

(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2017-528421

(P2017-528421A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>A 6 1 K 6/09 (2006.01)</b>	A 6 1 K 6/09	4 C 0 8 1
<b>C 0 8 F 2/44 (2006.01)</b>	C 0 8 F 2/44 Z	4 C 0 8 9
<b>C 0 8 F 291/00 (2006.01)</b>	C 0 8 F 291/00	4 C 1 5 9
<b>A 6 1 K 6/083 (2006.01)</b>	A 6 1 K 6/083 5 0 0	4 J 0 1 1
<b>A 6 1 K 6/06 (2006.01)</b>	A 6 1 K 6/06	4 J 0 2 6
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-575847 (P2016-575847)  
 (86) (22) 出願日 平成27年6月30日 (2015. 6. 30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月28日 (2017. 2. 28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/064866  
 (87) 国際公開番号 WO2016/001236  
 (87) 国際公開日 平成28年1月7日 (2016. 1. 7)  
 (31) 優先権主張番号 102014109234.1  
 (32) 優先日 平成26年7月1日 (2014. 7. 1)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 399011900  
 ヘレーウス クルツァー ゲゼルシャフト  
 ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 Heraeus Kulzer GmbH  
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ グリュエナ  
 ー ヴェーク 11  
 Gruener Weg 11, D-6  
 3450 Hanau, Germany  
 (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  
 (74) 代理人 100098501  
 弁理士 森田 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自家重合可能な補綴材料、及び改善された色調安定性を示す、重合した破壊靱性の補綴素材

(57) 【要約】

本発明の主題は、A) 少なくとも1種の液状のモノマ  
 ー成分、及びB) 少なくとも1種の粉末状の成分を含む  
 自家重合可能な2成分の補綴基礎材料及びその製造方法  
 であり、この補綴材料は、成分(A) 及び/又は(B)  
 中に、i) 自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は開  
 始剤系、i i) 弾性相により改質されたコア-シェル粒  
 子、及びi i i) 少なくとも1種のウレタンジメタク  
 リートを含む。

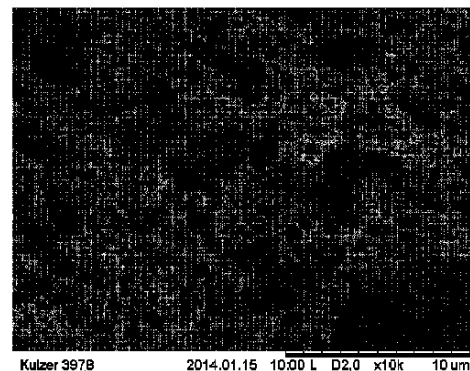


Fig. 1d

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- A) 少なくとも 1 種の液状のモノマー成分、  
B) 少なくとも 1 種の粉末状の成分

を含む、自家重合可能な 2 成分の補綴基礎材料において、  
前記補綴基礎材料は、成分 (A) 及び / 又は (B) 中に、

- (i) 自家重合用の少なくとも 1 種の開始剤又は開始剤系、  
(i i) 弾性相により改質されたコア - シェル粒子及び  
(i i i) 少なくとも 1 種のウレタン (メタ) アクリラート

を含むことを特徴とする、自家重合可能な 2 成分の補綴基礎材料。

10

## 【請求項 2】

前記改質されたコア - シェル粒子の弾性相の分配は、a ~ d の可能性

- a) 硬質外側シェル中のコアとしての弾性相 (コア - シェル粒子)  
b) 硬質母材中のコアとしての複数の弾性相  
c) 硬質母材中に分配された、a) のコア - シェル粒子及び  
d) 外側シェルとして弾性相を備えた硬質コア

から選択されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の補綴基礎材料。

## 【請求項 3】

前記粉末状の成分は、

a) 任意に架橋されていてかつホモポリマー又はコポリマーとして存在するポリアルキル (メタ) アクリラートを含むポリマー粉末の形のポリマーを含むポリマー粒子を含み、前記ポリマーは、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、プロピルメタクリラート、ブチルメタクリラート、n - ヘキシルメタクリラート、2 - フェノキシエチルメタクリラート、イソボルニルメタクリラート、イソデシルメタクリラート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリラート、テトラヒドロフリル - メタクリラート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリラート、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、ブチルアクリラート、n - ヘキシルアクリラート、2 - フェノキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート、イソデシルアクリラート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - アクリラート、テトラヒドロフリル - アクリラート、ポリプロピレングリコール - モノ - アクリラート、ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシプロピルメタクリラートから選択される (メタ) アクリラート基を含むモノマーの少なくとも 1 種、前記 (メタ) アクリラートの少なくとも 1 種を含む混合物及び / 又は上述のモノマーの 1 種又は少なくとも 2 種を含むコポリマー、ポリアミド粒子、ポリアミド繊維を基礎とし、及び任意に

20

30

b) 熱分解ケイ酸又は沈降ケイ酸、歯科用ガラス、例えばアルミノケイ酸塩ガラス又はフルオロアルミノケイ酸塩ガラス、ケイ酸アルミニウムバリウム、ケイ酸ストロンチウム、ホウケイ酸ストロンチウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸アルミニウムリチウム、層状ケイ酸塩、ゼオライト、酸化物又は混合酸化物、特に  $SiO_2$  及び  $ZrO_2$  の混合酸化物を基礎とする非晶質の球状充填剤、ガラス繊維及び / 又は炭素繊維並びに粉末状の成分 a) 及び b) を含む定義された混合物を含む無機充填剤を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の補綴材料。

40

## 【請求項 4】

前記粉末状の成分は、ポリマー粒子及び / 又は重合体破片としてポリメチルメタクリラート (P M M A) ビーズ、コポリマーを含み、前記コポリマーは、重合により組み込まれたコモノマーとして、スチレン、アルファ - メチルスチレン、ビニルトルエン、置換ビニルトルエン、例えばビニルベンジルクロリド、ビニルハロゲン化合物例えば塩化ビニル、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、複素環式ビニル化合物例えば 2 - ビニルピリジン、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソブチレン、2 - クロロブタジエン、2 - メチルブタジエン、ビニルピリジン、シクロペンテン、(メタ) アクリル酸エステル

50

、例えばメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレート、更にアクリロニトリル、マレイン酸及びマレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、フマル酸及びフマル酸誘導体、例えばフマル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、アリアル（メタ）アクリレート、例えばベンジルメタクリレート又はフェニルメタクリレート並びに任意に前記モノマーの混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の補綴基礎材料。

【請求項 5】

前記弾性相は、ポリ - ( n - ブチル - アクリレート ) ( P B A )、ブタジエン - スチレン - コポリマー、ニトリル - ブタジエン - コポリマー、シリコーンゴム - ( グラフト共重合体 )、ポリウレタン重合体、ポリオレフィンを基礎とするポリウレタン ( ポリブタジエンを基礎とするポリウレタン ; ポリジメチルシロキサンで改質されたポリウレタン、エポキシ官能化弾性相から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の補綴基礎材料。

10

【請求項 6】

前記硬質シェル、前記硬質コア及び / 又は前記硬質母材は、(メタ)アクリレートポリマー、好ましくはアルキル(メタ)アクリレートポリマー、例えば P M M A ; ポリスチレン、エポキシ官能化シェル、コアとして 1 0 0 n m 未満の金属酸化物粒子、例えば二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム又は二酸化ケイ素及び二酸化ジルコニウムを含む粒子、並びに上述のポリマーの単独縮合体又は共縮合体から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の補綴基礎材料。

20

【請求項 7】

前記 ( i i i ) のウレタン(メタ)アクリレート、殊にウレタンジメタクリレートは、好ましくは線状又は分枝状のアルキル官能化ウレタンジメタクリレート、ウレタンジメタクリレート官能化ポリエーテル、殊にビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ)アルキレン、ビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ)置換ポリエーテル、好ましくは 1 , 6 - ビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキササンから選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の補綴基礎材料。

【請求項 8】

前記液状のモノマー成分は、

30

a ) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリレート、テトラヒドロフリル - メタクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - フェノキシエチルアクリレート、イソボルニル - アクリレート、イソデシルアクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - アクリレート、テトラヒドロフリル - アクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、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、ベンジル - 、フルフリル - 又はフェニル(メタ)アクリレートの少なくとも 1 種のモノマー又はモノマーの混合物、前記(メタ)アクリレートの少なくとも 1 種を含む混合物、及び / 又は上述のモノマーの 1 種又は少なくとも 2 種を含むコポリマー、及び / 又は

40

b ) 1 , 4 - ブタンジオール - ジメタクリレート ( 1 , 4 - B D M A ) 又はペンタエリトール - テトラアクリレート、ビス - G M A - モノマー ( ビスフェニル - A - グリシジル - 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 ( T E G D M A ) 及びジエチレングリコールジメタクリレート ( D E G M A )、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、デカンジオールジ(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、ヘキシルデカンジオールジ(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

