

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3710345号
(P3710345)

(45) 発行日 平成17年10月26日(2005.10.26)

(24) 登録日 平成17年8月19日(2005.8.19)

(51) Int. Cl.⁷

F I

A 6 1 K 6/027
A 6 1 K 6/083
C O 3 C 3/062
C O 3 C 3/064
C O 3 C 3/066

A 6 1 K 6/027
A 6 1 K 6/083
C O 3 C 3/062
C O 3 C 3/064
C O 3 C 3/066

請求項の数 16 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-304930
(22) 出願日 平成11年10月27日(1999.10.27)
(65) 公開番号 特開2000-143430(P2000-143430A)
(43) 公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)
審査請求日 平成12年10月24日(2000.10.24)
(31) 優先権主張番号 19849388:6
(32) 優先日 平成10年10月27日(1998.10.27)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500390858
カール・ツァイス・スチフツング
ドイツ・89518・ハイデンハイム・(番地なし)
(74) 代理人 100097135
弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(72) 発明者 クリスチャン クネルト
ドイツ連邦共和国、55118 マインツ、ヴァルラウシュトラッセ 45
(72) 発明者 スザンネ ケスラー
ドイツ連邦共和国、84030 エルゴルディング、ヨハネスヴェーク 23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バリウムフリーのX線不透過性歯科用ガラス及び歯科用ガラス/ポリマー複合材並びにそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～45質量%、Al₂O₃ 5～35質量%、
B₂O₃ 0～10質量%、Na₂O 1～10質量%、
K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
Na₂O+K₂O+Cs₂O 1～15質量%、
CaO 0～8質量%、SrO 0～27質量%、
ZnO 2～20質量%、ZrO₂ 2～10質量%、
P₂O₅ 0～10質量%、La₂O₃ 0～10質量%、
F 2～20質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、を有し、1.47～1.70の屈折率n_dを有することを特徴とするバリウムフリーのX線不透過性歯科用ガラス。

【請求項2】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～45質量%、Al₂O₃ 7～35質量%、
B₂O₃ 0.5～10質量%、Na₂O 2～10質量%、
K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
Na₂O+K₂O+Cs₂O 2～10質量%、

10

20

CaO 0～5質量%、SrO 0～25質量%、
 ZnO 2～15質量%、ZrO₂ 2～6質量%、
 P₂O₅ 2～10質量%、La₂O₃ 0～5質量%、
 F 7～20質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.47～1.59の屈折率n_dを有することを特徴とする請求項1に記載の歯科用ガラス。

【請求項3】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～44質量%、Al₂O₃ 12～22質量%、
 B₂O₃ 5～10質量%、Na₂O 2～8質量%、
 CaO 0～4質量%、SrO 0～18.5質量%、
 ZnO 3～15質量%、ZrO₂ 3～6質量%、
 P₂O₅ 4～10質量%、La₂O₃ 0～4質量%、
 F 10～20質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.49～1.57の屈折率n_dを有することを特徴とする請求項1又は2に記載の歯科用ガラス。

【請求項4】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～25質量%、
 B₂O₃ 0～10質量%、Na₂O 3～10質量%、
 K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
 Na₂O+K₂O+Cs₂O 3～15質量%、
 CaO 0～8質量%、SrO 0～25質量%、
 ZnO 2～20質量%、ZrO₂ 2～10質量%、
 P₂O₅ 0～10質量%、La₂O₃ 0～10質量%、
 F 2～10質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.59～1.70の屈折率n_dを有することを特徴とする請求項1に記載の歯科用ガラス。

【請求項5】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～25質量%、
 B₂O₃ 1～10質量%、Na₂O 3～10質量%、
 K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
 Na₂O+K₂O+Cs₂O 5～15質量%、
 CaO 0～5質量%、SrO 10～25質量%、
 ZnO 8～20質量%、ZrO₂ 4～10質量%、
 P₂O₅ 2～10質量%、La₂O₃ 3～10質量%、
 F 2～7質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.59～1.67の屈折率n_dを有することを特徴とする請求項1又は4に記載の歯科用ガラス。

【請求項6】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～15質量%、
 B₂O₃ 2～5質量%、Na₂O 3～7質量%、
 K₂O 0～5質量%、Cs₂O 0～5質量%、
 Na₂O+K₂O+Cs₂O 5～13質量%、

10

20

30

40

50

CaO 0～5質量%、SrO 15～24質量%、
 ZnO 10～15質量%、ZrO₂ 4～9質量%、
 P₂O₅ 2～5質量%、La₂O₃ 3～8質量%、
 F 2～5質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.59～1.66の屈折率n_dを有することを特徴とする請求項1、4又は5に記載の歯科用ガラス。

