため、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体は、歯質に対する接着性に優れる。

[0020] 一般式(1)の L^1 におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

[0021] 一般式(1)で表される水溶性化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリルアミド等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0022] 一般式(2)で表される水溶性化合物は、水酸基を有さない多官能のラジカル重合性単量体であるため、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体は、吸水膨張しにくく、機械的強度に優れる。また、一般式(2)で表される水溶性化合物は、ポリカルボン酸系重合体との親和力が高いため、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体は、歯質に対する接着性に優れる。さらに、一般式(2)で表される水溶性化合物は、分子量が大きいため、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化時の収縮応力が小さくなり、その結果、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体は、歯質に対する接着性に優れる。

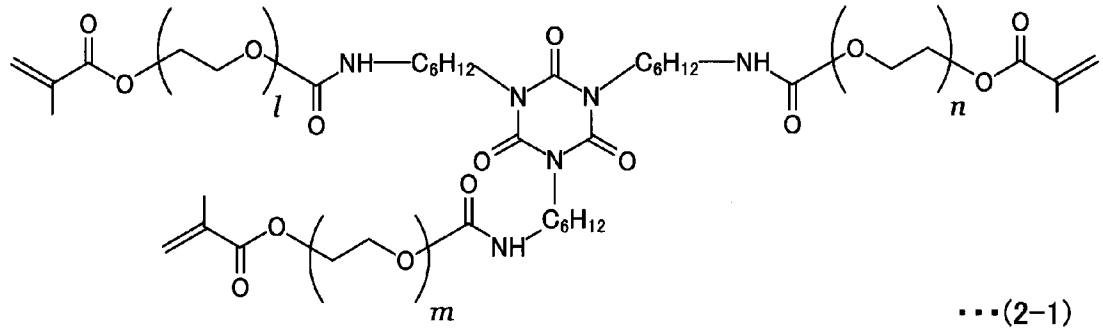
[0023] 一般式(2)の L^2 におけるアルキレンオキシ基としては、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等が挙げられる。

[0024] 一般式(2)の R^3 における n 価の有機基は、ヘテロ原子を含んでいてもよいし、ヘテロ原子を含んでいなくてもよい。

[0025] 一般式(2)で表される水溶性化合物は、一般式(2-1)

[0026]

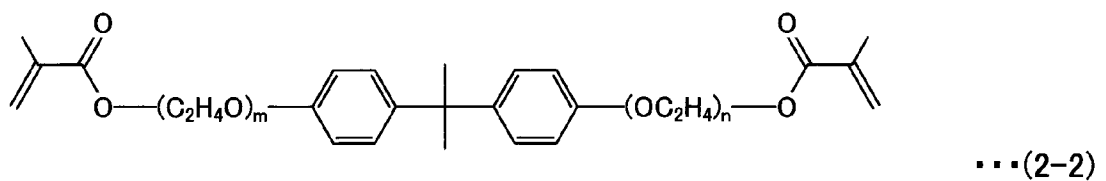
[化5]



(式中、 l 、 m 及び n の和は、15以上45以下である。)

で表される化合物、及び／又は、一般式(2-2)

[0027] [化6]



(式中、 m 及び n の和は、20以上40以下である。)

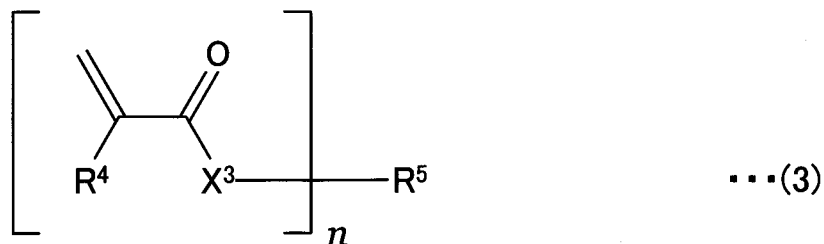
で表される化合物であることが好ましい。

[0028] 一般式(2)で表される水溶性化合物の分子量は、1000以上であることが好ましい。

[0029] 第1剤は、一般式(3)

[0030]

[化7]