50

並びにブタンジオールジ(メタ)アクリラート、エチレングリコール-ジ(メタ)アクリラート、ポリエチレングリコール-ジ(メタ)アクリラート、エトキシ化/プロポキシ化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリラートを含む二価の及び/又は多価の架橋剤、前記(メタ)アクリラートの少なくとも1種を含む混合物及び/又は上述のモノマーの1種又は少なくとも2種を含むコポリマーを含むことを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項9】

前記コア-シェル粒子の一次粒子は500nm~10nmであることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項10】

前記補綴基礎材料が、更に、充填剤、顔料、安定剤、調節剤、抗菌性添加物、UV吸収剤、チキソトロピー調節剤、触媒及び架橋剤の群からなる1種又は数種の物質を含むことを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項11】

前記補綴基礎材料が、更に、自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は少なくとも1種の開始剤系を含み、前記開始剤又は開始剤系は、反応条件又は重合系に応じて、液状の成分(A)、粉末状の成分(B)又は(A)及び(B)中に存在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項に記載の補綴基礎材料。

【請求項12】

前記自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は少なくとも1種の開始剤系は、

a) 少なくとも1種の開始剤、殊に少なくとも1種のペルオキシド、ペルケタール、過酸エステル及び/又はアゾ化合物、及び任意に

b) 少なくとも1種の活性剤、殊に少なくとも1種の芳香族アミン、又は

c) レドックス系から選択される少なくとも1種の開始剤系、殊にN,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン及びp-ジメチルアミノ安息香酸ジエチルエステルから選択されるアミンとの過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウロイル及びカンファーキノンから選択される組み合わせ、又はペルオキシドと、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルピツル酸又はバルピツル酸誘導体、スルフィン酸、スルフィン酸誘導体から選択される還元剤とを含むレドックス系、特に好ましくは(i)バルピツル酸又はチオバルピツル酸又はバルピツル酸誘導体又はチオバルピツル酸誘導体、及び(ii)少なくとも1種の銅塩又は銅錯体、及び(iii)イオン性ハロゲン原子を含む少なくとも1種の化合物を含むレドックス系、特に好ましくは1-ベンジル-5-フェニルバルピツル酸、銅アセチルアセトナート及びベンジルジブチルアンモニウムクロリドを含むレドックス系

を含むことを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項13】

少なくとも1種の液状モノマー成分の、

(i) 自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は開始剤系の少なくとも1種の成分、

(ii) 少なくとも1種の弾性相により改質されたコア-シェル粒子及び

(iii) 少なくとも1種のウレタンジメタクリラート

を含む成分(A)を含む、請求項1から12までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項14】

(ii) 成分(A)の全組成物を基準として0.001~20質量%の少なくとも1種の弾性相によって改質されたコア-シェル粒子及び

(iii) 成分(A)の全組成物を基準として0.001~20質量%の少なくとも1種のウレタンジメタクリラート

を含む、請求項1から13までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料。

【請求項15】

請求項1から14までのいずれか1項に記載の補綴基礎材料の成分である

A) 少なくとも1種の液状のモノマー成分、及び

10

20

30

40

50

B) 少なくとも1種の粉末状の成分

を混合し、かつ引き続き重合させることによる、重合した補綴基礎材料の製造方法。

【請求項16】

前記A)のモノマー成分と、前記B)の粉末状の成分とを、1:50~50:1の質量比で、殊に粉末状の成分8~11対モノマー成分5~8の質量比で混合することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記混合されたA)のモノマー成分とB)の粉末状の成分とを、殊に重合可能な補綴基礎材料として、少なくとも1種の歯科用補綴成形体、例えば歯、咬合副子、フライス加工用ブランク、歯科補綴物、補綴物の一部、穿孔ステンシル、インプラント、マウスガード、関節補綴物、冠、テレスコープ、前装、架橋義歯、義歯、インプラント部分、支台、上部構造、歯科矯正装置及び器具、蹄部分の注型用の型のような雌型中に導入し、かつ殊に高めた圧力で、殊に2bar以上、例えば2.5~10bar、好ましくは2~4barで重合させることを特徴とする、請求項15又は16に記載の方法。

【請求項18】

請求項15から17までのいずれか1項に記載の方法により得られた重合した補綴材料。

【請求項19】

重合した補綴材料が、 $1.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の破壊靱性及び $900\text{J}/\text{m}^2$ の全破壊仕事を示すことを特徴とする、請求項18に記載の重合した補綴材料。

【請求項20】

自家重合可能な補綴材料中での、少なくとも1種の弾性相により改質されたコア-シェル粒子及び少なくとも1種のウレタンジメタクリラートの使用。

【請求項21】

ヒトの歯科分野における、殊に、歯科補綴物、補綴物の一のための、咬合副子の、インプラント学用の穿孔ステンシルの、マウスガードの作製のための、骨セメントとして、人工の関節補綴物の固化のための骨セメントとして、冠、テレスコープ、前装、架橋義歯、義歯、インプラント、インプラント部分、支台、上部構造、歯科矯正装置及び器具として、獣医学分野における、特に蹄補修材料のための、請求項1から14までのいずれか1項に記載の補綴材料の使用。

【請求項22】

自家重合可能な補綴材料を含むキットにおいて、前記キットは、別個の成分(A)及び(B)を含む、キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、(A)少なくとも1種の液状のモノマー成分、及び(B)少なくとも1種の粉末状の成分を含む自家重合可能な2成分の補綴基礎材料及びその製造方法であり、ここでこの補綴材料は、成分(A)及び/又は(B)中に、(i)自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は開始剤系、(ii)弾性相により改質されたコア-シェル粒子及び(iii)少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリレート、殊にウレタンジメチルアクリレートを含む。

【0002】

補綴材料は、埋没剤(石膏)から取り出す際に、薄く延びる領域が剥離する傾向がある。更に、補綴物は、一般に比較的古い補綴支持体の制限された運動学に基づき、クリーニングの際に、時として硬質の下地(タイル、洗面器)に落ちるので、ここでも同様に剥離又は破壊を生じることがある。この剥離は歯科技工室にとって付加的作業及び付加的コストを生じさせ、したがって望ましくない。更に、殊にインプラントを支持する義歯の場合に、噛む力が明らかに高いために、補綴物の損傷が生じることがある。

【0003】

10

20

30

40

50

これらの理由から、一時的負荷、例えば上述の一時的な高い機械的負荷を材料破壊なしに許容する補綴素材への要求が生じる。この補綴素材はいわゆる耐衝撃性素材 (High Impact-Werkstoffe) ともいわれる。この素材に関する要求は、D I N I S O 2 0 7 9 5 - 1 に記載されている。この要求を満たす製品は、既に数年来市場に流通しているが、この製品は、主に熱硬化する補綴素材の群に分類される。

#### 【 0 0 0 4 】

常温重合体として、今までに 2 つの製品が公知なだけである。両方の製品は、加工に極めて手間がかかる (Ivobase High Impact / Ivoclar Vivadent 社 : 特別な加工器具、特殊キュベット、特別な埋没材、閉鎖系) か、又は添加された添加物に基づき審美的に満足できない色調変化を示す。

#### 【 0 0 0 5 】

本発明の課題は、破壊靱性に関する規格 D I N I S O 2 0 7 9 5 - 1 の規定を上回る、常温重合のための素材、殊に医学分野に適した素材、好ましくは補綴素材を提供することであった。更に、この素材は手間のかかる付加的器具なしで製造可能であるべきであり、特に特別な付加的器具なしでの加工も可能であるべきであり、かつ典型的な歯科技工技術及び器具によるだけで加工するという課題が生じる。更なる課題は、基礎素材と比べて透光性が損なわれない高破壊靱性の素材、殊に補綴素材が提供されることにある。

#### 【 0 0 0 6 】

意外にも、補綴基礎材料にコア - シェル粒子及びウレタン (メタ) アクリラートを添加することにより、破壊靱性に関して及び好ましくは透光性についての規定に関して要求された特性を示す素材、殊に補綴素材 / 補綴基礎材料を提供できることが見出された。

#### 【 0 0 0 7 】

基本的に、高い破壊靱性を達成するために、次の、コア - シェル粒子又は特別な弾性にする液体添加物、例えばブタジエン - コポリマー、ブタジエン - アクリロニトリル - コポリマー、シリコンアクリラート又はウレタンアクリラートの技術を考慮に入れた。コア - シェル粒子は、今までに常温重合体用に使用することができなかつた、それというものも、コア - シェル粒子の膨潤のために、熱重合体と比べて明らかに短い膨潤時間は十分ではなかつたためである。

