

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4662669号
(P4662669)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 K 6/083 (2006.01)

A 6 1 K 6/083 5 3 0

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-504339 (P2001-504339)	(73) 特許権者	598108272
(86) (22) 出願日	平成12年6月21日 (2000.6.21)		スリーエム エスベ アクチェンゲゼルシ
(65) 公表番号	特表2003-502351 (P2003-502351A)		ャフト
(43) 公表日	平成15年1月21日 (2003.1.21)		ドイツ連邦共和国、ゲーフェルト デー8
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/005737		2 2 2 9 、エスベ プラッツ
(87) 国際公開番号	W02000/078271	(74) 代理人	110000475
(87) 国際公開日	平成12年12月28日 (2000.12.28)		特許業務法人みのり特許事務所
審査請求日	平成19年6月21日 (2007.6.21)	(72) 発明者	ゾグロヴェーク、ヴォルフガング
(31) 優先権主張番号	199 28 238.2		ドイツ連邦共和国、デー-86911 デ
(32) 優先日	平成11年6月21日 (1999.6.21)		イーセン-オーベルミュールハウゼン、ベ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ルクシュトラーセ 30
			オーコーネル、キース
			イギリス国、グレイター ロンドン エス
			イー24 9エヌエイ、ロンドン、ハーシ
			ル、ラスキン ウォーク 17
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性歯科用コンパウンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記配合剤すなわち

(a) 10 ないし 98 . 9 9 9 重量%の少なくとも1種類の二官能もしくはそれ以上の多官能のエチレン系不飽和モノマーと、

(b) 0 ないし 88 . 9 9 9 重量%の少なくとも1種類の一官能のエチレン系不飽和モノマーと、

(c) 0 . 0 5 ないし 5 重量%の促進剤と、

(d) 0 . 0 0 1 ないし 5 重量%のラジカル重合を開始させるレドックス開始剤系と、

(e) 0 ないし 88 . 9 9 9 重量%の、1種以上の充填剤、チキソトロップ剤、遅延剤およびその他の補助物質の少なくとも一つと、

(f) 1 ないし 30 重量%の可塑性

とを含む重合性歯科用コンパウンドにおいて、前記レドックス開始剤系は (i) パルピッル酸誘導体および/またはマロニルスルファミドと (ii) 一官能もしくは多官能のカルボン酸ペルオキシエステルである有機過酸化物とを含み、前記配合剤 (a)、(b) および (c) はベースペーストを構成し、前記配合剤 (d) は前記ベースペーストから空間的に分離された触媒ペーストを構成し、前記配合剤 (e) は前記ベースペーストおよび前記触媒ペーストのいずれかまたは両方に任意に存在し、および前記配合剤 (f) は前記ベースペーストおよび前記触媒ペーストのいずれかまたは両方に存在することを特徴とする重合性歯科用コンパウンド。

10

20

【請求項 2】

前記カルボン酸ペルオキシエステルがカルボン酸第三ブチル - ペルオキシエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性歯科用コンパウンド。

【請求項 3】

前記カルボン酸ペルオキシエステルが、炭酸 - ジイソプロピル - ペルオキシジエステル、ネオデカン酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、ネオデカン酸 - 第三アミル - ペルオキシエステル、マレイン酸 - 第三ブチル - モノペルオキシエステル、安息香酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、2 - エチルヘキサン酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、2 - エチルヘキサン酸 - 第三アミル - ペルオキシエステル、炭酸 - モノイソプロピルエステル - モノ第三ブチル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジシクロヘキシル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジミリスチル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジセチル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジ(2 - エチルヘキシル) - ペルオキシエステル、炭酸 - 第三ブチル - ペルオキシ - (2 - エチルヘキシル) エステル、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、安息香酸 - 第三アミル - ペルオキシエステル、酢酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジ(4 - 第三ブチル - シクロヘキシル) - ペルオキシエステル、ネオデカン酸 - クメン - ペルオキシエステル、ピバル酸 - 第三アミル - ペルオキシエステルおよびピバル酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステルから成る群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性歯科用コンパウンド。

