

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3922746号

(P3922746)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 33/40 (2006.01)	B 2 9 C 33/40
A 6 1 K 6/10 (2006.01)	A 6 1 K 6/10
C O 8 L 101/14 (2006.01)	C O 8 L 101/14

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平8-253498	(73) 特許権者	596009814
(22) 出願日	平成8年9月25日(1996.9.25)		メビオール株式会社
(65) 公開番号	特開平10-101518		神奈川県平塚市中原 1-25-8
(43) 公開日	平成10年4月21日(1998.4.21)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成15年8月21日(2003.8.21)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100089901
			弁理士 吉井 一男
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 型取り剤および型取り方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；
水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示すことを特徴とする型取り剤。

【請求項 2】

前記ゾル - ゲル転移温度が 0 より高く、且つ常温（25）より低い請求項 1 記載の型取り剤。

【請求項 3】

前記ゾル - ゲル転移温度が、型取り対象たる生物体の体温より低い生物形状型取り用の請求項 1 記載の型取り剤。

【請求項 4】

前記ゾル - ゲル転移温度が、人体の体温（37）より低い請求項 3 記載の型取り剤。

【請求項 5】

前記ハイドロゲル形成性高分子が、前記ゾル - ゲル転移温度より低い水和 - 脱水和の転移温度を有する温度感応性高分子と、水溶性高分子とが結合されてなる高分子である請求項 1 記載の型取り剤。

【請求項 6】

ゾル状態での粘性を調製する粘性調製剤を更に含有する請求項 1 記載の型取り剤。

【請求項 7】

その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示す型取り剤を用い；前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で液体状態（ゾル状態）とした該型取り剤を、型取り対象物の表面に密着させ、温度上昇により該型取り剤をゲル化させた後、該ゲル化した型取り剤を前記型取り対象物表面から剥離することを特徴とする型取り方法（人間を手術、治療又は診断する方法を除く）。

10

【請求項 8】

型取り対象物表面から剥離した前記ゲル化型取り剤の凹部に、他の成形材料を注入して型取り対象物の複製（レプリカ）を得る請求項 7 記載の型取り方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、生物または無生物の形状の正確な写し取りが可能な型取り（modeling）剤に関する。

【0002】

本発明の型取り剤は、生物体の形状の写し取り、特に、歯科診断ないし治療用の模型を製作する過程において、歯あるいは口腔内組織の複雑な形状を正確に写し取る目的で、あるいは石膏等の他の成形材注入時には該成形のための鑄型とする目的で使用される歯科用の印象（impression）材として、好適に使用可能である。

20

【0003】

【従来の技術】

従来より、生物または無生物の形状を正確に写し取ることを目的として、種々の有機材料（例えば、アルギン酸塩alginate）、あるいは無機材料（例えば、石膏）からなる型取り剤が使用されて来た。しかしながら、従来の型取り剤においては、型取りの精密性（例えば、微細な凹凸、アンダーカットのある凹凸への忠実性）と、型取り操作の簡便性（例えば、迅速性、離型の容易性）とのバランスを取ることが非常に困難であった。

30

【0004】

例えば、上記したような「型取り」の一態様として、歯科における「印象」を例にとれば、該「印象」に使用される印象材としては、その使用法が簡便で且つ低コストな点から、アルギン酸塩からなる印象材が広く使用されている。しかしながら、このアルギン酸塩印象材は、精密印象、すなわち「型とり」の精密性の点で劣るため、アンダーカット（下部の断面積が大きい凹部）のある窩洞の印象には適していない。

【0005】

このような窩洞の印象には、歯科においても寒天印象材がしばしば使用されて来た。しかしながら、このような寒天印象材を実際に使用する際には、加熱・溶解、保温および温度調整等の煩雑な準備操作が不可欠となるのみならず、該煩雑な温度調製のための特別な装置も必要となって、操作の簡便性に難点がある。

40

【0006】

更には、この寒天印象材を使用する際には、該寒天印象材を「型とり」専用のトレー（歯科印象用の器具）上に盛り、寒天印象材を該トレーごと口腔の粘膜に圧接させて印象を取ることとなるが、寒天ゲルのゲル化速度が遅いために印象採取時間が長くなる。また、ゲル化の進行に伴う寒天ゲルの寸法変化（収縮）が大きく、印象の精密性が充分ではない。

【0007】

加えて、上記したアルギン酸塩および寒天材料に共通して、原料が天然産であるため品質のばらつきが出易く、このことが印象操作の困難性を更に増大させている。

【0008】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解消した「型取り」剤ないし型取り方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、型取りの精密性と、型取り操作の簡便性とのバランスに優れた「型取り」剤ないし型取り方法を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、アンダーカットのある凹部（口腔内の窩洞等）に対しても正確且つ迅速な「型取り」が可能な型取り剤ないし型取り方法を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、品質のばらつきを抑制しつつ、特別な温度調節装置等を必須としない「型取り」操作を可能とする型取り剤ないし型取り方法を提供することにある。

