

(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2020-536079
(P2020-536079A)

(43) 公表日 令和2年12月10日(2020.12.10)

(51) Int.Cl.

A61K 6/887 (2020.01)
A61C 5/70 (2017.01)
A61C 5/30 (2017.01)
A61C 8/00 (2006.01)
A61C 13/00 (2006.01)

F 1

A 6 1 K 6/887
A 6 1 C 5/70
A 6 1 C 5/30
A 6 1 C 8/00
A 6 1 C 13/00

テーマコード(参考)

4 C 0 8 9
4 C 1 5 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-518616 (P2020-518616)
(86) (22) 出願日 平成30年10月1日 (2018.10.1)
(85) 翻訳文提出日 令和2年3月31日 (2020.3.31)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2018/076590
(87) 國際公開番号 WO2019/068611
(87) 國際公開日 平成31年4月11日 (2019.4.11)
(31) 優先権主張番号 102017123006.8
(32) 優先日 平成29年10月4日 (2017.10.4)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
 ドイツ(DE)

(71) 出願人 517275117
 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
 K u l z e r G m b H
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ ライブツィ
 ガ シュトラーセ 2
 L e i p z i g e r S t r a s s e 2
 , D-63450 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】歯科コンポジット材料および該コンポジット材料の切削プランク

(57) 【要約】

本発明は、

(i) 70～85重量%の無機フィラー構成要素であって、少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により少なくとも1種の非晶質金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素、

(ii) 10～30重量%の少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物、

(iii) 0.01～5重量%の少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリレートではない二、三、四、または多官能性モノマー、

(iv) 0.01～10重量%の少なくとも1種の開始剤、開始剤系、ならびに任意選択により少なくとも1種の安定剤および任意選択により少なくとも1種の顔料を含む、重合性歯科コンポジット材料であって、全組成物が100重量%となるコンポジット材料に関し、かつ間接法の義歯を製作するための200 MPa以上の曲げ強さおよび15～20 GPaの弾性係数を有する重合コンポジット材料に関する。 10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 少なくとも 1 種の歯科用ガラスと、任意選択により少なくとも 1 種の非晶質金属酸化物とを含む、70 ~ 85 重量 % の無機フィラー構成要素、

(ii) 10 ~ 30 重量 % の少なくとも 2 種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物であって、ビス-(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス-(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10 異性体のおよび/またはシス異性体のおよびトランス異性体の混合物を含む少なくとも 1 種の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートを含む、混合物、

(iii) 0.01 ~ 5 重量 % のウレタン(メタ)アクリレートではない少なくとも 1 種の二、三、四、または多官能性モノマー、

(iv) 0.01 ~ 10 重量 % の少なくとも 1 種の開始剤、開始剤系、ならびに任意選択により少なくとも 1 種の安定剤および任意選択により少なくとも 1 種の顔料を含む、重合性歯科コンポジット材料であって、全組成物が 100 重量 % となる、重合性歯科コンポジット材料。

【請求項 2】

前記歯科用ガラスが、0.7 ~ 1.0 μm の平均粒径 d_{50} を有することを特徴とする、請求項 1 記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 3】

前記非晶質金属酸化物が、少なくとも 1 種の一次粒径 2 ~ 45 nm の非凝聚非晶質金属酸化物を含み、前記非晶質金属酸化物は、任意選択により、沈降二酸化ケイ素、酸化ジルコニアム、または混合酸化物を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 4】

(i) 無機フィラー構成要素として、全組成物に対し (i.1) 70 ~ 84 重量 % の少なくとも 1 種の歯科用ガラス、および任意選択により (i.2) 1 ~ 15 重量 % の非晶質金属酸化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 項記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 5】

(ii) が、少なくとも 2 種の異なるウレタン(メタ)アクリレート混合物を含み、前記混合物は、少なくとも 1 種の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、ならびに任意選択により少なくとも 1 種の少なくとも四官能性の樹状ウレタン(メタ)アクリレート、好ましくは少なくとも 1 種の六官能性樹状ウレタン(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 6】

(iii) が、ポリエーテルのジ-メタクリル酸エステル、ポリエーテルの三、四、または多官能性メタクリル酸エステルから選択されることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の安定剤が、水、少なくとも 1 種のベンゾフェノン誘導体、および/または少なくとも 1 種のフェノール誘導体を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の歯科コンポジット材料。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の顔料が、蛍光顔料、有機着色顔料、および無機着色顔料を含み、特にジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート、N,N-ビス(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルビミド)、銅フタロシアニン、チタン酸

塩顔料、特にクロムアンチモンチタナート（ルチル構造）、黒色スピネル、特に黒色酸化鉄（ Fe_3O_4 ）系の顔料（鉄（Fe）は部分的にクロムおよび銅またはニッケルおよびクロムまたはマンガンで置換されている）、亜鉛鉄クロムスピネル、褐色スピネル、コバルト亜鉛アルミナート青色スピネルおよび／または酸化チタン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項記載の歯科コンポジット材料。

【請求項9】

請求項1から8までのいずれか1項記載のコンポジット材料の重合により得ることができる、特に圧力50～300MPaおよび／または高温、好ましくは90～150での重合により得ることができる、重合歯科コンポジット材料。