【請求項7】

Sc₂O₃、Y₂O₃、Nb₂O₅、Gd₂O₃及びYb₂O₃からなる群から選択された1つ又はそれよりも多くの酸化物を付加的に10質量%まで含有し、但しこれらの酸化物の合計量が10質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の歯科用ガラス。

10

【請求項8】

HfO₂、Ta₂O₅及びWO₃からなる群から選択された1つ又はそれよりも多くの酸化物を付加的に10質量%まで含有し、但しこれらの酸化物の合計量が10質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の歯科用ガラス。

【請求項9】

アルミニウム等価厚が少なくとも4mmであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の歯科用ガラス。

【請求項10】

20

歯科用ガラス粉末の平均粒径が $\leq 10 \mu m$ であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の歯科用ガラス。

【請求項11】

歯科用ポリマー及び請求項1乃至10のいずれか1項に記載の歯科用ガラスを含有してなる歯科用ガラス／ポリマー複合材。

【請求項12】

歯科用ポリマーが、主にアクリレート、メタクリレート、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)、ウレタンメタクリレート、アルカンジオールジメタクリレート又はシアノアクリレートをベースとする紫外線硬化性樹脂であることを特徴とする請求項11に記載の歯科用ガラス／ポリマー複合材。

30

【請求項13】

歯科用ガラスの屈折率n_dと歯科用ポリマーの屈折率n_dとの差が0.05以内であることを特徴とする請求項11又は12に記載の歯科用ガラス／ポリマー複合材。

【請求項14】

歯科用ポリマーの屈折率n_dが>1.60であることを特徴とする請求項13に記載の歯科用ガラス／ポリマー複合材。

【請求項15】

歯科用ガラスを80質量%まで含有することを特徴とする請求項11乃至14のいずれか1項に記載の歯科用ガラス／ポリマー複合材。

40

【請求項16】

請求項11乃至15のいずれか1項に記載の歯科用ガラス／ポリマー複合材からなる歯科用充填材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バリウムフリーのX線不透過性歯科用ガラス、当該ガラスを含む歯科用ガラス／ポリマー複合材並びにそれらの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

アマルガム充填材の副作用を回避するために、またより良好な美観を得るために、歯科用充填材として歯科用ガラス／ポリマー複合材の使用が増えている。歯科用ガラス／ポリマー複合材は、一般に無機成分と有機ポリマーバインダーとから成る。無機成分は主にガラス粉から成る。充填性を良くするために必要な粉体特性の他に、使用されるガラス粉は、粉末として使用する際にガラスに求められる物理的及び化学的特性に関する所定の要求を満たさなければならない。

【0003】

半透明な天然歯のエナメル質の外観を模倣し、そして美観を得るために、ガラス粉の屈折率は可能な限り合成樹脂マトリックスの屈折率と適合していなければならない。

ガラスと合成樹脂の屈折率の差が0.05よりも大きいとかなり不透明の歯科用ガラス／ポリマー複合材となってしまうので、屈折率の差が開かないようにするべきである。さらに、ガラス粉は複合材調製の際に良好な加工特性及び有利な硬化挙動を持つべきであり、また硬化後高い強度を有していなければならない。

10

【0004】

さらに重要なことは、充填材の十分な耐熱衝撃性を確保するために、充填材を使用する温度領域、即ち30℃～70℃において、歯科用ガラス／ポリマー複合材の熱膨張率が歯の材料の熱膨張率と適合していなければならないことである。

特に、冷たい食物と熱い食物を食べたときに加わる熱的衝撃応力により充填が緩み、それによって歯と充填材の間に隙間ができると、この隙間が二次カリエス（二次齲蝕）の優先的侵蝕点となる危険性がある。通常、可能な限り最も低い熱膨張率を有するガラスが用いられるが、これは比較的高い熱膨張率を有する合成樹脂バインダーの熱膨張率を補うこととなるためである。

20

【0005】

歯科用ガラス又は材料のX線不透過性は、DIN ISO 4049に従い、アルミニウムのX線吸収量に関してアルミニウム等価厚（Aluminium equivalent thickness/ALET）として評価される。ALETは、2mm厚の試料片が吸収するX線吸収量と同量のX線を吸収できるアルミニウム試料の厚みを意味する。従って、ALETが4mmであることは、4mm厚のアルミニウムプレートが吸収できるX線量と、2mm厚のガラスプレートが吸収できるX線吸収量とが同一であることを意味する。X線不透過性歯科用ガラスは、少なくとも4mmのALETを有することが必要である。この要件を満たすと、歯科用充填材として使用する際にX線写真を撮ったときに、充填材と歯のそれぞれの造影がはっきりと区別できる。生じた隙間とカリエスは充分に認識できる。