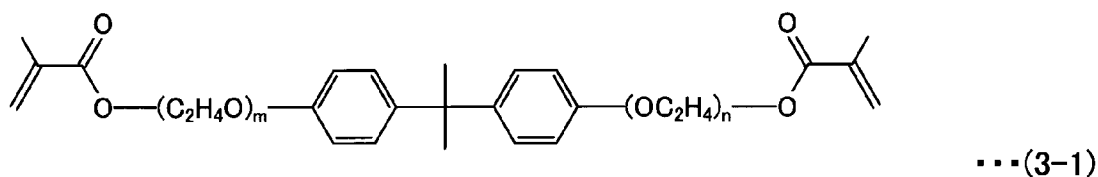


(式中、 R^4 は、水素原子又はメチル基であり、 X^3 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 R^5 は、 n 価の有機基であり、 n は、2以上6以下の整数である。)で表される非水溶性化合物をさらに含むことが好ましい。これにより、本実施形態の歯科用ガラスアイオノマーセメントの硬化体の機械的強度が向上する。

[0031] 一般式(3)で表される非水溶性化合物は、水酸基及びアルキレンオキシ基を有さない多官能のラジカル重合性単量体であるため、本実施形態の歯科用ガラスアイオノマーセメントの硬化体は、さらに吸水膨張しにくくなり、機械的強度が向上する。

[0032] 一般式(3)で表される化合物としては、例えば、ジ-2-メタクリロイルオキシエチルー2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート、トリエチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、化学式(3-1)

[0033] [化8]



(式中、 m 及び n の和は、10である。)

で表される化合物等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0034] 一般式(1)～(3)で表される化合物の総質量に対する一般式(1)で表される化合物の質量の比は、5～80%であることが好ましく、10～60%であることがさらに好ましい。一般式(1)～(3)で表される化合物の総質量に対する一般式(1)で表される化合物の質量の比が5%以上であると、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体の歯質に対する接着性が向上し、80%以下であると、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体の機械的強度が向上する。

[0035] 一般式(1)～(3)で表される化合物の総質量に対する一般式(2)で表される化合物の質量の比は、2～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましい。一般式(1)～(3)で表される化合物の総質量に対する一般式(2)で表される化合物の質量の比が2%以上であると、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体の歯質に対する接着性が向上し、30%以下であると、本実施形態の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化体の機械的強度が向上する。

[0036] アイオノマーガラスとしては、ポリカルボン酸系重合体と反応して、硬化することが可能であれば、特に限定されないが、例えば、フルオロアルミノシリケートガラス等が挙げられる。

[0037] フルオロアルミノシリケートガラス中のアルミニウムの含有量は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)に換算した量で、20～40質量%であることが好ましく、20～35質量%であることがさらに好ましい。

[0038] フルオロアルミノシリケートガラス中のケイ素の含有量は、酸化ケイ素(SiO_2)に換算した量で、20～50質量%であることが好ましく、20～45質量%であることがさらに好ましい。

[0039] フルオロアルミノシリケートガラス中のフッ素(F)の含有量は、1～30質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがさらに好ましい。

- [0040] フルオロアルミノシリケートガラス中のリンの含有量は、酸化リン (V) (P_2O_5) に換算した量で、0～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましい。
- [0041] フルオロアルミノシリケートガラス中のカルシウム (Ca) の含有量は、酸化カルシウム (CaO) に換算した量で、0～40質量%であることが好ましく、0～30質量%であることがさらに好ましい。
- [0042] フルオロアルミノシリケートガラス中のストロンチウム (Sr) の含有量は、酸化ストロンチウム (SrO) に換算した量で、0～40質量%であることが好ましく、0～30質量%であることがさらに好ましい。
- [0043] フルオロアルミノシリケートガラス中のカルシウム及びストロンチウムの総含有量は、それぞれ酸化カルシウム (CaO) 及び酸化ストロンチウム (SrO) に換算した量で、15～40質量%であることが好ましく、15～30質量%であることがさらに好ましい。
- [0044] アイオノマーガラス粉末は、重合性基を有するシランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。
- [0045] 重合性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0046] 第1剤は、重合禁止剤をさらに含んでいてもよい。
- [0047] 重合禁止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシルエン、6-*tert*-ブチルー2,4-キシレノール等が挙げられる。
- [0048] (第2剤)
- ポリカルボン酸系重合体としては、特に限定されないが、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸の単独重合体又は共重合体を用いることができる。
- [0049] α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニット酸、メサコン

酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

[0050] また、ポリカルボン酸系重合体は、 α ， β －不飽和カルボン酸と、 α ， β －不飽和カルボン酸と共重合することが可能なモノマーとの共重合体であってもよい。