#### 【 0 0 0 8 】

例えばアクリロニトリル - ブタジエン - コポリマーのような記載された液体添加物は、補綴素材を黄変する傾向がある。これは、典型的には酸化性物質、例えばペルオキシド又は空気酸素の存在で生じる。更に、例えばシリコンアクリラートのような液体添加物は、P M M A とは明らかに異なる屈折率を示し、それにより典型的には不透明な素材が形成されることになる。例えばウレタンアクリラートのようなウレタンアクリラートを基礎とする液体添加物は、しばしば材料の破壊靱性の改善を引き起こすが、この場合、破壊靱性に関して I S O 2 0 7 9 5 - 1 の最も低い要求に達することはできない。いくつかの添加物の更なる欠点は、重合プロセスの間の吸水性に現れ、これは装着期間の間の補綴素材の不所望な白変を生じる。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明により、この課題は、補綴基礎材料中でのコア - シェル粒子と少なくとも 1 種のウレタンメタクリラートとの相乗的な使用によって解決される。重合した補綴材料での特に良好な結果は、液体中の少なくとも 1 種のウレタンアクリラート又はウレタンメタクリラートとの組み合わせにおける液状のモノマー成分中でのコア - シェル粒子の組み合わせによって達成することができる。補綴素材の高い透光性は、重合した補綴素材の屈折率に似た屈折率を示す、特別なコア - シェル粒子を選択することにより保証することができた。したがって、コア - シェル粒子は、好ましくは約 1 . 4 9 ( R . I . 約 1 . 4 9 0 0 ) の屈折率を示す。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の場合に特に好ましいコア - シェル粒子は、凝集して存在している。この課題は、一次粒子粒径が約 2 0 0 ~ 4 0 0 n m である凝集したコア - シェル粒子 (不規則に形成

10

20

30

40

50

された凝集体、 $d_{50}$  約  $50 \sim 300 \mu\text{m}$ ) の使用により解決することができる。コア - シェル粒子は、恐らく固体中での表面相乗効果に基づいて凝集して存在する。この添加物は液体と混合され、かつ数週間で僅かに沈殿するだけの安定な懸濁液を形成する。MMA 中での懸濁により、この凝集体は比較的迅速に一次粒子に崩壊する。

【0011】

少なくとも1種のウレタンアクリラート、好ましくはウレタンメタクリラートと組み合わせた耐衝撃性添加物としてのコア - シェル粒子の本発明の場合の使用により、耐衝撃性に関する ISO 20795 - 1 の要求を満たす補綴素材を製造することができる。更に、曲げ強さ及び弾性率が、耐衝撃性でない素材と同じオーダーにありかつ同時に高透光性でありかつ色調安定性である補綴素材を提供することができる。本発明による補綴物は、重合プロセスの間又は重合プロセスの後に、例えば印象ゲル又は石膏のような水を含む材料と接触することにより白変を示さない。

10

【0012】

更に、本発明による補綴素材は、通常の歯科技工の方法及び機器を用いて混合しかつ加工することができる。加工のために、歯科技工士に慣用の従来技術及び助剤を使用することができる。特別な埋没材、石膏、キュベット、器具など(例えば Ivoclar 系の場合のように)は避けることができる。

【0013】

補綴材料を通常の歯科材料に限定するために、補綴材料は、PMA (ポリ(メタ)メチルアクリラート) 及び/又は(ポリ(エチル)メタクリラートのようなポリマーの粉末状の成分の本質的な量を、殊に全組成物中で50質量%以上含むことが強調される。通常の補綴材料は、原則として、粉末状の成分と液状の成分とを備えたキットの形で提供される。充填物の製造のための歯科用材料は、本質的に重合可能なモノマーを基礎とし、このモノマーは好ましくは重合可能な組成物中で55質量%より多くの割合で存在する。

20

【0014】

本発明の場合に、場合により凝集体として存在するが、この凝集体は短い膨潤時間の間に個別の粒子に分かれることができるコア - シェル粒子、殊にこの凝集体が液状のモノマー成分の添加後に個別の粒子に崩壊するコア - シェル粒子が特に良好に使用可能である。

【0015】

本発明の主題は、

30

A) 少なくとも1種の液状のモノマー成分、

B) 少なくとも1種の粉末状の成分

を含む自家重合可能な又は常温重合可能な2成分の補綴基礎材料、殊に重合可能な補綴材料であって、この補綴材料は、成分(A)及び/又は(B)中に、(i) 自家重合又は常温重合用の少なくとも1種の開始剤又は開始剤系、(ii) 弾性相により改質されたコア - シェル粒子及び(iii) 少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリラート、殊にウレタンジメタクリラート、好ましくはビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニル - アミノ) - アルキレン、ジウレタンアクリラートオリゴマー、アルキル - 官能性ウレタンジメタクリラートオリゴマー、芳香族 - 官能化ウレタンジメタクリラートオリゴマー、脂肪族不飽和ウレタンアクリラート、ビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ)置換ポリエーテル、芳香族ウレタンジアクリラートオリゴマー、脂肪族ウレタンジアクリラートオリゴマー、単官能性ウレタンアクリラート、脂肪族ウレタンジアクリラート、六官能性脂肪族ウレタン樹脂、脂肪族ウレタントリアクリラート、UDMA、脂肪族ウレタンアクリラートオリゴマー、不飽和脂肪族ウレタンアクリラートを含む。

40

【0016】

開始剤系の成分は、後に説明するように、成分A)及びB)に分配されてよい。

【0017】

本発明による補綴材料は、重合した補綴材料として、好ましくは  $1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上、殊に  $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  の破壊靱性 ( $k_{\text{max}}$ ; 最大応力拡大係数) 及び好ましくは同時に  $900 \text{ J/m}^2$  以上の全破壊仕事 ( $W_f$ ) を示す。特に好ましくは、破壊靱性は、( )

50

2.1 MPa・m<sup>1/2</sup>以上、好ましくは 2.3 MPa・m<sup>1/2</sup>, 2.4 MPa・m<sup>1/2</sup> である。更に、破壊仕事と同時に 900 J/m<sup>2</sup>以上、殊に 950 J/m<sup>2</sup>以上、1000 J/m<sup>2</sup>、殊に好ましくは1030 J/m<sup>2</sup>以上である場合が好ましい。更に、特に好ましくは、曲げ強さは、更に65 MPa超、特に好ましくは70 MPa超、更に好ましくは75 MPa以上である。特に好ましい補綴材料は、>2.3 MPa・m<sup>1/2</sup>の破壊靱性及び>1000 J/m<sup>2</sup>の全破壊仕事を示す。

【0018】

更に、顔料添加されていない重合した補綴物の透光性は、85%以上、殊に90%以上の範囲にある場合が好ましい(3mmの厚みのプレートについて測定)。

【0019】

特に好ましくは、成分(A)の少なくとも1種の液状のモノマー成分は、(i)自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は開始剤系又は開始剤系の成分の一部、(ii)少なくとも1種の弾性相により改質されたコア-シェル粒子及び(iii)少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリラート、殊にウレタンジメタクリラートを含む。

【0020】

この場合、成分(ii)の少なくとも1種の弾性相により改質されたコア-シェル粒子は、成分(A)の全組成物を基準として0.001~20質量%、殊に10質量%まで、好ましくは5質量%まで存在し、かつ成分(iii)の少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリラート、好ましくはウレタンジメタクリラートは、成分(A)の全組成物を基準として(つまり成分(A)の100質量%を基準として)0.001~20質量%、好ましくは10質量%まで、更に好ましくは5質量%まで存在する場合が特に好ましい。

【0021】

本発明による補綴基礎材料は、添加された耐衝撃性改質剤(コア-シェル粒子及びウレタン(メタ)アクリラート)にもかかわらず、ISO 20795-1によるサンテスト(Suntest)の不利な影響を示さない。

【0022】

コア-シェル粒子は、耐衝撃性改質剤ともいわれる。

【0023】

特に好ましい補綴基礎材料は、好ましくはコア-シェル粒子を含み、このコア-シェル粒子中で、改質されたコア-シェル粒子の弾性相の分配は可能性a~dから選択されている：a)硬質外側シェル(例えばPMAからなる)中のコア(例えばブチルアクリラートからなる)としての弾性相(コア-シェル粒子)、b)硬質母材中のコアとしての複数の弾性相、c)硬質母材中に分配されたa)のコア-シェル粒子及びd)外側シェルとして弾性相を備えた硬質コア。

本発明によるコア-シェル粒子は、同様に次の多層構造を示してよい、e)シェルとしての複数の層及び1つの外側シェルを備えた内側にあるコア、ここで殊に(i)これらのシェルの少なくとも1つ、好ましくは外側シェルは硬質であり、かつ残りのシェル及びコアはそれぞれ無関係に弾性相からなる。これとは別に、弾性相及び硬質相がこれらのシェル及びコアに別の方法で分配されていてよい。

【0024】

更に、好ましいコア-シェル粒子は、重合した補綴素材の屈折率に似た屈折率を示す。好ましくは、コア-シェル粒子の屈折率は、±0.02、殊に±0.01の変動幅を示す約1.4900にある。本発明の場合に特に好ましいコア-シェル粒子は、凝集して存在している。この場合、不規則に形成されていてよいコア-シェル粒子の凝集体は、不規則に形成された凝集体として、平均直径d<sub>50</sub>約50~300µmを示す。一次粒子粒径の好ましいサイズは、500nm未満、殊に100nmまで、好ましくは200~400nmである。同じく、200nm以下~2nm、例えば150~10nmの一次粒子粒径を示すコア-シェル粒子をコア-シェル粒子として使用してよい。

