

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-515443

(P2007-515443A)

(43) 公表日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
A 6 1 K	6/087	(2006.01)	A 6 1 K	6/087	4 C 0 8 9
A 6 1 K	6/08	(2006.01)	A 6 1 K	6/08	H

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-546012 (P2006-546012)	(71) 出願人	502289695
(86) (22) 出願日	平成16年12月17日 (2004.12.17)		デンツプライ デトレイ ゲー. エム. ベー. ハー.
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月18日 (2006.8.18)		ドイツ国. コンスタンツ. デー-78467. デートレイ-ストラッセ 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/014430	(74) 代理人	100064447
(87) 国際公開番号	W02005/063171		弁理士 岡部 正夫
(87) 国際公開日	平成17年7月14日 (2005.7.14)	(74) 代理人	100085176
(31) 優先権主張番号	03029825.1		弁理士 加藤 伸晃
(32) 優先日	平成15年12月23日 (2003.12.23)	(74) 代理人	100094112
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用根管充填材料

(57) 【要約】

(i) 2 3 で 1 0 0 P a s 未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマー、(i i) 該アミノ末端プレポリマー (i) と重付加可能な化合物、(i i i) 少なくとも 3 m m / m m A l の最小限の放射能不透過度をもたらす 4 0 ~ 8 5 重量%の充填剤からなる、重合開始剤の非存在下で硬化可能な歯科用根管封止組成物。

【特許請求の範囲】

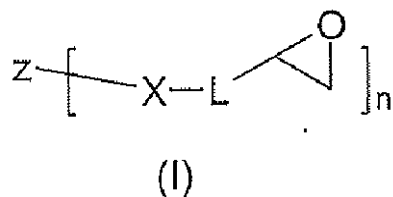
【請求項 1】

歯科用根管封止組成物であって、

(i) 23 で 100 Pas 未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマーであって、

(a) 1 モルの下記式 (I) の化合物

【化 1】



10

(式中、

Z は、

n 価の $C_{2-4} 2$ 炭化水素基を表し、該基は、1 ~ 6 個の酸素原子を含有していてもよく、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、

X は、

単結合又は

C_{1-6} アルキル基で置換された酸素原子若しくは窒素原子

を表し、

L は、

単結合又は

任意で置換された C_{1-16} アルキレン基、

任意で置換された C_{6-14} アリーレン基、

任意で置換された C_{7-16} アルキレンアリーレン基、

任意で置換された C_{7-16} アリーレンアルキレン基を表し、

該基は、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、及び

n は 2 ~ 6 の整数を表す) と、

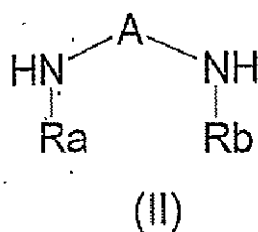
(b) 少なくとも n モルの 1 種類以上の化合物であって、

(b1) 下記式 (II)

20

30

【化 2】



(式中、

A は、

二価の飽和脂肪族 C_{2-16} 炭化水素基又は二価の飽和脂環式 C_{3-6} 炭化水素基を表し、該基は、1 ~ 6 個の酸素原子を含有していてもよく、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、

R_a 及び R_b は同じか又は異なっており、水素原子、 C_{1-6} アルキル基又は C_{3-14} シクロアルキル基を表し、該基は、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される 1 つ以上の基で置換されていてもよい)、

又は

(b2) 式 (III)



(式中、 R' は、

40

50

置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、
 置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、
 置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アラルキル基を表し、
 該基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から
 選択される1つ以上の基で置換されていてもよい)

の、任意でさらなるジアミン化合物又はポリアミン化合物と組合される、少なくとも n モ
 ルの1種類以上の化合物と、

を反応させることにより得ることができる、アミノ末端プレポリマー、

(ii) 該アミノ末端プレポリマー (i) と重付加することができる化合物、及び

(iii) 少なくとも 3 mm/mmAl の最小限の放射能不透過度をもたらす $40 \sim 85$ 重量%の充填剤
 からなる、歯科用根管封止組成物。

【請求項2】

前記Zが、2～4個の酸素原子を有していてもよく、1～6個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基で
 置換されていてもよい飽和脂肪族 $C_{2 \sim 18}$ 飽和炭化水素鎖、又は1～6個の $C_1 \sim C_4$ ア
 ルキル基で置換されていてもよい置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリーレンアルキレ
 ンアリーレン基を表す、請求項1に記載の歯科用根管封止組成物。

【請求項3】

前記Xが酸素原子であり、及び/又は前記Lが、アルキレン基、好ましくはメチレン基
 であり、及び/又はX-Lが $-OCH_2-$ である、請求項1又は2に記載の歯科用根管封
 止組成物。

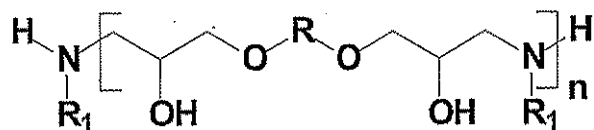
【請求項4】

前記nが2である、請求項1～3のいずれかに記載の歯科用根管封止組成物。

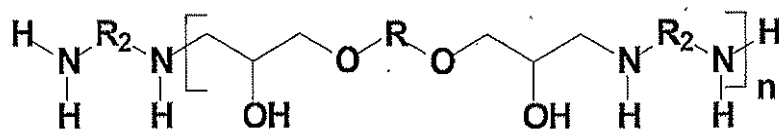
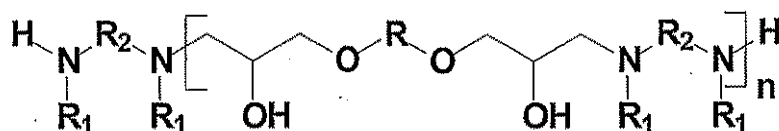
【請求項5】

前記アミノ末端プレポリマーが、
 下記式

【化3】



30



40

(式中、

Rは、

請求項1に定義されるZ、好ましくは、

二価の置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基、

二価の置換若しくは非置換の $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン基、

二価の置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキレン基、

二価の置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリーレンアルキレンアリーレン基を表し、

R_1 は、

水素又は

50

置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、
置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、
置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アラルキル基を表し、