【請求項10】

EN ISO 6872:2008に則り、7日間の乾燥保管後に200MPa以上の、特に240MPa以上の曲げ強さ、および7日間の水中保管および熱サイクリング（5000サイクル）後に200MPa以上の曲げ強さ、特にEN ISO 6872:2008に則り250MPa以上の曲げ強さ（乾燥）を有する、請求項9記載の重合歯科コンポジット材料。

【請求項11】

EN ISO 6872:2008に則り、7日間の乾燥保管後の弾性係数が15GPa以上20GPa以下、および任意選択により7日間の水中保管および熱サイクリング（5000サイクル）後の弾性係数が15GPa以上となり、好ましくは、EN ISO 6872:2008に則り、7日間の乾燥保管後の弾性係数が16GPa以上21GPa以下、および任意選択により7日間の水中保管および熱サイクリング（5000サイクル）後の弾性係数が15GPa以上となることを特徴とする、請求項9または10記載の重合歯科コンポジット材料。

【請求項12】

- 70～85重量%の少なくとも1種の無機フィラー化合物であって、平均粒径 d_{50} が0.7～1.0μmの少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により少なくとも1種の一次粒径2～45nmの非晶質シラン化金属酸化物を含む、無機フィラー化合物、

- 10～30重量%の、少なくとも1種のモノマーを基本とする少なくとも1種のポリマーであって、少なくとも1種のテトラヒドロジシクロペンタジエンのビス・ウレタン誘導体、少なくとも1種の二価アルキレン基を有するジ・ウレタン（メタ）アクリレート、少なくとも1種の四～十官能性樹状ウレタンメタクリレート、および少なくとも1種のポリエーテルの二、三、四、または多官能性メタクリル酸エステル、好ましくはジメタクリレートトリエチレングリコールを含む、ポリマー、ならびに

- 0.01～1.0重量%の少なくとも1種の顔料、特に少なくとも1種の蛍光顔料および少なくとも1種の有機着色顔料および／または少なくとも1種の無機着色顔料を含む、重合歯科コンポジット材料であって、全組成物が100重量%となる、重合歯科コンポジット材料。

【請求項13】

材料ブロックの形態で存在しており、特に前記材料ブロックは三次元幾何学的成形体として、特にアダプターなしの切削ブランクとして、または材料を除去する自動式装置に固定するためのアダプター付きの切削ブランクとして存在していることを特徴とする、請求項8から12までのいずれか1項記載の重合歯科コンポジット材料。

【請求項14】

歯科補綴修復物を製作するための、材料除去プロセスでの、特に前記重合コンポジット材料を切削、切除、研磨、破壊、はつり、および／または穴開けにより除去するプロセスでの、特に前記コンポジット材料をレーザーエネルギーにより除去するプロセスでの、あるいは直接法の歯科接着修復物を製作するための、請求項1から13までのいずれか1項記載の歯科コンポジット材料の使用。

【請求項15】

10

20

30

40

50

クラウン、インレー、アンレー、上部構造、人工歯、歯のブリッジ、歯科用バー、スペーサー、アバットメント、またはベニアを含む歯科補綴修復物を製作するための、請求項14記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(i) 70～85重量%の少なくとも1種の無機フィラー構成要素であって、少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により少なくとも1種の非晶質金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素、(ii) 10～30重量%の少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物、(iii) 0.01～5重量%のウレタン(メタ)アクリレートではない少なくとも1種の二、三、四、または多官能性モノマー、ならびに(iv) 0.01～10重量%の少なくとも1種の開始剤、開始剤系、ならびに任意選択により安定剤および任意選択により顔料を含む、重合性歯科コンポジット材料であって、全組成物が100重量%となるコンポジット材料に関し、かつ200 MPa以上の曲げ強さおよび15～20 GPaの弾性係数を有する重合コンポジット材料に関する。 10

【0002】

直接法の接着修復物にも、口腔外での間接法の義歯製作にも、全般的に使用できる多くの歯科コンポジットが知られている。歯科コンポジットの材料クラスでは、たとえば歯科用ガラスおよび/または無機物ナノ凝集体などの無機充填材料のほうを多く含む無機-有機ハイブリッド材料だけが適している。1980年代に導入されたプレポリマーフィラーを含有するマイクロフィラーコンポジットは、耐摩耗性(耐研磨性)に限界があるため、後域(クラスIおよびII)への使用には適していない。 20

【0003】

硬化したコンポジットの非常に良好な機械的特性を実現するために、そして硬化中に同時に起きる重合収縮を減じるために、高いフィラー含有率が有利である。こうした特性は、義歯材料の長期的成功も左右する。

【0004】

直接法の接着修復物用のポリ脂環式構造要素を含む歯科コンポジットの優れた材料特性、特に低い収縮力および高い曲げ強さは、周知である。

【0005】

本発明の目的は、より大型の材料ブロック、特に切削ブロックなどの幾何学的成形体の製作に適した歯科コンポジット材料を提供することであった。また、本発明の目的は、重合の前と後に均質な単色の着色を有する歯科コンポジット材料を提供することであった。この文脈では、均質な単色の着色は、より大型の材料ブロックでも実現可能でなくてはならない。さらに、所定色の多色すなわち複数色の材料ブロックが製作可能でなくてはならない。さらに、より大型の材料ブロックを製作する場合でも、非重合状態では容易に流動可能でありながら、重合状態では優れた機械的特性を有し、かつ重合中の収縮率が低い歯科コンポジット材料が提供されなくてはならない。さらに、コンポジット材料は、体積が大きい材料ブロックであっても、硬化中に亀裂や孔が生じてはならない。 30