【0012】

本発明の更に他の目的は、従来の印象材と比べて添加剤量を著しく軽減可能な型取り剤ないし型取り方法を提供することにある。

【0013】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意研究の結果、その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示し、且つ該ゾル - ゲル転移温度より低い温度で水溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を「型取り」剤として使用することが、「型取り」時の簡便且つ迅速なゲル化および良好なゲル弾性を共に実現して、上記の問題点の解決に極めて効果的なことを見出した。

【0014】

本発明の型取り剤は上記の知見に基づくものであり、より詳しくは、その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；
水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示すことを特徴とするものである。

【0015】

更に、本発明によれば、その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示す型取り剤を用い；

前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で液体状態（ゾル状態）とした該型取り剤を、型取り対象物の表面に密着させ、温度上昇により該型取り剤をゲル化させた後、
該ゲル化した型取り剤を前記型取り対象物表面から剥離することを特徴とする型取り方法が提供される。

【0016】

本発明の型取り剤の水溶液（「水分散液」を包含する趣旨で用いる）は、ゾル - ゲル転移温度より低い温度ではゾル状態（液体状態）であるため、「型取り」対象物の表面ないし凹部に、散布、塗布、圧着等の任意の手段により付着させることが可能である。該型取り剤の水溶液を対象物に付着させた後に、周辺温度が該ゾル - ゲル転移温度より高い温度に上昇した場合、または周囲温度を強制的に上昇させた場合には、該型取り剤水溶液は通常、対象物表面で速やかにゲル化する。

【0017】

このようにして対象物表面に生じた「型取り剤」ゲルは、ゾル - ゲル転移温度より高い温度においては実質的な水不溶性のみならず、好適なゲル弾性を安定して保持するため、該ゲルを対象物表面から剥離する際にも、「型取り」した形状を実質的に損なうことなく安

10

20

30

40

50

定して形状を保持する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。

【0019】

(ゾル - ゲル転移温度)

本発明に用いられる「ハイドロゲル形成性高分子」の「ゾル - ゲル転移温度」(ないしゲル化温度)の定義および測定は、文献(H. Yoshioka ら、Journal of Macromolecular Science, A 31(1), 113 (1994))に記載された定義および方法に基づく。即ち、観測周波数1 Hzにおける試料の動的弾性率を低温側から高温側へ徐々に温度を変化(1 / 1分)させて測定し、該試料の貯蔵弾性率(G' 、弾性項)が損失弾性率(G'' 、粘性項)を上回る点の温度をゾル - ゲル転移温度とする。

【0020】

一般に、 $G' > G''$ の状態がゾルであり、 $G' < G''$ の状態がゲルであると定義される。このゾル - ゲル転移温度の測定に際しては、下記の測定条件が好適に使用可能である。

【0021】

< 動的・損失弾性率の測定条件 >

測定機器：商品名 = ストレス制御式レオメーター CSL 500、Carri-Med社製

試料溶液(ないし分散液)の濃度(ただし「ハイドロゲル形成性高分子」の濃度として) : 15 (重量) %

試料溶液の量 : 約 0.8 g

測定用セルの形状・寸法 : アクリル製平行円盤(直径 4.0 cm)、ギャップ 600 μ m。

【0022】

適用ストレス : 線形領域内。

【0023】

本発明の型取り剤を構成する「ハイドロゲル形成性高分子」は、その水溶液または水分散液が上記ゾル - ゲル転移温度より高い温度では流動性の乏しいゲル状(ハイドロゲル)となり、一方、該温度より低い温度ではゾル(ないし液状)となる特性を有する。

【0024】

型取り時の作業性(例えば、ゲル化の迅速性)等の点から、上記ゾル - ゲル転移温度は、5 以上、更には10 以上(特に15 以上)であることが好ましい。他方、型取り剤の保管安定性(不必要にゲル化しない)あるいは型取り後の形態安定性(ゲル化状態を安定して保持する)等の点からは、上記ゾル - ゲル転移温度は、30 以下であることが好ましい。更には、該ゾル - ゲル転移温度は、25 以下、更には22 以下(特に20 以下)であることが好ましい。

【0025】

このように好適なゾル - ゲル転移温度を有するハイドロゲル形成性高分子は、型取り剤のゲル形成成分として使用可能な(前述した一般的特性を有する)種々の高分子の中から、上記したスクリーニング方法(ゾル - ゲル転移温度測定法)に従って容易に選択することができる。本発明の型取り剤を生物の型取りに使用する際には、生体に対して有害でない高分子群から選択すべきことは当然である。