30

【0006】

さらに、水、酸及び苛性アルカリ液に対するガラス粉の良好な耐薬品性は、歯科用充填材の寿命を長くすることに貢献するにちがいない。X線不透過性を生じる成分ではあるが、毒性の副作用が考えられるため、ガラス中にバリウム成分を加えるべきではない。鉛を含有する成分の使用も、同様に毒性の観点からして望ましくない。

【0007】

ドイツ特許出願公開第3248357A1号は、歯科用として通常用いられる、カルシウムアルミニウムフルオロシリケートガラス（a）及び金属（b）並びに他の成分をベースとした粉末状歯科用材料を開示しており、それは（b）との焼結混合物として少なくとも数種の（a）を含有していることに特徴がある。使用された（a）の粉末は、酸化物基準で以下の組成を有する。

40

SiO_2 20～60質量%、 Al_2O_3 10～50質量%、

CaO 1～40質量%、 F 1～40質量%、

Na_2O 0～10質量%、 P_2O_5 0～10質量%、

及びB、Bi、Zn、Mg、Sn、Ti、Zr、La又は他の三価のランタニド酸化物、K、W及びGeの全量（酸化物として）0～20質量%。

【0008】

米国特許第5215459号は、細胞の再生を制御するために使用するガラスアイオノマ

50

一成分の使用を開示している。記載されたガラス粉の組成範囲は、ドイツ特許出願公開第 3 2 4 8 3 5 7 A 1 号に開示されたものに対応しているが、さらに任意成分として 0 ~ 4 0 質量%の SrO を含んでいる（但し、 CaO 及び／又は SrO は少なくとも 1 質量%である。）。ガラスを X 線可視性にするために、1 0 ~ 2 0 質量%の La_2O_3 を加えることができる。

前記した各明細書に記載されたガラスの B_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及び La_2O_3 の全量は比較的 low、2 0 質量%以下である。

【0009】

米国特許第 4 7 7 5 5 9 2 号には歯科用ガラスアイオノマーセメントとして使用するためのフルオロアルミノシリケートガラスが開示されており、その表面はフッ化金属又はフッ化錯体塩で後処理されている。このガラスでは、錯体で後処理することにより所望の加工特性が得られ、またセメントの圧縮強度が高まると教示されている。フルオロシリケートガラス粉の組成を広い範囲で変えることができる。酸化物基準で 2 5 ~ 5 0 質量%の SiO_2 、1 5 ~ 4 0 質量%の Al_2O_3 、1 0 ~ 4 0 質量%の F 、0 ~ 2 0 質量%の燐酸塩成分を溶融することにより調製される。ここで、 F は Zn 、 Al 、 Y 、 La 、 Zr 、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のフッ化物として、また燐酸塩はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Zn 、 Al 、 Y 、 La 及び Zr の燐酸塩として導入することができる。 Y 、 La 、 Zn 、 Ti 、 Zr 及びアルカリ土類金属の酸化物もまたガラスに導入することができる。

【0010】

特開昭 6 1 - 2 1 5 2 3 4 号はガラスアイオノマーセメントとして使用するためのガラス組成物を特許請求しており、それは歯科用セメントに適している。多くの可能な成分からなり、また、その組成範囲が広いガラス組成物が特許請求されている。しかしながら、1 . 4 6 ~ 1 . 6 0 の比較的 low かつ狭い範囲の屈折率を有するガラスの製造方法を開示するのみである。新規の歯科用ガラス材料に都合の良い、> 1 . 6 0 の範囲の屈折率を有するガラスは開示されていない。3 5 質量%まで Ba を加えることが可能である。2 つの実施例は 2 0 . 3 1 質量%及び 3 . 9 2 質量%の Ba を含有しており、毒性の問題があり、また最近の歯科用ガラスに求められている要求を満たしていない。

【0011】

この明細書及び米国特許第 4 7 7 5 5 9 2 号に開示された発明の顕著な特徴は、1 0 ~ 4 0 質量%の F を含有し、また任意にそれぞれ 0 ~ 8 質量%の B^{3+} 及び P^{5+} をそれぞれ含有し（特開昭 6 1 - 2 1 5 2 3 4 号）又は 0 ~ 2 0 質量%の燐酸塩を含有していることにある（米国特許第 4 7 7 5 5 9 2 号）。必要な B^{3+} 及び／又は P^{5+} を存在させることなく、 F 含量が高い不透明でない歯科用ガラスを製造することは難しい。

