

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4717397号

(P4717397)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.

F 1

A 6 1 K 6/02 (2006.01)

A 6 1 K 6/02

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-252692 (P2004-252692)  
 (22) 出願日 平成16年8月31日(2004.8.31)  
 (65) 公開番号 特開2006-69924 (P2006-69924A)  
 (43) 公開日 平成18年3月16日(2006.3.16)  
 審査請求日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(73) 特許権者 000181228  
 株式会社ジーシーデンタルプロダクツ  
 愛知県春日井市鳥居松町2丁目285番地  
 (74) 代理人 100103953  
 弁理士 笠井 量  
 (72) 発明者 石田 大石  
 愛知県名春日井市鳥居松町2丁目285番  
 地 株式会社ジーシーデンタルプロダクツ  
 内  
 (72) 発明者 中垣 憲和  
 愛知県名春日井市鳥居松町2丁目285番  
 地 株式会社ジーシーデンタルプロダクツ  
 内

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

レジンマトリックスモノマー、  
 有機質充填材、および、  
 無機質充填材として、平均粒径が0.05～50μmの雲母微粒子を含有する歯科用組成物であって、

前記レジンマトリックスモノマー100重量部に対し、前記有機質充填材20～180重量部、前記雲母微粒子1～20重量部であることを特徴とする歯科用組成物。

【請求項2】

前記有機質充填材が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アルキルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、または、これらのアクリレートのホモポリマー、または、これらのコポリマー、または、これらのホモポリマーとコポリマーとの混合物であることを特徴とする請求項1記載の歯科用組成物。

【請求項3】

さらに、重合開始剤を含有していることを特徴とする請求項1または2記載の歯科用組成物。

【請求項4】

10

20

さらに、無機質充填材として、バリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス、シリカ、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、無孔質のアトマイズド法のコロイダルシリカ、無孔質のコロイダルアルミナ、無孔質のコロイダルチタニア、無孔質の湿式法のコロイダルシリカの群から選択された1種または2種以上の無機質粉末を含有することを特徴とする請求項1、2または3記載の歯科用組成物。

【請求項5】

さらに、有機無機複合充填材を含有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の歯科用組成物。

【請求項6】

前記歯科用組成物が、人工歯、歯科修復材、歯冠用組成物であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の歯科用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、歯科用組成物に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、コンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等の歯科修復物に使用される歯科用組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等に使用される材料は、生体偽害性がなく、生体親和性があり、表面硬度、耐摩耗性、曲げ強度、曲げ弾性率といった物理的性質に加え、色調、光沢性、半透明性といった審美性を満足することが必要である。こういった要件を単一の材料が満足することは困難なことから、各種の材料を複合化することで、前記要件を満足するものを開発する試みがなされている。このような試みとしてレジンに無機系の充填材を混入し、レジンをマトリックスとするコンポジットレジンが開発され、使用されている。コンポジットレジンの機械的強度、物理的性質を向上させるためには、レジン中に無機物を均一に分散させるとともに充填率を高めることが必要である。

【0003】

本出願人は、コンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等にとって必要な表面硬度、耐摩耗性、曲げ強度等といった物理的性質において要求される要件を満足することのできる歯科用充填材料について、特許文献1として出願している。

これは、概略、アトマイズド法のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイダルチタニア、湿式法のコロイダルシリカ等からなる0.005~0.05μmの超微粒子充填材に少なくともレジンマトリックスモノマーの無水でのキャピラリー状態のコーティングが施されてなるものである。

【0004】

この歯科用充填材料は、キャピラリー状態のレジンマトリックスモノマーを重合させた後、必要に応じボールミル等によって粉碎し、所望する粒径の粉末とし、コンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等の充填材として使用される。すなわち、この歯科用充填材料をマトリックスとなるレジンモノマー等と混合して、レジンモノマーを重合させることで、必要な表面硬度、耐摩耗性、曲げ強度等といった物理的性質において要求される要件を満足することのできる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等を得ることができる。