【0006】

最先端のウレタン誘導体系コンポジットから出発して、フィラー系、モノマー混合物、および顔料系を改変する必要があった。広い粒径分布は、高い充填密度および優れた機械的特性のために有利であるが、維持することができなかつた。本発明では、狭い粒径分布を開発した。粒径分布の平均値は、0.7～1 μmの範囲に設定した。次に、粒径分布を0.7～1 mの範囲になるよう調節した。充填密度がより低く、フィラー表面がより小さいほど、流動性が良くなる(構造粘性がより低い)。 40

【0007】

より大型の材料ブロックを製作するための大きな成形部品は、コンポジット材料内に光が浸透する深度が限られるため、光重合させることができない。そのため、熱重合開始を可能にする少なくとも1種の過酸化物を用いて開始剤系を改造し、さらに開発する必要が 50

あつた。また、熱反応により、または材料ブロックの寸法の大幅増により、既存の光開始剤が変色するのを防止する必要もあつた。したがつて、コンポジットの層厚による変色を防止するために、カンファーキノン開始剤系などの通常の青色光の光開始剤は除外した。材料の熱伝導性が低いので、開始剤系を選択する際は、一方ではたとえば過酸化物の反応速度のせいで大型材料ブロック内に応力が蓄積しないよう注意して、ブロック内部に亀裂が生じるのを防止する。

【0008】

材料ブロックを製作するための成形は、重合性歯科コンポジット材料を、特に圧力下で、鑄型（以後単に「型」と呼ぶ）に挿入することで実行される。印加する圧力は、好ましくは500～300 MPaまたは[N/mm²]である。重合は、高温で、好ましくは約90～150 の温度範囲で実施される。重合は、約90～300 MPaまたは[N/m²]の圧力で実施される。気泡の形成を最小限にするために、好ましくは気泡を形成しないように、密閉鑄型で重合させる。好ましくは、圧力120～320 MPa、好ましくは300 MPa以下で、温度100～180 で、好ましくは約140 で、少なくとも10分～10時間かけて重合させる。代替として、温度120～140 で、圧力280～320 MPaで、5～20分かけて重合させる。好ましい材料ブロックは、すべての空間的方向に少なくとも1 cmの寸法を有し、幾何学的成形体として存在している。

10

【0009】

驚くべきことに、テトラヒドロジシクロペンタジエンなどの脂環式構造要素を有するウレタンモノマー系のコンポジットが、間接法の義歯の製作に極めて好適であることが見出された。これは、熱により重合を開始させることで、驚くほど高い曲げ強さが実現できるためである。上述した光硬化歯科コンポジットの場合の光重合に比べて、ポリマー強度のレベルは驚くほど高く、値がこれほど大幅に増加するとは予想外であった。同時に、1つのプロセスステップで比較的大量のコンポジットが低収縮率で架橋されることは、ブロック/ブランク内の応力による亀裂を防止するために有利である。架橋密度が高いことは材料強度の点では望ましいが、収縮応力が高いため重合成形部品が使いものにならないことも多々ある。

20

【0010】

本発明の一主題は、

30

(i) 70～85 重量%の少なくとも1種の無機フィラー構成要素であつて、少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により少なくとも1種の非晶質金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素、

(ii) 10～30 重量%の少なくとも2種の異なるウレタン（メタ）アクリレートの、好ましくは少なくとも3種の異なるウレタン（メタ）アクリレートの、特に二～十官能性ウレタン（メタ）アクリレートの混合物、

(iii) 0.01～5 重量%のウレタン（メタ）アクリレートではない少なくとも1種の二、三、四、または多官能性モノマー、

(iv) 0.01～10 重量%の少なくとも1種の開始剤、開始剤系、ならびに任意選択により少なくとも1種の安定剤および任意選択により少なくとも1種の顔料を含む、重合性歯科コンポジット材料、特に熱重合性コンポジット材料であつて、特に該少なくとも1種の顔料は蛍光顔料および着色顔料の両方を含み、該コンポジット材料の全組成物が10 重量%となる重合性歯科コンポジット材料、特に熱重合性コンポジット材料である。

40

【0011】

一変形実施形態では、熱重合性コンポジット材料が、さらに光化学重合性であることが好ましい。ここでは、熱重合性コンポジット材料とは、60 以上150 以下で、好ましくは70 以上150 以下で、特に好ましくは90～150 で重合させることができるコンポジット材料を意味するものとする。この文脈で、本発明では、体積収縮率が1.5%以下であることがさらに好ましい。

【0012】

本発明のコンポジット材料を重合させることにより、200 MPa以上の、特に210

50

MPa 以上の、好ましくは 230 MPa 以上の曲げ強さ、および 15 ~ 20 GPa の弾性係数を有する重合コンポジット材料が、特に、乾燥保管で、かつ水中保管および熱サイクリングでも得られる。重合コンポジット材料は、好ましくは、材料ブロックとして、特にすべての空間的方向に少なくとも 10 mm の寸法を有する切削ブランクの形態で存在する。