R_2 は、

二価の置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基、
二価の置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキレン基、
二価の置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アラルキレン基を表し、及び

n は整数である)

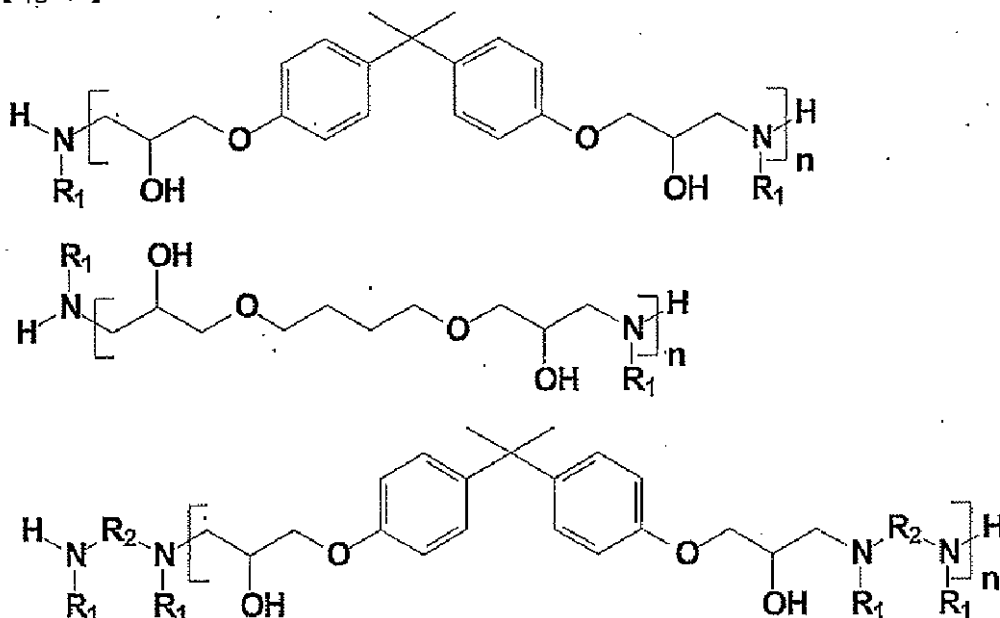
のいずれか 1 つで表されるプレポリマーである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の歯科用根管封止組成物。

10

【請求項 6】

前記アミノ末端プレポリマーが、下記式

【化 4】



20

30

(式中、 R^1 及び R^2 は、請求項 5 に定義されるものである)

のいずれか 1 つで表されるプレポリマーである、請求項 5 に記載の歯科用根管封止組成物。

【請求項 7】

前記アミノ末端プレポリマー (i) と重付加することができる化合物が、二官能性若しくは多官能性アクリレート、二官能性若しくは多官能性エポキシド、二官能性若しくは多官能性イソシアネート、二官能性若しくは多官能性イソチオシアネート、二官能性若しくは多官能性アシルアミド、又は二官能性若しくは多官能性マレイミドから選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の歯科用根管封止組成物。

40

【請求項 8】

前記充填剤が、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 $BiPO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $BaWO_4$ 、 SrF_2 、又は Bi_2O_3 を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の歯科用根管封止組成物。

【請求項 9】

二成分系組成物の形態である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の歯科用根管封止組成物。

【請求項 10】

前記二成分系組成物が、粉末/液体又はペースト/ペースト系である、請求項 12 に記載の歯科用根管封止組成物。

【請求項 11】

予備製作根管コーンの製造のための、請求項 1 に記載の歯科材料の使用。

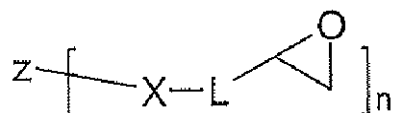
50

【請求項 12】

23 で 100 Pas 未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマーであって、

(a) 1モルの下記式 (I) の化合物

【化 5】



(I)

10

(式中、

Z は、n 価の C_{2-4} 炭化水素基を表し、該基は 1 ~ 6 個の酸素原子を含有していてもよく、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、

X は、

単結合又は

C_{1-6} アルキル基で置換された酸素原子若しくは窒素原子を表し、

L は、

単結合又は

任意で置換された C_{1-16} アルキレン基、

任意で置換された、 C_{6-14} アリーレン基、

任意で置換された C_{7-16} アルキルアリーレン基、

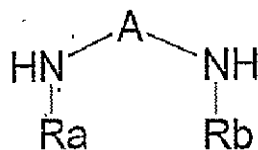
任意で置換された C_{7-16} アリールアルキレン基を表し、

該基は、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、及び n は 2 ~ 6 の整数を表す) と、

(b) 少なくとも n モルの 1 種類以上の化合物であって、

(b1) 下記式 (II)

【化 6】



(II)

30

(式中、

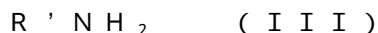
A は、

二価の飽和脂肪族 C_{2-16} 炭化水素基又は二価の飽和脂環式 C_{3-6} 炭化水素基を表し、該基は、1 ~ 6 個の酸素原子を含有していてもよく、1 ~ 6 個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよく、

40

R_a 及び R_b は、同じであるか又は異なっており、水素原子、 C_{1-6} アルキル又は C_{3-14} シクロアルキル基を表し、該基は、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される 1 つ以上の基で置換されていてもよい)、又は

(b2) 式 (III)



(式中、 R' は、

置換若しくは非置換の C_{1-18} アルキル基、

置換若しくは非置換の C_{3-18} シクロアルキル基、

置換若しくは非置換の C_{7-30} アラルキル基を表し、該基は、 C_{1-4} アルキル基

50

、 C_{1-4} アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される1つ以上の基で置換されていてもよい)

の、任意でさらなるジアミン化合物又はポリアミン化合物と組合される、少なくともnモルの1種類以上の化合物と、

を反応させることにより得ることができる、歯科用組成物におけるアミノ末端プレポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合触媒の非存在下で付加重合により硬化可能な歯科用根管封止組成物に関する。 10

【背景技術】

【0002】

歯科用根管封止組成物は、多くの場合、ニードルの管(canal)を通して根管内に適用される。ニードル管の寸法が小さいため、組成物は低い粘度を有することが必要とされる。あるいは、歯科用根管封止組成物は、レンチュロス(lentulos)又はガッタパーチャチップを用いるにより適用される。したがって、粘度は、薄層が形成され得るように低くなければならない。適用技術とは関係なく、材料の粘度は、組成物が根管の歯質管内に侵入し得るように充分低くなければならない。