【特許文献1】特開平10-258068号公報（第1頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の歯科用充填材料を歯科用コンポジットレジンの充填材として使用した場合、歯科用充填材料において使用した超微粒子充填材の粒径が小さい

10

20

30

40

50

ことから、入射光を拡散させる能力が低い。そのため、例えば、特許文献1に記載の歯科用充填材料をコンポジットレジンからなる人工歯の充填材として使用しても、天然歯のような半透明性を得ることができなかった。特許文献1に記載の歯科用充填材料とともに、二酸化チタン等の白色顔料を多量に配合することで、半透明性を確保するようにしているが、これでは、天然歯とはやや色調が異なるものしか得られない。

#### 【0006】

そこで、例えば、コンポジットレジンからなる人工歯を製造するため、マトリックスとなるレジンモノマーに、特許文献1に記載の歯科用充填材料と、粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のバリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス等の各種ガラス、シリカ、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英といった無機質充填材、ポリメチルメタクリレート(PMMA)のようなポリマー粒子とを混合して、餅状の歯科用組成物とし、金型等に填入し、所定の形状に成形した後、レジンモノマーを重合させる。これにより、コンポジットレジンからなる人工歯の表面硬度が増加し、耐摩耗性等が向上するとともに、前記した粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の無機質充填材の光の拡散により天然歯に近似した半透明性を得ることが可能となった。

#### 【0007】

このようにして得られたコンポジットレジンの人工歯を口腔内で使用した場合、粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の無機質充填材が使用されており、コンポジットレジンの表面が粗いことから、咬耗や歯ブラシ摩耗等によりレジンの表面部から無機物が欠落すると、欠落部に歯垢等がたまり、それが着色したりして審美性が低下することにもなる。なお、このようにして得られたコンポジットレジンの人工歯においては、前記した粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の無機質充填材を多量に配合することが、天然歯に近似した半透明性を得るために必要であるが、配合量を多くすればするほど人工歯が脆くなる傾向を示す。こういったことは、歯科修復材、歯冠においても同様である。

#### 【0008】

この発明は、上記のような実情に鑑み鋭意研究の結果創案されたものであり、コンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等に必要とされる半透明性といった審美性において要求される要件を満足させことのできる歯科用組成物を提供することを目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記課題を解決するために、この発明は、(1)レジンマトリックスモノマー、有機質充填材、および、無機質充填材として、平均粒径が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の雲母微粒子を含有する歯科用組成物であって、前記レジンマトリックスモノマー100重量部に対し、前記有機質充填材20～180重量部、前記雲母微粒子1～20重量部であることを特徴とする。

(2)前記有機質充填材が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アルキルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、または、これらのアクリレートのホモポリマー、または、これらのコポリマー、または、これらのホモポリマーとコポリマーとの混合物であることが好ましい。

(3)さらに、重合開始剤を含有してもよい。

(4)さらに、無機質充填材として、バリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス、シリカ、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、無孔質のアトマイズド法のコロイダルシリカ、無孔質のコロイダルアルミナ、無孔質のコロイダルチタニア、無孔質の湿式法のコロイダルシリカの群から選択された1種または2種以上の無機質粉末を含有してもよい。

10

20

30

40

50

( 5 ) さらに、有機無機複合充填材を含有してもよい。

( 6 ) 前記歯科用組成物が、人工歯、歯科修復材、歯冠用組成物であることが好ましい

。

#### 【発明の効果】

##### 【 0 0 1 0 】

この発明は、以上詳しく説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

すなわち、この発明の歯科用組成物は、餅状またはペースト状として使用でき、通法に従い、成形用型内において、該歯科用組成物を人工歯等所定の形状に成形し、レジンマトリックスモノマーを重合硬化させることで、雲母（マイカ）微粒子の配合割合が低くても、半透明性といった審美性において要求される要件を満足させることのできるコンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等を得ることができる。

##### 【 0 0 1 1 】

ここにおいて、雲母微粒子の配合割合が低くても、人工歯等に必要とされる半透明性といった審美性において要求される要件が発現するのは、雲母がガラスに代表される無機質充填材よりも白色度が高く、二酸化チタンのような白色顔料よりも光の透過性が高いことによるものと考えられる。