10

【請求項 4】

前記配合剤 (a) が 30 ないし 80 重量 % の濃度で含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の重合性歯科用コンパウンド。

20

【請求項 5】

前記配合剤 (d) が 0.01 ないし 3 重量 % の濃度で含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の重合性歯科用コンパウンド。

【請求項 6】

前記配合剤 (e) が 10 ないし 68.99 重量 % の濃度で含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の重合性歯科用コンパウンド。

【請求項 7】

歯科用充填材、残根築盛材、固定セメント、仮のクラウン・ブリッジ材、またはインレー、オンレー、ベニア、または型材料の調製のための歯科用材を調製するための、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の重合性歯科用コンパウンドの使用。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は

(a) 10 ~ 98.999 重量 % の少なくとも 1 種類の二官能もしくはそれ以上多官能のエチレン系不飽和モノマーと、

(b) 0 ~ 88.999 重量 % の少なくとも 1 種類の一官能のエチレン系不飽和モノマーと、

(c) 0 ~ 5 重量 % の促進剤と、

(d) 0.001 ~ 5 重量 % のラジカル重合を開始させるレドックス開始剤系と、

40

(e) 0 ~ 88.999 重量 % の充填剤、チキソトロップ剤、遅延剤およびその他の補助物質と、

(f) 1 ~ 30 重量 % の通例の可塑剤

を含む重合性歯科用コンパウンドに関する。

【0002】

重合性歯科用コンパウンドは充填材料、残根築盛材料、固定セメント、仮のクラウン・ブリッジ材料、歯科技工材料、型材料として特に適しており、あるいはインレー、オンレー、ベニア(つけ歯)および仮のクラウンやブリッジの調製に特に適している。

【0003】

この場合使用目的に応じ、有機または無機充填剤を含んでいてよく且つ重合中に硬化する

50

、流動性ある液体から粘塑な物質までの性状範囲におよぶ多様なコンパウンドが扱われなければならない。

【 0 0 0 4 】

重合性歯科用コンパウンドのモノマーとしては特にエチレン系不飽和化合物、たとえばアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルが使用される。

【 0 0 0 5 】

仮のクラウン - 及びブリッジ材料は通例約 1 0 ~ 7 0 重量 % の無機充填剤を含んだ相対的に低充填系の材料である。使用される充填剤は 1 ~ 1 5 μm の平均粒度を有している。ただし、コンパウンドに十分な塑性とチキソトロピーを付与するために、前記充填剤に加えてさらに粒度範囲が 0 . 0 2 ~ 0 . 0 5 μm の遥かに微細な充填剤も使用される。特に有機充填剤、たとえばポリメチルメタクリレートの使用も適切であることが判明している。

10

【 0 0 0 6 】

これらの材料の適用に際しモノマーは加工の直前に適切な開始剤系と混合され、その際、ラジカル重合によって硬化するペースト状コンパウンドが生ずる。この場合、特にモノマーおよび開始剤系を含んだ出発材料は同様に互いに空間的に分離されたペーストの形でそれぞれ存在しているかあるいはまた粉末 - 液体 - 系として存在していてもよい。

【 0 0 0 7 】

ラジカル重合の触発剤としてはさまざまな開始剤系が使用される。その際、重合が開始してから材料が硬化するまでの加工時間が十分に長く、歯科医が材料の適合化および加工に十分な時間が得られるようにすることが必要である。しかし、同時にゲル化の開始から材料が十分に硬化するまでの固化相は、この間に手を加えることは不可能であるとともに歯科医ならびに患者にとっての待ち時間をできるだけ短くする必要があることから、できるだけ短時間であることが必要である。