【0003】

歯科用根管封止組成物の適用は、X線処理により確認される。放射能不透過性を条件とするため、この組成物は、相当量の放射能不透過性充填剤を含有することが必要とされる。 20

【0004】

歯科用根管封止組成物は、適用例において二成分系ペースト/ペースト系を開示している特許文献1により知られている。この二成分系ペースト/ペースト系は、等モル量の低分子量ジアミンと低分子量ジアクリレートとを、任意で組成物の粘度を調整するための反応性希釈剤の存在下で付加重合させることに基づいている。

【0005】

最近、第一級モノアミン及び/又は二第二級(disecundary)ジアミン並びにジエポキシド(特許文献2)、ジアクリレート(特許文献1)及びビスアクリルアミド(特許文献3)から構成される根管封止材料が開示された。これらの材料は、いくつかの有益な特性、例えば、低速付加重合による相対的に長い作用期間、高放射能不透過性、低容積収縮、低溶解性及び気密シール能などを示す(非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3及び非特許文献4)。 30

【0006】

しかしながら、歯科用根管封止組成物中における低分子量アミンの存在は、深刻な欠点をもたらす。かかるアミンの根管からの漏出により、細胞に傷害性のある効果が高頻度で観察される。さらに、特許文献3の硬化組成物は相当な溶解性を示し、それにより、細胞の傷害性の問題が悪化し、適用にさらなる問題が生じる。最後に、低分子量アミンの高い蒸気圧及びプラスチックパッケージへの高い浸透率により、特許文献3の組成物は、産業上での利用には問題がある。(非特許文献5、非特許文献6、非特許文献7及び非特許文献8)。 40

【0007】

特許文献3で具体的に開示されるポリアミノエステルは、粘性が高く、またその粘度を低下させるために、相当量の反応性希釈剤の使用が必要とされる。しかしながら、反応性希釈剤は、付加重合によって重合できず、重合開始剤の存在が必要とされる。

【0008】

特許文献4には、2段階反応によって得ることのできる重合性マクロモノマーが開示されており、第1段階ではジエポキシドを二第二級ジアミンと反応させて中間体プレポリマ 50

ーを得て、これを第2段階において2, 3-エポキシプロピル-(メタ)アクリレートと反応させるというものである。対応する参照例5によれば、中間体プレポリマーは単離されない。したがって、特許文献4は、中間体プレポリマーを開示できていない。さらに、特許文献4は、23で100Pas未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマーを提供するのに適した中間体プレポリマーを開示していない。

【特許文献1】国際公開第02/13767号

【特許文献2】米国特許第5,624,976号

【特許文献3】国際公開第02/13768号

【特許文献4】米国出願公開第2002/0143108号

【非特許文献1】Int. Endod. J. 2003 Jan; 36(1):54-63

10

【非特許文献2】Int. Endod. J. 1999 Sep; 32(5):415-8

【非特許文献3】Aust. Endod. J. 2001 Apr; 27(1):33-5

【非特許文献4】J. Endod. 1999 Mar; 25(3):172-7

【非特許文献5】Endod. Dent. Traumatol. 1998 Aug; 14(4):182-5

【非特許文献6】Endod. Dent. Traumatol. 2000 Dec; 16(6):287-90

【非特許文献7】J. Endod. 2000 Aug; 26(8):462-5

【非特許文献8】J. Endod. 2000 Apr; 26(4):228-9

【非特許文献9】Acta Polym. 37(1986) 272

【非特許文献10】Angew. Makromol. Chem. 147(1987)71

【非特許文献11】Acta Polym. 45(1994) 73

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、低粘度、低細胞傷害性及び低溶解度を有する一方、優れた機械的特性、例えば、低収縮率及び柔軟性を有し、及び製造及び適用時に取り扱いの問題を生じない歯科用根管封止組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の課題は、請求項に従って解決される。本発明は、重合開始剤の非存在下で硬化可能な歯科用根管封止組成物を提供するものであり、この組成物が、

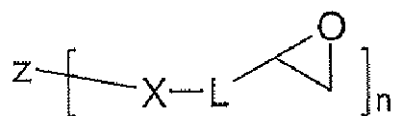
30

(i) 23で100Pas未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマーであって、

(a) 1モルの下記式(I)の化合物

【0011】

【化1】



(I)

40

【0012】

(式中、

Zは、

n価のC₂~₄炭化水素基を表し、この基は1~6個の酸素原子を含有していてもよく、1~6個のC₁~₄アルキル基で置換されていてもよく、

Xは、

単結合又は

C₁~₆アルキル基で置換された酸素原子若しくは窒素原子を表し、

Lは、

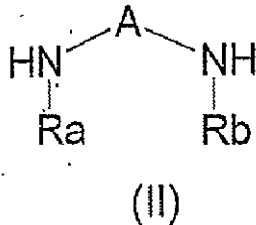
50

単結合又は
 任意で置換された $C_{1 \sim 16}$ アルキレン基、
 任意で置換された、 $C_{6 \sim 14}$ アリーレン基、
 任意で置換された $C_{7 \sim 16}$ アルキレンアリーレン基、
 任意で置換された $C_{7 \sim 16}$ アリーレンアルキレン基を表し、
 この基は、1～6個の $C_{1 \sim 4}$ アルキル基で置換されていてもよく、及び
 n は2～6の整数を表す)と、

(b) 少なくとも n モルの1種類以上の化合物であって、
 (b1) 下記式 (II)

【0013】

【化2】



10

【0014】

(式中、

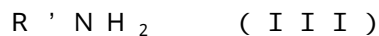
20

A は、
 二価の飽和脂肪族 $C_{2 \sim 16}$ 炭化水素基又は二価の飽和脂環式 $C_{3 \sim 6}$ 炭化水素基を表し、
 この基は、1～6個の酸素原子を含有していてもよく、1～6個の $C_{1 \sim 4}$ アルキル基
 で置換されていてもよく、