しかも、このような性質を備えた人工歯等とするために使用される雲母微粒子の量は少なくても十分であることから、この発明の歯科用組成物を用いた人工歯等を安価に製造することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【 0 0 1 2 】

以下、発明を実施するための最良の形態を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。もちろん、この発明は、以下の説明によって限定されるものではない。

##### 【 0 0 1 3 】

この発明の歯科用組成物において使用されるレジンマトリックスモノマーとしては、一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレート、または、2つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートを使用すればよい。

##### 【 0 0 1 4 】

1つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブ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、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートが例示できる。

##### 【 0 0 1 5 】

2つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートとしては、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン、2, 2 - ビス（メタクリロキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス[4 - （2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロキシプロポキシ）フェニル]プロパン、2, 2 - ビス（4 - メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - メタクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジ - 2 - メタクリロキシエチル - 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジカルバメート及びこれらのアクリレート、また分子中にウレタン結合を有するメタクリレート及びアクリレートが例示できる。

## 【 0 0 1 6 】

レジンマトリックスモノマーとしては、一種類の一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートであってもよく、または、２種以上を併用してもよい。また、一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートと、２つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートを併用してもよい。この場合、一種類の一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートと、一種類の２つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートの組合せ、二種以上の一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートと、一種類の２つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートの組合せ、二種以上の一つの不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートと、二種以上の２つ以上の不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレートの組合せが採用できる。その組合せは、歯科用組成物の用途、すなわち、人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等に応じ適宜決定される。

10

## 【 0 0 1 7 】

レジンマトリックスモノマーには、予め重合開始剤を添加することが好ましい。

重合開始剤としては、加熱重合型開始剤、化学重合型開始剤、光重合型開始剤が使用できる。

## 【 0 0 1 8 】

加熱重合型開始剤としては、主に有機過酸化物や、アゾ化合物等が用いられる。有機過酸化物としては、芳香族を有するジアシルパーオキシド類や過安息香酸のエステルと見なされるようなパーオキシエステル類が好ましく、ベンゾイルパーオキシド、２，４ - ジクロルベンゾイルパーオキシド、*m* - トリルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - *t* - ブチルパーオキシイソフタレート、２，５ - ジメチル - ２，５ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、２，５ - ジメチル - ２，５ - ジ（*o* - ベンゾイル）ベンゾイルパーオキシ）ヘキサンが例示できる。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル等、他にもトリブチルホウ素等のような有機金属化合物等が使用できる。

20

## 【 0 0 1 9 】

化学重合型開始剤としては、有機過酸化物と第３級アミンの組み合わせが挙げられる。有機過酸化物としては、芳香族を有するジアシルパーオキシド類や過安息香酸のエステルと見なされるようなパーオキシエステル類が好ましく、ベンゾイルパーオキシド、２，４ - ジクロルベンゾイルパーオキシド、*m* - トリルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - *t* - ブチルパーオキシイソフタレート、２，５ - ジメチル - ２，５ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、２，５ - ジメチル - ２，５ - ジ（*o* - ベンゾイル）ベンゾイルパーオキシ）ヘキサンが例示できる。第３級アミンとしては、芳香族基に直接窒素原子が置換した第３級アミンが好ましく、*N,N* - ジメチル - *p* - トルイジン、*N,N* - ジメチルアニリン、*N* - メチル - *N* - ヒドロキシアニリン、*N,N* - ジ（*i* - ヒドロキシエチル） - アニリン、*N,N* - ジ（*n* - ヒドロキシエチル） - *p* - トルイジン、*N,N* - ジ（*n* - ヒドロキプロピル） - アニリン、*N,N* - ジ（*n* - ヒドロキシプロピル） - *p* - トルイジン、*N,N* - ジメチルアミノ安息香酸エチル、*N,N* - ジメチルアミノ安息香酸イソamilが例示できる。