20

【 0 0 0 8 】

すでに以前から公知に属している開始剤系は、たとえば特許明細書 DE - C - 9 7 5 0 7 2 に記載されているように、アミン成分と過酸化物成分とで構成されている。この場合、重合は過酸化化合物によって開始させられる。重合促進剤としてはたとえば第三アミンが使用される。またさらに別なこの種の系がアルバート・グロス [A l b e r t G r o s s] により “ 歯科技工のエッセンス [Q u i n t e s s e n z d e r Z a h n t e c h n i k] ” 、 1 9 7 7 年、7、レポート No . 2 9 3 に述べられている。この場合には第二アミンまたは第三アミンが材料の重合を開始させる過酸化物成分の分解を促進する。通例アミン成分は、その際、ペースト、いわゆるベースペーストに混和される。このベースペーストは重合用に予定されたモノマーも含んでいる。過酸化物成分は別のペースト、いわゆる触媒ペーストに混和される。双方の開始剤成分の空間的分離はモノマー成分の早期の硬化を回避するために必要である。ドイツ特許明細書 DE - C - 9 5 5 6 3 3 にも重金属ならびにアミンおよびスルホン成分を含んだ不飽和炭化水素重合用の類似の開始剤系が記載されている。また欧州特許明細書 EP - B - 0 3 7 4 8 2 4 にも有機過酸化化合物とアクチベータ（促進剤）としての第三芳香族アミンとで構成される開始剤系が挙げられている。

30

【 0 0 0 9 】

前記材料の短所は好適な固化相に適したアミンが変色傾向を有することである。だがこの黄褐色を呈する変色は歯科分野ではまったく受け入れがたいものである。さらに第三芳香族アミンはその保健上のリスクから限定的にしか使用することができない。さらに問題なのは発熱反応に起因するこれらの系の重合時の温度上昇である。過度の熱発生は患者の歯髄損傷を結果することがある。

40

【 0 0 1 0 】

ドイツ特許明細書 DE - C - 1 4 9 5 5 2 0 に記載されている開始剤系の温度発生は前記に比べてより好適であり、色調安定性も優れている。DE - C - 1 4 9 5 5 2 0 から公知の組成は低温で短時間に重合し、外部エネルギーの適用を必要としない。該明細書に記載の系はバルビツル酸誘導体ないしマロニルスルファミド、有機過酸化物、イオノ

50

ゲン化合ハロゲンおよび／または重金属化合物を含んでいる。欧州特許明細書 E P - B - 0 3 7 4 8 2 4 にもバルビツル酸誘導体、過酸化物、重金属化合物およびイオノゲンハロゲンから成るこの種の開始剤系が記載されている。これらの開始剤系においてバルビツル酸誘導体ないしマロニルスルファミドと過酸化物とは一緒に貯蔵保管することはできない。さらに前記の二つの開始剤系成分はいずれもモノマーから切り離して保管されなければならない。したがって、モノマー、バルビツル酸誘導体ないしマロニルスルファミド、有機過酸化物、イオノゲン化合ハロゲンおよび／または重金属化合物を含んだ重合性歯科用コンパウンドの調製には互いに空間的に分離された三種のペーストでの保管が不可避である。

【 0 0 1 1 】

前記の事情により系の取扱いは相対的にコスト高なものとなる。それゆえ三成分系は自動混合には不適である。したがって三つの成分から成るこの種の従来の歯科用コンパウンドは人力によって混合されなければならない、その際空気が混入し、各成分の配合はそれほど正確に行うことはできない。とりわけ空気の混入が回避されなければならないが、それは混入した気泡によって硬化した材料内に空所欠陥が生ずるからである。これによって脆性が高まり、表面性状は劣ったものとなる。さらに調合の差は固化時間の変動、機械的特性の悪化および色調の不正確さをもたらすこととなる。さらに手作業による混合は自動混合に比較して遥かに手間を要する。

【 0 0 1 2 】

前記に代えて、たとえば J P - A - 0 2 2 4 5 0 8 0 に記載されているように、バルビツル酸誘導体と有機過酸化物とを粉末の形で利用に供する可能性が存在する。この種の粉末 - 液体 - 系は D E - A - 1 9 7 4 2 9 8 0 および U S - A - 5 , 6 8 8 , 8 8 3 にも記載されている。過酸化物成分は液体中に含まれており、他方粉末成分はバルビツル酸誘導体を含んでいる。