[0051] α ， β －不飽和カルボン酸と共重合することが可能なモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0052] この場合、ポリカルボン酸系重合体を構成するモノマーに対する α ， β －不飽和カルボン酸の割合は、50質量%以上であることが好ましい。

[0053] ポリカルボン酸系重合体は、アクリル酸又はイタコン酸の単独重合体又は共重合体であることが好ましい。

[0054] なお、ポリカルボン酸系重合体は、少なくとも一部が粉末であってもよい。

[0055] 第2剤は、フィラーをさらに含むことが好ましい。

[0056] フィラーは、有機フィラー及び無機フィラーのいずれであってもよいが、無機フィラーであることが好ましい。

[0057] 無機フィラーを構成する材料としては、ポリカルボン酸系重合体と反応せず、硬化しない材料であれば、特に限定されないが、例えば、シリカ、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、チタニア、硫酸バリウム等が挙げられ、二種以上を併用してもよい。

[0058] 上記以外のフィラーとして、無機フィラーと、モノマーを含む組成物を重合した後、粉碎して得られる有機無機複合フィラーを使用することも可能である。

[0059] フィラーは、重合性基を有するシランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。

[0060] 重合性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ －メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ －メタクリロイルオキシ

プロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0061] 第1剤及び／又は第2剤は、重合開始剤をさらに含むことが好ましい。

[0062] 重合開始剤としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、レーシステイン塩酸塩等が挙げられる。

[0063] 第2剤は、pH調整剤をさらに含んでもよい。

[0064] pH調整剤としては、例えば、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。

実施例

[0065] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

[0066] [フィラーの作製]

自動乳鉢を用いて、無水ケイ酸粉末100質量部、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの50質量%エタノール溶液2質量部を混合した後、130℃で2時間加熱処理し、フィラー（A）を得た。

[0067] [第2剤（A）の作製]

フィラー（A）20質量部、50質量%ポリアクリル酸水溶液70質量部、酒石酸8質量部、レーシステイン塩酸塩2質量部を混合し、ペースト状の第2剤（A）を得た。

[0068] [第2剤（B）の作製]

レーシステイン塩酸塩の代わりに、ベンゼンスルフィン酸ナトリウムを用いた以外は、第2剤（A）と同様にして、ペースト状の第2剤（B）を得た。

[0069] [アイオノマーガラス粉末（A）の作製]

酸化アルミニウム粉末21質量部、無水ケイ酸粉末44質量部、フッ化カルシウム粉末12質量部、リン酸カルシウム粉末14質量部、炭酸ストロンチウム粉末9質量部からなる原料組成物を充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持して熔融させた後、冷却し、フルオロアルミノシリケー

トガラスを得た。次に、ボールミルを用いて、フルオロアルミノシリケートガラスを10時間粉碎した後、200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させ、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（A）を得た。

[0070] 自動乳鉢を用いて、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（A）100質量部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの50質量%エタノール溶液2質量部を混合した後、130℃で2時間加熱処理し、アイオノマーガラス粉末（A）を得た。

[0071] [アイオノマーガラス粉末（B）の作製]

酸化アルミニウム粉末22質量部、無水ケイ酸粉末43質量部、フッ化カルシウム粉末12質量部、リン酸カルシウム粉末15質量部、炭酸ストロンチウム粉末8質量部からなる原料組成物を用いた以外は、アイオノマーガラス粉末（A）と同様にして、アイオノマーガラス粉末（B）を得た。

[0072] [アイオノマーガラス粉末（C）の作製]

酸化アルミニウム粉末23質量部、無水ケイ酸粉末41質量部、フッ化カルシウム粉末10質量部、リン酸カルシウム粉末13質量部、炭酸ストロンチウム粉末13質量部からなる原料組成物を用いた以外は、アイオノマーガラス粉末（A）と同様にして、アイオノマーガラス粉末（C）を得た。

[0073] [実施例1～6、比較例1～6]

表1に示す配合〔質量%〕で、アイオノマーガラス粉末、一般式（1）で表される水溶性化合物、一般式（2）で表される水溶性化合物、一般式（3）で表される非水溶性化合物、重合禁止剤を混合し、ペースト状の第1剤を得た。