30

## 【 0 0 2 0 】

光重合型開始剤としては、増感剤と還元剤の組み合わせが一般に用いられる。

40

増感剤としては、カンファーキノン、ベンジル、ジアセチル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジ（２ - メトキシエチル）ケタール、４，４ - ジメチルベンジル - ジメチルケタール、アントラキノン、１ - クロロアントラキノン、２ - クロロアントラキノン、１，２ - ベンズアントラキノン、１ - ヒドロキシアントラキノン、１ - メチルアントラキノン、２ - エチルアントラキノン、１ - ブロモアントラキノン、チオキサントン、２ - イソプロピルチオキサントン、２ - ニトロチオキサントン、２ - メチルチオキサントン、２，４ - ジメチルチオキサントン、２，４ - ジエチルチオキサントン、２，４ - ジイソプロピルチオキサントン、２ - クロロ - ７ - トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン - １０，１０ - ジオキシド、チオキサントン - １０ - オキシド、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、イソプロピルエーテ

50

ル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、アシルフォスフィンオキサイドの誘導体、アジド基を含む化合物等が例示でき、これらは、単独もしくは混合して使用される。

#### 【0021】

還元剤としては、第3級アミンが一般に使用される。第3級アミンとしては、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルが例示できる。また、他の還元剤として、ベンゾイルパーオキサイド、スルフィン酸ソーダ誘導体、有機金属化合物等が挙げられる。

10

光重合型開始剤は、紫外線または可視光線などの活性光線を照射することにより重合反応が達せられる。光源としては超高圧、高圧、中圧および低圧の各種水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、キセノンランプ、アルゴンイオンレーザー等が使用される。

#### 【0022】

この他に必要に応じ着色剤、重合禁止剤、酸化安定剤、紫外線吸収剤、顔料(例えば、二酸化チタン)、染料をレジンマトリックスモノマーに添加することができる。

#### 【0023】

この発明において使用される有機質充填材としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アルキルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、または、これらのアクリレートのホモポリマー、または、これらのコポリマー、または、これらのホモポリマーとコポリマーとの混合物が採用できる。これらの有機質充填材は、懸濁重合(パール重合)することで得ることができる。有機質充填材は、一般に平均粒径100 $\mu$ m以下の粒状または粉末状のものを使用することが好ましい。平均粒径が100 $\mu$ m以下であると、この発明の歯科用組成物中のレジンマトリックスモノマーが重合硬化したものの審美性が良好となり、100 $\mu$ mを超えると、重合硬化したものの表面に有機質充填材がパール状になって現れ、審美性が損なわれることになるとともに硬化体が脆くなる。

20

30

#### 【0024】

この発明の歯科用組成物においては、レジンマトリックスモノマー100重量部に対し、有機質充填材が20~180重量部であることが好ましい。有機質充填材は、レジンマトリックスモノマーによって膨潤し、歯科用組成物を餅状またはペースト状にする。有機質充填材が20重量部未満では、餅状またはペースト状の歯科用組成物が得られず、作業性が劣り、成形が困難となり好ましくない。また、有機質充填材が180重量部を超えると、粉成分が過剰で、パサつき、成形性や作業性が悪くなり好ましくなく、レジンマトリックスモノマーが重合硬化したものの耐摩耗性が劣ることになり好ましくない。

#### 【0025】

40

この発明において使用される雲母微粒子は、平均粒径が0.05~50 $\mu$ mであることが好ましい。平均粒径が0.05 $\mu$ m未満では、粒径が小さすぎて人工歯等としたときに半透明性をほとんど発現できないことから好ましくない。一方、平均粒径が50 $\mu$ mを超えると粒径が大きすぎて人工歯等としたときに表面に白点として視認できて、審美性が損なわれることになり好ましくない。

平均粒径が0.05~50 $\mu$ mの雲母微粒子としては、天然の雲母も使用できるが、合成雲母が不純物が少なく、品質が安定していること等から好ましく、とりわけ、非膨潤性のK-フッ素雲母が好ましい。