【0013】

一変形実施形態では、無機フィラー構成要素が、平均粒径 0.7 ~ 1.0 μm の 1 種の歯科用ガラスまたは複数種の歯科用ガラスの混合物、および非晶質金属酸化物、特に非凝集非晶質金属酸化物からなることが特に好ましい。

【0014】

次のような歯科用ガラスが好ましくは想定される：アルミニシリケートガラスまたはフルオロアルミニシリケートガラス、バリウムアルミニウムシリケート、ストロンチウムシリケート、ストロンチウムボロシリケート、リチウムシリケートおよび / またはリチウムアルミニウムシリケート、ならびに前述の歯科用ガラスの少なくとも 2 種の混合物。酸化物または混合酸化物に基づく非晶質球状フィラー、たとえば非晶質 SiO₂、ZrO₂、または SiO₂ と ZrO₂ との混合酸化物を、金属酸化物として、または複数種の非晶質金属酸化物の混合物として用いてもよい。

10

【0015】

好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料は、平均粒径 d_{50} が 0.7 ~ 1.0 μm の、好ましくは平均粒径が 0.8 ~ 0.95 μm の、特に d_{50} が 0.90 μm で任意選択によりプラス / マイナス 0.05 μm の、好ましくはプラス / マイナス 0.05 μm の、好ましくは d_{90} が 10 μm 以下の少なくとも 1 種の歯科用ガラス、特に放射線不透過性歯科用ガラスを含む。平均粒径 d_{50} が約 0.85 μm で任意選択によりプラス / マイナス 0.1 μm、特にプラス / マイナス 0.05 μm、特に好ましくはプラス / マイナス 0.03 μm、そして好ましくは d_{90} が 10 μm 以下であることが、特に好ましい。特に好ましい歯科用ガラスは、バリウムアルミニウムボロシリケートガラスを含む。さらに、反射指数 $n = 1.52 \sim 1.55$ の、好ましくは 1.53 のバリウムアルミニウムシリケートガラスが特に好ましい。特に好ましい粒径分布の範囲は、 d_{10} が 0.2 μm 以上から d_{90} が 5 μm 以下、好ましくは d_{10} が 0.4 μm 以上から d_{90} が 2.5 μm 以下であり得、平均直径 d_{50} が 0.8 ~ 1.00 μm であり得る。

20

【0016】

好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、(i) 70 ~ 85 重量 % の少なくとも 1 種の無機フィラー構成要素を含み、ここで平均粒径 d_{50} が 0.7 ~ 1.0 μm である少なくとも 1 種の歯科用ガラスが、コンポジット材料に対し 70 重量 % 以上 80 重量 % 以下、特に 71 重量 % 以上 76 重量 % 以下存在している。

30

【0017】

さらに、本発明の一主題は、(i) 70 ~ 85 重量 % の少なくとも 1 種の無機フィラー構成要素であって、特にシラン化されている、好ましくはメタクリルオキシプロピル基で官能化されているシランでシラン化されている、バリウムアルミニウムボロシリケートガラス、バリウムアルミニウムボロフルオロシリケートガラスを含む少なくとも 1 種の歯科用ガラス、および任意選択により少なくとも 1 種の一次粒径 2 ~ 45 nm の非凝集非晶質金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素を含む、歯科コンポジット材料であり、該非晶質金属酸化物は、沈降二酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、混合酸化物、またはそれらの混合物を含み、特に金属酸化物はシラン化されている。

40

【0018】

高い曲げ強さを実現するために、歯科コンポジット材料は、好ましくは、無機フィラー構成要素として、全組成物中 (i. 1) 70 ~ 84 重量 % の、特に 70 ~ 80 重量 % の、好ましくは 71 ~ 76 重量 % の少なくとも 1 種の歯科用ガラス、および任意選択により (i. 2) 1 ~ 15 重量 % の、特に 3 ~ 10 重量 % の、好ましくは 4 ~ 8 重量 % の非晶質金属酸化物を含む。歯科用ガラスと非晶質金属酸化物との割合は、好ましくは 20 : 1 ~ 5

50

：1、好ましくは15：1～10：1となる。

【0019】

好ましくは、無機フィラー構成要素には、87～99重量%の、好ましくは88～99重量%の、好ましくは92～99重量%の少なくとも1種の歯科用ガラスまたは複数種の歯科用ガラスの混合物、および任意選択により1～13重量%の、特に1～12重量%の、好ましくは1～8重量%の非晶質金属酸化物または複数種の金属酸化物の混合物が存在している。

【0020】

特に好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、
(i)全組成物に対し、70～85重量%の少なくとも1種の無機フィラー構成要素であって、60～84重量%の、好ましくは66～76重量%の、または71～76重量%の、平均粒径 d_{50} が0.7～1.0μmの少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により1～25重量%の、好ましくは3～8重量%の、特に好ましくは5～6重量%の、少なくとも1種の一次粒径2～45nmの非晶質シラン化金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素、