[0074] 得られた第1剤と、第2剤（表1参照）を組み合わせ、ガラスアイオノマーセメントとした。

[0075] なお、表1の略称の定義は、以下の通りである。

[0076] HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート

HEAA：ヒドロキシエチルアクリルアミド

BPE-1300N：EO変性ビスフェノールAジメタクリレート（一般

式 (2-2) で表される化合物 ; $m + n = 30$) (新中村化学工業製)

UA-7100 : イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート (一般式 (2-1) で表される化合物 ; $l + m + n = 27$) (新中村化学工業製)

UDMA : ジー2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート

GDMA : グリセリンジメタクリレート

BPE-500 : EO変性ビスフェノールAジメタクリレート (一般式 (2-2) で表される化合物 ; $m + n = 10$) (新中村化学工業製)

BPE-900 : EO変性ビスフェノールAジメタクリレート (一般式 (2-2) で表される化合物 ; $m + n = 17$) (新中村化学工業製)

BHT : ジブチルヒドロキシトルエン

なお、一般式 (1) ~ (3) で表される化合物の水溶性、非水溶性は、以下のようにして判定した。

[0077] [水溶性、非水溶性]

蒸留水 4 g、試料 0.4 g を 20℃ で十分攪拌し、30 分間静置した後に、目視で観察した。このとき、白濁しておらず、二相に分離していない場合は、水溶性と判定し、白濁している場合又は二相に分離している場合は、非水溶性と判定した。

[0078] 次に、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の歯質に対する接着性、曲げ強さを評価した。

[0079] [硬化体の歯質に対する接着性]

第1剤と、第2剤を、質量比 1 : 1 で練和することにより得られるガラスアイオノマーセメントの練和物を、試料として用いて、硬化体の歯質に対する接着性を評価した。

[0080] 具体的には、歯根を除去した牛歯の歯冠部の唇側面を耐水研磨紙 # 120 で研磨して象牙質を露出させた。次に、直径 3 mm の穴を開けたフッ素樹脂製のシールを象牙質に貼付して試験面の被着面積を規定した後、試料を試験

面に塗布した。次に、予め被着面をサンドブラスト処理した直径10mmのステンレス鋼製の丸棒を試験面に押し付けた後、10Nの負荷をかけて圧接し、試験片を得た。次に、37℃、95%RHの雰囲気下に、試験片を1時間保管した後、37℃の水中に試験片を浸漬して保管し、試験片を作製し始めてから24時間後に引っ張り接着試験を実施し、硬化体の歯質に対する接着性を評価した。即ち、オートグラフ（島津製作所製）に試験片をセットした後、試験面に対して垂直に引っ張り負荷を加え、破断するまでの最大荷重を記録した。最大荷重を被着面積で除して、試験片の引っ張り接着強さを算出した。

[0081] なお、硬化体の歯質に対する接着性を、以下の基準で判定した。

[0082] 優：試験片の引っ張り接着強さが6MPa以上である場合

良：試験片の引っ張り接着強さが5MPa以上6MPa未満である場合

不可：試験片の引っ張り接着強さが5MPa未満である場合

[硬化体の曲げ強さ]

第1剤と、第2剤を、質量比1：1で練和することにより得られるガラスアイオノマーセメントの練和物を、試料として用い、ISO 9917-2：2017 Annex Cに準じて、硬化体の曲げ強さを評価した。

[0083] 具体的には、25mm×2mm×2mmのステンレス鋼製の金型に試料を充填した後、プラスチックフィルムを介して、ステンレス鋼板で挟んでクランプで固定した。次に、37℃、95%RHの雰囲気下に1時間保管して、試料を硬化させた。次に、クランプを外した後、プラスチックフィルムを除去して、金型から試験片を取り外した。次に、試験片を耐水研磨紙#320で研磨してバリを除去した後、37℃の水中に試験片を保管し、試験片を作製し始めてから24時間後に曲げ試験を実施した。即ち、オートグラフ（島津製作所製）に試験片を設置した後、クロスヘッドスピード1mm/minの条件で、曲げ試験を実施し、硬化体の曲げ強さを評価した。このとき、曲げ試験を実施する直前に、水中から試験片を取り出し、マイクロメータを用いて、試験片の寸法を測定した。

[0084] なお、硬化体の曲げ強さを、以下の基準で判定した。

[0085] 優：試験片の曲げ強さが40MPa以上である場合

良：試験片の曲げ強さが35MPa以上40MPa未満である場合

不可：試験片の曲げ強さが35MPa未満である場合

表1に、グラスアイオノマーセメントの硬化体の歯質に対する接着性、曲げ強さの評価結果を示す。

[0086]