【0026】

(ハイドロゲル形成性高分子)

本発明の型取り剤を構成するハイドロゲル形成性高分子は、ゾル - ゲル転移温度を有するものである限り特に制限されない。速やかなゲル化および水不溶性への変化が容易な点からは、該高分子は、その水溶液がLCST(下限臨界共溶温度; Lower Critical Solution Temperature)を有する温度感応性高分子部分(ブロック)と、親水性高分子部分とが結合されてなる高分子であることが好ましく、該「LCSTを有する温度感応性高分子部分」が一分子中に複数存在する高分子であることが更に好ましい。本発明者の知見によれ

10

20

30

40

50

ば、上記温度感応性高分子のLCSTは0 以上40 以下程度であることが好ましい。

【0027】

本発明に用いられる「その水溶液がLCSTを有する温度感応性高分子」部分とは、水に対する溶解度温度係数が負を示す高分子であり、低温にて生成する高分子と水分子との水素結合に依存する水和物（オキシニウムヒドロキシド）が高温で分解し、脱水和により高分子同士が凝集し沈澱する特徴を有する。

【0028】

本発明において、LCSTとは、高分子の水和と脱水和の転移温度をいう（例えば、ヘスキンス(M. Heskins)らの J. Macromol. Sci.-Chem., A 2 (8), 1441 (1968) 参照）。該温度感応性高分子部分は、LCSTより低い温度では親水性で水に可溶性であるが、LCSTより高い温度では疎水性となって水中で不溶性であって沈澱し、この変化は可逆的である。本発明においては、前述した高分子が生体表面の温度および「これより低い温度」に速やかに対応した可溶性 - 不溶性の可逆的变化を与える点からは、上記温度感応性高分子部分のLCSTは0 以上40 以下（更には5 ~ 15 ）であることが好ましい。

【0029】

上記LCSTを有する高分子である限り、本発明においては上記温度感応性高分子として特に制限なく使用することが可能である。本発明に好適に使用可能なLCSTを有する高分子としては、ポリN - 置換アクリルアミド誘導体、ポリN - 置換メタクリルアミド誘導体及びこれらの共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリプロピレンオキシド等が挙げられる。好ましい温度感応性高分子を以下にLCSTの低い順に例示する。

【0030】

ポリ - N - アクリロイルピペリジン、
ポリ - N - n - プロピルメタクリルアミド、
ポリ - N - イソプロピルアクリルアミド、
ポリ - N , N - ジエチルアクリルアミド、
ポリ - N - イソプロピルメタクリルアミド、
ポリ - N - シクロプロピルアクリルアミド、
ポリ - N - アクリロイルピロリジン、
ポリ - N , N - エチルメチルアクリルアミド、
ポリ - N - シクロプロピルメタクリルアミド、
ポリ - N - エチルアクリルアミド、等。

【0031】

上記の高分子は単独重合体（ホモポリマー）であってもよく、また上記重合体を構成する単量体と、他の単量体との共重合体であってもよい。このような共重合体を構成する他の単量体としては、親水性単量体、疎水性単量体のいずれを用いることもできる。

【0032】

一般的には、上記高分子に親水性単量体を共重合することにより、LCSTを上昇させることが可能となり、一方疎水性単量体を共重合することにより、LCSTを下降させることが可能となる。従って、これらの共重合成分（親水性単量体および / 又は疎水性単量体）を選択することによっても、所望のLCSTを有する高分子を得ることができる。

【0033】

上記の親水性単量体としては、N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、酸性基を有するアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及びそれ等の塩、塩基性基を有するN , N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N , N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、N , N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミド及びそれ等の塩、等が挙げられるが、それ等に限定されない。

【 0 0 3 4 】

一方、上記の疎水性単量体としては、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアクリレート誘導体及びメタクリレート誘導体、N - n - ブチルメタクリルアミド等のN置換アルキルメタクリルアミド誘導体、塩化ビニル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル等が挙げられるが、これ等に限定されない。

【 0 0 3 5 】

一方、本発明において温度感応性高分子と結合させることが可能な親水性高分子ないし水溶性高分子は、水に可溶な高分子である限り、特に制限されない。このような高分子の例を以下に列挙する。