R_a 及び R_b は、同じであるか又は異なっており、
 水素原子、 $C_{1 \sim 6}$ アルキル又は $C_{3 \sim 14}$ シクロアルキル基を表し、この基は、 $C_{1 \sim 4}$
 $C_{1 \sim 4}$ アルキル基、 $C_{1 \sim 4}$ アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される1つ
 以上の基で置換されていてもよい)、

又は

(b2) 式 (III)



30

(式中、 R' は、

置換若しくは非置換の $C_{1 \sim 18}$ アルキル基、
 置換若しくは非置換の $C_{3 \sim 18}$ シクロアルキル基、
 置換若しくは非置換の $C_{7 \sim 30}$ アラルキル基を表し、この基は、 $C_{1 \sim 4}$ アルキル
 基、 $C_{1 \sim 4}$ アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される1つ以上の基で
 置換されていてもよい)

の、任意でさらなるジアミン化合物又はポリアミン化合物と組合される、少なくとも n モ
 n の1種類以上の化合物と、を反応させることにより得ることができるアミノ末端プレポ
 リマー、

40

(ii) 上記アミノ末端プレポリマー (i) と重付加することができる化合物、

(iii) 少なくとも 3 mm/mmA1 の最小限の放射能不透過度をもたらす 40～8
 5 重量%の充填剤
 からなる。

【0015】

本発明はまた、歯科用組成物、好ましくは歯科用根管封止組成物における、23 で1
 00 Pas 未満の粘度を有するアミノ末端プレポリマーの使用を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

式 (I) において、Z は、任意で1～6個の酸素原子を含有する n 価の $C_{2 \sim 4, 2}$ 炭化

50

水素基であり、これは、1～6個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい。好ましくは、Zは、 n 価の C_{2-22} 炭化水素基である。Zは、二価($n=2$)、三価($n=3$)、四価($n=4$)、五価($n=5$)、又は六価($n=6$)であり得る。好ましいZは、二価又は三価、最も好ましくは二価である。上記炭化水素基は、1～6個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい。アルキル基の具体例は、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル又はtert-ブチルである。上記炭化水素基は、1～6個の酸素原子を上記炭化水素基内に、脂肪族若しくは芳香族エーテル結合、ケト基、カルボン酸基、ヒドロキシル基又はエステル基の形態で含有していてもよい。具体的には、Zは、二価の置換若しくは非置換の C_{1-18} アルキレン基、置換若しくは非置換の C_{6-14} アリーレン基、置換若しくは非置換の C_{3-18} シクロアルキレン基、置換若しくは非置換の C_{7-30} アリーレンアルキレンアリーレン基であってもよい。好ましくは、Zは、2～4個の酸素原子を有していてもよく、1～6個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい飽和脂肪族 C_{2-18} 炭化水素鎖を表すか、又はZは、1～6個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい置換若しくは非置換の C_{7-30} アリーレンアルキレンアリーレン基であってもよい。特に、Zは、アルキレン基又は2,2-ビス(フェニレン)プロパン基- $C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4$ -であってもよい。

10

20

30

40

50

【0017】

式(I)において、Xは、単結合又は C_{1-6} アルキル基で置換された酸素原子若しくは窒素原子を表す。好ましくは、Xは酸素原子である。

【0018】

式(I)において、Lは、単結合、又は任意で置換された C_{1-16} アルキレン基、任意で置換された C_{6-14} アリーレン基、任意で置換された C_{7-16} アルキレンアリーレン基、任意で置換された C_{7-16} アリーレンアルキレン基であってもよく、この基は、1～6個の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい。 C_{1-16} アルキレン基の例は、メチレン、エチレン、プロピレン又はブチレンである。 C_{6-14} アリーレン基の例は、 p -フェニレン又は m -フェニレンである。 C_{7-16} アルキレンアリーレン基の例は、 $-(CH_2)_x C_6H_5-$ (式中、 x は1～6の整数である)である。 C_{7-16} アリーレンアルキレン基の例は、 $-C_6H_5(CH_2)_x-$ (式中、 x は1～6の整数である)である。好ましくは、Lは、任意で置換された C_{1-16} アルキレン基、特に、メチレン基である。

【0019】

好ましい実施形態では、Xが酸素原子であり、及び/又はLが、アルキレン基、好ましくはメチレン基であり、及び/又はX-Lが $-OCH_2-$ である。

【0020】

式(II)において、Aは、二価の飽和脂肪族 C_{2-16} 炭化水素基又は二価の飽和脂環式 C_{3-6} 炭化水素基であり、これらの基は、2～16個の炭素原子、好ましくは4～10個の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝鎖アルキレン基、又は3～6個の炭素原子、好ましくは4～6個の炭素原子を有するシクロアルキレン基に基づいていてもよい。上記炭化水素基は、1つ以上の C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよい。アルキル基の具体例は、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル又はtert-ブチルである。上記炭化水素基は、1～6個の酸素原子を、アミノ基と連結された炭素鎖内に、又は側鎖内に含有していてもよい。好ましくは、二価の飽和脂肪族 C_{2-16} 炭化水素基又は二価の飽和脂環式 C_{3-6} 炭化水素基は、エーテル結合の存在及びかさ高い基の非存在により、高度に柔軟である。好ましい実施形態では、Aは、エーテル結合を含有していてもよい直鎖アルキレン基に基づく二価の基である。好ましい実施形態では、Aは $-(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ であってもよい。

【0021】

R_a 及び R_b は、同じであっても異なってもよく、水素原子、 C_{1-6} アルキル基又は C_{3-14} シクロアルキル基を表す。 C_{1-6} アルキル基としては、1～6個の炭素

原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有する直鎖状又は分鎖状アルキル基が挙げられ、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル及び*n*-ヘキシルが挙げられる。 C_{3-14} シクロアルキル基としては、3～14個の炭素原子を有するものが挙げられ、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシルが挙げられる。 C_{1-6} アルキル基及び C_{3-14} シクロアルキル基は、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される1つ以上の基で任意に置換されていてもよい。 C_{1-4} アルキル基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖状又は分鎖状アルキル基が挙げられ、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルが挙げられる。 C_{1-4} アルコキシ基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖状又は分鎖状アルコキシ基が挙げられ、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ及び*tert*-ブトキシが挙げられる。 R_a 及び R_b は水素が好ましい。