[表1]

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
	第1剤の配合 [質量%]											
アイオノマーガラス粉末	A	70			70	70	70					70
	B		67					70				
	C			70					75	70	70	
一般式(1)で表される 水溶性化合物	HEMA	4.995	14.988	7.992	6.994	6.994	14.985	6.994	2.997		6.994	
	HEAA					7.992						
一般式(2)で表される 水溶性化合物	BPE-1300N	2.997	1.998	2.997		1.998						
	UA-7100				1.998	1.998				1.998		
一般式(3)で表される 非水溶性化合物	UDMA	4.995	4.996	4.995	4.996	4.995	4.995	4.996	6.993	4.996	4.996	4.995
	TEGDMA	4.995		3.996	5.989		4.995	5.989		5.989	5.989	
	GDMA		5.989			5.989						14.985
	BPE-500	11.988	4.996	9.99	9.993	9.99	4.995	11.991	14.985	16.987	9.993	9.99
重合禁止剤	BPE-900										1.998	
	BHT	0.03	0.033	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.025	0.03	0.03	0.03
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
第2剤	A	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	A
硬化体の歯質に対する 接着性 [MPa]	6.4	7.7	6.7	6.2	7.5	7.2	4.5	4.5	1.0	3.8	1.2	0.5
判定	優	優	優	優	優	優	不可	不可	不可	不可	不可	不可
硬化体の曲げ強さ [MPa]	43.1	49.0	42.8	43.0	51.0	44.0	34.0	43.5	52.0	41.9	46.0	32.0
判定	優	優	優	優	優	優	不可	優	優	優	優	不可

表1から、実施例1～6のガラスアイオノマーセメントは、硬化体の歯質に対する接着性及び曲げ強さが高いことがわかる。

[0087] これに対して、比較例1～3、5のガラスアイオノマーセメントは、第1

剤が一般式（２）で表される水溶性化合物を含まないため、硬化体の歯質に対する接着性が低い。

[0088] 比較例４のグラスアイオノマーセメントは、第１剤が一般式（１）で表される水溶性化合物を含まないため、硬化体の歯質に対する接着性が低い。

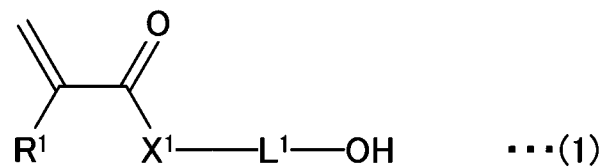
[0089] 比較例６のグラスアイオノマーセメントは、第１剤が一般式（１）で表される水溶性化合物及び一般式（２）で表される水溶性化合物のいずれも含まないため、硬化体の歯質に対する接着性及び曲げ強さが低い。

[0090] 本願は、日本特許庁に２０２０年１月３１日出願された基礎出願２０２０－０１５１６０号の優先権を主張するものであり、その全内容を参照によりここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] アイオノマーガラス粉末を含む第1剤と、
 ポリカルボン酸系重合体及び水を含む第2剤を有し、
 前記第1剤は、一般式（1）

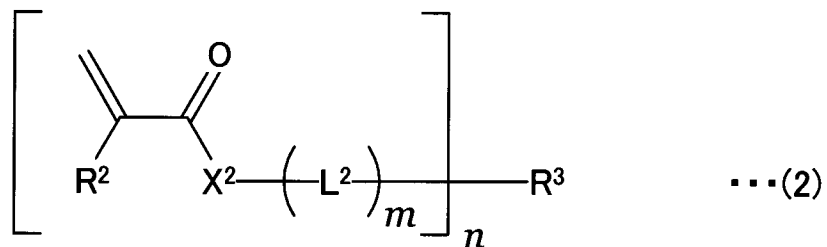
[化9]



（式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、X¹は、－O－又は－NH－であり、L¹は、アルキレン基である。）

で表される水溶性化合物と、一般式（2）

[化10]