【 0 0 1 3 】

ドイツ特許明細書 D E - C - 3 7 2 5 5 0 2 には前記成分を有した二成分系が記載されている。この系はバルビツル酸誘導体ないしマロニルスルファミドと過酸化物とが粉末として存在し、これら両成分が粉末状態では互いを取るに足るほどの反応性を有していないために十分な貯蔵保管安定性を有する粉末 - 液体 - 系である。この種の粉末 - 液体 - 系の短所は取り扱いに手間がかかることである。たとえばこれらの系は粉末成分が存在することにより、ペースト - ペースト - 系用に設計されている歯科分野の一般市販の混合器では使用できない。さらに粉末と液体とから成る重合性歯科用コンパウンドの混合にはペースト同士の混合よりも多くの時間が要されると共に空気が混入して前記の短所が招来される危険がある。

【 0 0 1 4 】

前記明細書 D E - C - 3 7 2 5 5 0 2 、 D E - C - 1 4 9 5 5 2 0 および E P - B - 0 3 7 4 8 2 4 に記載された成分から成る自動混合可能な二成分系のペースト - ペースト - 系はこれまで十分な貯蔵保管安定性を備えたものとして製造することはできなかった。

【 0 0 1 5 】

そこで本発明の目的は、開始剤系が (i) バルビツル酸誘導体および／またはマロニルスルファミドと (i i) 有機過酸化物ならびに場合によりイオノゲンハロゲンおよび重金属化合物とを含み、配合剤が互いに空間的に分離されたペーストの形の二種の混合材料として存在し得ると同時に十分な貯蔵保管安定性を有する重合性歯科用コンパウンドを提供することである。通例この種のコンパウンドは歯科医への販売後にもなお適切な耐用期間と消費期間とが残されているようにするため少なくとも 1 年間の貯蔵保管に耐える必要がある。

【 0 0 1 6 】

前記課題は、

(a) 1 0 ~ 9 8 . 9 9 9 重量 % の少なくとも 1 種類の二官能もしくはそれ以上の多官能

10

20

30

40

50

のエチレン系不飽和モノマーと、

(b) 0 ~ 88.999 重量%の少なくとも1種類の一官能のエチレン系不飽和モノマーと、

(c) 0 ~ 5 重量%の促進剤と、

(d) 0.001 ~ 5 重量%のラジカル重合を開始させるレドックス開始剤系と、

(e) 0 ~ 88.999 重量%の充填剤、チキソトロップ剤、遅延剤およびその他の補助物質と、

(f) 1 ~ 30 重量%の通例の可塑剤

とを含んだ歯科用コンパウンドであって、前記レドックス開始剤系が(i)バルビツル酸誘導体および/またはマロニルスルファミドと(ii)一官能もしくは多官能のカルボン酸ペルオキシエステル類の群から選ばれる有機過酸化化物とを含み、前記配合剤(a) ~ (f)が互いに空間的に分離された二種のペーストとして存在することを特徴とする歯科用コンパウンドの提供によって解決される。

【0017】

つまり、驚くべきことに、一官能もしくは多官能のカルボン酸ペルオキシエステル類の群から選ばれた有機過酸化化物の特別な使用によって重合性歯科用コンパウンドの配合剤(a) ~ (f)は互いに空間的に分離された二種のペーストとして存在し得ることが確認された。従来の技術から公知の調製品ではこうした提供形態は不可能であったが、それは、すでに前述したように、(i)バルビツル酸誘導体および/またはマロニルスルファミドと(ii)通例の有機過酸化化物とを同時に含んだ配合剤中では短期の保管期間中にこれら2種の成分が互いに反応してしまい、そのためモノマー含有配合剤を混和した後の固化がもはや適切な時間内に行われなかったからである。

