

(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2013-501011

(P2013-501011A)

(43) 公表日 平成25年1月10日(2013.1.10)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>6/00</b>	<b>A</b>	<b>4 C 0 8 9</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>6/06</b>		
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>6/08</b>	<b>H</b>	
<b>A 6 1 K</b>	<b>6/083</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>6/083</b>	<b>5 0 0</b>	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-523223 (P2012-523223)	(71) 出願人	399011900
(86) (22) 出願日	平成22年7月24日 (2010.7.24)		ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成24年3月6日 (2012.3.6)		ミット ペシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/004551		Heraeus Kulzer GmbH
(87) 国際公開番号	W02011/015293		
(87) 国際公開日	平成23年2月10日 (2011.2.10)		ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリューナ
(31) 優先権主張番号	102009035970.2		ー ヴェーク 11
(32) 優先日	平成21年8月4日 (2009.8.4)		Gruener Weg 11, D-6
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		3450 Hanau, Germany
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特に歯垢付着防止のための、抗微生物性が付与された歯科材料

## (57) 【要約】

歯科材料が、無機粒子又は有機ポリマービーズに施与された少なくとも1種の抗微生物性作用物質を備え、当該物質は、前記粒子又は前記ポリマービーズに共有結合では結合されていない。これにより、歯垢の付着を防止する歯科材料が得られる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

無機粒子又は有機ポリマービーズに施与された、少なくとも 1 種の抗微生物性作用物質を、歯科材料に抗微生物特性を付与するために用いる使用であって、

前記作用物質は、前記粒子又は前記ポリマービーズに、双極子 - 双極子の相互作用、双極子 - 誘起双極子の相互作用、誘起双極子 - 誘起双極子の相互作用の群から選択されるイオン性相互作用又はファンデルワールス力によって、吸着又は結合されており、

前記歯科材料は、複合材料、補綴用ベース材料、接着剤、塗料、及び封止剤の群から選択される、前記使用。

## 【請求項 2】

10

前記無機粒子が、歯科用充填材である、請求項 1 に記載の歯科材料。

## 【請求項 3】

前記歯科用充填材が、バリウム - アルミニウム - ケイ酸塩 - ガラス、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、及び  $\text{YbF}_3$  から成る群に属する、請求項 2 に記載の歯科材料。

## 【請求項 4】

前記作用物質が、イミノピリジニウム誘導体、オクテニジン塩、デカリニウム塩、サンギナリン、及び  $\text{Akacid}$  (登録商標) から成る群に属することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 5】

前記無機担体物質若しくは前記有機担体物質の直径が、 $50\text{ }\mu\text{m}$  未満であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

20

## 【請求項 6】

前記無機担体物質若しくは前記有機担体物質の直径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$  未満であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 7】

前記無機担体物質若しくは前記有機担体物質の直径が、 $2\text{ }\mu\text{m}$  未満であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 8】

前記無機担体物質が、 $\text{SiO}_2$  から成ることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

30

## 【請求項 9】

前記無機担体物質が、 $\text{SiO}_2$  と、さらなる重金属酸化物、例えば  $\text{ZrO}_2$  とから成ることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 10】

前記無機担体物質が、歯科用ガラスから成ることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 11】

前記担体物質がさらに、可溶化のために官能化された表面を有することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 12】

40

前記有機担体物質が、 $\text{PMMA}$ 、又はメタクリレートコポリマーから成ることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 13】

添加剤が最大で 6 質量%、又は最大で 3 質量% 存在することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 14】

前記歯科材料中に、さらに別の抗微生物性成分が均質に分配されていることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

## 【請求項 15】

前記さらなる抗微生物性成分が、モノカチオン性の殺菌剤、ジカチオン性の殺菌剤、オ

50

リゴマー若しくはポリマーのカチオン性殺菌剤、及び殺菌性重金属化合物から成る群に属することを特徴とする、請求項 1 4 に記載の歯科材料。

【請求項 1 6】

前記歯科材料中に、さらに別の抗微生物性成分が均質に分配されており、ここで特にモノカチオン性の殺菌剤、ジカチオン性の殺菌剤、オリゴマー若しくはポリマーのカチオン性殺菌剤、及び殺菌性重金属化合物が含まれていてよいことを特徴とする、請求項 1 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の歯科材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、抗微生物性が付与された歯科材料、とりわけ歯垢付着防止用の前記歯科材料に関する。