#### 【0026】

この発明の歯科用組成物においては、レジンマトリックスモノマー100重量部に対し

50

、前記雲母微粒子が1～20重量部であることが好ましい。該雲母微粒子が1重量部未満では、レジンマトリックスモノマーが重合硬化したものの透明性が高すぎることから好ましくない。一方、雲母微粒子が20重量部を超えると、レジンマトリックスモノマーが重合硬化したものの半透明性が劣ることになり好ましくない。

【0027】

この発明の歯科用組成物における前記雲母微粒子は、カップリング処理されたものであることが好ましい。

カップリング処理剤としては、オルガノファンクショナルシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤が使用できる。

【0028】

オルガノファンクショナルシランカップリング剤としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、N（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等が採用できる。

【0029】

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソピルビス（ジオクチルフォスフェート）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルフォスフェート）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクナノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルフォスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-ジアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を採用することができる。

【0030】

ジアルコアルミネート系カップリング剤としては、アルコール系キャブコモド、グリコール系キャブコモド等を採用することができる。

【0031】

これらのカップリング剤の添加量が、前記雲母微粒子100重量部に対し、0.1～25重量部であることが好ましい。カップリング剤の添加量が、0.1重量部未満では、カップリング剤としての効果がなく、雲母微粒子とレジンマトリックスモノマーとの接着が不十分であり、コンポジットレジンからなる人工歯等とした時に、その物理的性質等が劣り好ましくない。また、カップリング剤の添加量が25重量部を超えると、過剰のカップリング剤が、可塑剤や欠陥として機能することになり、コンポジットレジンからなる人工歯等とした時に、その物理的性質等が劣り好ましくない。

前記雲母微粒子をカップリング剤で処理するには、雲母微粒子とカップリング剤とを適宜混合すればよい。

【0032】

この発明の歯科用組成物においては、無機質充填材として、前記した雲母微粒子だけに限られるものではなく、必要に応じ、バリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス等の各種ガラス、シリカ、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、無孔質のアトマイズド法のコロイダルシリカ、無孔質のコロイダルアルミナ、無孔質のコロイダルチタニア、無孔質の湿式法のコロイダルシリカの群から選択された1種または2種以上の無機質粉末を前記雲母微粒子と併用してもよい。これら無機質粉末は、通常は平均粒径20μm以下のものが用いられ

10

20

30

40

50

るが、粒子の小さいものとしては平均粒径が50nm以下の微粒子状のものも用いることができる。平均粒径が20μmを超えると、この発明の歯科用組成物のレジンマトリックスモノマーが重合硬化したもののにおいて、粘膜面との接触感が悪くなり好ましくない。

【0033】

前記無機質粉末は、予めカップリング剤を用いて表面処理したものを用いることが好ましい。カップリング剤としては、前記したオルガノファンクショナルシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤が使用できる。前記無機質粉末のカップリング処理は、前記雲母微粒子のカップリング処理と同様にして、前記無機質粉末とカップリング剤と適宜混合すればよい。

【0034】

この発明の歯科用組成物においては、必要に応じ、有機無機複合充填材が使用できる。有機無機複合充填材として、バリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス等の各種ガラス、シリカ、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、無孔質のアトマイズド法のコロイダルシリカ、無孔質のコロイダルアルミナ、無孔質のコロイダルチタニア、無孔質の湿式法のコロイダルシリカ等の無機質粉末を、この発明において使用すると説明した前記のレジンマトリックスモノマーから選択された少なくとも1種のモノマーとを混合し、重合させ、次いで、粉碎したものが例示できる。

【0035】

有機無機複合充填材に用いる無機質粉末は、通常は平均粒径20μm以下のものが用いられるが、粒子の小さいものとしては平均粒径が50nm以下の微粒子状のものも用いることができる。平均粒径が20μmを超えると、この発明の歯科用組成物のレジンマトリックスモノマーが重合硬化したもののにおいて、粘膜面との接触感が悪くなり好ましくない。