【0018】

本発明による有機過酸化化物を使用する場合には、予想に反し、(i)バルビツル酸誘導体および/またはマロニルスルファミドと(ii)有機過酸化化物とを同時に含んだ配合剤の十分な貯蔵保管安定性が見出され、その結果、互いに空間的に分離された二種のペーストの形で提供が可能となるのである。

【0019】

互いに空間的に分離された二種のペーストはベースペーストおよび触媒ペーストとして提供することが可能であり、その際ベースペーストは配合剤(a)、(b)および(c)を含み、触媒ペーストは配合剤(d)および(f)を含んでいる。さらにベースペーストには前記の配合剤に加えて配合剤(e)および/または(f)を含有させることが可能であり、触媒ペーストには前記の配合剤に加えて配合剤(e)を含有させることも可能である。

【0020】

本発明の趣旨の“一官能”、または“二官能もしくはそれ以上の多官能のエチレン系不飽和モノマー”とは、オリゴマー基礎骨格ないしポリマー基礎骨格を有し、少なくとも1個のエチレン系不飽和基を有する類の重合性化合物を意味するものである。このエチレン系不飽和基はたとえば基礎骨格に共有結合しているアクリレート基および/またはメタクリレート基として存在していてもよい。ポリマー基礎骨格はたとえばポリエチレンオキシド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアルコール、ポリスチロールまたは重合可能なエチレン系不飽和化合物であってよい。

【0021】

配合剤(a)または(b)として記載の一官能または二官能もしくはそれ以上多官能のエチレン系不飽和モノマーとして特に好ましいのは、メタクリレートモノマーおよびアクリレートモノマー、たとえばメチル(メタ)アクリレート、n-またはi-プロピル(メタ)アクリレート、n-、i-またはt-ブチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリルオキシ-テトラヒドロフラン、2-((アルキルアミノ) -カルボニル) -オキシ)エチル - (メタ)アクリレート; プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デ

10

20

30

40

50

カンジオールおよびエイコサンジオールの各ジ(メタ)アクリレート; エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの各ジ(メタ)アクリレート; エトキシ化されたビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、たとえば2,2'-ビス(4-(メタ)アクリルオキシ-テトラエトキシフェニル)プロパン; ウレタン(メタ)アクリレート; (メタ)アクリル-アミドである。

【0022】

さらに配合剤(a)および(b)のモノマーとして、-シアノアクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸の各エステル; ビニルエーテル類、たとえばブチルビニルエーテル; モノ-N-ビニル化合物、たとえばN-ビニルピロリドンを使用することが可能である。

10

【0023】

さらに欧州出願公開明細書EP-A-0 235 826に挙げられているメタクリル酸エステル類、たとえばトリグリコール酸-ビス[3[4]-メタクリルオキシメチル-8(9)-トリシクロ-[5.2.1.0^{2,6}]-デシルメチルエステルも使用することが可能である。

【0024】

特に適しているのは2,2-ビス-4(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニルプロパン(ビス-GMA)、2,2-ビス-4(3-メタクリルオキシ-プロポキシ)フェニルプロパン、トリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)、7,7,9-トリメチル-4,13-ジオキソ-3,14,-ジオキサ-5,12-ジアザヘキサデカン-1,16-ジオキシ-ジメタクリレート(UDMA)および、ビスヒドロキシメチルトリシクロ(5.2.1.0^{2,6})-デカンのジ(メタ)アクリレートである。

20

【0025】

これらのエチレン系不飽和モノマーは、前記の歯科用コンパウンドに単独で、またはその他のエチレン系不飽和モノマーと組み合わせて使用することができる。

【0026】

本発明により二官能もしくはそれ以上多官能のエチレン系不飽和モノマーは配合剤(a)~(f)の総質量を基準にしてそれぞれ10~98.999重量%、好ましくは30~80重量%の濃度で使用される。特に好ましいのは、重合性歯科用コンパウンド中、配合剤(a)を45~70重量%の割合で使用することである。