【0002】

口の中に入れて継続的に存在し続けるポリマー製歯科材料、特にアクリレート/メタクリレートベースのものは、口腔衛生が不足すると、材質表面に歯垢が堆積する。

【0003】

歯垢は、様々な細菌及び酵母から構成され、この歯垢はタンパク質及び炭化水素によって、歯又は歯科材質のような表面に強固に固定される。そうするとこの最初の細菌層にさらなる細菌がたまり、これにより三次元的なコロニーが形成される。細菌が放出する特定の物質によって、この「菌膜」は、抗生剤に対してほぼ無敵になる。

20

【0004】

衛生的な観点の他に、歯垢は近年の研究によれば、激しい着色にもつながり、このため美観的な問題も引き起こす。

【0005】

従来技術

歯科材質での歯垢堆積を避けるため、様々な可能性が考慮される：殺菌剤の使用、例えばポリ(エチレングリコール)ベースのタンパク質拒絶性表面、又は細菌の材料への付着を困難にする、歯科材質の疎水性被覆である。

【0006】

第四級アンモニウム塩を、抗微生物性添加剤として用いることは、以前から公知である。よって例えば、官能基として第四級アンモニウム基を有するシランが、Microbeshield 社から製造されており、フィルター、テキスタイル、及び包帯に抗細菌性を付与するために市販されている。GB 1433303 Aには、プラスチック用の充填粒子が記載されているが、当該粒子はシラン化されており、かつ第四級アンモニウム塩で被覆されたものである。このように処理された珪藻土又は熱分解法ケイ酸は、例えば木材被覆、封止材料、カテーテル、又はテキスタイル繊維で用いることが提案されている。

30

【0007】

さらに、カチオン性オリゴマーがベースの添加剤(Akacid(登録商標)、P o C社)、並びに銀含有添加剤(銀含有ガラス、塩、ゼオライト(US 6,436,422 B1))は、公知である。このような被覆をナノメートル範囲で充填材粒子(歯科材質に慣用のもの)に塗布すれば、咀嚼による栄養摂取時に、自然なプロセスに比較して、摩擦安定性が低い材料が生じる。このため、こうして作製された歯科用塗料又は穴埋め材料は、繰り返し塗布するか、又はタンパク質拒絶層としては通常用いられない。ミクロスケール又はナノスケールで金属の銀を用いる場合には、歯肉イミテーション、充填物、見かけ、若しくは人工歯用材料自体によって、自然な着色が保証されない。銀含有材料は使用される貴金属の粒径によって、黄色~灰色っぽく着色される。

40

【0008】

JP 10025218 Aは、抗微生物性基含有ポリマー層で被覆された無機充填材に記載している。この層は、ホスホニウム基又は第四級アンモニウム基を有する適切な(メタ)アクリレートモノマーを重合させることにより得られる。

50

## 【 0 0 0 9 】

DE 10 2005 042 078 A1によれば、歯科用充填体を、抗微生物性に作用する多糖類で被覆する。多糖類で被覆されたこのような充填体は、さらなるポリマーで包み込まれる（ 4 p、段落 0 0 3 4 ）。多糖類のキトサンには、ポリマーへの重合導入を可能にするため、さらに C - C 二重結合が 1 つ導入される（ p 4、段落 0 0 3 7 ）。これに応じてキトサンは、充填体に共有結合で結合される（ p 5、段落 0 0 4 7 ）。