【0012】

米国特許第 3 9 7 1 7 5 4 号は、バリウム、亜鉛及びジルコニウムを含有しないガラスを用いた歯科用充填材の製造方法を開示しており、このガラスは、X 線不透過性になるように、ランタン、ハフニウム、ストロンチウム又はタンタルの酸化物及び炭酸塩を 5 ~ 6 0 質量%の範囲で含有している。

【0013】

特開平 6 - 3 9 0 3 1 号は、カルシウムアパタイト及びストロンチウムアパタイトガラスセラミックスをベースとした、亜鉛フリーの X 線不透過性インプラント用材料を開示している。記載された組成物において、ほとんど全てのケースにおいて使用される X 線吸収成分は SrO のみであり、2 つの実施例においてのみ 5 質量%までの ZrO_2 を含有している。融剤、例えば Na_2O 又は B_2O_3 は極めて少量、最高で 0 . 5 質量%存在するのみである。

【0014】

特開平 5 - 3 3 1 0 1 7 号は、歯科用セメント用の亜鉛及びジルコニウムフリーのガラス粉を開示しており、その X 線吸収作用は SrO 及び La_2O_3 に基づくものであり、その使

10

20

30

40

50

用量は20質量%までである。

【0015】

ドイツ特許出願公開第3788816T2号は、放射線不透過性のフッ素含有、亜鉛及びジルコニウムフリーのガラス粉を含有する架橋ポリカルボン酸歯科用セメントの製造方法を開示している。必要なX線吸収性は5～35質量%のSrOを添加することにより生じる。

【0016】

米国特許第4215033号は、樹脂と、毒性のない、アルカリ金属及びフッ化物フリーの充填剤とからなる歯科用樹脂複合材を特許請求しており、その充填剤は2相のボロアルミノシリケートガラスからなり、1相は部分的に取り除かれる。ガラスは付加的にSrO、CaO及びZnO又はSrO/ZrO₂を含有する。

10

【0017】

ドイツ特許第4443173C2号も同様に、シリコン含量が高く(SiO₂50～75質量%)また良好なX線吸収性を有するバリウムフリーの歯科用ガラスを特許請求している。

【0018】

さらに、ドイツ特許第4323143C1号は、高いX線吸収性及び1.56以下の屈折率n_dを有するバリウム、亜鉛及びジルコニウムフリーの歯科用ガラスを開示しており、酸化物基準で以下の組成を有している。

SiO₂ 45～65質量%、B₂O₃ 5～20質量%、
Al₂O₃ 5～20質量%、CaO 0～10質量%、
SrO 15～35質量%、F₂O 0～2質量%。

20

ここでは比較的に高含量のSrOによって良好なX線不透過性が得られている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、歯科用ガラス／ポリマー複合材に使用するためのバリウムフリー、X線不透過性の歯科用ガラス、及び当該ガラスを含有する歯科用ガラス／ポリマー複合材を提供することにある。

歯科用ガラス及び歯科用ガラス／ポリマー複合材は、安価であると共に、高い品質を有し、また生体適合性を有しなければならない、さらに消極的に又は積極的に歯を保護するのに適し、かつ加工、硬化挙動及び強度に関して優れた特性を有するべきである。

30

歯科用ガラスの屈折率n_dは入手可能な歯科用ポリマー、特に1.60よりも大きな屈折率n_dを有するものに適合していなければならない、また天然様の美観を得るといった要求も歯科用ガラス／ポリマー複合材は満たしていなければならない。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記目的を達成するために、酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～45質量%、Al₂O₃ 5～35質量%、
B₂O₃ 0～10質量%、Na₂O 1～10質量%、
K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
Na₂O+K₂O+Cs₂O 1～15質量%、
CaO 0～8質量%、SrO 0～27質量%、
ZnO 2～20質量%、ZrO₂ 2～10質量%、
P₂O₅ 0～10質量%、La₂O₃ 0～10質量%、
F 2～20質量%、

40

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有し、1.47～1.70の屈折率n_dを有することを特徴とするバリウムフリーのX線不透過性歯科用ガラスが提供される。