10

20

30

40

50

【0022】

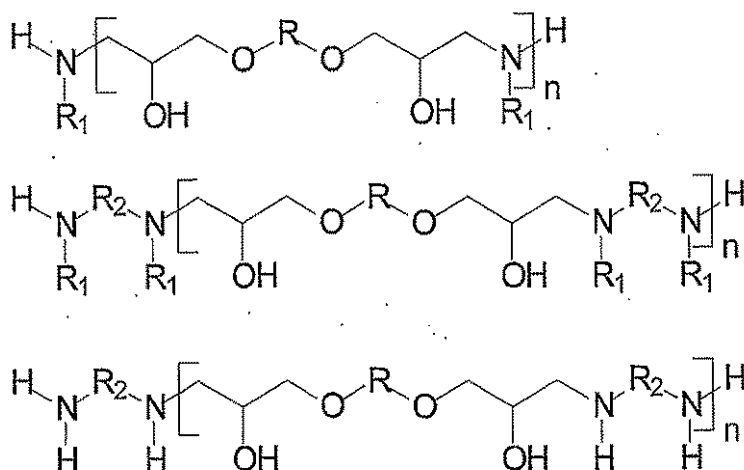
プレポリマーの調製において、式(II)の化合物は、式 RNH_2 のアミン化合物(式中、 R は、 C_{1-6} アルキル又は C_{3-14} シクロアルキル基を表し、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、フェニル基及びヒドロキシ基から選択される1つ以上の基で置換されていてもよい)、又はさらなるジアミン化合物若しくはポリアミン化合物と組合せて使用してもよい。式 R_aNH_2 のアミン及び/又はさらなるジアミン化合物若しくはポリアミン化合物は、プレポリマーの調製のための反応に使用される式(II)の化合物の最大 $n/1.5$ モル、好ましくは $n/20 \sim n/2$ モルの代わりに使用することができる(ここで、 n は上記で定義されたとおりである)。式(II)のジアミンとの組合せで使用される成分の量は、プレポリマーの粘度が、 $100 Pa \cdot s$ 、好ましくは $80 Pa \cdot s$ 、より好ましくは $20 Pa \cdot s$ を超えないように選択される。

【0023】

好ましいアミノ末端プレポリマーは、下記式：

【0024】

【化3】



【0025】

(式中、

R は、

請求項1に定義される Z 、好ましくは、

二価の置換若しくは非置換の C_{1-18} アルキレン基、

二価の置換若しくは非置換の C_{6-14} アリーレン基、

二価の置換若しくは非置換の C_{3-18} シクロアルキレン基、

二価の置換若しくは非置換の $C_7 \sim C_{30}$ アリーレンアルキレンアリーレン基を表し、

R₁ は、
 水素又は
 置換若しくは非置換の C₁ ~ C₁₈ アルキル基、
 置換若しくは非置換の C₃ ~ C₁₈ シクロアルキル基、
 置換若しくは非置換の C₇ ~ C₃₀ アラルキル基を表し、

R₂ は、
 二価の置換若しくは非置換の C₁ ~ C₁₈ アルキレン基、
 二価の置換若しくは非置換の C₃ ~ C₁₈ シクロアルキレン基、
 二価の置換若しくは非置換の C₇ ~ C₃₀ アラルキレン基を表し、及び
 n は整数である)

10

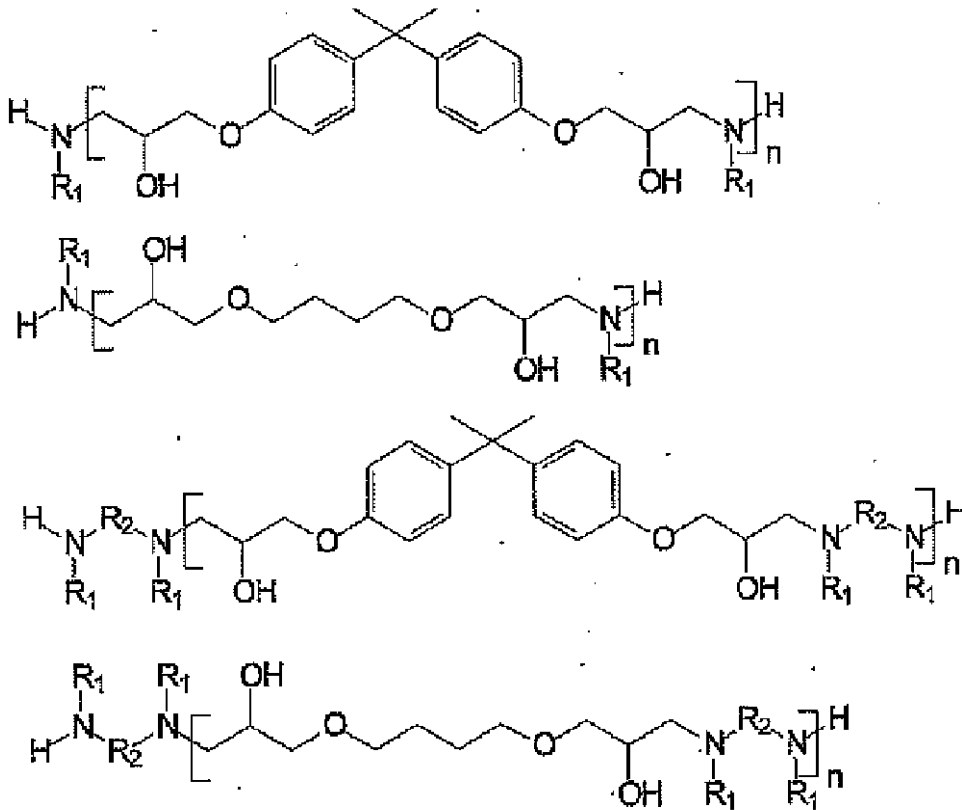
により特徴づけられる。

【0026】

最も好ましくは、アミノ末端プレポリマーは、下記式：

【0027】

【化4】



20

30

【0028】

(式中、R¹ 及び R² は上記で定義されたとおりである)

のうちの1つのプレポリマーである。

40

【0029】

アミノ末端プレポリマーを根管充填材料の成分として適用することは、低分子量アミンの含量が大きく低減されるため有益である。したがって、パッケージ材料との適合性及び生体適合性が改善される。さらに、重合収縮率が低下する。