## 【 0 0 1 0 】

## 課題の設定

本発明の課題は、歯科材料の製品特性に否定的な影響を与えることなく、歯科材質への歯垢の付着を持続的に防止若しくは遅らせる方法を提供することである。

10

## 【 0 0 1 1 】

ここでは、以下の中心的な要求が重要となり、これらのうち、複数が満たされるべきであった：

- ・バルク材料中、及び材料表面での作用物質の均質な分配が保証されるべきであった。つまり、点状の分布がないということである。
- ・材質は、作用物質放出後に、小孔や大孔を有してはならない。このことは、美観的な理由からも重要である。なぜならば、あらゆる隙間の形成は、歯垢の新たな堆積の出発点だからである。
- ・表面での作用物質の不活性化が、困難になっているべきである。このことは、バルク材料から作用物質が事後的に拡散することにより、適切に達成される。
- ・典型的な口腔病原菌に対して、作用範囲が幅広いこと（グラム陽性細菌にも、グラム陰性細菌に対しても殺細菌性）。
- ・場合により、さらなる殺真菌特性。
- ・作用物質は、徐放性であるべきである。
- ・作用物質は、着色も香りもないのが望ましい。
- ・作用物質は、抗微生物性がもたらされるが、毒性又は刺激／知覚可能な作用が現れないほどの放出速度を有するのが望ましい。
- ・作用物質は、生成物の重合を妨害しないべきであり、材質特性に否定的な影響を与えてはならず、相分離（可塑化作用）を起こしてはならない。
- ・作用物質は、典型的な口腔病原菌に対して、ほとんど抵抗させない。
- ・成層及び硬化反応の間に、モノマー、充填材、開始剤、安定剤、着色剤との化学反応を起こしてはならない。

20

30

## 【 0 0 1 2 】

上記課題は、請求項 1 に記載の構成によって解決される。さらなる実施態様は、請求項 2 ～ 1 4 から読み取ることができる。

## 【 0 0 1 3 】

好ましい作用物質は、以下のものである：

出典：Majic-Todt, Ante, Dissertation 2003, 「Pruefung von Lavasept(R) auf antiseptische Aktivitaet und Plaquehemmung」

【表 1】

作用物質群	殺菌剤
ハロゲン	PVP-ヨウ素、次亜塩素酸ナトリウム、 トシルクロルアミドナトリウム（クロロアミンT）
グアニジン	クロロヘキシジン、アレキシジン
カチオン活性化化合物	セチルピリジニウムクロリド
第四級アンモニウム化合物	ベンザルコニウムクロリド
ピリミジン	ヘキセチジン
ビスピリジン	オクテニジンヒドロクロリド
ジフェニルエーテル	トリクロサン

10

## 【0014】

本発明の構成は、充填複合材、美観用複合材、義歯材質、人工歯、成形材料、保護塗料、穴埋め材料、象牙質接合剤といったものの中で、又はこれらものとして使用するのに、また獣医学における蹄材料に適している。

## 【0015】

本発明による抗細菌性が付与された材料を製造するためには、目的に応じて、作用物質を適切な溶剤に溶解させ、この溶液を無機充填物質若しくは有機ポリマーと混合し、それから残分が無いように溶剤を除去する。

20

## 【0016】

本発明による歯科用複合材では特に、メタクリレート及びアクリレートの群から選択される、ラジカル重合可能なモノマーを使用する：

歯科材料に適切な粘稠性樹脂／モノマーとして知られているのは、ポリウレタンジメタクリレート（PUDMA）、ジウレタンジメタクリレート（DUDMA）、及び／又はポリカーボネートジメタクリレート（PCDMA、2部のヒドロキシアルキルメタクリレートと、1部のビス（クロロホルメート）とから得られる縮合生成物、例えばUS 5,276,068及び5,444,104に記載のもの）、さらにエトキシ化されたビスフェノールAジメタクリレート（EBPDMA、例えば6,013,694に記載のもの）、及び特にビス-GMA（Bowen Monomer）である。

30

## 【0017】

希釈モノマーは、粘稠性低下のため、また濡れ性に影響を与えるために使用される。適切な例は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート；エチレングリコール単位含有（メタ）アクリレート、例えばエチレングリコールメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、及びテトラエチレングリコールジメタクリレート；ジオール-ジメタクリレート、例えば1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、及び1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、なかでも、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート（HDDMA）が特に適切である。さらなる適切なモノマーは、例えばポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート；グリセロールジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート；ペンタエリトリートトリ（メタ）アクリレート；フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリレートである。トリ（エチレングリコール）ジメタクリレート（TEGDMA）が、特に好ましい。