30

【0027】

配合剤(b)は配合剤(a)~(f)の総質量を基準にして0~88.999重量%で使用される。配合剤(b)における一官能のエチレン系不飽和モノマーの濃度は0~58.999重量%、特に0~33.999重量%であるのが好ましい。

【0028】

配合剤(c)を成す促進剤としては重金属化合物、特に鉄または銅グループの金属、好ましくは銅が適切である。この重金属は可溶性有機化合物の形で使用されるのが適切である。さらにイオノゲン化合物ハロゲンまたはハロゲノイド(プソイドハロゲン)、たとえばCl⁻を含んだ好ましくは可溶塩の形の化合物、特に有機の塩化アンモニウムまたは塩酸塩を促進剤として添加することが可能である。これらの化合物は重合性歯科用コンパウンド中に0~5重量%、好ましくは0~3重量%、特に好ましくは0.05~2重量%の濃度で含まれているのが好適である。また複数の促進剤の混合物を使用することも可能である。

40

【0029】

さらに本発明による重合性歯科用コンパウンドは配合剤(e)として0~88.999重量%、特に10~68.999重量%、特に好ましくは20~53.9重量%の通例の歯科材料用充填剤、たとえばガラスないし石英粉末、シリカゲル、熱分解法高分散性珪酸または難溶性弗化物ならびにこれらの材料の混合物を含むことができる。これらの充填剤は適切な添加物たとえばバリウムまたはストロンチウム含有ガラスによってエックス線非透過

50

性を有していてもよい。チキソトロップ剤としてはたとえば熱分解法高分散珪酸が適している。その他の助剤とはたとえば色素、顔料、流動性向上剤、ポリマー増粘剤または安定剤である。歯科用コンパウンドの柔軟性を向上させるために、可溶性有機重合体、例えばポリビニルアセテート並びにその共重合体も添加することができる。

【0030】

クリストバル石、珪酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、モンモリロナイトたとえばベントナイト、分子ふるいを含むゼオライトたとえば珪酸アルミニウムナトリウム、金属酸化物粉末たとえば酸化アルミニウムまたは酸化亜鉛ないしそれらの混合酸化物、硫酸バリウム、弗化イットリウム、炭酸カルシウム、石膏およびプラスチック粉末も本発明による歯科用コンパウンドの充填剤として適している。

10

【0031】

前記の充填剤はたとえばオルガノシランないしオルガノシロキサンによる処理かまたはヒドロキシ基のアルコキシ基へのエーテル化によって疎水化されていてもよい。

【0032】

遅延剤としては欧州特許明細書EP-B-0 374 824に記載されている化合物が適している。

【0033】

本発明に基づいて使用されるレドックス開始剤系は(i)バルビツル酸誘導体および/またはマロニルスルファミドと(ii)一官能価または多官能価のカルボン酸ペルオキシエステル・グループからセレクトされた有機過酸化物とで構成されている。バルビツル酸誘導体としてはたとえば以下を使用することが可能である：1,3,5-トリメチルバルビツル酸、1,3,5-トリエチルバルビツル酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツル酸、1,5-ジメチルバルビツル酸、1-メチル-5-エチルバルビツル酸、1-メチル-5-プロピルバルビツル酸、5-エチルバルビツル酸、5-プロピルバルビツル酸、5-ブチルバルビツル酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツル酸およびドイツ出願公開明細書DE-A-42 19 700に挙げられているチオバルビツル酸。

20

【0034】

ドイツ特許明細書DE-C-14 95 520に記載されているバルビツル酸およびバルビツル酸誘導体、ならびに欧州特許明細書EP-B-0 059 451に挙げられているマロニルスルファミドも好適である。好ましいマロニルスルファミドは2,6-ジメチル-4-イソブチルマロニルスルファミド、2,6-ジイソブチル-4-プロピルマロニルスルファミド、2,6-ジブチル-4-プロピルマロニルスルファミド、2,6-ジメチル-4-エチルマロニルスルファミドまたは2,6-ジオクチル-4-イソブチルマロニルスルファミドである。