【0030】

第二級アミン末端エポキシド-アミンプレポリマーの合成は、非特許文献9、非特許文献10及び非特許文献11に記載されている。これらのプレポリマーは、さらなる付加重合又は根管封止剤の組成物のいずれにも適用されない。

【0031】

アミノ末端プレポリマー(i)と重付加することができる化合物は、二官能性若しくは

50

多官能性アクリレート、二官能性若しくは多官能性エポキシド、二官能性若しくは多官能性イソシアネート、二官能性若しくは多官能性イソチオシアネート、二官能性若しくは多官能性アクリルアミド、又は二官能性若しくは多官能性マレイミドから選択される。

【0032】

歯科用根管封止材料は、アミノ末端プレポリマーと、二官能性若しくは多官能性のエポキシド、アクリレート、アクリルアミド、マレイニミド、イソシアネート、チオイソシアネートとを、これらの化合物を均一に混合した直後に付加重合することにより重合させる。

【0033】

放射能不透過性充填剤の適用により、少なくとも3mm/mmAl、好ましくは、少なくとも5~7mm/mmAl、最も好ましくは、少なくとも7mm/mmAlの放射能不透過度をもたらされる。充填剤としては、以下の化合物： La_2O_3 、 ZrO_2 、 $BiPO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $BaWO_4$ 、 SrF_2 、及び Bi_2O_3 などの無機系充填剤、ポリマー粒などの有機系充填剤、又は有機系充填剤及び/又は無機系充填剤の組合せが好適である。

【0034】

本発明の歯科用根管封止組成物は、少なくとも3mm/mmAlという硬化された組成物の最小限の放射能不透過度をもたらす充填剤40~85重量%を含有する。この充填剤には、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 $BiPO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $BaWO_4$ 、 SrF_2 、及び Bi_2O_3 が挙げられる。本発明の硬化された組成物の放射能不透過度は、少なくとも3mm/mmAl、好ましくは、少なくとも5~7mm/mmAl、最も好ましくは、少なくとも7mm/mmAlである。

【0035】

歯科用根管充填材料は、強固な封止のための封止剤とコーンとの適合性を保証するため、封止用に適用されるものと同じ材料の予備製作根管コーンを形成するのに使用することができる。

【0036】

好ましくは、本発明の歯科用根管封止組成物は、本発明のプレポリマーの粘度より低い粘度を有する希釈剤、特に反応性の希釈剤を含有しない。さらに、歯科用根管封止組成物は、重合開始剤を含有する必要がない。好ましい実施形態では、歯科用根管封止組成物は、成分(i)~(iii)から本質的に成る。成分(i)~(iii)から本質的に成る歯科用根管封止組成物は、歯科分野で一般的な添加剤、例えば、着色剤、抗生物質製剤及びイオン放出剤などを、上記組成物の25重量%を超えない、好ましくは10重量%を超えない合計量で含有していてもよい。

【0037】

本発明の歯科用根管封止組成物の好ましい実施形態は、40~85重量%の充填剤及び15~60重量%のアミノ末端プレポリマー並びに該アミノ末端プレポリマーと重付加することができる化合物を含有する。本発明に使用されるアミノ末端プレポリマーは、通常、オリゴマーの混合物である。したがって、アミノ末端プレポリマー及びこのアミノ末端プレポリマーと重付加することができる化合物の量は、オリゴマーの混合物を基準に計算される。

【0038】

本発明の歯科用根管封止組成物は、好ましくは、使用前に混合する二成分系組成物である。二成分系組成物は、好ましくは、粉末/液体系、粉末/ペースト系、ペースト/ペースト系又は液体/ペースト系である。ペースト/ペースト系又は液体/ペースト系は、両成分がスタティックミキサーによって混合されるアプリケーションによって塗布することができる。

【0039】

本発明は、特定のジアミンを特定のジエポキシド化合物又はオリゴエポキシド化合物に添加すると、低い粘度を有すると同時に、低分子量アミンの存在に関連して浮上する問題

10

20

30

40

50

が排除されたプレポリマーが生じるという認識に基づくものである。

【0040】

本発明の歯科用根管封止組成物に含有されるプレポリマーは、 23 で $100 \text{ Pa}^* \text{ s}$ 未満の粘度を有する。好ましくは、プレポリマーの粘度は、 $1 \sim 80 \text{ Pa}^* \text{ s}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \text{ Pa}^* \text{ s}$ の範囲である。粘度が高すぎると、組成物をニードルの管を介して適用するのが困難になる。粘度が低すぎると、組成物の取り扱いが困難になる。

【0041】

本発明の歯科用根管封止組成物は、重合開始剤の非存在下で硬化性である。硬化機構は、アミノ末端プレポリマー()とアミノ末端プレポリマー(i)と重付加することができる化合物との付加反応の付加反応に基づく。アミノ末端プレポリマー(i)と重付加することができる化合物は、好ましくは、二官能性若しくは多官能性アクリレート、二官能性若しくは多官能性エポキシド、二官能性若しくは多官能性イソシアネート、二官能性若しくは多官能性イソチオシアネート、二官能性若しくは多官能性アクリルアミド、又は二官能性若しくは多官能性マレイミドから成る群の要素である。二官能性若しくは多官能性アクリレート及び二官能性若しくは多官能性マレイミドが、第一級及び第二級アミノ基との反応における選択性に関して好ましい。

【0042】

上記特定のアミノ末端プレポリマーの使用により、低分子量アミンと関連する問題が排除されるか、又は少なくとも大きく低減される。さらに、上記特定のプレポリマーの使用により、低粘度を有する歯科用根管封止組成物がもたらされることは驚くべきことである。この目的のため、プレポリマー内で硬質部分の生成を回避することは必須である。

【0043】

本発明の組成物は、従来の手法を用いることにより根管に適用することができる。具体的には、本発明の組成物は、シリンジの管を介して根管内に適用することができる。さらに、本発明の組成物は、予備製作根管コーンの製造にも使用することができる。本発明の組成物で作製されたコーンを、それぞれの本発明の歯科用根管封止組成物と組合せて使用すると、コーンとこの封止組成物との適合性が保証され、それにより、強固に封止することができる。本発明による組成物を用いて得られた硬化生成物は、根管封止組成物としての適用に必須である柔軟性に関して、特に優れた機械的特性を有する。