【0025】

好ましくは、コア-シェル粒子は1.48~1.60、殊に1.49~1.55の屈折

10

20

30

40

50

率を示す。特に好ましくは、コア - シェル粒子の屈折率は、PMMA、PEMAの屈折率の範囲にあり、したがって、屈折率は、好ましくは1.48 ~ 1.50にある。

【0026】

同じく、コア - シェル粒子の密度が0.9 ~ 1.5 g/ml、殊に0.95 ~ 1.4 g/mlであるコア - シェル粒子が好ましい。好ましくは、嵩密度は、同時に、0.1 ~ 0.6 g/ml、好ましくは0.1 ~ 0.6 g/mlにある。

【0027】

硬質外側シェル、硬質母材、硬質コアとは、好ましくは弾性相の材料よりも低い弾性率を示す材料であると解釈される。好ましくは、硬質材料の弾性率は、弾性相の弾性率よりも少なくとも40%低い。好ましい無機硬質コアは、力の作用下で、主に変形を示さず、有機硬質材料は、力の作用下で、弾性相よりも明らかに僅かな変形を受ける。硬質外側シェル、硬質母材及び/又は硬質コアとしての硬質材料は、弾性相をその形状で安定化する。弾性相は、少なくとも1種の弾性材料から形成され、この弾性材料は、力の作用下で、可逆的な変形を受ける。弾性相の変形は、好ましくは力の作用なしで完全に可逆的である。

10

【0028】

好ましい成分B)は、好ましくは少なくとも1種の粉末状の成分を含み、この粉末状の成分は、a)任意に架橋されていてかつホモポリマー又はコポリマーとして存在するポリアルキル(メタ)アクリラートを含むポリマー粉末の形のポリマーを含むポリマー粒子を含み、ここで、このポリマーは、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、プロピルメタクリラート、ブチルメタクリラート、n-ヘキシルメタクリラート、2-フェノキシエチルメタクリラート、イソボルニルメタクリラート、イソデシルメタクリラート、ポリプロピレン-グリコール-モノ-メタクリラート、テトラヒドロフリル-メタクリラート、ポリプロピレン-グリコール-モノ-メタクリラート、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、ブチルアクリラート、n-ヘキシルアクリラート、2-フェノキシエチルアクリラート、イソボルニルアクリラート、イソデシルアクリラート、ポリプロピレン-グリコール-モノ-アクリラート、テトラヒドロフリル-アクリラート、ポリプロピレングリコール-モノ-アクリラート、ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシプロピルメタクリラートから選択される(メタ)アクリラート基を含むモノマーの少なくとも1種、これらの(メタ)アクリラートの少なくとも1種を含む混合物及び/又は上述のモノマーの1種又は少なくとも2種を含むコポリマー、ポリアミド粒子、ポリアミド繊維を基礎とする。更に、このポリマー粒子は、例えばMMAのような歯科用モノマー及び付加的に少なくとも1種の架橋剤の混合物を含んでいてもよい。

20

30

【0029】

特に好ましくは、粉末状の成分は、ポリメチルメタクリラート(PMMA)ビーズを、殊に10 ~ 100 μmの粒径を示すポリマー粒子及び/又は重合体破片として含み、及び/又はコポリマーを基礎とし、このコポリマーは、重合により組み込まれたモノマーのスチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルトルエン、置換ビニルトルエン、例えばビニルベンジルクロリド、ビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、複素環式ビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソブチレン、2-クロロブタジエン、2-メチルブタジエン、ビニルピリジン、シクロペンテン、(メタ)アクリル酸エステル、例えばメチルメタクリラート、エチルメタクリラート、ブチルメタクリラート、ブチルアクリラート及びヒドロキシエチルメタクリラート、更にアクリロニトリル、マレイン酸及びマレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、フマル酸及びフマル酸誘導体、例えばフマル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸並びにアリール(メタ)アクリラート例えばベンジルメタクリラート又はフェニルメタクリラート並びに任意にこれらのモノマーの混合物を含み、及び任意付加的に

40

b)熱分解ケイ酸又は沈降ケイ酸、歯科用ガラス、例えばアルミノケイ酸塩ガラス又はフ

50

ルオロアルミノケイ酸塩ガラス、ケイ酸アルミニウムバリウム、ケイ酸ストロンチウム、ホウケイ酸ストロンチウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸アルミニウムリチウム、層状ケイ酸塩、ゼオライト、酸化物又は混合酸化物、特に  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  の混合酸化物を基礎とする非晶質の球状充填剤、ガラス繊維及び / 又は炭素繊維並びに粉末状の成分 a ) 及び b ) を含む混合物を含む無機充填剤を含む。

【 0 0 3 0 】

b ) 無機充填剤は、原則として、全体の補綴プラスチック組成物又は成分 ( A ) 及び ( B ) の合計を基準として、0 ~ 10 質量 %、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 3 質量 % で使用される。成分 ( B ) の 1 0 0 質量 % の全組成物を基準として成分 ( B ) 中に、この無機充填剤は、原則として 0 ~ 2 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量 % の範囲で存在する。

10

【 0 0 3 1 】

同様に、1 つだけの ( メタ ) アクリラート基を備えた少なくとも 1 種の ( メタ ) アクリラートモノマーを基礎とするか又はこれらの ( メタ ) アクリラートモノマーの少なくとも 2 種の混合物を基礎とするポリマー粒子が、本発明の意味範囲にある。

【 0 0 3 2 】

本発明によるコア - シェル粒子は、弾性相として、好ましくは少なくとも 1 種のポリ - ( n - ブチル - アクリラート ) P B A、ブタジエン - スチレン - コポリマー、ニトリル - ブタジエン - コポリマー、シリコーンゴム - ( グラフト共重合体 )、ポリウレタン重合体、ポリオレフィンを基礎とするポリウレタン ( ポリブタジエンを基礎とするポリウレタン ) を含み、これは好ましくは M M A 中に存在してよい。コア - シェル粒子の粒径は、5 0 0 n m 以下、例えば 5 0 n m ~ 5 0 0 n m、殊に 4 0 0 n m 以下 ~ 1 0 0 n m であってよく、又はこれとは別に 1 0 0 n m 未満 ~ 2 n m であってよく、同様に、弾性相は、ポリジメチルシロキサンで改質されたポリウレタン及び / 又はエポキシ官能化弾性相を基礎としてよい。

20

【 0 0 3 3 】

本発明によるコア - シェル粒子は、硬質シェル、硬質コア及び / 又は硬質母材として、少なくとも 1 種の ( メタ ) アクリラートポリマー、好ましくはアルキル ( メタ ) アクリラートポリマー、例えば P M M A ; ポリスチレン、エポキシ官能化コア、並びに上述のポリマーの単独縮合体又は共縮合体を含む。

30

【 0 0 3 4 】

特に好ましいコア - シェル粒子は、ウレタン ( メタ ) アクリラートと組み合わせて、重合した補綴材料に、 $1 . 9 \text{ M P a} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、好ましくは  $2 \text{ M P a} \cdot \text{m}^{1/2}$  の破壊靱性及び  $9 0 0 \text{ J} / \text{m}^2$  の破壊仕事を示す耐衝撃特性を付与する。好ましいコア - シェル粒子は、 $d_{50} < 4 0 0 \mu \text{m}$  及び  $d_{50} < 5 0 0 \text{ n m}$  未満の一次粒子粒径を示す凝集体を含む。更に好ましくは、コア - シェル粒子の一次粒子は、殊に  $d_{50}$  値として、1 0 0 n m 以上であってよい。

【 0 0 3 5 】

同様に適したコア - シェル粒子は、殊に 1 マイクロメートル未満の粒径を示す、硬質外側シェルを備えたアクリラートポリマーを含む弾性コアを含む。更に好ましくは、このコア - シェル粒子は、重合可能なモノマーに対して反応性の基を含み、好ましくは外側シェルは ( メタ ) アクリラート基で官能化されている。これとは別のコア - シェル粒子は、固体コアとして二酸化ケイ素を含み、かつ少なくとも 1 種のニトリル - ブタジエンコポリマーを含む弾性シェルを含む。別のコア - シェル粒子は、モノマー液体中に存在してよい。

40

【 0 0 3 6 】

ウレタン ( メタ ) アクリラートとして、本発明の場合に好ましくは二官能性及び多官能性のウレタン ( メタ ) アクリラート、例えば殊にウレタンジ ( メタ ) アクリラートが適していて、線状又は分枝状のアルキル官能化ウレタンジメタクリラート、ウレタンジメタクリラート官能化ポリエーテル、殊にビス ( メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ ) アルキレン、ビス ( メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ ) 置換ポリ