30

【0035】

本発明によるレドックス開始剤系は有機過酸化物として一官能価または多官能価のカルボン酸ペルオキシエステルを含んでいる。本出願の趣旨における多官能価のカルボン酸ペルオキシエステルとしては炭酸ペルオキシエステルも含まれると理解されなければならない。

40

【0036】

適切なのはたとえば炭酸-ジイソプロピル-ペルオキシジエステル、ネオデカン酸-第三ブチル-ペルオキシエステル、ネオデカン酸-第三アミル-ペルオキシエステル、マレイン酸-第三ブチル-モノペルオキシエステル、安息香酸-第三ブチル-ペルオキシエステル、2-エチルヘキサン酸-第三ブチル-ペルオキシエステル、2-エチルヘキサン酸-第三アミル-ペルオキシエステル、炭酸-モノイソプロピルエステル-モノ第三ブチル-ペルオキシエステル、炭酸-ジシクロヘキシル-ペルオキシエステル、炭酸-ジミリスチル-ペルオキシエステル、炭酸-ジセチル-ペルオキシエステル、炭酸-ジ(2-エチルヘキシル)-ペルオキシエステル、炭酸-第三ブチル-ペルオキシ-(2-エチルヘキシル)エステルまたは3,5,5-トリメチルヘキサン酸-第三ブチル-ペルオキシエス

50

ル、安息香酸 - 第三アミル - ペルオキシエステル、酢酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステル、炭酸 - ジ (4 - 第三ブチル - シクロヘキシル) - ペルオキシエステル、ネオデカン酸 - クメン - ペルオキシエステル、ピバル酸 - 第三アミル - ペルオキシエステルおよびピバル酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステルである。

【 0 0 3 7 】

特に炭酸 - 第三ブチル - ペルオキシ - (2 - エチルヘキシル) エステルまたは 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサン酸 - 第三ブチル - ペルオキシエステルを本発明による有機過酸化物として使用することが可能である。

【 0 0 3 8 】

本発明による歯科用コンパウンドはレドックス開始剤系を配合剤 (a) ~ (f) の総質量を基準にして 0 . 0 0 1 ~ 5 重量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 重量 % の濃度で含んでいる。開始剤系の特に好ましい濃度は 0 . 0 5 ~ 2 重量 % である。

10

【 0 0 3 9 】

本発明による重合性歯科用コンパウンドは配合剤 (f) として 1 ~ 3 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 2 0 重量 %、特に 1 ~ 1 5 重量 % の通例の可塑剤ないし通例の可塑剤の混合物を含んでいる。これはたとえばポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコール、低分子ポリエステル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジフェニル、ジ (イソ - アジピン酸ノニル)、リン酸トリクレジルおよびシリコン油である。

【 0 0 4 0 】

20

本発明による歯科用コンパウンドは以下に示す例につきベースペーストと触媒ペーストの形の二成分系ペーストとして製造された。ベースペーストは配合剤 (a) , (b) , (c) および (e) を表 1 に記載した量 (重量 %) で含んでいた。このペーストには配合剤 (f) もオプションに添加することが可能である。触媒ペーストは配合剤 (d) , (e) および (f) を含んでいたが、 (e) は必ずしも含まれている必要はない。前記の二種のペーストを造るためベースペーストおよび触媒ペーストのそれぞれの配合剤が三翼混練機を用い真空中で捏和されて均質なペーストが造られた。

【 0 0 4 1 】

触媒ペースト 1 , 2 および 3 は従来技術から公知の通例の過酸化物を含んでいた。これらのペーストは比較試験を行うために利用された。触媒ペースト 4 と 5 は本発明による過酸化物を含んでいた。

30

【 0 0 4 2 】

以下に述べる試験を行うためベースペーストと触媒ペーストとの混合比は 1 0 : 1 が選択された。本発明に基づく二成分系はその他の混合比でも調製可能であることは言うまでもない。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