40

## 【0018】

希釈モノマーの使用量、及び粘稠性樹脂の使用量は、広い範囲で変動し、歯科材料に対して1～70質量％で変わり得る。

## 【0019】

50

架橋剤は例えば、最終強度を向上させるために添加する：

二官能性（メタ）アクリレート架橋剤としてはとりわけ、架橋性の二官能性若しくは多官能性アクリレート又はメタクリレート、例えばビスフェノール A - ジ（メタ）アクリレート、ビス - GMA（メタクリル酸と、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテルとから得られる付加生成物）、UDMA（2 - ヒドロキシエチルメタクリレートと、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート）、ジ - 、トリ - 、若しくはテトラエチレンジグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリットテトラ（メタ）アクリレート、並びに 1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ（メタ）アクリレート、又は 1, 12 - ドデカンジオールジ（メタ）アクリレートである。

10

【0020】

また、収縮性が低い公知のラジカル開環重合可能なモノマー、例えば単官能性若しくは多官能性のビニルシクロプロパン又は二環式のシクロプロパンアクリレート誘導体（DE 1 96 16 183 C2若しくはEP 03 022 855参照）、又は環式のアリルスルフィド（US 6,043,361又はUS 6,344,556参照）を添加混合するのが有利なことがあり、これらはさらに、上述のジ（メタ）アクリレート架橋剤との組み合わせでも使用できる。開環重合可能なモノマーとして好ましいのは、ビニルシクロプロパン、例えば 1, 1 - ジ（エトキシカルボニル） - 2 - ビニルシクロプロパン若しくは 1, 1 - ジ（メトキシカルボニル） - 2 - ビニルシクロプロパン、又は、1 - エトキシカルボニル - 2 - ビニルシクロプロパンカルボン酸若しくは 1 - メトキシカルボニル - 2 - ビニルシクロプロパンカルボン酸と、エチレンジグリコール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、1, 4 - シクロヘキサジオール、又はレゾルシンとのエステルである。好ましい二環式シクロプロパン誘導体は、2 - （ビシクロ[3.1.0]ヘキシ - 1 - イル）アクリル酸メチルエステル若しくはそのエチルエステル、又はこれらの 3 位での置換生成物、例えば（3, 3 - ビス（エトキシカルボニル）ビシクロ[3.1.0]ヘキシ - 1 - イル）アクリル酸メチルエステル、若しくはそのエチルエステルである。好ましい環式アリルスルフィドはとりわけ、2 - （ヒドロキシメチル） - 6 - メチレン - 1, 4 - ジチエパン又は 7 - ヒドロキシ - 3 - メチレン - 1, 5 - ジチアシクロオクタンと、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアネート又は不斉ヘキサメチレンジイソシアネート三量体の Desmodur（登録商標）VP IS 2294（Bayer AG）との付加生成物である。

20

30

【0021】

適切なのはまた、例えばDE102007035734A1に記載されているような、一般式（I）に相応するカチオン重合可能なカリックスアレーンである。

【0022】

収縮が少ないカチオン性開環重合可能なモノマーは例えば、グリシジルエーテル、又は脂環式エポキシド、環式ケテンアセタール、スピロオルトカーボネート、オキセタン、又は二環式オルトエステルである。

【0023】

その例は、2 - メチレン - 1, 4, 6 - トリオキサスピロ[2.2]ノナン、3, 9 - ジメチレン - 1, 5, 7, 11 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2 - メチレン - 1, 3 - ジオキセパン、2 - フェニル - 4 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン、ビスフェノール - A - ジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシ - シクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、1, 10 - デカンジイル - ビス - （オキシメチレン） - ビス - （3 - エチルオキセタン）、又は 3, 3 - （4 - キシリレンジオキシ） - ビス - （メチル - 3 - エチルオキセタン）、若しくはEP 0 879 257 B1で挙げられたさらなるエポキシドである。カチオン重合可能なマトリックス系として適しているのはまた、ケイ酸ポリ縮合体であって、例えばシランの加水分解縮合によりカチオン重合可能な基、好ましくは例えばエポキシド基、オキセタン基、若しくはスピロオルトエステル基を有するものである。このよ