50

エーテル、好ましくは 1, 6 - ビス (メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ) - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサンから選択される少なくとも 1 種の (i i i) ウレタンジメタクリレート (UDMA) が特に好ましい。適切なウレタン (メタ) アクリレートは、次の商品名の元で入手可能である。Ebecryl 230 (脂肪族ウレタンジメタクリレート)、Actilane 9290、Craynor 9200 (ジ - ウレタンアクリレートオリゴマー)、Ebecryl 210 (芳香族ウレタン - ジメタクリレートオリゴマー)、Ebecryl 270 (脂肪族ウレタンジメタクリレートオリゴマー)、Actilane 165、Actilane 250、Genomer 1122 (単官能性ウレタン - アクリレート)、Photomer 6210 (cas no. 52404-33-8、脂肪族ウレタン - ジメタクリレート)、Photomer 6623 (六官能性脂肪族ウレタン樹脂)、Photomer 6891 (脂肪族ウレタン - トリアクリレート)、UDMA、Roskydal LS 2258 (脂肪族ウレタン - アクリレートオリゴマー)、Roskydal XP 2513 (不飽和脂肪族ウレタンアクリレート)。

10

【0037】

更に、本発明の主題は、a) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリレート、テトラヒドロフリル - メタクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - メタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - フェノキシエチルアクリレート、イソボルニル - アクリレート、イソデシルアクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - アクリレート、テトラヒドロフリル - アクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ - アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、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、ベンジル - 、フルフリル - 又はフェニル (メタ) アクリレートの少なくとも 1 種のモノマー、殊にモノマーの混合物、これらの (メタ) アクリレートの少なくとも 1 種を含む混合物及び / 又は上述のモノマーの 1 種又は少なくとも 2 種を含む

20

コポリマー、及び / 又は  
b) 1, 4 - ブタンジオール - ジメタクリレート (1, 4 - BDMA) 又はペンタエリトリトール - テトラアクリレート、ビス - GMA - モノマー (ビスフェニル - A - グリシジル - 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 (TEGDMA) 及びジエチレングリコールジメタクリレート (DEGMA)、テトラエチレン - グリコールジ (メタ) アクリレート、デカンジオールジ (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、ヘキシルデカン - ジオールジ (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ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコール - ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール - ジ (メタ) アクリレート、エトキシ化 / プロポキシ化ビスフェノール - A - ジ (メタ) アクリレートを含む二価の及び / 又は多価の架橋剤 (> 2)、これらの (メタ) アクリレートの少なくとも 1 種を含む混合物及び / 又は上述のモノマーの 1 種又は少なくとも 2 種を含むコポリマーを含む (A) 液状のモノマー成分を含む補綴基礎材料である。

30

【0038】

液状の成分 (A) のために適したアルキルメタクリレートとして、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、i - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、i - ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート及びフルフリルメタクリレート又はこれらの混合物が指摘される。この中でメチルメタクリレートが特に好ましい。

40

【0039】

好ましくは、(A) 液状のモノマー成分は、

a. 1) 少なくとも 1 種の単官能性の (メタ) アクリレート官能性モノマー成分 > 85 質量%、殊に 85 ~ 90 質量%、

a. 2) 少なくとも 1 種の二官能性のジ (メタ) アクリレート官能性モノマー成分 0 ~

50

15質量%、殊に0.01~15質量%、1~10質量%、及び

a. 3) 少なくとも1種の(メタ)アクリレート官能性の三官能性(メタ)アクリレート又は多官能性(メタ)アクリレート0~10質量%、殊に0.01~10質量%、好ましくは1.0~8質量%、

b) 安定剤及び活性剤、開始剤0~5質量%、殊に0.01~5質量%、好ましくは0.1~3質量%、

c) ウレタン(メタ)アクリレート0.001~20質量%、殊に0.01~10質量%、好ましくは0.5~5質量%、特に好ましくは0.01~3質量%、

d) コア-シェル粒子0.001~20質量%、殊に0.001~10質量%、好ましくは1~10質量%、特に好ましくは0.001~5質量%、好ましくは0.5~5質量%を含む。この場合、液状のモノマー成分(A)の全組成物は100質量%である。同様に、粉末状の成分(B)の全ての成分の全組成物は100質量%である。コア-シェル粒子は、原則としてモノマー中に懸濁される。

10

#### 【0040】

本発明の場合に、粉末状の成分(B)の全組成物は、次のように構成される：

b. 1) ポリマー粒子及び任意に無機充填剤又はこれらの混合物100質量%、この含有率は、好ましくは、次のように、PMMA、PEMAのようなポリマー粒子100~80質量%、歯科用ガラス、金属酸化物又は混合酸化物(SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及び/又はTiO<sub>2</sub>)のような無機充填剤0~20質量%、殊に0.01~10質量%から構成することができる

20

b. 2) 開始剤系の少なくとも一部0~5質量%、殊に0.01~4質量%及び

b. 3) 顔料、助剤、安定剤又は上述の成分の少なくとも1種を含む混合物0~5質量%、殊に0.01~4質量%、ここで、粉末状の成分(B)の上述の全組成物は100質量%である。

#### 【0041】

好ましくは、多様な粒径の、PMMAのような粉末状のポリマーの成分は、場合によりホモポリマー及び/又はコポリマーとして：a) ホモポリマービーズ1(d<sub>50</sub>約40~50μm)及びb) ビーズ2(d<sub>50</sub>約55~70μm)、及び任意にコポリマーとしてc) ビーズ3(d<sub>50</sub>約40~50μm)を使用してよい。

#### 【0042】

100質量%を示す全組成物(A)と、100質量%を示す全組成物(B)とを、次いで1:20~20:1の(A):(B)の質量比で、好ましくは5:15~9:8、好ましくは5~8:8~12の(A):(B)の質量比で、特に7:10の(A):(B)の質量比で、殊に±1、好ましくは0.5の変動範囲で混合する。

30

#### 【0043】

別の液状のモノマーとして、歯科分野で通常のモノマーが挙げられる：例えばラジカル重合可能な単官能性モノマー、例えばモノ(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート又はフェニル(メタ)アクリレート。

#### 【0044】

架橋剤又は多価の架橋剤ともいわれる典型的な二官能性モノマーは、BDMA、1,4-ブタンジオール-ジメタクリレート(1,4-BDMA)、ビス-GMA-モノマー(ビスフェニル-A-グリシジル-メタクリレート、(メタクリル酸とビスフェノール-A-ジグリシジル-エーテルとからの付加生成物)、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレート、デカンジオールジ(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、ヘキシルデカンジオールジ(メタ)アクリレート、並びにブタンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール-ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ジ(メタ)アクリレート、エトキシ化/プロポキシ化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレートである。次の二官能性モノマーは、希釈剤(流動性アクリレート、例えばトリエチレングリコールジメタク

40

50

リラート ( T E G D M A ) 及びジエチレングリコールジメタクリラート ( D E G M A ) として添加してもよい。三官能性及び四官能性モノマー又は多価の架橋剤は、トリ - 又はテトラエチレングリコールジ ( メタ ) アクリラート、トリメチロールプロパン - トリ ( メタ ) アクリラート、トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - イソシアヌラート - トリアクリラート、ペンタエリトリール - テトラアクリラートを含み、別の架橋剤は、以後、2、3、4、5又は6つの ( メタ ) アクリラート基を含む少なくとも1種の ( メタ ) アクリラートモノマーを含むコポリマーを含むポリマー粒子の中でも開示されている。

【 0 0 4 5 】

殊に成分 ( A ) 及び ( B ) を含む混合されたが、まだ重合されていない本発明による補綴基礎材料中の、室温で液状の脂肪族 ( メタ ) アクリラートの割合は、例えば 0 . 5 % ~ 4 0 質量 %、好ましくは 2 0 ~ 4 0 質量 % である。脂肪族 ( メタ ) アクリラートは、液状のモノマー成分 ( A ) に、又は任意に少なくとも部分的に固体成分若しくは粉末成分 ( B ) に又はその両方に添加されていてよい。好ましくはこの脂肪族 ( メタ ) アクリラートは成分 ( A ) 中に存在する。

10

【 0 0 4 6 】

更に、本発明の主題は、好ましくは成分 ( A )、( B ) 又は ( A ) 及び ( B ) 中に、更に、充填剤、顔料、安定剤、調節剤、抗菌性添加物、UV吸収剤、チキソトロピー調節剤、触媒及び架橋剤の群からなる少なくとも1種又は数種の物質を含む補綴基礎材料である。顔料、安定剤及び調節剤のような添加剤は、僅かな量で、例えば全体で、材料の全質量を基準として 0 . 0 1 ~ 3 . 0、殊に 0 . 0 1 ~ 1 . 0 質量 % で使用される。適切な安定剤は、例えばヒドロキノンモノメチルエーテル又は 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール ( B H T ) である。

20

【 0 0 4 7 】

同様に、本発明の主題は、任意付加的に、自家重合用の少なくとも1種の開始剤又は少なくとも1種の開始剤系を、反応条件又は重合系に応じて、液状の成分 ( A ) 中、粉末状の成分 ( B ) 中又は ( A ) 及び ( B ) 中に存在するように含む補綴基礎材料である。