さらに本発明によれば、歯科用ポリマー及び前記歯科用ガラスよりなる歯科用ガラス／ポリマー複合材、さらに、歯科用充填材としての歯科用ガラス／ポリマー複合材の用途が提

50

供される。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の歯科用ガラスは、バリウム化合物又は健康を脅かす疑惑が持たれている他の物質を含むことなく、バリウム含有歯科用ガラスと比肩し得る必要なX線吸収性を有する。慣用の歯科用ガラスとは対照的に、必要なX線不透過性は単一成分のみによっては得られないが、その代わりにX線を吸収する性質のある種々の元素の組合せによって得られる。それは、各元素がX線管からの種々の領域のX線を吸収するため、各々の作用が互いに有利に補い合うためである。

【0022】

本発明のガラス中に最小量のZnOを含有させることにより、 Zn^{2+} による静菌作用が特に充填材とそれを取りまく歯との境界面領域において得られる。

【0023】

歯科用ガラスの屈折率 n_d は、1.47～1.70の広範囲に渡って変化させることが可能であり、前記の要求はこの全範囲に渡って満たされる。

本発明の歯科用ガラスの屈折率 n_d は、慣用の入手可能な歯科用ポリマーと同様の屈折率 n_d を有する。特定の屈折率 n_d を有するある種の歯科用ポリマー、特に例えば米国特許第5679710号に開示されたような $n_d > 1.6$ の高屈折率の比較的新しい合成樹脂に適した屈折率を有する歯科用ガラスが提供される。これにより、天然歯のエナメル質に近い歯科用ガラス／ポリマー複合材の外観が得られる。

【0024】

本発明のガラスは20～45質量%のSiO₂をガラス形成剤として含有する。これよりもSiO₂含量が低い場合、結晶化傾向が容認できないほど増加し、所望の用途に適した透明なガラスは得られない。SiO₂含量が45質量%よりも高い場合、不都合にも融点が高くなるとともに、X線不透過性が高くならず、またフッ化物含量を最少にすることができない。

【0025】

Al₂O₃は5～35質量%の範囲で使用され、またP₂O₅は0～10質量%の範囲で使用される。Al₂O₃の最小量は、必要量のフッ化物を混入できる適当な構造単位を持った網目を形成し、結果的に透明なガラスを製造するために必要である。特に、フッ化物含量が高い場合、好ましくはP₂O₅をさらに加える。Al₂O₃含量が35質量%よりも高いと、不都合にも融点が高くなり、一方、P₂O₅含量が10質量%よりも高いとガラスの分離傾向が強くなり、さらにガラスを加工する場合やその後の使用において耐薬品性が不十分となる。

【0026】

融点を低くする目的で1～10質量%のNa₂Oが融剤として本発明のガラスに用いられる。K₂O及びCs₂Oによっても、同一の目的を達成することができ、任意に付加的に使用しうる（但し、十分な耐薬品性及び機械的強度を得るためにガラス中の全アルカリ金属含量は15質量%を超えるべきではない。）。安価な材料で特にX線不透過性を高くすると同時に高屈折率 n_d を得たい場合は、K₂O及びCs₂Oを使用することが特に好ましい。しかしながらその含量は最大でも各々8質量%とすべきである。

【0027】

アルカリ金属と同様に、B₂O₃を融剤として10質量%まで使用してもよい。融点を低くする作用のほかに、B₂O₃を使用することによりガラスの結晶化安定性が同時に改善される。即ち、フッ化物含量が比較的高くても透明で非結晶性のガラスを得ることができる。耐薬品性が低下するため、10質量%よりも高い濃度は望ましくない。

【0028】

ZnOは2～20質量%の範囲で使用される。2質量%よりも低い含量では、本発明のガラスを用いて製造した歯科用材料の必要な静菌作用がもはや保証されなくなる。一方、20質量%よりも高い含量では耐薬品性が低下する。さらに、ZnOがこのガラス系中の溶

10

20

30

40

50

解限度に達すると、結晶化の問題が生じる。さらに、ZnOの添加は硬化挙動に好ましく作用する。

【0029】

上記含量のZnOと一緒に2～10質量%のZrO₂を使用することにより、本発明のガラスは充分なX線吸収を示す。2質量%の最小量によって、さらに所望の耐薬品性が保証され、機械的特性、特に引張強度及び圧縮強度が改善される。一方、ZrO₂含量が10質量%よりも高いと、屈折率 n_d は、所望の1.47～1.70の範囲にあることができず、また同時に望ましくない融点上昇が生じ、特に結晶化傾向が高くなる。