40

50

うなケイ酸ポリ縮合体は例えば、DE 41 33 494 C2又はUS 6,096,903に記載されている。

【0024】

ラジカル重合可能なモノマーをベースとする本発明による歯科材料は、公知のラジカル開始剤と、重合させることができる (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, Wiley-Intersci. Pub., New York etc. 1988, 754pp参照)。

【0025】

UV線又は可視波長に特に適した光開始剤 (J. P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London and New York 1993参照)、例えばベンゾインエーテル、ジアルキルベンジルケタール、ジアルコキシアセトフェノン、アシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、 $\alpha$ -ジケトン、例えば9,10-フェナントレンキノン、ジアセチル、フリル、アニシル、4,4'-ジクロロベンジル、及び4,4'-ジアルコキシベンジル、並びにカンファーキノンが適している。

10

【0026】

さらにまた、アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、若しくはアゾビス-(4-シアン吉草酸)、又は過酸化物、例えば過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウロイル、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルベンゾエート又はジ(tert-ブチル)ペルオキシドも使用できる。熱硬化用の開始剤として、ベンゾピナコール、及び2,2'-ジアルキルベンゾピナコールが適している。

20

【0027】

過酸化剤又は $\alpha$ -ジケトンによる開始を加速させるためにしばしば、これらと芳香族アミンを組み合わせる。既に言及したレドックス系：ベンゾイルペルオキシド又はカンファーキノンと、アミン、例えばN,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノコハク酸エチルエステル、又は構造的に近縁の系との組み合わせ。さらにはまた、過酸化物、及び還元剤(例えばアスコルビン酸、バルピツール酸系、又はスルフィン酸)とから成るレドックス系が適している。

【0028】

カチオン重合可能なモノマーがベースの本発明による歯科材料は、公知のカチオン性光開始剤によって、特にジアリールヨードニウム塩、又はトリアリールスルホニウム塩によって、適宜、適切な増感剤(例えばカンファーキノン)の存在下で、硬化させることができる。可視光範囲での増感剤としてのカンファーキノン又はチオキサントンとともに使用可能な適切なジアリールヨードニウム塩の例は、市販で慣用の4-オクチルオキシ-フェニル-フェニル-ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、又はイソプロピルフェニル-メチルフェニル-ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

30

【0029】

本発明による歯科材料はさらに、1種又は数種の充填材を含有することができ、この充填材は好適には、有機又は無機の微粒子状充填材である。好ましい無機微粒子状充填材は、酸化物をベースとする非晶質の球形ナノ粒子状充填材、例えば熱分解法ケイ酸、又は沈降ケイ酸、 $ZrO_2$ 、及び $TiO_2$ 、又は、平均粒子直径が10~200nmの、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、及び/又は $TiO_2$ とからの混合酸化物、ミニフィラー、例えば平均粒子直径が0.2~5[mu]mの、石英粉末、ガラスセラミック粉末、又はガラス粉末、並びにレントゲン不透過性の充填材、例えばフッ化イッテルビウム、又はナノ粒子状のタンタル(V)酸化物若しくは硫酸バリウムである。さらにはまた、繊維状の充填材、例えばガラス繊維、ポリアミド繊維、又は炭素繊維が使用できる。

40

【0030】

最後に、本発明による歯科材料には、必要であればさらなる添加剤を添加することができ、その例は例えば、安定剤、UV吸収材、着色剤、又は顔料、並びに溶剤、例えば水、エタノール、アセトン、若しくは酢酸エチル、又は潤滑剤である。

【0031】

50

ここで本発明による歯科材料は、使用目的に応じて、好適には以下の成分から構成されている。

【0032】

本発明による歯科用セメントは好ましくは、以下の(a)~(e)を含む：

- (a) 式(I)に記載の重合可能な少なくとも1種のカリックスアレーンを、0.5~30質量%、特に好ましくは0.5~20質量%、
- (b) 開始剤を0.01~2質量%、特に好適には0.01~1.5質量%、
- (c) 少なくとも1種のさらなるカチオン重合及び/又はラジカル重合可能なモノマー、及び/又は1種の開環重合可能なさらなるモノマー、好ましくは多価官能性(メタ)アクリレートを1~30質量%、好ましくは5~20質量%、
- (d) 充填材を5~70質量%、特に好ましくは10~60質量%、
- (e) 添加剤を0.01~5質量%、好ましくは0.01~2質量%、特に好ましくは0.01~1質量%、