【 0 0 4 8 】

次の自家重合又は常温重合用の開始剤及び / 又は開始剤系は、a) 少なくとも1種の開始剤、殊に少なくとも1種のペルオキシド及び / 又はアゾ化合物、殊に L P O : 過酸化ジラウロイル、B P O : 過酸化ジベンゾイル、t - B P E H : t e r t - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノアート、A I B N : 2 , 2 - アゾビス ( イソブチロニトリル )、D T B P : ジ - t e r t - ブチルペルオキシド、及び任意に b) 少なくとも1種の活性剤、殊に少なくとも1種の芳香族アミン、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 - トルイジン及び / 又は p - ジベンジルアミノ安息香酸 - ジエチルエステル又は c) レドックス系から選択される少なくとも1種の開始剤系、殊に、N , N - ジメチル - p - トルイジン、N , N - ジヒドロキシエチル - p - トルイジン及び p - ジメチルアミノ安息香酸ジエチルエステルから選択されるアミンとの過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウロイル及びカンファーキノンから選択される組み合わせ、又はペルオキシドと、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルピツル酸又はバルピツル酸誘導体、スルフィン酸、スルフィン酸誘導体から選択される還元剤とを含むレドックス系を含み、特に好ましくは、( i ) バルピツル酸又はチオバルピツル酸又はバルピツル酸誘導体又はチオバルピツル酸誘導体、及び ( i i ) 少なくとも1種の銅塩又は銅錯体、及び ( i i i ) イオン性ハロゲン原子を含む少なくとも1種の化合物を含むレドックス系、特に好ましくは 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツル酸、銅アセチルアセトナート及びベンジルジブチルアンモニウムクロリドを含むレドックス系である。特に好ましくはこの重合は2成分の補綴基礎材料中でバルピツル酸誘導体を介して開始される。

30

40

【 0 0 4 9 】

本発明の主題は、成分 A ) の少なくとも1種の液状のモノマー成分、及び成分 B ) の少なくとも1種の粉末状の成分を混合し、かつ引き続き重合させるか又は硬化させることにより、重合した補綴基礎材料を製造する方法、並びにこの方法により得られる補綴材料で

50

もある。

【0050】

特に好ましくはA)液状のモノマー成分は、メチルメタクリラート、ブタンジオールメタクリラート及び任意に少なくとも1種のメタクリラートを基礎とする二官能性、三官能性及び又は四官能性のモノマーを多価の架橋剤として、例えばトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラート-トリアクリラート及び/又はペンタエリトリール-テトラアクリラート、並びにウレタンジアクリラート、開始剤系の少なくとも一部を含み、かつB)はPMMMAビーズ、バルビツル酸又はバルビツル酸誘導体、並びに任意に顔料を含む。補綴基礎材料の製造のために、成分A)及びB)を混合する。

【0051】

好ましい方法の態様によると、A)モノマー成分及びB)粉末状の成分を、1:50~50:1の質量比で、殊に7:10(類似の密度を示す、粉末10g、液体7ml)の質量比で、殊に±1、好ましくは±0.5の変動範囲で混合する。

【0052】

成分A)及びB)の混合は、本発明の場合に、歯科技工士に公知の簡単な手法を用いて、例えばスパチュラを用いて行うことができる。

【0053】

同様に、本発明の主題は、顔料添加された重合した補綴基礎材料である。更に、本発明の主題は、85%より大きい透光性(3mmのプレートについて測定)を示す顔料添加されていない重合した補綴基礎材料である。

【0054】

別の態様によると、本発明の主題は、少なくとも1種の弾性相で改質されたコア-シェル粒子及び少なくとも1種のウレタンジ(メタ)アクリラート又はウレタンジ(メタ)アクリラートの誘導体の、自家重合可能な又は常温重合可能な補綴材料中での使用である。

【0055】

同様に、本発明の主題は、ヒトの歯科分野における、殊に、歯科補綴物、補綴物の一部のための、咬合副子の、インプラント学用の穿孔ステンシルの、マウスガードの作製のための、骨セメントとして、人工の関節補綴物の固化のための骨セメントとして、冠、テレスコープ、前装、架橋義歯、義歯、インプラント、インプラント部分、支台、上部構造、歯科矯正装置及び器具として、獣医学分野における、特に蹄補修材料のための、骨セメントとして、人工の関節補綴物の固化のための骨セメントとして、歯科矯正装置及び器具としての補綴材料の使用である。

【0056】

別の選択肢によると、本発明の主題は、自家重合可能な補綴材料を含むキットであり、このキットは、別個の成分(A)及び(B)を含む。

【0057】

ISO 20795-1(3.1項)による基準を満たしている場合に、本発明による補綴材料が、自家重合可能又は常温重合可能と見なされる。65未満で重合する組成物は、常温重合するプラスチックと見なされる。本発明による常温重合する補綴材料は、好ましくは、両方の成分(A)及び(B)の混合後に50~65、好ましくは50~60、更に好ましくは50~55の温度範囲で自動的に硬化する又は重合することができる。上述の規格にしたがって、65から自動的に硬化又は重合する重合可能な組成物は、熱硬化する組成物といわれる。

【0058】

二成分の補綴基礎材料の粉末成分は、原則として、ポリマー粉末、殊にメタクリラートを基礎とするポリマー粉末、及び/又はメタクリラートを基礎とするパール重合体を含む。パール重合体は、この分野で頻繁に粉末といわれる。

【0059】

パール重合体、殊に(メタ)アクリラートからなるパール重合体は、当業者に公知である。ポリアルキル(メタ)アクリラートを基礎とするパール重合体は、公知の方法で、沈

10

20

30

40

50

殿重合又は懸濁重合によって得られる。この場合、懸濁重合は、原則として比較的大きな粒子を提供する。平均的な粒径は広い区間をカバーし、例えば  $0.1 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$  であることができる。架橋したパール重合体であってもよい。適切な多官能性の架橋剤分子は、歯科分野で通常モノマーの上述の列挙から推知することができる。

【0060】

パール重合体中には、先に説明したような別のモノマーも重合により組み込まれていてもよい。

【0061】

好ましい態様の場合に、第1の(共)重合体のビーズ中に及び/又は第2の(共)重合体のビーズ中に、少なくとも部分的に架橋剤が重合により組み込まれている。第1のパール重合体及び第2のパール重合体は、したがって架橋した又は部分架橋したパール重合体を含む。

10

【0062】

架橋のために、しばしば多官能性のモノマー又は多官能性のオリゴマーを用いる。二官能性、三官能性及び多官能性の(メタ)アクリラートの他に、このために、少なくとも2つの異なる反応性のC-C二重結合を有するグラフト架橋剤、例えばアルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート、並びに芳香族架橋剤、例えば1,2-ジビニルベンゼン、1,3-ジビニルベンゼン及び1,4-ジビニルベンゼンも適している。二官能性(メタ)アクリレートの中からは、殊に、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール及びエイコサンジオールの(メタ)アクリレート、並びに更にエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ドデカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びテトラデカプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、更に、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[(ガンマ-メタクリルオキシ-ベータ-オキシプロポキシ)-フェニルプロパン]、ビス-GMA、ビスフェノール-A-ジメタクリレート、ネオペンチルグリコール-ジ(メタ)アクリレート、1分子当たり2~10のエトキシ基を備えた2,2-ジ-メタクリルオキシポリエトキシフェニル)プロパン並びに1,2-ビス(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタンが挙げられる。例示的に、多官能性(メタ)アクリレートとして、例えばジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート及び/又はテトラ(メタ)アクリレート、例えば1,4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート並びにジビニル系又はトリビニル系の化合物、例えばジビニルベンゼンが強調される。

20

30

【0063】

この種の架橋剤分子の含有率は、パール重合体用の出発混合物中で好ましくは0.1質量%~10質量%の範囲、殊に0.5質量%~5質量%の範囲にある。

【0064】

適切な態様の場合に、液状の成分(A)中に、先に挙げられた多官能性アルキルメタクリレートモノマーの少なくとも1種の他に、少なくとも1種の架橋剤が存在する。これは、例えば多官能性モノマー、コポリマー又は多官能性オリゴマーである。二官能性、三官能性及び多官能性の(メタ)アクリラートの他に、このために、少なくとも2つの異なる反応性のC-C二重結合を有するグラフト架橋剤、例えばアルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート、並びに芳香族架橋剤、例えば1,2-ジビニルベンゼン、1,3-ジビニルベンゼン及び1,4-ジビニルベンゼンも適している。二官能性(メタ)アクリレートの中からは、殊に、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール及びエイコサンジオールの(メタ)アクリレート、並びに更にエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ドデカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びテトラデカプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、更に、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[(ガンマ-メタ