【0030】

特にZnO及びZrO₂含量が低い場合、高いX線不透過性のためには27質量%までSrOを添加することが望ましい。SrOの添加は屈折率に悪影響を及ぼし、また熔融特性及び硬化挙動に有利に影響する。しかしながら、SrO含量が27質量%よりも高いと、結晶化しやすくなるので、それ以上加えるべきではない。特にSrOフリーのガラスの場合、8質量%までのCaOを添加することにより所望の硬化挙動が得られるようにすることが好ましい。10質量%までのLa₂O₃を添加することにより、必要な高いX線吸収性が特に良好に得られる。ZnO、ZrO₂及びSrOの固有X線吸収は、特にLa₂O₃の固有X線吸収により顕著に補われる。これにより、医療目的で使用されるX線の全エネルギー範囲に渡って充分に高いX線吸収性が得られる。

【0031】

歯科用ガラスに対する要求を満たすためには、成分B₂O₃、ZnO、ZrO₂及びLa₂O₃の全量は、少なくとも20質量%よりも高くなければならない。

【0032】

氷晶石(Na₃AlF₆)、AlF₃、SrF₂として、又は使用される他の元素のフッ化物として用いられるフッ化物は、2～20質量%の範囲でを使用することにより、低い屈折率 n_d を達成する他に、使用全期間にわたって周囲の歯にフッ化物を供給する所望のフッ化物デポー剤としての役割を果たす。さらに、透明なガラスを製造することが容易になる。これには2質量%の最少量が必要である。フッ化物が上記割合よりも多くなると、製造中にガラスの分離及び結晶化の傾向が顕著に強くなるため、20質量%よりも多く含有すべきではない。さらに、熔融体中のフッ化物がかなり減少することが予測されることから、人々に対する保護対策の強化及び環境を損なう蒸気を回避する努力がさらに求められる。製造に最も安価な原料を使用するという要求を考慮すれば、フッ化物原料として氷晶石を使用することが考えられる。

【0033】

本発明の歯科用ガラスの屈折率 n_d は、1.47～1.70の範囲内に設定することができる。歯科用ガラス／ポリマー複合材の外観が天然歯のエナメル質の外観に類似するように、歯科用ガラスと歯科用ポリマーの屈折率 n_d を適合させる。 $n_d > 1.60$ の屈折率を有する本発明の歯科用ガラスは、米国特許第5679710号に開示されたような有望な高い屈折率の合成樹脂を使用する場合に特に適している。

【0034】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～45質量%、Al₂O₃ 7～35質量%、
 B₂O₃ 0.5～10質量%、Na₂O 2～10質量%、
 K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
 アルカリ金属酸化物の全量 2～10質量%、
 CaO 0～5質量%、SrO 0～25質量%、
 ZnO 2～15質量%、ZrO₂ 2～6質量%、
 P₂O₅ 2～10質量%、La₂O₃ 0～5質量%、
 F 7～20質量%、
 B₂O₃ + ZnO + ZrO₂ + La₂O₃ > 20質量%、
 を有する場合に、1.47～1.59の屈折率 n_d を有する歯科用ガラスが得られる。

10

20

30

40

50

【0035】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～44質量%、Al₂O₃ 12～22質量%、
 B₂O₃ 5～10質量%、Na₂O 2～8質量%、
 CaO 0～4質量%、SrO 0～18.5質量%、
 ZnO 3～15質量%、ZrO₂ 3～6質量%、
 P₂O₅ 4～10質量%、La₂O₃ 0～4質量%、
 F 10～20質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有する場合に、1.49～1.57の屈折率n_dを有する歯科用ガラスが得られる。

10

【0036】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～25質量%、
 B₂O₃ 0～10質量%、Na₂O 3～10質量%、
 K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
 アルカリ金属酸化物の全量 3～15質量%、
 CaO 0～8質量%、SrO 0～25質量%、
 ZnO 2～20質量%、ZrO₂ 2～10質量%、
 P₂O₅ 0～10質量%、La₂O₃ 0～10質量%、
 F 2～10質量%、

20

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有する場合に、1.59～1.70の屈折率n_dを有する歯科用ガラスが得られる。

【0037】

本発明の歯科用ガラスは、特に、n_d>1.60の屈折率を有する高屈折率の歯科用ポリマーに対して、始めて使用される適合した屈折率を有するバリウムフリーのX線不透過性充填材用ガラスである。

【0038】

酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～25質量%、
 B₂O₃ 1～10質量%、Na₂O 3～10質量%、
 K₂O 0～8質量%、Cs₂O 0～8質量%、
 アルカリ金属酸化物の全量 5～15質量%、
 CaO 0～5質量%、SrO 10～25質量%、
 ZnO 8～20質量%、ZrO₂ 4～10質量%、
 P₂O₅ 2～10質量%、La₂O₃ 3～10質量%、
 F 2～7質量%、