ここで各成分の合計は、常に100%となる。

【0033】

本発明による充填複合材は好ましくは、以下の(a)~(e)を含む：

- (a) 式(I)に記載の重合可能な少なくとも1種のカリックスアレーンを、0.5~30質量%、特に好ましくは0.5~20質量%、
- (b) 開始剤を0.01~5質量%、好ましくは0.01~2質量%、特に好ましくは0.01~1.5質量%、
- (c) 少なくとも1種のさらなるカチオン重合及び/又はラジカル重合可能なモノマー、及び/又は少なくとも1種の開環重合可能なさらなるモノマー、特に好ましくは多価官能性(メタ)アクリレートを1~30質量%、好ましくは5~20質量%、特に好ましくは5~15質量%、
- (d) 充填材を5~85質量%、特に好ましくは10~80質量%、
- (e) 添加剤を0.01~5質量%、好ましくは0.01~3質量%、特に好ましくは0.01~2質量%、

ここで各成分の合計は、常に100%となる。

【0034】

本発明による被覆材料は好ましくは、以下の(a)~(f)を含む：

- (a) 式(I)に記載の重合可能な少なくとも1種のカリックスアレーンを、1~70質量%、特に好ましくは1~50質量%、
- (b) 開始剤を0.01~5質量%、好ましくは0.01~2質量%、特に好ましくは0.01~1.5質量%、
- (c) 少なくとも1種のさらなるカチオン重合及び/又はラジカル重合可能なモノマー、及び/又は少なくとも1種の開環重合可能なさらなるモノマー、特に好ましくは少なくとも1種の多価官能性(メタ)アクリレートを5~70質量%、好ましくは5~60質量%、特に好ましくは5~50質量%、
- (d) 充填材、好ましくはナノ粒子状充填材を1~30質量%、特に好ましくは3~20質量%、特に好ましくは3~15質量%、
- (e) 添加剤を0.01~5質量%、好ましくは0.01~3質量%、特に好ましくは0.01~2質量%、極めて特に好ましくは、0.01~1質量%、
- (f) 溶剤を0~70質量%、特に好ましくは0~30質量%、

ここで各成分の合計は、常に100%となる。

【0035】

本発明による歯科用接着剤は好ましくは、以下の(a)~(f)を含む：

- (a) 式(I)に記載の重合可能な少なくとも1種のカリックスアレーンを、0.5~50質量%、特に好ましくは1.0~30質量%、
- (b) 少なくとも1種の開始剤を0.01~5質量%、特に好ましくは0.01~2質量%、

10

20

30

40

50



(c) 少なくとも 1 種のさらなるカチオン重合及び / 又はラジカル重合可能なモノマー、及び / 又は少なくとも 1 種の開環重合可能なさらなるモノマー、特に好ましくは少なくとも 1 種の多価官能性 ( メタ ) アクリレート を 5 ~ 70 質量 %、好ましくは 5 ~ 60 質量 %

、

(d) 充填材を 0 ~ 30 質量 %、特に好ましくは 3 ~ 20 質量 %、

(e) 添加剤を 0 . 01 ~ 5 質量 %、好ましくは 0 . 01 ~ 3 質量 %、

(f) 溶剤を、0 ~ 50 質量 %、特に好ましくは 0 ~ 20 質量 %、

ここで各成分の合計は、常に 100 % となる。

#### 【0036】

本発明による補綴用ベース材料は好ましくは、メタクリレートベースのものである。補綴用ベース材料に望ましい特性については、例えば高い架橋度によって、又は耐衝撃性改善剤 ( 例えばポリブタジエンポリマー ) の添加によって追求されており、例えば EP 1 702 633 A2 に記載されている。補綴用ベース材料は、歯肉に似た印象を作り出すための慣用の顔料を含有する。