【 0 0 3 6 】

ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリ - N - ビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリメタリルアミド、ポリ - N - メチルアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシメチルメタクリレート、ポリヒドロキシメチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸及びそれ等の塩、ポリ - N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリ - N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、ポリ - N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリレート及びそれらの塩等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明に用いられる「ハイドロゲル形成性高分子」における、その水溶液がLCSTを有する高分子部分(A)と親水性高分子部分(B)とを結合してなる共重合体の「結合様式」は特に制限されないが、例えば、AとBのブロック共重合体、ないし主鎖Aに側鎖Bが結合したグラフト共重合体、または主鎖Bに側鎖Aが結合したグラフト共重合体等の様式が好適に使用可能である。

【 0 0 3 8 】

LCSTを有する高分子部分と、親水性高分子部分とのブロック共重合体は、例えば予め両者に反応活性な官能基(水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基等)を複数導入し、両者を化学反応により結合させることによって得ることが可能である。

【 0 0 3 9 】

例えば、水溶性高分子であるポリエチレンオキシドの両末端水酸基にアクリル酸クロライドを反応させて、重合性官能基であるアクリロイル基を導入した後、LCSTを有する温度感応性高分子を与える単量体、例えば、N - イソプロピルアクリルアミドと共重合させることによって、所望(例えば、約30)のLCSTを有する温度感応性高分子と水溶性高分子の結合体を得ることが可能である。

【 0 0 4 0 】

また、LCSTを有する温度感応性高分子と水溶性高分子との結合物は、温度感応性高分子と水溶性高分子とのブロック共重合によっても得ることが可能である。

【 0 0 4 1 】

LCSTを有する温度感応性高分子と水溶性高分子との結合物は予め、両者に反応活性な官能基(水酸基、アミノ基、カルボキシル基或いはイソシアネート基等)を導入し、両者を化学反応により、結合させる事によっても行える。この際、水溶性高分子中に反応活性な官能基を複数導入することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

例えば、N - イソプロピルアクリルアミドとN - アクリロキスクシンイミドとを共重合させて一級アミンと容易に反応する基を導入した温度感応性高分子を合成し、これと両末端に一級アミノ基を有する(水溶性高分子である)ポリエチレンオキシドとを反応させることによって、所望(例えば、約30)のLCSTを有する温度感応性高分子と水溶性高分子との結合体を得ることが可能である。

【 0 0 4 3 】

また、一般にグラフト共重合体の合成法としては、1)重合体の連鎖移動反応を利用する

10

20

30

40

50

方法、2) 幹重合体に遊離基に分裂し得る官能基を導入し、該官能基から重合を開始する方法、3) 幹重合体からイオン重合を開始せしめる方法等が知られている。本発明に使用すべきグラフト共重合体をこれらの方法によって得ることもできるが、側鎖の重合度を制御するという観点からは、LCSTを有する高分子部分中に1個の重合性官能基を導入し、親水性高分子部分を与える単量体と共重合させる；ないし、親水性高分子部分中に1個の重合性官能基を導入し、LCSTを有する高分子部分を与える単量体と共重合させることで得ることが有利である。

【0044】

(分子量)

本発明の型取り剤を実際に使用する際には、ゲル中の疎水的会合がある程度強いことが、型取り(例えば、口腔の型取り)後に他の成形材(例えば、石膏)を型取りしたゲル中に流し込むまでの間における、ゲルの変形や破壊への耐性を高める点から好ましい。

10

【0045】

上記の温ハイドロゲル形成性高分子の分子量は、一般に分子量が大きい程、ゲル化物の強さが増す傾向があるため、上記したゲル化物の強度を増大させる点からは、該「ハイドロゲル形成性高分子」の分子量は、大きい程有利である。この点から、ハイドロゲル形成性高分子の重量平均分子量は10万以上であることが好ましい。

【0046】

より具体的には、本発明においては、上記「ハイドロゲル形成性高分子化合物」としては、その分子量が10万以上の分子を少なくとも含むものが好ましく用いられる。本発明において「分子量10万以上の高分子」とは、該高分子のゾル-ゲル転移温度より低い温度において、その水溶液(濃度: 約1%)を分画分子量10万の限外濾過膜(アミコン社製、商品名: H1P100-43)を用いて限外濾過した際に、実質的に濾過されないものをいう。

20

【0047】

ここに、「実質的に濾過されない」とは、原液の容量を1/3まで限外濾過濃縮した際に、濾液中に検出される該高分子の濃度が、原液中の該高分子の濃度の1/10以下であることをいう。この「実質的に濾過されない」ことは、例えば、原液と濾液中の高分子の濃度比をUV測定等により確認することが可能である。

