(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-7954
(P2017-7954A)
(43)公開日　平成29年1月12日(2017.1.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A61K 6/083	(2006.01)	A61K	6/083	500	4C089
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C	4J011
C08F 265/06	(2006.01)	C08F	265/06		4J026

審査請求 未請求　請求項の数 1　ＯＬ　（全 7 頁）

(21)出願番号　特願2015-121929 (P2015-121929)
(22)出願日　平成27年6月17日 (2015.6.17)

(71)出願人　715005572
株式会社ヘルスケアー口腔器材研究所
神奈川県川崎市川崎区南渡田町１番１号
(72)発明者　廣田　一男
東京都品川区大井７－１８－１１

Ｆターム(参考)　4C089 AA06 BE03 CA04
4J011 PA07 PA13 PA15 PA69 PB22 PC02 PC06 PC09 PC13
4J026 AA46 AA48 AC00 AC09 AC23 AC31 BA27 BA28 BA30 BA50 BB04 DA04 DA07 DA09 DA15 DB07 DB34 DB36 FA09 GA01 GA07

(54)【発明の名称】歯科用仮封材

(57)【要約】　（修正有）
【課題】齲蝕部位の最終修復の前の治療経過中における齲蝕除去部位に充填する歯科用仮封材において、口腔内で吸水膨張により窩壁への密封性が安定化する仮封材の提供。
【解決手段】フィラーとマトリックスからなる重合性組成物で下記（１）～（３）からなる組成物を重合した重合体が水に浸漬した状態で吸水膨張をおこす歯科用仮封材。（１）重合可能な親水性メタクリレートモノマーおよびメタクリレート系架橋剤を含むマトリックス形成成分、（２）親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体、または無機化合物を含む親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体、（３）重合触媒
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
フィラーとマトリックスからなる重合性組成物で
（１）重合可能な親水性メタクリレートモノマーおよびメタクリレート系架橋剤を含むマトリックス形成成分。
（２）親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体、または無機化合物を含む親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体。
（３）重合触媒
からなる組成物を重合した重合体が水に浸漬した状態で吸水膨張をおこす歯科用仮封材

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願発明は歯科用の仮封材に関するものである。詳細には重合硬化し、口腔内で吸水膨張により窩壁への密封性が安定化する仮封材である。
【背景技術】
【０００２】
歯科治療において齲蝕部位を除去したのち最終的な修復処置までの間、仮に窩洞を充填しておくための歯科用の仮封材には多くの種類の材料が使われている。一般的には石膏などの水硬性物質を利用した水硬性の仮封材、鎮痛作用を有するユージノールセメント、メチルメタクリレートを主体にした常温重合型のレジン系仮封材、カルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメントなどの歯科用セメント、根管治療の仮封に使用するストッピングなどが広く用いられている。しかしながら、どの材料も一長一短であり、完全に満足できる材料がないのが現状である。

【０００３】
水硬性の仮封材は石膏などの水の水和で硬化する性質を利用したものである。齲窩に充填するだけで簡単に使用できるので広く使用されている。封鎖性もよく刺激も少ないなど利点が多い。しかし、除去する場合に一塊でとれないので、スケーラーなどを使用し丁寧に取り除く必要がある。また、硬化性能は緩慢で、強度が弱く治療間隔があけなければならない時などの耐久性には問題である。
【０００４】
歯科用ユージノールセメントは鎮痛作用もあり、有髄歯に便利に使用できる。しかし、その後コンポジットレジンやレジンセメントを使用する場合、硬化阻害に気をつけなければならない。物性も改良されるべきである。
【０００５】
ストッピングは根管治療などの仮封に広く使われている。熱して簡便に使えるという大きな利点があり操作性もよいが、窩洞の仮封では強度も十分でなく、密封性が悪いという欠点がある。
【０００６】
歯科用セメントの中で強度の低いカルボキシレートセメントや接着性を有するグラスアイオノマーセメントもよく使用されているが、カルボキシレートセメントは耐久性に劣り、また除去するときにセメントがばらばらになり、歯質に残ったセメントがとりづらいなど手間がかかる。グラスアイオノマーセメントは生体親和性もよく長期的に仮封を必要とする場合には便利に使用できるが、仮封材としては強度がありすぎ、除去するときに手間がかかる。
【０００７】
レジン系仮封材は審美性が要求される場合や、長期にわたって仮封材が外れてほしくないときなどが使いやすいが、除去するときは簡単には取れず、削らなければならないという欠点があった。操作性の改良については。例えば特開平９－２６８１０９では、ロジンやサンダラックを添加し封鎖性と除去性の改善を目的とした例が開示されている。しかしながらこれらの添加剤は硬化系には含まれていないので、反応系からは異物であり、重合レジンの特質である重合収縮の問題は解決されない。この重合収縮を補い窩洞の辺縁での適合性を改善するために吸水性樹脂を混合するという技術が特許３１５７９２２に開示されている。吸水性樹脂は紙おむつなどで広く使用されているが、歯科領域で広く使われているメタクリレート系重合性物質とは全く異なる物質であり、重合するマトリックス部分との界面が弱いことが推測され、界面に口腔内物質が浸漬する可能性が否定出来ない。また、口腔内の耐久性を増加させるために、衝撃性を向上させる試みが特開２０１０－２１５５３にあるが、封鎖性の点で完全に満足は出来る材料ではない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特許３１５７９２２
【特許文献２】特開平９－２６８１０９
【特許文献３】特開２０１０－２１５５３８
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本願発明は広範な用途に使用できる操作性に優れた重合性仮封材を作製すること、とりわけ重合後硬化収縮が補えるレジン系仮封材を作製することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
我々は最適な仮封材を鋭意検討したところ、操作性に優れた重合性材料を検討するために、口腔内で吸水膨張を引き起こす柔らかい高分子材料を中心に検討した結果、以外にも重合可能な親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーから合成した親水性メタクリレ