(ii)10～30重量%の、特に15～30重量%の、好ましくは18～22重量%の、少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの、特に二～十官能性ウレタン(メタ)アクリレートの混合物であって、好ましくは10～20重量%の、好ましくは10～17重量%の、好ましくは15～19重量%の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および5～6重量%の二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および任意選択により0.1～2重量%の、特に好ましくは0.5～1.5重量%の少なくとも1種の六官能性ウレタン(メタ)アクリレートまたは樹状ウレタンメタクリレートもしくはウレタン(メタ)アクリレートの混合物、ならびに
(iii)0.01～5重量%の、特に0.5～3重量%の、好ましくは0.8～2.0重量%のウレタン(メタ)アクリレートではない少なくとも1種の二、三、四、または多官能性モノマー、特に少なくとも1種のポリエーテルの二、三、四、または多官能性メタクリル酸エステル、好ましくはジメタクリレートトリエチレングリコール、

(iv)0.01～10重量%の、特に0.5～5重量%の、好ましくは0.5～2重量%の少なくとも1種の熱重合開始剤、熱重合開始剤系、ならびに任意選択により少なくとも1種の安定剤および任意選択により少なくとも1種の顔料、特に蛍光顔料および着色顔料から選択される顔料を含む顔料混合物

を含み、該コンポジット材料の全組成物が100重量%となる。

【0021】

二～十官能性ウレタン(メタ)アクリレートは、モノマーとして使用され、ペルオキシ基を含んでいない。

【0022】

特に好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、(ii)10～30重量%の少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物であって、少なくとも1種の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、特にビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3,8-/3,9-/4,8-/3,10-/4,10異性体のおよび/またはシス異性体およびトランス異性体の混合物を含む二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートの、好ましくは3種の異なるウレタン(メタ)アクリレート、ならびに任意選択により少なくとも1種の少なくとも四官能性の樹状ウレタン(メタ)アクリレート、好ましくは少なくとも1種の六官能性樹状ウレタン(メタ)アクリレートを含む。

【0023】

10

20

30

40

50

特に好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、(i) 10～30重量%の少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物であって、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3,8-/3,9-/4,8-/3,10-/4,10異性体のおよび/またはシス異性体のおよびトランス異性体の混合物から選択される、少なくとも1種の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および少なくとも1種のさらなる二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、特に少なくとも1種の二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートを含む混合物を含み、3種の異なるウレタン(メタ)アクリレートが好ましく、ならびに任意選択により少なくとも1種の少なくとも四官能性の樹状ウレタン(メタ)アクリレート、好ましくは少なくとも1種の六官能性樹状ウレタン(メタ)アクリレートを含む。
10。

【0024】

特に好ましい変形実施形態では、歯科コンポジット材料が、(i)少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物、好ましくは3種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物を含む。

【0025】

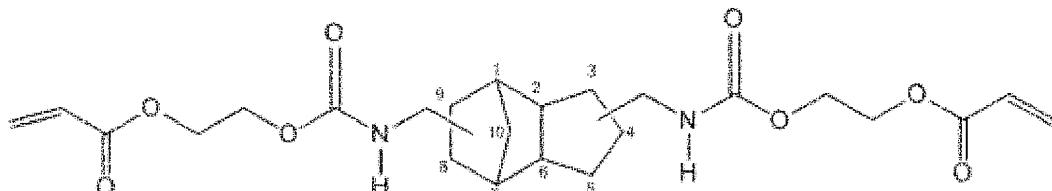
括弧付きの(メタ)がついた(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレートは、その用語が、メチル基をもつ、またはもたないアクリレートまたはウレタンアクリレートを含み得ることを意味している。
20

【0026】

特に好ましい二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートは、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3,8-/3,9-/4,8-/3,10-/4,10異性体のおよび/またはシス異性体のおよびトランス異性体の混合物を含むか、それらから選択される。特に好ましくは、二価脂環基を有する二官能性ウレタンアクリレートは、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3,8-/3,9-/4,8-/3,10-/4,10異性体のおよび/またはシス異性体のおよびトランス異性体の混合物から選択される。
30

【0027】

【化1】



【0028】

二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートは、好ましくは、二価アルキレン基で官能化されている直鎖状または分枝状ウレタンジメタクリレート、アルキレン基を有するウレタンジメタクリレート官能化ポリエーテル、たとえばビス(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)置換ポリアルキレンエーテル、好ましくは1,6-ビス(メタク
40

10

20

30

40

50

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、UDMA(別名HEMA-TDMI)から選択される。アルキレンが直鎖状または分枝状の炭素3~20個、好ましくは3~6個を含むビス(メタクリルオキシ - 2 - エトキシカルボニルアミノ)アルキレンが好ましく、たとえばメチル基で置換されているアルキレン、たとえばHEMA-TMDIが特に好ましい。二価アルキレンは、好ましくは、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンおよび/または2 , 4 , 4 - トリメチルヘキシメチレンを含む。

【0029】

少なくとも四官能性の樹状ウレタンメタクリレートは、四~十官能性樹状ウレタンメタクリレートを含む。

10

【0030】

また、(iii)が、全組成物に対し、10~30重量%の、好ましくは15~20重量%の少なくとも2種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物、たとえば少なくとも1種の二価脂環基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および少なくとも1種の六官能性樹状ウレタン(メタ)アクリレート、および任意選択により少なくとも1種の二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレートを含むことも、好ましい。