ベースペースト	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	ビス-(1-フェニルペンタン-1,3-ジオクト)-銅(II)	0.0013重量%
	(β -ニトロエチル)-ジブチルアンモニウムクロリド	0.36重量%
	2,2-ビス-(4-[オリゴ(エトキシ)]フェニル)-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
触媒ペースト1	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	0.6重量%
	2,2-ビス-(4-[2-ヒドロキシエトキシフェニル]-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
	過酸化ジベンゾイル	3.9重量%
触媒ペースト2	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	0.6重量%
	2,2-ビス-(4-[2-ヒドロキシエトキシフェニル]-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
	過酸化ジラウロイル	8.0重量%
触媒ペースト3	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	0.3重量%
	2,2-ビス-(4-[2-ヒドロキシエトキシフェニル]-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
	クメンヒドロペルオキシド	0.48重量%
触媒ペースト4	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	0.6重量%
	2,2-ビス-(4-[2-ヒドロキシエトキシフェニル]-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
	炭酸-第三ブチルペルオキシ-(2-エチルヘキシル)エステル	0.6重量%
触媒ペースト5	ガラス粉末	34重量%
	極微小珪酸	8重量%
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	0.6重量%
	2,2-ビス-(4-[2-ヒドロキシエトキシフェニル]-プロパン-ビス-アセテート	100重量% になるまで補充
	3,5,5-トリメチルヘキサン酸-第三ブチルペルオキシエステル	0.6重量%

【0044】

本発明による歯科用コンパウンドのさまざまな触媒ペーストはやや長期間にわたって保管され、さまざまな保管時期に二種のペースト剤から混合調製された歯科用コンパウンドの固化時間が測定された。

【0045】

固化時間は室温にて最長3日間貯蔵保管した後に測定された。この値は表2にスタート値として記載されている。触媒ペーストは続いて保温キャビネット中に50℃にて貯蔵保管され、記載の期間が経過した後の固化時間が検査された(表2参照のこと)。ベースペーストは室温にて貯蔵保管された。50℃での保温貯蔵保管は相対的な高温時に得られる結果から標準温度下での貯蔵保管安定性を推定することのできる、応力条件下で一般に認められたテストである。ただしこの温度はまったく現実的でもある。というのも前記の歯科用コンパウンドはたとえば輸送中にこうした温度に曝されることがあるからである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

固化時間は以下のようにして測定された。

ベースペースト (1 . 0 0 g) と当該触媒ペースト 1 ~ 5 (0 . 1 0 g) とが秤量して混合ブロックに入れられ、均一に混合された。混合されたペーストの固化時間はキュロメータ (W a l l a c e - S h a w b u r y 社、英国) を用いて測定された。

【 0 0 4 7 】

表 2 は測定された固化時間の結果を示したものであるが、表中の > 2 0 分なる表現は 2 0 分以内に完全な硬化が観察されなかったことからそれぞれのテストは中止されたことを表わしている。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

	スタート	1日 (50℃)	3日 (50℃)	1週間 (50℃)	2週間 (50℃)	3週間 (50℃)
触媒ペースト 1						
固化時間, (分 秒)	2' 55	>20' 00	>20' 00	>20' 00	>20' 00	>20' 00
触媒ペースト 2						
固化時間, (分 秒)	2' 35		>20' 00	>20' 00	>20' 00	>20' 00
触媒ペースト 3						
固化時間, (分 秒)	3' 45		>20' 00	>20' 00	>20' 00	>20' 00
触媒ペースト 4						
固化時間, (分 秒)	2' 00	2' 00	2' 05	2' 25	2' 25	2' 35
触媒ペースト 5						
固化時間, (分 秒)	2' 05	2' 00	1' 55	1' 55	2' 00	2' 10

10

20

30

フロントページの続き

審査官 鶴見 秀紀

- (56)参考文献 特開平 2 - 2 2 1 2 1 1 (J P , A)
欧州特許出願公開第 7 3 2 0 9 8 (E P , A 1)
英国特許出願公告第 2 0 9 4 3 2 6 (G B , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
A61K 6/083