ート（アクリレート）ポリマーをフィラーに使用し、マトリックスには親水性メタクリレートモノマーとメタクリレート系架橋剤を用い、重合後吸水性と通常の歯科用充填材に比較して柔らかくなる材料を用いることにより、仮封性能と操作性のバランスのとれた仮封材を作製することに成功し本発明を完成した。

【発明の効果】

【００１１】

本発明により簡便な操作性で耐久性があり、窩洞辺縁での密着性がよく辺縁での着色もなく、細菌の侵入のない長期的に安定して使用できる仮封材を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

現在使用されているレジン系材料よりも操作性にすぐれ安定的に口腔内で使用できる仮封材を検討したところ、レジン系仮封材で吸水膨張を利用して重合収縮を補償し、硬化後の強度が適度なものを作成したところ仮封材として最適なものをつくることに成功し本発明を完成した。

【００１３】

本発明の構成は、

フィラーとマトリックスからなる重合性組成物で

（１）重合可能な親水性メタクリレートモノマーおよびメタクリレート系架橋剤を含むマトリックス形成成分。

（２）親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体、または無機化合物を含む親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体。

（３）重合触媒

からなる組成物を重合した重合体が水に浸漬した状態で吸水膨張をおこす歯科用仮封材

である。

【００１４】

マトリックス形成成分としての重合可能な親水性メタクリレートモノマーとしては、親水基を有する重合可能なメタクリレートモノマーが代表的であり、ヒドロキシエ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、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、などが代表的である。

【００１５】

架橋剤としては、これらの親水性メタクリレートモノマーと相溶する２重結合を１分子中に二つ以上有しているモノマー、オリゴマーが代表的である。架橋剤としてはウレタンジメタクリレート、Bis-GMA、など疎水性でも親水性モノマーと相溶するモノマーなら用いることができる。具体的にはウレタンジメタクリレート、Bis－GMAの他には、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やトリエチレングリコールジメタクリレートなどのポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ブロック型のポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールジメタクリレート、ランダム型のポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,3ブタンジオールジメタクリレート、トリシクロデカノールジメタクリレート、エトキシ化グリセリントリメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールペンタメタクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールポリメタクリレート、エトキシ化ポリグリセリングリコールポリメタクリレート、多官能ウレタンメタクリレートなどから架橋剤として選択することができる。

【００１６】

マトリックス成分にはメチルメタクリレートやエチルメタクリレートなどの親水性でない

単官能モノマーも調整に使用してよい。また、歯科材料に広く使われている４－META、M10Pなどの酸性モノマーも含むことができる。

【００１７】

なお、架橋剤やモノマーを適度に組み合わせることにより硬化体の硬さを制御することができる。硬化体の硬さはモノマーの配合割合、フィラーの硬さ、フィラーとモノマーとの配合割合、触媒量の制御など複雑である。しかし、充填しやすく、口腔内で耐久性のあることや取り除きやすいという矛盾する性能を発揮するためにもバランスをとる必要があり、重要な因子である。