【0048】

上記した限外濾過に際しては、下記の実験条件が好適に使用可能である。

30

【0049】

< 限外濾過の確認測定条件 >

高分子水溶液の原液量: 約3000ml

限外濾過膜: アミコン社製、商品名: H1P100-43(ホローファイバー型)。

【0050】

温度: 「ハイドロゲル形成性高分子化合物」水溶液のゾル-ゲル転移温度より低い(好ましくは、5℃以上低い)温度。

【0051】

限外濾過加圧: $98066.5 \text{ Pa } (1 \text{ kg/cm}^2)$

40

循環流速: 5 L(リットル)/min 。

本発明に用いる「ハイドロゲル形成性高分子」の水溶液は、低温(ゾル-ゲル転移より低い温度)では流動性のある水溶液状態を呈し、高温(ゾル-ゲル転移より高い温度)では、流動性を失ってハイドロゲル状態を呈するという、熱可逆性ゾル-ゲル転移を示す。本発明者の知見によれば、このような熱可逆性ゾル-ゲル転移のメカニズムは、以下のように推定される。

【0052】

すなわち、分子内に存在する温度感応性高分子部分のLCSTより低い温度では、該温度感応性高分子部分、親水性高分子部分ともに水溶性であるため、該「ハイドロゲル形成性高分子」は完全に水に溶解可能となる。しかしながら、この水溶液の温度を該LCSTよ

50

り高い温度に昇温すると、該温度感応性高分子部分が非水溶性（疎水性）となり、疎水相互作用によって、別個の分子間で会合する。

【0053】

他方、親水性高分子部分は該LCSTより高い温度においても水溶性を保つため、このような親水性高分子部分の存在が、上記「LCSTを有する高分子部分」間の凝集が巨視的な相分離に至ることを防止して、安定なハイドロゲル形成に寄与する。

【0054】

このようにして生成したハイドロゲルの温度を、再び、分子内に存在する温度感応性高分子部分のLCSTより低い温度に冷却すると、該温度感応性高分子部分が水溶性となって疎水性会合による架橋点が解放され、ハイドロゲル構造が消失する。このため、本発明に用いる「ハイドロゲル形成性高分子」は再び、完全に水に溶解可能となる。このように、このゾル-ゲル転移は、分子内に存在する温度感応性高分子部分のLCSTにおける可逆的な親水性-疎水性の変化に基づくものであるため、温度変化に対応して完全な可逆性を有する。

【0055】

LCSTを有する温度感応性高分子部分と親水性高分子部分との組成、両高分子部分の疎水性度、親水性度、及び/又はそれらの分子量を調整することによって上記高分子のゾル-ゲル転移温度、即ち、本発明の型取り剤のゾル-ゲル転移温度を所望の値（例えば、5～30）となるように制御することができる。上記においては、LCSTを有する高分子を用いる場合について説明したが、このLCSTを有しない場合においても、本発明に用いるハイドロゲル形成性高分子は、物理的な（可逆的な）二次結合力である疎水相互作用に基づいて可逆的にゾル-ゲル転移する。

【0056】

また、本発明者の知見によれば、該高分子水溶液に添加されるべき「他の成分」（例えば、粘性調節剤等）を含んでいても、該ゾル-ゲル転移温度を所望の範囲（例えば、5～30）となるように制御することが可能である。

【0057】

（ゲル化物の強度）

本発明の型取り剤から生成する「ゲル化物」の強さは、上記した温度感応性高分子と水溶性高分子との結合比率（重量比率）によっても調整することが可能であり、一般に、水溶性高分子の結合比率が低いほどゲル化物は強さを増す傾向がある。ただし、水溶性高分子の結合比率が低いほどゲル化物は離水（すなわちシネレシス）現象によりゲルが収縮する傾向を示し易くなるため、結果として形態安定性が低下し易くなる。この点から、温度感応性高分子と水溶性高分子との結合比率（重量比率）は、温度感応性高分子1重量部に対して、水溶性高分子0.2～1.0重量部（更には0.4～0.8重量部）の範囲であることが好ましい。

【0058】

（水不溶性）

本発明で用いるハイドロゲル形成性の高分子は、そのゾル-ゲル転移温度より高い温度（d）で実質的に水不溶性を示し、ゾル-ゲル転移温度より低い温度（e）で可逆的に水可溶性を示す。

【0059】

上記した温度（d）は、ゾル-ゲル転移温度より1以上高い温度であることが好ましく、2以上（特に5以上）高い温度であることが更に好ましい。また、上記「実質的に水不溶性」は、上記温度（d）において、水100mLに溶解する上記高分子の量で、5.0g以下（更には0.5g以下、特に0.1g以下）であることが好ましい。

【0060】

一方、上記した温度（e）は、ゾル-ゲル転移温度より1以上低い温度であることが好ましく、2以上（特に5以上）低い温度であることが更に好ましい。また、上記「水可溶性」とは、上記温度（e）において、水100mLに溶解（ないし均一に分散）