40

50

クリルオキシ - ベータ - オキシプロポキシ) - フェニルプロパン]、ビス - GMA、ビスフェノール - A - ジメタクリラート、ネオペンチルグリコール - ジ (メタ) アクリラート、1分子当たり2 ~ 10のエトキシ基を備えた2, 2 - ジ - メタクリルオキシポリエトキシフェニル) プロパン並びに1, 2 - ビス (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) ブタンが挙げられる。例示的に、多官能性 (メタ) アクリラートとして、例えばジ (メタ) アクリラート、トリ (メタ) アクリラート及び / 又はテトラ (メタ) アクリラート、例えば1, 4 - ブタンジオールジメタクリラート、エチレングリコールジメタクリラート並びにジビニル系又はトリビニル系の化合物、例えばジビニルベンゼンが強調される。もちろん、上述の架橋剤分子の混合物も使用できる。特に、弾性単位を有する、したがって、補綴出発材料から得られる補綴材料に柔軟な特性を付与する多官能性化合物、殊に二官能性及び / 又は三官能性化合物も適している。

【0065】

例示的に、ジメタクリラート、例えば1, 4 - ブタンジオール - ジメタクリラートが指摘される。このような架橋剤分子は、液状のモノマー成分 (A) 中に、0.1 ~ 20質量%の範囲、好ましくは1 ~ 10質量%の範囲、例えば5質量%の量で添加されていてもよい。

【0066】

更なる実施形態の場合には、液状成分 (A) 中に、例えばメチルメタクリラートの他に、好ましい主要モノマー (> 50質量%) として別のコモノマーが存在してよい。

【0067】

重合のために必要なラジカル開始剤系は、反応条件又は重合系に応じて、液状の成分 (A) 及び / 又は粉末状の成分 (B) 中に含まれている。これに関する詳細は、当業者に公知である。例示的に、常温重合体のための基礎混合物の場合、開始剤系は、大抵は両方の成分の液状の成分及び粉末状の成分中に存在し、したがってこれらの成分の混合の際に一緒にされる。したがって、原則として開始剤成分 (c) は、粉末状の成分 (B) 中に、殊に、ペルオキシド、ペルケタール、過酸エステル及び / 又はアゾ化合物の形で存在する。開始剤系 (c) の他の分は、液状成分 (A) 中に、原則として共開始剤として存在してよい。開始剤として、粉末状の成分の製造の際に反応されなかった開始剤成分、例えばペルオキシド、例えばジベンゾイルペルオキシドの残りの含有分を使用してもよい。

【0068】

常温重合する又は自家重合する出発混合物の重合反応のための開始剤として、基本的に、ラジカル重合反応を開始させることができる開始剤が挙げられる。好ましい開始剤は、例えば次のようなペルオキシド並びにアゾ化合物である：LPO：過酸化ジラウロイル、BPO：過酸化ジベンゾイル、t-BPEH：tert - ブチルペル - 2 - エチルヘキサノアート、AIBN：2, 2 - アゾビス - (イソブチロニトリル)、DTBP：ジ - tert - ブチルペルオキシド。

【0069】

ペルオキシドによるラジカル重合の開始を促進するために、適切な活性剤、例えば芳香族アミンを添加してよい。例示的に、適切なアミンとして、N, N - ジメチル - p - トルイジン、N, N - ジヒドロキシエチル - p - トルイジン及び p - ジベンジルアミノ安息香酸ジエチルエステルが挙げられる。この場合、アミンは、しばしば共開始剤として機能し、かつ通常では0.5質量%までの量で存在する。

【0070】

ラジカル開始剤系として、記載されたレドックス系が適している。適切な実施形態の場合に、このようなレドックス系は、バルビツル酸又はチオバルビツル酸又はバルビツル酸誘導体又はチオバルビツル酸誘導体 (例えば25 ~ 80質量%)、少なくとも1種の銅塩又は銅錯体 (例えば0.1 ~ 8質量%)、及びイオノゲンを提供するハロゲン原子を備えた少なくとも1種の化合物 (例えば0.05 ~ 7質量%) を含む。例示的に、上述のレドックス系の適切な構成成分として、1 - ベンジル - 5 - フェニルバルビツル酸、銅アセチルアセトナート及びベンジルジブチルアンモニウムクロリドが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0071】

この組成物の硬化は、好ましくはレドックス誘導されたラジカル重合により、室温で又は僅かに高めた温度で、気泡形成を避けるために軽度な圧力下で行われる。室温で実施された重合のための開始剤として、例えばレドックス開始剤の組み合わせ、例えば過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウリルとN, N - ジメチル - s y m - キシリジン又はN, N - ジメチル - p - トルイジンとの組み合わせが使用される。特に好ましい開始剤系は、銅イオン及び塩化物イオンとの関連でのバルビツル酸並びに上述のペルオキシドの組み合わせである。この系は、高い色調安定性を特徴とする。

## 【0072】

更に、粉末状の成分(B)及び/又は液状成分(A)に、公知のように、安定剤、UV吸収剤、チキソトロピー調節剤及び充填剤の群からなる別の添加剤を添加してよい。

10

## 【0073】

図1a~dは、本発明の主題を詳細に説明するが、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0074】

【図1a】コア - シェル粒子のSEM画像(左側: 100x)

【図1b】コア - シェル粒子のSEM画像(右側: 10,000x)

【図1c】MMA中に懸濁しかつ撮影前に乾燥した添加物のSEM画像(左側: 500x)

20

【図1d】MMA中に懸濁しかつ撮影前に乾燥した添加物のSEM画像(右側: 10,000x)

## 【0075】

実施例:本発明による粉末混合物(B)の製造:

多様な粒径のPMMMAビーズ(ビーズ1 単独重合体( $d_{50}$  約40~50 $\mu$ m)60~70%、ビーズ2( $d_{50}$  約55~70 $\mu$ m)15%、ビーズ3 共重合体( $d_{50}$  約40~50 $\mu$ m)15%)から、バルビツル酸及び着色顔料の添加下で混合物を製造する。

## 【0076】

本発明による液体/モノマー混合物(A)の製造:

メチルメタクリラート、及び別のメタクリラートを基礎とする多価の架橋剤から、安定剤及び開始剤(バルビツル酸/銅-系)の添加下で混合物を製造する。更に、本発明によるウレタンジメタクリラート並びに本発明によるコア - シェル粒子を添加する。

30

## 【0077】

本発明による実施例 粉末混合物及び液体混合物:

【表 1】

液体	実施例 1	VG 1 コアシェルなしで ウレタン (メタ) アクリラートなし	VG2 コアシェルなしで ウレタン (メタ) アクリラートあり	VG3 コアシェルありで ウレタン (メタ) アクリラートなし
メチルメタクリラート	93.3	98.3	95.3	96.3
2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-((ヘキシル)オキシ)-フェノール	0.3	0.3	0.3	0.3
N-メチル-N,N-ジオクチルオクタン-1-アンモニウムクロリド	0.2	0.2	0.2	0.2
塩化銅 (II) 溶液	0.1	0.1	0.1	0.1
N,N-ビス (2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン	0.1	0.1	0.1	0.1
合計	94.00	99.00	96.00	97.00

10

二官能性脂肪族 ウレタンアクリラート オリゴマー	3.00	-	3.00	-
トリス (2-ヒドロキシエチル ) イソシアヌラート-トリアクリラート	1.00	1.00	1.00	1.00
コアシェル粒子	2.00	-	-	2.00

20

合計 100.00 100.00 100.00 100.00

【表 2】

粉末				
PMMA/PMA d <sub>50</sub> ~ 40-45 μm	67.5	67.5	67.5	67.5
PMMA d <sub>50</sub> ~ 40-55 μm	15.000	15.000	15.000	15.000
架橋した PMMA d <sub>50</sub> ~ 55-70 μm	15.000	15.000	15.000	15.000
フェニルベンジルパルビツル酸	2.5	2.5	2.5	2.5

30

合計 100.000 100.000 100.000 100.000

第 1 表 : 本発明による実施例及び比較例の対比

【表 3】

物理特性 (規格 ISO 20795-1)					
		実施例 1	VG1	VG2	VG3
曲げ強さ [MPa]	>60	69.7	69.1	67.8	70.5
弾性率 [MPa]	>1500	2365	2417	2374	2397
破壊靱性 [MPa m <sup>1/2</sup> ]	>1.9	2.45	1.77	1.77	2.39
全破壊仕事 [J/m <sup>2</sup> ]	>900	1041.18	325.61	340.37	856.67
透光性[delta %] (リングル溶液中で 37°Cで6d後)		-3.16	-7.04	-4.88	-3.36

10

## 【0078】

試験体の製造、三刺激値の決定、機械特性の決定：

## 【0079】

試験体： 次の粉末混合物及びモノマー混合物を、粉末10g：液体7mlの比率で集中的に攪拌し、膨潤期間（23 で約5分）の後で30×30×3mmの寸法の試験体を注型し、55 及び2barの圧力で30分間、Palamat elite中で重合させる。

20

## 【0080】

機械強度用の試験体： 次の粉末混合物及びモノマー混合物を、粉末10g：液体7mlの比率で集中的に攪拌し、膨潤期間（23 で約5分）の後で100×100×5mmの寸法の試験体を注型し、55 及び2barの圧力で30分間、Palamat elite中で重合させる。