【００１８】

フィラーに用いる親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体、または無機化合物を含む親水性メタクリレート（アクリレート）モノマーの重合体または共重合体とは、重合可能な親水性メタクリレートモノマーまたは親水性アクリレートを含む重合体または共重合体を基本としたフィラーであり、重合可能な親水性メタクリレートモノマーまたは親水性アクリレートモノマーの重合体または共重合体に無機化合物を含んだフィラーも本願では含有する。フィラーに用いられる親水性モノマーはマトリックスと同一物質である必要はない。もちろん同じものを用いても問題ない。フィラーは重合されていて、アクリレートモノマーの皮膚刺激はほぼ消失されているので、アクリレートモノマーから合成してもよい。具体的には前述した親水性メタクリレートモノマーを列挙することができる。例えばヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、グリセロールジアクリレートまたはジメタクリレートなどがあげられる。フィラーに用いられる親水性モノマーは単独重合してもよいが、他のモノマーと共重合体させてもよい。共重合体の場合、親水性モノマーは吸水性の観点からは多いほどよいが、一般的には５０モル％以上含むことが好ましい。共重合体成分としては、特に制限はないが、具体的には前述したマトリックスに使用できる架橋剤やモノマーも用いることができる。

【００１９】

また、フィラーは無機化合物との複合フィラーの形態をとってもよく、この場合無機化合物はフィラー全体に対して０－８０重量%であることが一般的である。用いられる無機化合物にはとくに制限はないが、歯科充填剤に用いられている長石、シリカ、微粉シリカ、ストロンチウムガラス、バリウムガラス、歯科用グラスアイオノマーセメント用フルオロアルミノシリケートガラス、ケイ酸塩ガラス、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニアなどを用いることができる。これらは紛体形状で用いられ、通常は平均粒径0.02－３０ミクロン程度のものが使いやすい。

【００２０】

本願組成物は、光重合と化学重合のどちらも選択できる。触媒は光重合の場合、歯科分野で広く使用されているα－ジケトンの代表であるカンファーキノンや（ビス）アシルフォスフィンオキサイド及びその塩の代表である２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドやビス－（２，４，６トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイドなどが便利に使用できる。さらにこれらの光重合開始剤に加えて他の光重合開始剤を組み合わせることは可能である。光重合のための触媒システムについては400nm以上の可視光領域で働く光重合開始剤を選択するならそのものは問われない。例えば、水溶性アシルホスフィンオキサイド、チオキサントン、ケタール、ベンゾイルアルキルエーテルなども組み合わせることができる。さらに、開始剤に還元剤を組み合わせることが硬化性能をあげるためには触媒としては通常はよい。用いる還元剤はトリエタノールアミンやN－メチルジエタノールアミンに代表される3級脂肪族アミン、N，N－ジ（２－ヒドロキシエチル）－ｐ－トルイジン、N，N－ジメチルーｐ－トルイジン、４－N，N－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどの芳香族アミン、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸系のものが一般的には使いやすい。光重合を選択し

た場合は組成物を１ペースト系にできるので、練和の手間が省け一般的には操作性がよい。一方、化学重合系を選択する場合は粉末と液など2成分を混ぜる操作が必要になるが、流動性が調整できるなどの利点もある。化学重合系触媒としては、例えば歯科で広く使用されている酸化還元重合触媒が便利に使用できる。代表的なものは過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物と上記還元剤との組み合わせが用いられる。

【００２１】

流動性の調整には可塑剤を含んでもよい。しかしながら、本願では可塑剤を含まない方が口腔内での性能を一定にできるので含まないことが好ましい。

【００２２】

本発明について実施例を挙げ具体的に説明する。

【実施例】

【００２３】

実施例１．ヒドロキシエチルメタクリレート9.8ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート0.2ｇを混合し、過酸化ベンゾイル0.1gを加えた。これを80℃に昇温させてある平均分子量約１０万のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)１重量％蒸留水100ml中に激しく撹拌させながら約3時間かけてゆっくりと滴下し重合させた。重合後、CMCNaを除去し、60℃で24時間乾燥させフィラーとした。このフィラーを50重量％、ヒドロキシエチルメタクリレート30重量％、ウレタンジメタクリレート15重量％、エチルメタクリレート5重量％を混合し、カンファーキノン1重量％とベンゼンスルフィン酸ナトリウム1重量％、ハイドロキノン1重量％を添加し、光重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は２％の吸水膨張をおこしていた。3㎜四方、深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できると判断された。