10

20

30

40

50

する上記高分子の量が、0.5 g 以上（更には 1.0 g 以上）であることが好ましい。更に「可逆的に水可溶性を示す」とは、上記ハイドロゲル形成性高分子の水溶液が、一旦（ゾル - ゲル転移温度より高い温度において）ゲル化された後においても、ゾル - ゲル転移温度より低い温度においては、上記した水可溶性を示すことをいう。

【0061】

（分散媒）

本発明において、上述した「ハイドロゲル形成性高分子」とともにハイドロゲルを構成する分散媒は、水ないし水性（aqueous）の液状媒体であることが好ましい。

【0062】

ここに「水性の分散媒」は、溶液、分散液（ディスパージョン、エマルション等）のいずれの形態であってもよい。植物体表面に対する為害性の点からは、水性媒体を水とともに構成する「他の液状媒体」（下記アルコール等）は、10%以下（更には5%以下）であることが好ましい。このような態様における「他の液状媒体」としては、例えば、エタノール等の1価アルコール、エチレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコールを始めとする1価ないし多価アルコールが好適に使用可能である。

10

【0063】

本発明の型取り剤におけるハイドロゲル形成性高分子の好適な濃度は、該高分子の分子量にもある程度依存するが、通常、（分散媒 + 高分子の合計重量を基準として）5 ~ 25 質量（wt）%、更には10 ~ 20 質量（wt）%（特に14 ~ 18 質量（wt）%）の範囲であることが好ましい。

20

【0064】

上述したように本発明の型取り剤はゲル化温度より低い温度ではゾル（液体）状であるために、各種の添加剤、例えば粘着性高分子、消臭剤、抗菌剤、着色剤等、も該型取り剤中に均一に溶解ないし分散させることが容易である。

【0065】

（他の成分）

本発明の型取り剤は、上述したハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含むものであるが、必要に応じて、他の成分をも含有していてもよい。このような「他の成分」の種類ないし量比は、ハイドロゲル形成性高分子のゾル - ゲル転移を実質的に阻害しないものである限り特に制限されない。より具体的には、該「他の成分」は生物、無生物のいずれであってもよく、また有機物、無機物のいずれであってもよい。

30

【0066】

このような「他の成分」の典型的な例としては、充填材が挙げられる。このような充填材を配合することにより、ゲル化物の強さを更に改善することが可能となる。該充填材の例としては、ケイソウ土、粘土、シリカ、ワックス等が挙げられる。これらの充填材は、細かい粉末状でミセル（ないしゲル）の網目に捕捉され易いので、その分、ゲルを硬くする作用がある。この充填材の量比は、ハイドロゲル形成性高分子100 質量（重量）部に対して、5 ~ 1000 質量（重量）部程度（更には50 ~ 500 質量（重量）部程度）であることが好ましい。

【0067】

これらの充填材は、水中ないし流動体中で、沈降ないし浮遊して分離し易い傾向があるが、充填材を含有する本発明の型取り剤においては、該型取り剤をゲル状態（ゾル - ゲル転移温度より高温）で保存することにより、保存中に該充填材が分離する傾向を効果的に抑制することが可能である。このゲル状の型取り剤は、使用直前にゾル - ゲル転移温度より低温（例えば冷蔵庫中）に保管することにより、簡便にゾル状態に変化させることができる。

40

【0068】

（ゾルの粘度）

本発明の型取り剤は、ゾル - ゲル転移温度より低い温度（ゾル状）で適切な粘性を有することが、好適な型取りを行う点から好ましい。歯科用の印象材を例にとれば、型取り前に

50

該ゾルをトレー上に載せた場合、たとえ該トレーを逆さにして口腔内に入れた場合にも、該ゾルがトレーから流れ出ない程度に十分な粘性を持っていることが好ましい。

【0069】

型取り剤のゾル粘性を増大させる方法としては、上述したハイドロゲル形成性高分子の分子量を増大させること、該高分子の濃度を増大させること、更には、前記した充填材を配合することが挙げられる。

【0070】

型取り後のゲル化物の形態安定性を維持するためには、例えば、型取り後のゲル化物を型取り剤のゾル-ゲル転移温度より高い温度に保温すればよい。年間を通じて条件を揃えるためには、該ゲル化物をハイドロゲル形成性高分子のゾル-ゲル転移温度より10 以上 10 高い温度（例えば、該ゾル-ゲル転移温度が20 の場合は、30～40 の環境下）で保温することが好ましい。

【0071】

型取り剤の保管安定性、型取り時の作業性あるいは型取り後の形態安定性等のバランスの点からは、上記ゾル-ゲル転移温度は、5～30 、更には10～25 （特に15～20 ）であることが好ましい。