試験プレートを、引き続きISO 20795-1に定められた寸法に正しく鋸断し、研磨する。

機械的試験のための試験体を鋼製の型中で、測色試験のための試験体を印象ゲル中で製造する。

30

## 【0081】

透光性の決定のために、試験体をリングル溶液中で37 で5日間貯蔵し、3mmの板についての三刺激値及び透光性を貯蔵の前後でそれぞれ決定する。第1表の測定は、DIN EN ISO 20795-1に従って実施した。

## 【0082】

本発明によるモノマー混合物は、全ての比較例と比べて明らかに改善された破壊靱性、高められた透光性並びにリングル溶液中の貯蔵後に最も低い透光性の損失（白変について低減された傾向）を示す。

【 図 1 a 】

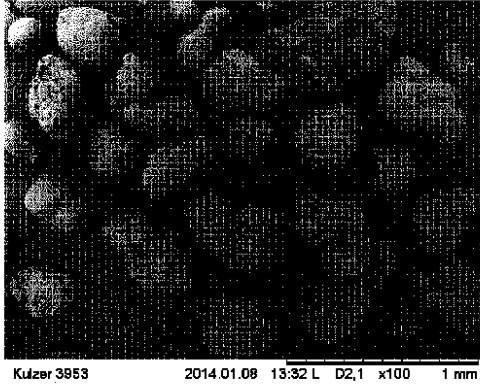


Fig.: 1a

【 図 1 b 】

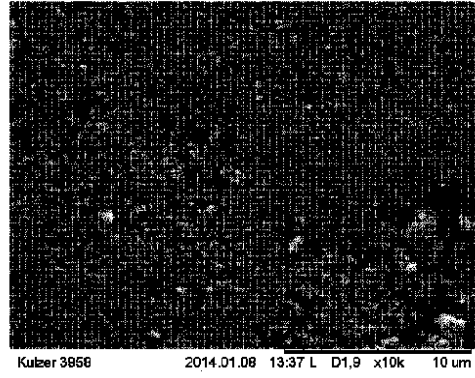


Fig.: 1b

【 図 1 c 】

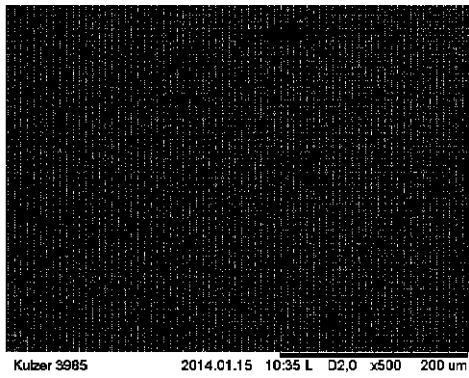


Fig.: 1c

【 図 1 d 】

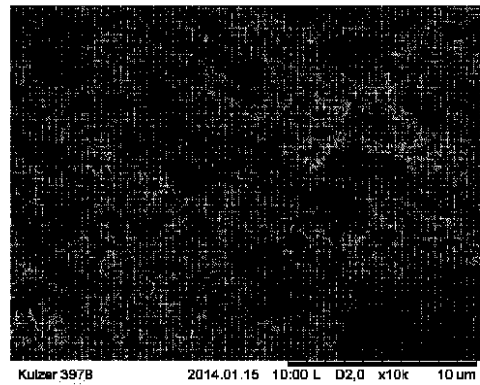


Fig. 1d

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/064866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61L27/16 A61L27/48 A61L27/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, EMBASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 694 26 093 T2 (DENTSPLY INT INC [US]) 10 May 2001 (2001-05-10) page 5, lines 19-31 page 7, lines 8-10 page 11, line 18 - page 12, line 16 examples 4,7	1-7,9-22
X	EP 1 702 633 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 20 September 2006 (2006-09-20) paragraph [0010] - paragraph [0011] paragraph [0013] - paragraph [0017] paragraph [0025] - paragraph [0026] paragraph [0028] ----- -/--	1-22
<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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 27 August 2015		Date of mailing of the international search report 03/09/2015
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 Zalfen, Alina

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/064866

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2015/017556 A1 (DENTSPLY INT INC [US]; SUN BENJAMIN JIEMIN [US]; GHERGULESCU CAMELIA []) 5 February 2015 (2015-02-05) paragraph [0002] paragraph [0016] - paragraph [0018] paragraph [0028] - paragraph [0029] paragraph [0031] - paragraph [0032] paragraph [0034] paragraph [0056] examples 2,4 paragraph [0051]  -----	1-13,15, 17-22

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69426093	T2	10-05-2001	AU 6477394 A 05-01-1995
			CA 2126541 A1 24-12-1994
			DE 69426093 D1 16-11-2000
			DE 69426093 T2 10-05-2001
			EP 0630641 A1 28-12-1994
			ES 2152276 T3 01-02-2001
			JP 3538222 B2 14-06-2004
			JP H07145017 A 06-06-1995
			US 5502087 A 26-03-1996
			US 5554665 A 10-09-1996
			EP 1702633
CN 1833733 A 20-09-2006			
DE 102005012825 A1 21-09-2006			
DK 1702633 T3 02-04-2013			
EP 1702633 A2 20-09-2006			
JP 4589257 B2 01-12-2010			
JP 2006257087 A 28-09-2006			
US 2006217488 A1 28-09-2006			
WO 2015017556	A1	05-02-2015	US 2015038634 A1 05-02-2015
			WO 2015017556 A1 05-02-2015

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064866

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV.	A61L27/16	A61L27/48
ADD.		A61L27/50
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A61L		
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, WPI Data, COMPENDEX, EMBASE		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 694 26 093 T2 (DENTSPLY INT INC [US]) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 5, Zeilen 19-31 Seite 7, Zeilen 8-10 Seite 11, Zeile 18 - Seite 12, Zeile 16 Beispiele 4,7	1-7,9-22
X	EP 1 702 633 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 20. September 2006 (2006-09-20) Absatz [0010] - Absatz [0011] Absatz [0013] - Absatz [0017] Absatz [0025] - Absatz [0026] Absatz [0028]	1-22
	----- -/--	
<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		*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
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*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)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. August 2015		03/09/2015
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  Zalfen, Alina

1

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

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064866

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2015/017556 A1 (DENTSPLY INT INC [US]; SUN BENJAMIN JIEMIN [US]; GHERGULESCU CAMELIA []) 5. Februar 2015 (2015-02-05) Absatz [0002] Absatz [0016] - Absatz [0018] Absatz [0028] - Absatz [0029] Absatz [0031] - Absatz [0032] Absatz [0034] Absatz [0056] Beispiele 2,4 Absatz [0051]  -----	1-13,15, 17-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064866

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69426093	T2	10-05-2001	AU 6477394 A	05-01-1995
			CA 2126541 A1	24-12-1994
			DE 69426093 D1	16-11-2000
			DE 69426093 T2	10-05-2001
			EP 0630641 A1	28-12-1994
			ES 2152276 T3	01-02-2001
			JP 3538222 B2	14-06-2004
			JP H07145017 A	06-06-1995
			US 5502087 A	26-03-1996
			US 5554665 A	10-09-1996
			EP 1702633	A2
CN 1833733 A	20-09-2006			
DE 102005012825 A1	21-09-2006			
DK 1702633 T3	02-04-2013			
EP 1702633 A2	20-09-2006			
JP 4589257 B2	01-12-2010			
JP 2006257087 A	28-09-2006			
US 2006217488 A1	28-09-2006			
WO 2015017556	A1	05-02-2015	US 2015038634 A1	05-02-2015
			WO 2015017556 A1	05-02-2015

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
A 6 1 K 6/08 (2006.01)	A 6 1 K	6/08	
A 6 1 L 27/26 (2006.01)	A 6 1 K	6/08	J
A 6 1 L 27/02 (2006.01)	A 6 1 L	27/26	
A 6 1 C 13/00 (2006.01)	A 6 1 L	27/02	
	A 6 1 C	13/00	A

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

(74) 代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72) 発明者 クラウス ルッパート

ドイツ連邦共和国 マイנטァール ビューチャータールシュトラッセ 1 6

(72) 発明者 アルフレート ホーマン

ドイツ連邦共和国 シュミッテン ブルクヴェーク 5

(72) 発明者 シュテファン デーケアト

ドイツ連邦共和国 ヴェーアハイム ツア ベンダーミュレ 9

F ターム(参考) 4C081 AB02 AB05 BB07 BB08 CA081 CA211 CF122 CF132 CF152 DA01

4C089 AA02 BA01 BA04 BA14 BD01 BD03 BE03 BE10 CA01

4C159 DD08

4J011 GA05 GB03 GB04 NA04 NA13 NA20 NA34 PA13 PA25 PA69

PA78 PA96 PB22 PB24 PB25 PB30 PB40 PC02 PC08

4J026 AA14 AA17 AA25 AA37 AA38 AA45 AA48 AA49 AA53 AA55

AA59 AA64 AA68 AA70 AA76 AB28 AC00 AC15 BA01 BA05

BA06 BA09 BA20 BA27 BA28 BA30 BA31 BA34 BA35 BA40

BA44 BA45 BA46 BA49 BA50 BB04 DB07 DB12 DB13 DB15

DB16 GA08