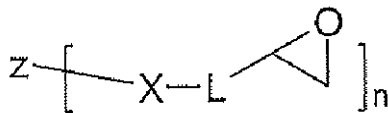
【0044】

次に、アミノ末端プレポリマーの調製のための一般的な方法を開示する。プレポリマーは、

(a) 1モルの下記式(I)の化合物と、

【0045】

【化5】



(I)

【0046】

(式中、

X及びZは、上記で定義されたとおりであり、

nは、2～6の整数を表す)及び

(b) 少なくともnモルの1種類以上の化合物であって、

(b1) 下記式(II)

【0047】

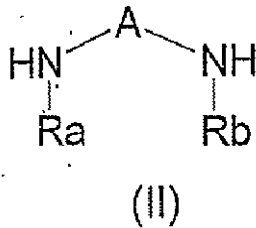
10

20

30

40

【化6】



【0048】

(式中、A、R_a及びR_bは、上記で定義されたとおりである)及び/又は

10

(b2)下記式(III)



(式中、R'は、上記で定義されたとおりである)

の、任意でさらなるジアミン化合物又はポリアミン化合物と組合される、少なくともnモルの1種類以上の化合物と、
を反応させることにより得ることができる。

【0049】

反応は、溶媒の非存在下で行なってもよく、好適な溶媒の存在下で行なってもよい。反応の温度は、好ましくは、10～150の範囲、より好ましくは20～80の範囲である。反応時間は、反応系の温度及び反応性に依存し、通常、数時間から数日の範囲である。反応の終了は、IRスペクトル等の従来の方法によって確認でき、すべてのアクリル由来の炭素-炭素二重結合が消失したとき反応の終点に達する。反応を溶媒の非存在下で行なう場合、化合物(I)及び(II)の反応によって得られるプレポリマーを、反応混合物の追加処理なしで、そのまま使用してもよい。プレポリマーの調製において、式(II)の化合物を、式R_aNH₂(式中、R_aは上記で定義されたとおりである)のアミンと組合せて使用してもよい。式R_aNH₂のアミンは、プレポリマーの調製のための反応に使用されるn/10～n/2モルの式(II)の化合物の代わりに使用することができる。

20

【0050】

ここで、本発明を、具体的な実施例に関してさらに説明する。動的粘度は、Bohlin CS50レオメーターを23℃で使用することにより測定した。

30

【実施例】

【0051】

[実施例1(JK 5-99-3)]

25.000g(233.30mmol)のベンジルアミン及び23.592g(116.65mmol)の1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを、加熱下で均一に混合し、24時間50℃で重合させた。

【0052】

収率：48.592(100% of th.)

$$\eta_{23} = 2.377 \pm 0.041 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

40

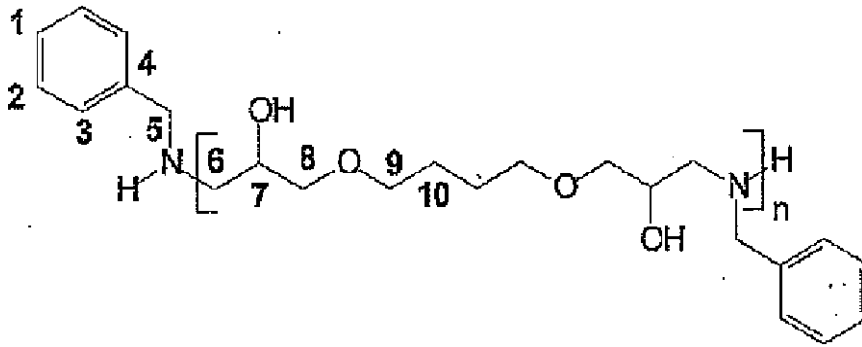
C₂₄H₃₆N₂O₄; 416.56

IR: 3028、2863、2860 (CH₂/CH₃)、1451、1105、738 (CH₂/CH₃) cm⁻¹

¹³C-NMR: 137.2(4)、128.3(2)、128.1(3)、126.8(1)、75.2(8)、71.5(7)、70.5(9)、57.8(5)、55.5(6)、27.3(10) ppm

【0053】

【化7】



10

【0054】

JK 5-102-3:2.784 g (6.683 mmol) の調製済みプレポリマーを、3.422 g (6.683 mmol) のエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (SR-601、Sartomer) と均一に混合し、37 で反応させた。

【0055】

[実施例2 (JK 5-109-1)]

29.357 g (198.08 mmol) の2,2-(エチレンジオキシ)-ジエチレンアミン及び20.031 g (99.04 mmol) の1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを均一に混合し、7日間60 で重合させた。

20

【0056】

収率: 49.388 (100% of th.)

$$2.3 = 12.900 \pm 0.420 \text{ Pa}^* \text{ s}$$

$C_{22}H_{50}N_4O_8$; 498.66

IR: 3497 (OH)、2924; 2866 (CH_2/CH_3)、1454、1340 (CH_2/CH_3); 1252 (C-O-C); 1099 ($CH-OH$) cm^{-1}

【0057】

JK 5-109-3:2.000 g (4.011 mmol) の調製済みプレポリマーを、2.053 g (4.011 mmol) のエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (SR-601、Sartomer) と均一に混合し、37 で反応させた。30分後、37 でゲルの形成が起こった。

30

【0058】

JK 5-109-4:2.000 g (4.011 mmol) の調製済みプレポリマーを、1.317 g (4.011 mmol) の3,(4),8,(9)-ビス(アクリルアミドメチル)トリシクロ-5.2.1.0^{2,6}デカン) と均一に混合し、37 で反応させた。14時間後、37 でゲルの形成が起こった。

【0059】

[実施例3]

10.000 g (29.375 mmol) のビス-2,2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-フェニル]-プロパン及び6.296 g (58.751 mmol) のベンジルアミンを、加熱下で均一に混合し、20時間100 で重合させた。

40

【0060】

収率: 16.296 (100% of th.)

$C_{35}H_{42}N_2O_4$; 554.73 Mn (vpo) 620 g/mol、Tg 11

【0061】

[実施例4]

10.000 g (29.375 mmol) のビス-2,2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-フェニル]-プロパン及び4.722 g (44.063 mmol) のベンジルアミンを、加熱下で均一に混合し、20時間100 で重合させた。

50

【0062】

収率：14.722 (100% of th.)