【0072】

また、本発明の型取り剤は、その使用直前まで冷蔵庫等の一定の低温下で保管することが、年間を通じてほぼ同じ粘性で使用することを可能するので好ましい。型取り剤のこのような使用法は、特に夏季等の室内温度が高い状況で、不必要なゲル化（例えば、型取り用器具たるトレーに盛る前のゲル化、あるいは型取り前のゲル化）を効果的に防止する点から好ましい。

【0073】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

【0074】

実施例1（型取り剤の調製）

N-イソプロピルアクリルアミド 9.61gと、N-アクリロキシスクシンイミド1.71gと、n-ブチルメタクリレート0.71gとを、反応容器中でクロロホルム400mlに溶解し、該反応容器中を窒素で置換した後、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル0.135gを加えて、60 で、6時間重合させた。得られた反応生成物を減圧下で濃縮した後、ジエチルエーテルに沈澱させた。得られた沈澱を濾過により分離した後、約40 で約24時間真空乾燥して、7.8gのポリ（N-イソプロピルアクリルアミド-co-N-アクリロキシスクシンイミド-co-n-ブチルメタクリレート）を得た。

【0075】

上記により得たポリ（N-イソプロピルアクリルアミド-co-N-アクリロキシスクシンイミド-co-n-ブチルメタクリレート）7.0gと、両末端アミノ化ポリエチレンオキシド（分子量6,000、川研ファインケミカル（株）製）3.5gとを、クロロホルム500mlに溶解し、約25 で終夜（約10時間）反応させた後、イソプロピルアミン10gを加え、約25 で終夜（約10時間）放置した。

【0076】

得られた反応生成物を減圧下で濃縮した後、ジエチルエーテル中に沈澱させた。得られた沈澱を濾過により分離した後、該沈澱を約40 で約24時間真空乾燥した。次いで、得られた残渣を約10 で蒸留水1000mlに溶解し、分画分子量10万のホローファイバー型限外濾過膜（アミコン社製H1P100-43）を用いて10 で400mlまで濃縮した。該濃縮液に蒸留水600mlを加えて希釈し、上記希釈操作を再度行った。上記の希釈、限外濾過濃縮操作をさらに5回繰り返し、分子量10万以下のものを除去した。この限外濾過により濾過されなかったもの（限外濾過膜内に残留したもの）を回収して凍結乾燥し、8.0gの本発明の高分子（I）を得た。

【0077】

10

20

30

40

50

上記により得た「高分子(I)」7.5 gを、42.5 gの蒸留水に氷冷下で溶解した(高分子濃度15質量(wt)%)。この水溶液のゾル-ゲル転移温度を、前述した装置を用い、貯蔵弾性率(G' 、弾性項)が損失弾性率(G'' 、粘性項)を上回る点の温度として測定したところ、該ゾル-ゲル転移温度は19であった。

【0078】

この高分子(I)の水溶液50 g(高分子濃度15質量(wt)%)にけいそう土(関東化学(株)製)10 gを、氷冷下で分散させ、本発明の型取り剤を得た。このゾル状液を徐々に加温すると、約19で流動性を失い、ゲル化した。

【0079】

このようにして得たゲルを再度冷却すると、約19で流動性を取り戻し、再びゾル状液に戻った。このようにして得たゾル状液は、使用時まで冷蔵庫(約4)にて保管した。

【0080】

実施例2(型取り剤の調製)

両末端アミノ化ポリエチレンオキサイド(分子量6,000、川研ファインケミカル(株)製)30 gをクロロホルム1000 mlに溶解した後、ジイソシアン酸トリレン(コロネートT65、日本ポリウレタン工業(株)製)1 gと、末端に1級アミノ基を有するトリアミノプロピレンオキサイド(平均分子量約3000、米国ジェファーソンケミカル社製:ジェファーマミンT-3000)10 gとを加え、室温で5分反応させた。次いで、イソプロピルアミン10 gを加え、室温で終夜(約10時間)反応させた。溶媒を減圧下で留去して、「高分子(II)」41 gを得た。

【0081】

上記により得た「高分子(II)」15 gを、85 gの蒸留水に氷冷下で溶解した(高分子濃度15質量(wt)%)。この水溶液のゾル-ゲル転移温度を実施例1と同様の方法で測定したところ、該ゾル-ゲル転移温度は15であった。

【0082】

この高分子(II)の水溶液50 g(高分子濃度15質量(wt)%)にけいそう土(関東化学(株)製)10 gを、氷冷下で分散させ、本発明の型取り剤を得た。このゾル状液を徐々に加温すると、約15で流動性を失い、ゲル化した。