#### 【0037】

人工歯のための材料は、上記充填材料によく似た要求の下にあり、このため同一の成分から成る。

#### 【0038】

蹄用材料は、補綴用ベース材料に似て二成分系の自己硬化性プラスチックであり、これは有蹄動物の蹄欠損修理用に使用されるものである。

#### 【0039】

耳形成に適した材料は、歯科用成形材料にも使用されるものである。これはたいてい、付加架橋性若しくは縮合架橋性のシリコン材料であり、例えば EP 1 374 915 A2 に記載されている。

#### 【0040】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するものである。部とパーセントの表示は、特に記載がない限り、上記の発明の詳細な説明と同様に、質量に対するものである。

#### 【0041】

実施例 1 : 抗微生物特性を備える粒子

オクテニジン - ジヒドロクロリド 3 g をエタノール 97 g に溶解させる。この溶液にアエロジル OX50 8 g を加え、室温で激しく攪拌する。約 40 ~ 45 にやや加熱することによって、さらなる攪拌下で、溶剤の大部分を除去する。完全な除去は、減圧下 ( 約 1 ~ 10 m b a r ) でやや加熱することによって達成される。

#### 【0042】

実施例 2 : 実施例 1 に記載の粒子による歯科材料

ビス - G M A 及び TEDMA から、やや加熱しながら、かつ軽く攪拌しながら、70 / 30 の混合物を製造する。通常的光開始剤、及び安定剤、並びに粒径が ~ 1  $\mu$  m の歯科用ガラス 65 質量 % を添加する。レオロジーを調整するために、オクテニジン - ジヒドロクロリドで処理した熱分解法ケイ酸アエロジル OX50 を 8 質量 % 添加する。さらに、必要に応じて、色調整のために着色顔料を計量供給する。

#### 【0043】

これにより、抗微生物性特性を有する歯科材料が得られる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/004551

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61K6/02 A61K6/06 A61K6/083 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/07326 A2 (UNIV TORONTO [CA]; SANTERRE JOSEPH PAUL [CA]; FRIEDMAN SHIMON [CA]) 18 February 1999 (1999-02-18) page 10, last line; claims 1, 2, 7 -----	1,2,5
X	US 2006/205838 A1 (VELAMAKANNI BHASKAR V [US] ET AL) 14 September 2006 (2006-09-14) paragraphs [0056], [0176], [0213]; claims 1, 26-28 -----	1-3,5-8, 11
X	DE 10 2007 040569 A1 (SCHULZ HANS H [DE]) 5 March 2009 (2009-03-05) paragraph [0024]; claim 1 -----	1
X,P	EP 2 113 237 A1 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 4 November 2009 (2009-11-04) paragraphs [0018], [0025] - [0026]; claims 1, 2, 12-14 ----- -/-	1-8,10, 14-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 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  21 December 2011		Date of mailing of the international search report  04/01/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Angiolini, Delia

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/004551

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 300 290 A (SPENCER JEAN L [US]) 5 April 1994 (1994-04-05) column 3, last line - column 4, line 21; claims 1, 2 -----	1,5-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/004551

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907326	A2	18-02-1999	AU 8846398 A	01-03-1999
			CA 2268478 A1	18-02-1999
			WO 9907326 A2	18-02-1999
-----				
US 2006205838	A1	14-09-2006	AU 2006223574 A1	21-09-2006
			CA 2600499 A1	21-09-2006
			CN 101170985 A	30-04-2008
			EP 1855640 A1	21-11-2007
			JP 2008533009 A	21-08-2008
			KR 20070110430 A	16-11-2007
			US 2006205838 A1	14-09-2006
			WO 2006098882 A1	21-09-2006
-----				
DE 102007040569	A1	05-03-2009	DE 102007040569 A1	05-03-2009
			WO 2009030413 A2	12-03-2009
-----				
EP 2113237	A1	04-11-2009	AU 2009201450 A1	12-11-2009
			AU 2009201812 A1	19-11-2009
			BR P10900788 A2	19-01-2010
			CN 101569594 A	04-11-2009
			DE 102008021473 A1	12-11-2009
			EP 2113237 A1	04-11-2009
			JP 2009263366 A	12-11-2009
			US 2009297458 A1	03-12-2009
-----				
US 5300290	A	05-04-1994	AU 675206 B2	30-01-1997
			AU 2573492 A	27-04-1993
			AU 7412096 A	20-02-1997
			CN 1076078 A	15-09-1993
			DE 4293451 T1	08-09-1994
			US 5186927 A	16-02-1993
			US 5300290 A	05-04-1994
			US 5320842 A	14-06-1994
			WO 9305680 A1	01-04-1993
			ZA 9206907 A	16-03-1993
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004551