【0031】

好ましくは、コンポジット材料は、全組成物に対し、5~25重量%の、特に15~19重量%のビス-(4 , 7 - ジオキサ - 3 , 8 - ジオキソ - 2 - アザ - デシル - 9 - エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス-(4 , 7 - ジオキサ - 3 , 8 - ジオキソ - 2 - アザ - 9 - メチル - デシル - 9 - エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3 , 8 - / 3 , 9 - / 4 , 8 - / 3 , 10 - / 4 , 10 - 異性体のおよび/またはシスおよびトランス異性体の混合物、1~15重量%の、特に5~6重量%のUDMA(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)、特にHEMA-TMDI、および0 . 1~5重量%の、好ましくは0 . 2~2重量%の、特に好ましくは0 . 1~1重量%の少なくとも1種の四~十官能性樹状ウレタンメタクリレートを含む。

20

【0032】

好ましくは、コンポジット材料は、全組成物に対し10~20重量%の少なくとも3種の異なるウレタン(メタ)アクリレートの混合物であって、10~18重量%の、ビス-(4 , 7 - ジオキサ - 3 , 8 - ジオキソ - 2 - アザ - デシル - 9 - エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス-(4 , 7 - ジオキサ - 3 , 8 - ジオキソ - 2 - アザ - 9 - メチル - デシル - 9 - エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3 , 8 - / 3 , 9 - / 4 , 8 - / 3 , 10 - / 4 , 10 - 異性体のおよび/またはシスおよびトランス異性体の混合物、3~8重量%の二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、特にUDMAまたはHEMA-TMDI、および0 . 1~2重量%の、好ましくは0 . 2~2重量%の、特に好ましくは0 . 1~1重量%の少なくとも1種の四~十官能性樹状ウレタンメタクリレート、から選択されるウレタン(メタ)アクリレートの混合物を含む。

30

【0033】

さらに好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料は、構成要素として、(iii)0 . 01~5重量%の少なくとも1種の二、三、四、または多官能性モノマーを含み、該モノマーは、ウレタンアクリレートではなく、ポリエーテルのジメタクリル酸エステル、ポリエーテルの三、四、または多官能性メタクリル酸エステルから選択される。

40

【0034】

好ましくは、構成要素(iii)の含有率は、0 . 15~5重量%の、特に好ましくは1 . 0~2重量%のポリエーテルのジメタクリル酸エステル、たとえば好ましくはジメタ

50

クリレートポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコールとなる。ジメタクリレートトリエチレングリコール(TEGDMA)、ジエチレングリコールジメタクリレート(DEGMA)、およびジメタクリレートテトラエチレングリコール(TEDMA)が、特に好ましい。

【0035】

歯科コンポジット材料に、安定剤として水を添加して、プロセス工学的に加工しやすいように粘稠性および流れ特性を改良した。コンポジット材料に安定剤を添加したのは、早期の重合を防止するため、および材料に一定の保管寿命を与えるためであった。コンポジット材料は、構成要素(i.v.)中、好ましい安定剤として、水、少なくとも1種のベンゾフェノン誘導体、好ましくはアルコキシ置換ベンゾフェノン、および/またはフェノール誘導体、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,6-ビス(1,1-ジメチル)-4-メチルフェノールから選択される少なくとも1種の安定剤、またはこれら3種の安定剤の混合物を含む。安定剤は、好ましくは、全組成物中0.01~14重量%、特に好ましくは0.7~10重量%、特に0.5~2重量%だけ存在している。また、コンポジット材料が、安定剤として0.01~2重量%の水を、好ましくは0.1~1.0重量%の水を含有するのが好ましい。

【0036】

重合性の歯科コンポジット材料の粘性係数は、40で、好ましくは、5~20E+03(5×10³~20×10³)の範囲、好ましくは5~15E+03の範囲である。本発明の粘性は、以後の切削プロックの製作プロセスにとって、コンポジット材料を型内へ流入しやすくし、またそれと同時に気泡を形成させないための重要な基準である。

【0037】

重合コンポジット材料の色および自然な美感を最適に調節するために、少なくとも1種の蛍光顔料ならびに任意選択により少なくとも1種の有機着色顔料および/または少なくとも1種の無機着色顔料、特に非蛍光着色顔料を含む、少なくとも1種の顔料が、コンポジット材料に添加される。該少なくとも1種の蛍光顔料は、好ましくは有機蛍光顔料であり、特に非重合性有機蛍光顔料であり、アリールカルボン酸エステル、アリールカルボン酸、クマリン、ローダミン、ナフタレンイミド、または該物質各々の誘導体を適宜含む。無機蛍光顔料は、CaAl₄O₇:Mn²⁺、(Ba0.98Eu0.02)MgAl₁0O₁₇、BaMgF₄:Eu²⁺、Y(1.995)Ce(0.005)SiO₅を含み得る。

【0038】

コンポジットは、顔料として、特に(1種または複数種の)着色顔料として、有機顔料と同様に無機顔料を含むことができ、該顔料は特にジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート、N,N-ビス(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルビミド)、銅フタロシアニン、チタン酸塩顔料、特にクロムアンチモンチタナート(ルチル構造)、黒色スピネル、特に黒色酸化鉄(Fe₃O₄)系の顔料(鉄(Fe)は部分的にクロムおよび銅またはニッケルおよびクロムまたはマンガンで置換されている)、亜鉛鉄クロムスピネル、褐色スピネル、((Zn,Fe)(Fe,Cr)₂O₄)、コバルト亜鉛アルミナート青色スピネルおよび/または酸化チタンを含む。蛍光顔料および着色顔料を含む顔料は、好ましくは、全組成物中0.01~10重量%、特に好ましくは0.01~5重量%、好ましくは0.01~1重量%だけ存在している。