$C_6H_7N_3O_8$; 1002.30 g/mol Mn (vpo) 1100 g/mol
、Tg 30

【0063】

[適用例1]

(プレポリマーペースト)

実施例2にしたがって、2,2-(エチレンジオキシ)-ジエチレンアミン及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの付加反応により調製された4.870 g (9.77 mmol)のアミノ末端プレポリマー、9.325 gのタングステン酸カルシウム、2.331 gの酸化ジルコニウム及び0.541 gのAerosil A 200を均一に混合した。

10

【0064】

(ジアクリレートペースト)

5.000 g (9.77 mmol)のエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(SR-601, Sartomer)、9.917 gのタングステン酸カルシウム、2.479 gの酸化ジルコニウム、0.050 gのarossil A 200及び0.025 gの酸化鉄(III)を均一に混合した。

【0065】

使用直前、0.977 gのプレポリマーペーストと1.000 gのジアクリレートペーストを均一に混合し、37 で1時間重合させた。ISO 6876による放射能不透過度は11.9 mm/mmAlであった。

20

【0066】

[適用例2]

(プレポリマーペースト)

実施例2にしたがって、2,2-(エチレンジオキシ)-ジエチレンアミン及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの付加反応により調製された1.871 g (3.75 mmol)のアミノ末端プレポリマー、4.461 gのタングステン酸カルシウム、1.115 gの酸化ジルコニウム及び0.208 gのAerosil A 200を均一に混合した。

30

【0067】

(ジアクリルアミドペースト)

1.000 g (4.20 mmol)のN,N'-ビスアクリルアミド-N,N'-ジエチル-1,3-プロパン、1.000 g (3.31 mmol) 3.967 gのタングステン酸カルシウム、0.992 gの酸化ジルコニウム、0.010 gのAerosil A 200及び0.005 gの酸化鉄(III)を均一に混合した。

【0068】

使用直前、1.098 gのプレポリマーペーストと1.000 gのジアクリルアミドペーストを均一に混合し、37 で8時間重合させた。ISO 6876による放射能不透過度は12.7 mm/mmAlであった。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No 01/EP2004/014430
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K6/00 A61K6/087		
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) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/143108 A1 (KLEE JOACHIM E ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) cited in the application paragraph '0038! - paragraph '0039! paragraph '0042! paragraph '0048! claims	1-12
A	US 2003/045604 A1 (KLEE JOACHIM E) 6 March 2003 (2003-03-06) claims	1-12
A	WO 02/13767 A (DENTSPLY INTERNAT INC) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application claims 1,6,8,9; example 2	1-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 can not 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 can not 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		Date of mailing of the international search report
27 January 2005		25/02/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
P1/EP2004/014430

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 673 637 A (DENTSPLY GMBH) 27 September 1995 (1995-09-27) claims 1,3-5,8,12	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP2004/014430

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002143108 A1	03-10-2002	US 6369164 B1	09-04-2002
		US 5624976 A	29-04-1997
		AU 695605 B2	20-08-1998
		AU 4425696 A	10-07-1996
		BR 9510062 A	02-06-1998
		CA 2202755 A1	27-06-1996
		DE 69529090 D1	16-01-2003
		DE 69529090 T2	24-07-2003
		EP 0799016 A1	08-10-1997
		JP 10511354 T	04-11-1998
		WO 9619179 A1	27-06-1996
		US 6339114 B1	15-01-2002
		ZA 9510792 A	20-06-1996
		CA 2146816 A1	23-10-1995
		DE 69533433 D1	07-10-2004
		DE 69533433 T2	13-01-2005
		EP 0678533 A2	25-10-1995
		FI 951909 A	23-10-1995
		NO 951494 A	23-10-1995
		US 5998499 A	07-12-1999
		US 5876210 A	02-03-1999
		ZA 9503252 A	19-02-1996
		AT 194766 T	15-08-2000
		AU 699521 B2	03-12-1998
		AU 1483895 A	05-10-1995
		CA 2144584 A1	26-09-1995
		CN 1112413 A	29-11-1995
		DE 69518030 D1	24-08-2000
		DE 69518030 T2	21-12-2000
		EP 0673637 A1	27-09-1995
		ES 2149288 T3	01-11-2000
		FI 951408 A	26-09-1995
		JP 8003014 A	09-01-1996
ZA 9502422 A	11-01-1996		
US 6353061 B1	05-03-2002		
US 2003045604 A1	06-03-2003	CA 2457406 A1	27-02-2003
		EP 1416901 A1	12-05-2004
		WO 03015718 A1	27-02-2003
WO 0213767 A	21-02-2002	CA 2418278 A1	21-02-2002
		EP 1307172 A2	07-05-2003
		JP 2004506000 T	26-02-2004
		WO 0213767 A2	21-02-2002
		US 2003105184 A1	05-06-2003
		US 2004220291 A1	04-11-2004
EP 0673637 A	27-09-1995	US 2002045677 A1	18-04-2002
		US 5624976 A	29-04-1997
		AT 194766 T	15-08-2000
		AU 699521 B2	03-12-1998
		AU 1483895 A	05-10-1995
		CA 2144584 A1	26-09-1995
		CN 1112413 A	29-11-1995
		DE 69518030 D1	24-08-2000
		DE 69518030 T2	21-12-2000
		EP 0673637 A1	27-09-1995
		ES 2149288 T3	01-11-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

JP/EP2004/014430

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0673637	A	FI 951408 A	26-09-1995
		JP 8003014 A	09-01-1996
		US 2002143108 A1	03-10-2002
		US 6369164 B1	09-04-2002
		US 5998499 A	07-12-1999
		ZA 9502422 A	11-01-1996

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74) 代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74) 代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74) 代理人 100128646

弁理士 小林 恒夫

(74) 代理人 100128668

弁理士 齋藤 正巳

(74) 代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(72) 発明者 クリー, ヨアヒム, イー.

ドイツ 7 8 3 1 5 ラドルフツエル, エスペルヴエグ 3 / 4

Fターム(参考) 4C089 AA07 BA01 BA03 BA05 BD05 BE09 CA03