前記有機無機複合充填材に用いる無機質粉末は、予めカップリング剤を用いて表面処理したものを用いることが好ましい。カップリング剤としては、前記したオルガノファンクショナルシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤が使用できる。前記無機質粉末のカップリング処理は、前記雲母微粒子のカップリング処理と同様にして、前記無機質粉末とカップリング剤と適宜混合すればよい。

【0036】

有機無機複合充填材の製造は、より具体的には、前記の無機質粉末、前記のモノマー、加熱重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、更に必要に応じ前記したカップリング剤、着色剤、酸化安定剤、紫外線吸収剤、顔料等を適宜添加し、攪拌混合し、そして、80～120℃で重合させ、ボールミルなどで平均粒径1～50μm程度に粉碎することで得られたものを採用することができる。平均粒径が1μm未満では、比表面積が大きくなり、歯科用組成物とする際、他の成分との均一な混合に長時間を要する上に、硬くなりやすく、作業性が劣ることになり好ましくない。平均粒径が50μmを超えると、例えば、人工歯等としたとき、粘膜面との接触感が悪くなり好ましくない。

【0037】

この発明の歯科用組成物においては、レジンマトリックスモノマー100重量部に対し、有機無機複合充填材が5～100重量部であることが好ましい。有機無機複合充填材が5重量部未満では、歯科用組成物のレジンマトリックスモノマーが重合硬化したものが脆くなりやすい。また、有機無機複合充填材が100重量部を超えると、成形性や作業性が悪くなり好ましくなく、レジンマトリックスモノマーが重合硬化したものの耐摩耗性が劣ることになり好ましくない。

【0038】

この発明の歯科用組成物を用いたコンポジットレジンからなる人工歯、歯科修復材、歯冠、歯科用床等は、対象物、暫定か永続か等といった使用目的、使用箇所等に必要とする物理的性質に応じ適宜の製造方法が採用でき、また、各製造方法においても、各種の材料

10

20

30

40

50



が使用できる。

例えば、この発明の歯科用組成物を用いて、人工歯を製造するには、まず、レジンマトリックスモノマー、有機質充填材、平均粒径が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の雲母微粒子を所定割合になるように秤量し、必要に応じ重合開始剤、着色剤等を加え、均一になるように混合し、所定時間経過させて餅状の生地（歯科用組成物）を作製する。次いで、該生地を、人工歯金型に填入し、加圧成形する。そして、生地を金型中で加圧したまま、重合成形する。重合開始剤として加熱重合開始剤を用いると、金型を加熱することで重合を行わせることができる。重合が完了したら、金型から成形された人工歯を取り出せばよい。

歯冠、歯科用床の成形も所定の型を用いて同様にして行うことができる。

#### 【実施例】

10

#### 【0039】

次に、実施例を比較例とともに示しさらに詳しく説明する。もちろんこの発明は、以下の実施例等によって限定されるものではない。

#### 【0040】

##### （実施例1）

レジンマトリックスモノマーとして、メチルメタクリレート（MMA）、エチレングリコールジメタクリレート（EDMA）、有機質充填材として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、重合触媒として、ベンゾイルパーオキサイド（BPO）、平均粒径 $6.3 \mu\text{m}$ の非膨潤性K-フッ素雲母微粒子、白色顔料として二酸化チタンを表1の実施例1に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

20

ここにおいて、PMMAは、平均分子量500,000、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の粉末を用いた。なお、PMMAの平均粒径は、島津製作所（株）のレーザー粒度分布計SALD-2000Aによって測定した。

前記雲母微粒子は、前もって、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランでシランカップリング処理したものである。シランカップリング処理は、雲母微粒子100重量部に対しカップリング剤1重量部を使用した。

#### 【0041】

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング（ $15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ）内に填入し、 $80$ 、 $300 \text{ MPa}$ で10分間加熱重合させて試料を得た。

30

得られた試料を#1000の耐水研磨紙にて両面を研磨して試験体（ $15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ）を作製し、半透明性の評価のため、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を以下に示す試験方法により測定した。