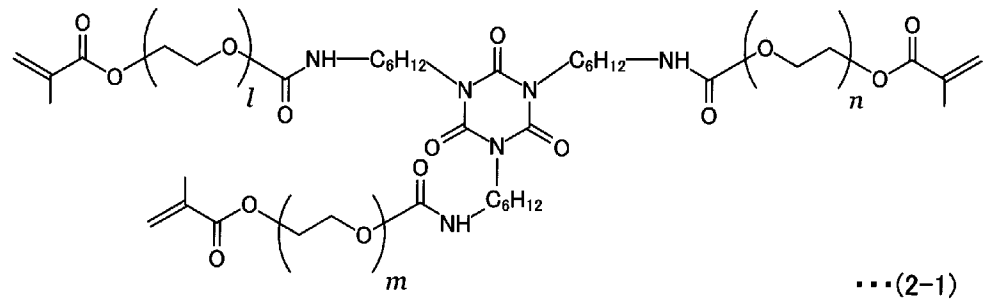
（式中、R²は、水素原子又はメチル基であり、X²は、－O－又は－NH－であり、L²は、アルキレンオキシ基であり、R³は、n価の有機基であり、mは、1以上42以下の整数であり、nは、2以上6以下の整数である。）

で表される水溶性化合物をさらに含む、歯科用ガラスアイオノマーセ

メント。

[請求項2] 前記一般式（１）で表される水溶性化合物及び前記一般式（２）で表される水溶性化合物は、それぞれ 20℃における水に対する溶解度が 10g / 100g H₂O 以上である、請求項 1 に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント。

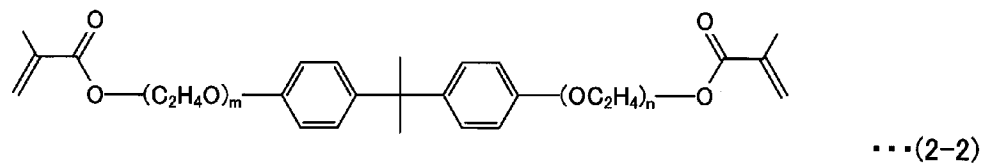
[請求項3] 前記一般式（２）で表される水溶性化合物は、一般式（２－１）
[化11]



（式中、l、m及びnの和は、15以上45以下である。）

で表される化合物、及び／又は、一般式（２－２）

[化12]



（式中、m及びnの和は、20以上40以下である。）

で表される化合物である、請求項 1 に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/040649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. A61K6/831 (2020.01) i, A61K6/887 (2020.01) i, A61K6/889 (2020.01) i
FI: A61K6/889, A61K6/831, A61K6/887

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. A61K6/831, A61K6/887, A61K6/889

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

GAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/045880 A1 (GC CORPORATION) 02 April 2015, claims, examples	1-3
A	JP 3-47107 A (DEN MAT CORP.) 28 February 1991, claims, page 3, lower right column, third line from the bottom to page 4, upper right column, sixth line from the bottom	1-3
A	JP 2003-12433 A (KURARAY CO., LTD.) 15 January 2003, paragraph [0029], examples	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16.12.2020

Date of mailing of the international search report
28.12.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/040649

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015/045880 A1	02.04.2015	JP 2016-222542 A claims, examples	
JP 3-47107 A	28.02.1991	US 5334625 A claims, column 5, line 60 to column 6, line 49 US 5151453 A EP 391619 A2	
JP 2003-12433 A	15.01.2003	US 2003/0055123 A1 paragraph [0085], examples EP 1269968 A1 CN 1394566 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/831(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; A61K 6/889(2020.01)i FI: A61K6/889; A61K6/831; A61K6/887										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K6/831; A61K6/887; A61K6/889 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2015/045880 A1 (株式会社ジーシー) 02.04.2015 (2015 - 04 - 02) 特許請求の範囲、実施例	1-3								
A	JP 3-47107 A (デンマツト コーポレイション) 28.02.1991 (1991 - 02 - 28) 特許請求の範囲、第3頁右下欄下から3行-第4頁右上欄下から6行	1-3								
A	JP 2003-12433 A (株式会社クラレ) 15.01.2003 (2003 - 01 - 15) 段落0029、実施例	1-3								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 16.12.2020		国際調査報告の発送日 28.12.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 樹理 4C 4498 電話番号 03-3581-1101 内線 3452								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/040649

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/045880	A1	02.04.2015	JP	2016-222542	A	
				特許請求の範囲、実施例			
JP	3-47107	A	28.02.1991	US	5334625	A	
				Claims, column 5, line 60-column 6, line 49			
				US	5151453	A	
				EP	391619	A2	
JP	2003-12433	A	15.01.2003	US	2003/0055123	A1	
				[0085], examples			
				EP	1269968	A1	
				CN	1394566	A	