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. A61K6/02 A61K6/06 A61K6/083 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/07326 A2 (UNIV TORONTO [CA]; SANTERRE JOSEPH PAUL [CA]; FRIEDMAN SHIMON [CA]) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Seite 10, letzte Zeile; Ansprüche 1, 2, 7 -----	1,2,5
X	US 2006/205838 A1 (VELAMAKANNI BHASKAR V [US] ET AL) 14. September 2006 (2006-09-14) Absätze [0056], [0176], [0213]; Ansprüche 1, 26-28 -----	1-3,5-8, 11
X	DE 10 2007 040569 A1 (SCHULZ HANS H [DE]) 5. März 2009 (2009-03-05) Absatz [0024]; Anspruch 1 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Dezember 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/01/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Angiolini, Delia

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004551

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 2 113 237 A1 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 4. November 2009 (2009-11-04) Absätze [0018], [0025] - [0026]; Ansprüche 1, 2, 12-14 -----	1-8,10, 14-16
A	US 5 300 290 A (SPENCER JEAN L [US]) 5. April 1994 (1994-04-05) Spalte 3, letzte Zeile - Spalte 4, Zeile 21; Ansprüche 1, 2 -----	1,5-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004551

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9907326	A2	18-02-1999	AU 8846398 A 01-03-1999
		CA 2268478 A1 18-02-1999	
		WO 9907326 A2 18-02-1999	
-----			
US 2006205838	A1	14-09-2006	AU 2006223574 A1 21-09-2006
		CA 2600499 A1 21-09-2006	
		CN 101170985 A 30-04-2008	
		EP 1855640 A1 21-11-2007	
		JP 2008533009 A 21-08-2008	
		KR 20070110430 A 16-11-2007	
		US 2006205838 A1 14-09-2006	
		WO 2006098882 A1 21-09-2006	
-----			
DE 102007040569	A1	05-03-2009	DE 102007040569 A1 05-03-2009
		WO 2009030413 A2 12-03-2009	
-----			
EP 2113237	A1	04-11-2009	AU 2009201450 A1 12-11-2009
		AU 2009201812 A1 19-11-2009	
		BR P10900788 A2 19-01-2010	
		CN 101569594 A 04-11-2009	
		DE 102008021473 A1 12-11-2009	
		EP 2113237 A1 04-11-2009	
		JP 2009263366 A 12-11-2009	
		US 2009297458 A1 03-12-2009	
-----			
US 5300290	A	05-04-1994	AU 675206 B2 30-01-1997
		AU 2573492 A 27-04-1993	
		AU 7412096 A 20-02-1997	
		CN 1076078 A 15-09-1993	
		DE 4293451 T1 08-09-1994	
		US 5186927 A 16-02-1993	
		US 5300290 A 05-04-1994	
		US 5320842 A 14-06-1994	
		WO 9305680 A1 01-04-1993	
		ZA 9206907 A 16-03-1993	
-----			

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 クラウス ルパート

ドイツ連邦共和国 マイントール ビューチャータールシュトラッセ 1 6

(72)発明者 マリオ バイアー

ドイツ連邦共和国 パート ホンブルク ガーテンフェルトシュトラッセ 2 6

(72)発明者 ゼバスティアン フォークト

ドイツ連邦共和国 エアフルト ガムシュテッター ヴェーク 1 1

Fターム(参考) 4C089 AA01 AA10 BA05 BA13 BA14 BD03 BD04 BE02 BE03