結果は、表1の実施例1に示すとおりである。

#### 【0042】

##### <濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率の試験方法>

試験体（ $15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ）の表面をサンドペーパー#1000にて表面研磨し、バフ研磨によって鏡面仕上げをしたものを濁度試験に供し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を求めた。濁度試験は、濁度計（NDH-300A、（株）日本電色工業製）を用いJIS K7136に従い、温度 $23$ 、湿度 $50\%$ の恒温恒湿室で行った。

40

#### 【0043】

##### （実施例2）

実施例1で使用したと同一のMMA、EDMA、PMMA、BPO、平均粒径 $6.3 \mu\text{m}$ の雲母微粒子、二酸化チタンを表1の実施例2に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング内に填入し、実施例1と同一条件で加熱重合させて試料を得た。

得られた試料を用いて試験体（ $15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ）を作製し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を、実施例1と同一の試験方法により測定した。

結果は、表1の実施例2に示すとおりである。

50

## 【 0 0 4 4 】

## ( 比較例 1 )

実施例 1 で使用したと同一の MMA、EDMA、PMMA、BPO を表 1 の比較例 1 に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング内に填入し、実施例 1 と同一条件で加熱重合させて試料を得た。

得られた試料を用いて試験体 ( 15 mm × 0.5 mm ) を作製し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を、実施例 1 と同一の試験方法により測定した。

結果は、表 1 の比較例 1 に示すとおりである。

10

## 【 0 0 4 5 】

## ( 比較例 2 )

実施例 1 で使用したと同一の MMA、EDMA、PMMA、BPO、二酸化チタンを表 1 の比較例 2 に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング内に填入し、実施例 1 と同一条件で加熱重合させて試料を得た。

得られた試料を用いて試験体 ( 15 mm × 0.5 mm ) を作製し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を、実施例 1 と同一の試験方法により測定した。

結果は、表 1 の比較例 2 に示すとおりである。

20

## 【 0 0 4 6 】

## ( 比較例 3 )

比較例 2 で使用したと同一の MMA、EDMA、PMMA、BPO、二酸化チタンを表 1 の比較例 3 に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング内に填入し、実施例 1 と同一条件で加熱重合させて試料を得た。

得られた試料を用いて試験体 ( 15 mm × 0.5 mm ) を作製し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を、実施例 1 と同一の試験方法により測定した。

結果は、表 1 の比較例 3 に示すとおりである。

30

## 【 0 0 4 7 】

## ( 比較例 4 )

比較例 2 で使用したと同一の MMA、EDMA、PMMA、BPO、二酸化チタンを表 1 の比較例 4 に示す重量部秤量して均一になるように攪拌混合し、所定時間経過させて餅状の歯科用組成物を得た。

得られた餅状の歯科用組成物を金型リング内に填入し、実施例 1 と同一条件で加熱重合させて試料を得た。

得られた試料を用いて試験体 ( 15 mm × 0.5 mm ) を作製し、濁度・全透過率・拡散透過率・平行透過率を、実施例 1 と同一の試験方法により測定した。

結果は、表 1 の比較例 4 に示すとおりである。

40

## 【 0 0 4 8 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
MMA	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
EDMA	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
PMMA	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0
BPO	3	3	3	3	3	3
雲母微粒子	7	1 4				
二酸化チタン	0. 1 0	0. 1 0		0. 1 0	0. 1 5	0. 2 0
濁度 (%)	6 9. 2	8 4. 5	1. 7	4 1. 9	5 4. 0	6 5. 8
全透過率 (%)	6 6. 5	6 1. 9	9 1. 9	7 0. 0	6 4. 4	5 9. 3
拡散透過率 (%)	4 6. 1	5 2. 3	1. 5	2 9. 3	3 4. 8	3 9. 0
平行透過率 (%)	2 0. 5	9. 6	9 0. 3	4 0. 7	2 9. 7	2 0. 3

10

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 0 8 4 1 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 1 - 5 1 1 1 8 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 1 0