30

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有する場合、1.59～1.67の屈折率n_dを有する歯科用ガラスが得られる。

【0039】

酸化物基準で以下の組成

40

SiO₂ 20～30質量%、Al₂O₃ 5～15質量%、
 B₂O₃ 2～5質量%、Na₂O 3～7質量%、
 K₂O 0～5質量%、Cs₂O 0～5質量%、
 アルカリ金属酸化物の全量 5～13質量%、
 CaO 0～5質量%、SrO 15～24質量%、
 ZnO 10～15質量%、ZrO₂ 4～9質量%、
 P₂O₅ 2～5質量%、La₂O₃ 3～8質量%、
 F 2～5質量%、

B₂O₃+ZnO+ZrO₂+La₂O₃>20質量%、

を有する場合に、1.59～1.66の屈折率n_dを有する歯科用ガラスが得られる。

50

【0040】

本発明のガラスは、 SrO 、 ZrO_2 、 ZnO 及び La_2O_3 の他に、さらにX線吸収成分として、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Gd_2O_3 及び Yb_2O_3 からなる群並びに HfO_2 、 Ta_2O_5 及び WO_3 からなる群から選択された酸化物を1群当たり10質量%まで含有できる。これらの成分は、好ましくは低い屈折率を有する安価なガラスの製造には使用されない。この場合、X線不透過性は、 ZnO 、 ZrO_2 、 SrO 及び任意に La_2O_3 を組み合わせて用いることによって確保される。

【0041】

【発明の効果】

歯科医療の実務においては、X線写真により充填材が明確に認識できることが非常に重要である。本発明の歯科用ガラスのアルミニウム等価厚は少なくとも4mmであるため、歯の修復に使用するのに必要な特性を満たしている。

10

ガラスの製造で慣用されている化合物を成分として使用することで、歯科用ガラスを経済的に製造することができる。これらの化合物を都合良く組み合わせることで、強度、硬化挙動及び加工特性に関して高い品質を有し、人体により許容される歯科用ガラスが提供される。

本発明の歯科用ガラス／ポリマー複合材及びそれに適した歯科用ガラスは、例えば歯科用充填材の形態で、歯の消極的保護に極めて良好に使用できる点に特徴があるだけでなく、その組成により、特に静菌作用を有する成分Zn及びフッ化物を使用していることにより、歯を積極的に保護できる点に特徴がある。

20

【0042】

【実施例】

以下、実施例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されないことはもとよりである。

【0043】

本発明のガラスを以下のようにして製造した。

原料、好ましくは炭酸塩及びフッ化物を計量し、次いで十分に混合した。ガラスバッチを約1400～1540℃で溶解し、十分に均質化した。注型の際の温度は1280～1460℃であった。注型は、好ましくは水冷鋼板上に又はローラーにより行なわれる。2mm以下の厚さの透明なガラス板は引き続き公知の試薬を用いて容易に粉碎でき、歯科用のガラス粉末を得た。歯科用ガラス製造の溶融例（実施例1．4に対応）を表3に示す。

30

【0044】

表1に、本発明の歯科用ガラスが低い屈折率を有する組成範囲内にある5つの実施例の組成及び特性（屈折率 n_d 、アルミニウム等価厚（A1ET））を示す。

【表1】

低屈折率ガラスの組成 (質量%) 及び特性						
	実施例					
	1. 1	1. 2	1. 3	1. 4	1. 5	
SiO ₂	38	20	25	23	30	
Al ₂ O ₃	12	12	15	12	12	
B ₂ O ₃	10	10	10	10	5	
Na ₂ O	2	2	7	7	3	
SrO	—	10	—	10	—	
ZnO	6	15	15	6	15	
ZrO ₂	3	3	6	3	6	
P ₂ O ₅	5	10	5	10	10	
La ₂ O ₃	4	2	2	4	4	
F	20	16	15	15	15	
B ₂ O ₃ +ZnO+ZrO ₂ +La ₂ O ₃	23	30	33	23	30	
n _d	1. 514	1. 569	1. 530	1. 535	1. 565	
AlET [mm]	6. 3	8. 1	4. 6	7. 3	7. 0	