【0083】

このようにして得たゲルを再度冷却すると、約15で流動性を取り戻し、再びゾル状液に戻った。このようにして得たゾル状液は、使用時まで冷蔵庫(約4)にて保管した。

【0084】

実施例3(歯科用印象材としての使用)

使用直前まで冷蔵庫(約4)にて保管した実施例1および2の型取り剤を、それぞれ歯科用印象材として臨床下で使用したところ、いずれも良好な結果が得られた。

【0085】

すなわち、実施例1または2の型取り剤(ゾル状液)約50 mlを、それぞれ、口腔内形状型取り用の歯科印象器具(トレー、金属製)に乗せた後、該器具ごと速やかに被検者の口腔内(上顎)に手で密着させた後、そのままの状態を保持した。30秒後、被験者の体温によりゲル状となった型取り剤を、上記器具ごと口腔から剥離した。

【0086】

上記により得られたゲル状の「型」に、歯科用石膏分散液(GC社製、商品名:ニューフジロック)約50 mlを注入して、室温で40分間硬化させた。該硬化後、上記したゲル状の「型」から硬化した石膏を分離したところ、被検者の口腔内形状を忠実に反映した石膏製レプリカが得られた。

【0087】

実施例1および2の型取り剤は、いずれも良好な石膏製レプリカを与えた。該レプリカの肉眼観察によれば、それらの精密性は従来のアルギン酸歯科用印象材(トクヤマ社製、商品名:トクソーA-1)を用いた場合よりも忠実性ないし精密性、特に、アンダーカッ

トのある窩洞の再現性に優れており、従来の寒天製の精密印象材（J.Morita USA 社製、商品名：ざ・寒天）を用いた場合と同等程度に、忠実性ないし精密性に優れていた。

【0088】

【発明の効果】

上述たように本発明によれば、その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；

水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示すことを特徴とする型取り剤が提供される。

10

【0089】

更に、本発明によれば、その水溶液がゾル - ゲル転移温度を有し、且つ、該ゾル - ゲル転移温度より高い温度で実質的に水不溶性を示すハイドロゲル形成性高分子を少なくとも含む型取り剤であって；水の存在下、前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で可逆的に液体状態（ゾル状態）を示し、且つ、ゾル - ゲル転移温度より高い温度でゲル状態を示す型取り剤を用い；

前記ゾル - ゲル転移温度より低い温度で液体状態（ゾル状態）とした該型取り剤を、型取り対象物の表面に密着させ、温度上昇により該型取り剤をゲル化させた後、該ゲル化した型取り剤を前記型取り対象物表面から剥離することを特徴とする型取り方法が提供される。

20

【0090】

上記した本発明の型取り剤の水溶液は、ゾル - ゲル転移温度より低い温度ではゾル状態（液体状態）であって、型取り対象物の表面に散布、塗布等の任意の手段によって付着させることが可能であり、しかも温度変化によって容易且つ迅速に対象物表面でゲル化する。このゲルは温度がゾル - ゲル転移温度より高い温度であれば実質的に水不溶性の性質を保持するため、対象物から剥離した後の型取り剤ゲルは該温度で安定してその形状を保持する。

【0091】

したがって、本発明の型取り剤は、型取り対象物（口腔内形状等）に密着した状態でのゲル化がシャープなため型取り時間も短くて済むのみならず、適度なゲル弾性にに基づき、対象物からの剥離性を損なうことなく、アンダーカットのある窩洞に対しても正確な型取りが可能となる。

30

【0092】

加えて、本発明の型取り剤は温度変化により速やかにゲル化可能であるため、特別な温度調節装置等を必須とすることなく簡便な型取りが可能である。更には、該型取り剤は、寒天製の型取り剤のような品質のばらつき易い天然原料に頼ることなく低コストで供給が可能である。

【0093】

他方、本発明の型取り剤はゾル - ゲル転移温度より低い温度では速やかに水溶性に変化するため、例えば、該型取り剤が不要となった際には、冷水で洗浄するという簡便な操作で、他の物体（例えば、型取り対象物、器具、成形後のレプリカ等）から容易に除去することができる。

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100089978
弁理士 塩田 辰也
- (74)代理人 100092657
弁理士 寺崎 史朗
- (74)代理人 100094318
弁理士 山田 行一
- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100107191
弁理士 長濱 範明
- (72)発明者 吉岡 浩
東京都新宿区大久保 3 - 4 - 1 エムアンドエム研究所内
- (72)発明者 森 有一
東京都新宿区大久保 3 - 4 - 1 エムアンドエム研究所内

審査官 原田 隆興

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29C 33/40

A61K 6/10

C08L101/14