【0039】

顔料は、重合性コンポジットと重合コンポジットとの両方で均質な着色を実現するために、歯科コンポジットの組成に特化して選択する必要がある。また、大型の材料プロックの製作では、重合後の材料プロックの寸法による望ましくない変色を避けるために、顔料の選択および濃度に関する調整が必要である。

【0040】

過酸化物、ヒドロキシル過酸化物、またはそれらを含む混合物は、開始剤として好適である。好適な熱重合開始剤は、ラジカル開始剤として、70~150の、好ましくは9

10

20

30

40

50

0～150の温度範囲で用いることができる。好ましい熱重合開始剤は、tert.-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート、ジベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジクミル-ヒドロペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジルバルビツル酸誘導体から選択される少なくとも1種の開始剤を含む。

【0041】

さらなる特に好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、フィラー構成要素を形成する構成要素(i)を含み、該フィラー構成要素は、該フィラー構成要素中、(i.1)85～95重量%の、特に90～94.5重量%の、好ましくは92～94.5重量%の少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により(i.2)5～15重量%の、特に5～10重量%の、好ましくは5.5～8重量%の非晶質金属酸化物を含み、(i.1)と(i.2)とでフィラー構成要素の100重量%となる。
10

【0042】

さらなる特に好ましい実施形態では、歯科コンポジット材料が、モノマー構成要素を形成する構成要素(ii)および(iii)を含み、該モノマー構成要素は、
(ii.1)55～75重量%の、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(4,7-ジオキサ-3,8-ジオキソ-2-アザ-9-メチル-デシル-9-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび/またはそれらの混合物ならびに任意選択により前述の化合物の3,8-/3,9-/4,8-/3,10-/4,10-異性体のおよび/またはシス異性体のおよびトランス異性体の混合物の少なくとも1種、および(ii.2)21～38重量%の少なくとも1種の二価アルキレン基を有する二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および任意選択により(ii.3)0.1～14重量%の、特に0.2～9重量%の少なくとも1種の四～十官能性樹状ウレタンメタクリレート、特に樹状六官能性ウレタンメタクリレート(ここでウレタン(メタ)アクリレート)および(iii)1～10重量%のウレタン(メタ)アクリレートではない少なくとも1種の二、三、四、または多官能性モノマー
20
を含み、これらのモノマー(ii.1)と(ii.2)と(ii.3)と(iii)とで該モノマー構成要素の100重量%となる。

【0043】

本発明の別の主題は、本発明のコンポジット材料の重合により、特にコンポジット材料の圧力500～300MPa(=[N/mm²])での、特に50～300MPaでの、好ましくは100～300MPaでの、特に好ましくは120～200MPaでの、好ましくは120～170MPaでの、および/または高温での、好ましくは90～150での重合により得ることができる、重合歯科コンポジット材料である。重合は好ましくは鋳型中で行われ、該鋳型は好ましくは幾何学的形状を有する。高圧下での重合により、重合コンポジット材料中の気泡の形成が最小限に抑えられるかまたは回避される。
30

【0044】

重合性コンポジット材料の収縮率は、好ましくは2.0%以下、特に1.5%未満、特に好ましくは1.4%以下となる((Bonded-Disc method-Dental Materials, Watts et al, (2004) 20, 88-95; 23、Translux Energy、曝露時間60秒)。
40

【0045】

重合コンポジット材料には、好ましくは200nm以上の大きさのブローホールまたは亀裂がなく、特に材料ブロックにはブローホールまたは亀裂がない。重合コンポジット材料の密度は、2.0g/cm³以上であり、特に2.1g/cm³以上である。

【0046】

驚くべきことに、重合歯科コンポジット材料は、特にコンポジット材料の熱重合により得ることができる重合歯科コンポジット材料は、EN ISO 6872:2008に則り、200MPa以上の、特に230MPa以上の、好ましくは240MPa以上の、好ましくは250MPa以上の曲げ強さを有する。歯科コンポジット材料(水中保管せず
7
50

日間乾燥保管した後の試験片)は、好ましくは200 MPa以上の、240 MPa以上の、250 MPa以上の、好ましくは255 MPa以上の、好ましくは260 MPa以上、特に300 MPa以下の曲げ強さを有する。7日間水中保管し熱サイクリングに供した場合の曲げ強さは、EN ISO 6872:2008に則り、好ましくは200 MPa以上、好ましくは210 MPa以上、好ましくは220 MPa以上、特に好ましくは230 MPa以上、300 MPa以下であり、水中保管はDent. Mater. J. 2014; 33(5) 705-710と同様にし、5000サイクルを実施した。曲げ強さおよび弾性係数は、Dent. Materials J 2014; 33(4/5), 705-710に則り、すなわちEN ISO 6872:2008に則り、または水中保管を追加して、準備し測定した(乾燥、ならびに水中で7日間保管および熱サイクリング最大10000サイクル、通常は5000サイクル)。

10

【0047】

ISO 6872規格は、CAD/CAMブロックとして利用可能なセラミック材料の試験用に開発された。コンポジット材料も同じ寸法で製作され加工されるので、同様の水中保管の比較試験も行うべきである。コンポジットの規格(ISO 4049)の試験片は、試験片の寸法のため1個のブロックからは製作できない。