【００２４】

実施例２．ヒドロキシプロピルメタクリレート95ｇ、グリセロールジメタクリレート5ｇを混合し、過酸化ベンゾイル1gを加えた。これを80℃に昇温させてある蒸留水中に激しく撹拌させながら約5時間かけてゆっくりと滴下し重合させた。重合後、60℃で24時間乾燥させフィラーとした。このフィラーを50重量％、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量％、ヒドロキシプロピルメタクリレート１５重量％、グリセロールジメタクリレート10重量％、エチルメタクリレート5重量％を混合し、カンファーキノン1重量％とトリエタノールアミン1重量％、ハイドロキノン1重量％を添加し、光重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は２％の吸水膨張をおこしていた。また、3㎜四方深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できる。

【００２５】

実施例３．ヒドロキシプロピルメタクリレート65ｇ、フルオロアルミノシリケートガラス（GC社製FujiI粉末）30g、トリエチレングリコールジメタクリレート5ｇを混合し、過酸化ベンゾイル1gを加えた。これを80℃に昇温させてあるトリエタノールアミン１％を含む蒸留水中に激しく撹拌させながら約5時間かけてゆっくりと滴下し重合させた。重合後濾紙で濾過し、60℃で24時間乾燥させフィラーとした。このフィラーを50重量％、ヒドロキシエチルメタクリレート30重量％、ウレタンジメタクリレート15重量％、グリセロールジメタクリレート5重量％を混合し、カンファーキノン1重量％とジメチルパラトルイジン1重量％を触媒として添加し、光重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は２％の吸水膨張をおこしていた。また、３ｍｍ四方深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できる。

【００２６】

実施例４．ヒドロキシエチルメタクリレート50ｇ、ストロンチウムシリケートガラス(平均粒径2μm)30ｇ、トリエチレングリコールジメタクリレート20ｇを混合し、過酸化ベンゾイル1gを加えた。これを80℃に昇温させてあるトリエタノールアミン１ｇを含む蒸留水

中に激しく撹拌させながら約5時間かけてゆっくりと滴下し重合させた。重合後濾紙で濾過し、60℃で24時間乾燥させフィラーとした。このフィラーを50重量％、ヒドロキシエチルメタクリレート30重量％、ウレタンジメタクリレート15重量％、グリセロールジメタクリレート5重量％を混合し、カンファーキノン1重量％とｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム1重量％を触媒として添加し、光重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は２％の硬化膨張をおこしていた。また、３ｍｍ四方深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できる。

【００２７】

実施例５．実施例２と同様な方法でフィラーを作製した。この作製したフィラー100gに過酸化ベンゾイル2gを混合し粉末を準備した。一方ヒドロキシプロピルメタクリレート70g、トリエチレングリコールジメタクリレート25g、グリセロールジメタクリレート5ｇを混合し、ジメチルパラトルイジン２重量％、ハイドロキノン1重量％を添加し、化学重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は3%の吸水膨張をおこしていた。また、3㎜四方、深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できる。

【００２８】

実施例６.実施例3と同様な方法でフィラーを作製した。作製したフィラー100gに対して過酸化ベンゾイル1gを添加し粉末Aを作製した。一方ヒドロキシエチルメタクリレート５０重量％、エチルメタクリレート１０重量％、ウレタンジメタクリレート１０重量％、グリセロールジメタクリレート３０重量％を混合し、さらにトリエタノールアミン1重量％を添加し溶液Bとした。粉末Aと溶液Bを硬化させ、化学重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間水中浸漬後の硬化体は３％の硬化膨張をおこしていた。また、３ｍｍ四方、深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁でのGapもなく適合性がよく仮封材として使用できることが確認できた。

【００２９】

比較例１．メチルメタクリレート10gに過酸化ベンゾイル1gを加えた。これを80℃に昇温させてある蒸留水中に激しく撹拌させながら約5時間かけてゆっくりと滴下し重合させた。重合後濾紙で濾過し、60℃で24時間乾燥させフィラーとした。このフィラーを50重量％、ウレタンジメタクリレート35重量％、トリエチレングリコールジメタクリレート15重量％を混合し、カンファーキノン1重量％とベンゼンスルフィン酸ナトリウム1重量％を触媒として添加し、光重合型仮封材を作製した。重合後の硬化体に対して24時間後の硬化体は3％の硬化収縮をおこしていた。また、３ｍｍ四方、深さ2㎜の窩洞を牛歯に掘り充填した。水中保存1日後、窩壁での隙間が観察された。