【0045】

表2にはさらに、高い屈折率を有する5つの実施例を示す。

【表2】

10

20

30

40

高屈折率ガラスの組成 (質量%) 及び特性						
	実施例					
	2. 1	2. 2	2. 3	2. 4	2. 5	
SiO ₂	30	25	30	22	20	
Al ₂ O ₃	5	10	7	13	10	
B ₂ O ₃	5	2	5	2	2	
Na ₂ O	5	7	6	2	5	
K ₂ O	—	—	—	2	5	
Cs ₂ O	—	3	—	5	3	
Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	5	10	6	9	13	
CaO	5	—	—	—	5	
SrO	24	15	23	20	15	
ZnO	10	15	10	15	14	
ZrO ₂	8	8	4	7	9	
P ₂ O ₅	—	4	4	3	2	
La ₂ O ₃	3	6	8	6	8	
F	5	5	3	3	2	
B ₂ O ₃ +ZnO+ZrO ₂ +La ₂ O ₃	26	31	27	30	33	
n _d	1. 608	1. 601	1. 598	1. 634	1. 656	
ALET [mm]	11. 4	11. 3	11. 3	12. 3	11. 9	

【0046】

【表3】

10

20

30

40

歯科用ガラスの溶融例（計量 100 kg 当り） （表 1、実施例 1. 4 に対応）			
成分	質量 %	原料	質量 / kg
SiO_2	23.0	SiO_2	23.01
Al_2O_3	12.0	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4.57
Na_2O	7.0	Na_3AlF_6	15.81
P_2O_5	10.0	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	12.53
B_2O_3	10.0	H_3BO_3	17.77
SrO	10.0	SrF_2	12.50
ZnO	6.0	ZnO	6.01
ZrO_2	3.0	ZrO_2	3.06
La_2O_3	4.0	La_2O_3	4.01
F	15.0	AlF_3	4.49
合計	100.0		103.76

【0047】

ガラスの製造後、ガラスを公知の方法により、例えば粉碎及び任意に篩い分けすることにより、歯科用として通常用いられる $\leq 10 \mu\text{m}$ の平均粒径、特に $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の平均粒径のガラス粉末とした。粉末の粒径は重要な役割を果たす。即ち、磨かれる複合材の性能、磨耗及び機械的強度に影響を与える。良好な機械的特性を得るために、粒径分布は狭すぎないことが一般に望ましいが、これは、例えば粗い成分を常法に従って粉碎及び篩い分けすることにより達成される。最大粒径は、 $40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ であり、これを超えるべきではない。この形態にあるガラス粉は、歯科用充填材として使用される歯科用複合材の充填剤として使用するのに特に適している。

【0048】

歯科用ガラス粉のシラン化が通常行われる。シラン化自体は公知であり、この用途に用いられている。シラン化により複合材中への充填度を容易に高めることができ、また複合材の機械的特性に良好な効果がもたらされる。

【0049】

本発明の歯科用ガラス／ポリマー複合材は、慣用の歯科用ポリマー及び本発明の歯科用ガラス粉よりなる。

歯科用ガラスの屈折率 n_d は、好ましくは歯科用ポリマーの屈折率 n_d に 0.05 以内の差で対応する。歯科用ポリマーの屈折率 n_d は好ましくは > 1.60 である。

歯科用充填材として使用できる歯科用複合材を調製するために、ガラス粉を歯科医学において通常用いられる硬化性合成樹脂と混合する。使用される合成樹脂は、主にアクリレート、メタクリレート、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）、ウレタンメタクリレート、アルカンジオールジメタクリレート又はシアノアクリレートをベースとする紫外線硬化性樹脂である。充填材に使用されるガラス粉は、最終合成樹脂ペースト中に 80 質量%までの割合で存在

する。但し、強度的理由により、ガラス粉の含量をできる限り高くするべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

C 0 3 C 3/068

C 0 3 C 3/068

C 0 3 C 3/087

C 0 3 C 3/087

C 0 3 C 3/093

C 0 3 C 3/093

C 0 3 C 4/08

C 0 3 C 4/08

C 0 8 K 3/40

C 0 8 K 3/40

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 33/00

(72)発明者 ハルトムート パシュケ

ドイツ連邦共和国、8 4 0 3 0 エルゴルディング、バルグラーベンシュトラッセ 1 1

(72)発明者 アルヴィン ヴァイツェル

ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 0 マインツ、ヴェストリング 2 8 3

(72)発明者 ウテ ヴェルフエル

ドイツ連邦共和国、5 5 1 3 0 マインツ、リューゼルシャイマー アレー 8 8

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開昭6 1－2 1 5 2 3 4 (J P, A)

特開昭5 9－1 3 0 8 0 5 (J P, A)

特開平0 8－2 2 5 4 2 3 (J P, A)

特開平0 8－2 0 8 4 1 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

A61K 6/00-6/10