20

【0048】

歯科コンポジットの曲げ強さは高い値(>100 MPa)に限定されないが、バランスのよい/最適な弾性は用途にとって有利である。使用目的でなるべく不良にならないように、弾性係数は、硬質歯牙組織の象牙質に相当するのが理想である。脆性が高過ぎる(弾性係数が高い)材料は、欠けまたは割れが生じる傾向がある。弾性が強過ぎる(弾性係数が低い)材料は、咀嚼の荷重で変形して、セメント接合が外れてしまう(装置除去)。

20

【0049】

ヒトの硬質歯牙組織の材質特性(曲げ強さおよび弾性係数)は、方向の関数(結晶の方向による異方性の材質特性)として、文献において公知である(Dwayne D. Arola et al. Biomaterials 27 (2006) 2131-2140)。それによると、ヒトの硬質歯牙構造の弾性係数は、方向によるが、15~19 GPaである。したがって、目的は、弾性係数がヒトの硬質歯牙組織の範囲、つまり好ましくは15~20 GPaの範囲にあるコンポジットを提供して、歯のような特性を模倣することであった。

30

【0050】

したがって、本発明の別の主題は、EN ISO 6872:2008に則り測定される、特にDent. Mater. J. 2014; 33(5) 705-710に開示の方法に則り測定される、7日間乾燥保管の後15 GPa以上20 GPa以下の、好ましくは16~21 GPaの弾性係数を有する、また任意選択により、7日間の水中保管および5000サイクルの熱サイクリングの後15 GPa以上の弾性係数を有する、重合歯科コンポジット材料である。該出版物はまた、表3でさらに、本方法に則り測定された異なる歯科材料のCAD/CAMブロックの3点曲げ試験の結果を比較している。好ましくは、弾性係数は好ましくは15~20 GPa、好ましくは16~20 GPa(7日間の水中保管および5000サイクルの熱サイクリングの後測定)であり、かつ/または弾性係数は好ましくは17~21 GPa、好ましくは18~21 GPa(7日間乾燥)である。

40

【0051】

表1:Dent. Mater. J. 2014; 33(5) 705-710の表3の抜粋

【表1】

	条件	Block HC	Cera-smart	Gradia Block	Lava Ultimate	Vita Enamic	Vita-blocs Mark II
曲げ強さ [MPa]	乾燥	170.5	242.0	204.0	170.5	140.7	126.6
	水	121.5	197.3	188.4	141.9	133.0	121.1
	水/TC	117.6	194.3	165.1	120.1	134.6	129.0
弾性係数 [GPa]	乾燥	9.6	10.0	14.7	14.5	28.5	51.5
	水	7.8	9.0	13.5	12.8	28.3	52.8
	水/TC	7.2	8.7	13.2	12.2	28.6	54.9

10

20

30

40

50

【0052】

特に好ましい実施形態では、本発明の一主題は、70～85重量%の少なくとも1種の無機フィラー構成要素であって、平均粒径 d_{50} が0.7～1.0μmの少なくとも1種の歯科用ガラス、および任意選択により一次粒径2～45nmの少なくとも1種の非晶質シラン化金属酸化物を含む、無機フィラー構成要素、10～30重量%の、少なくとも1種のモノマーを基本とする少なくとも1種のポリマーであって、好ましくは、テトラヒドロジシクロペンタジエンのビス-ウレタン誘導体、特にテトラヒドロジシクロペンタジエンの二官能性ウレタン(メタ)アクリレート、および少なくとも1種の二価アルキレン基を有するジウレタン(メタ)アクリレート、少なくとも1種の四～十官能性樹状ウレタンメタクリレート、および少なくとも1種のポリエーテルの二、三、四、または多官能性メタクリル酸エステル、好ましくはジメタクリレートトリエチレングリコールの少なくとも1種を含むモノマーの混合物を基本とする、ポリマー、ならびに0.01～1.0重量%の少なくとも1種の顔料、特に少なくとも1種の蛍光顔料、および少なくとも1種の有機着色顔料および/または少なくとも1種の無機着色顔料であって、好ましくは蛍光発光しない、着色顔料、を含む重合歯科コンポジット材料であって、該コンポジット材料の全組成物が100重量%となる、重合歯科コンポジット材料である。

【0053】

重合歯科コンポジット材料は、好ましくは、材料ブロックの形態で、特に三次元の材料ブロックとして幾何学的成形体の形態で、特に材料を除去する自動式装置に固定するためのアダプター付きの切削プランクの形態で、特に好ましくは円筒の形態で、立方体の形態で、好ましくは正六面体の形態で、存在することができる。また、成形体の稜および/または頂点を丸くすることが好ましい。円筒の寸法は、好ましくは、高さ10mm以上15mm以下、半径3mm以上7mm以下、あるいは高さ10mm以上20mm以下、半径5mm以上7mm以下になる。立方体のa、b、およびcの寸法は、好ましくは、4mm以上、特に10mm以上となり、aは20mm以下、特に18mm以下、bは14mm以下、cは20mm以下、特に18mm以下である。好ましくは、三次元の材料ブロックは、少なくとも稜の長さが、それぞれ少なくとも10mm、好ましくは14mmである。切削プランクとして用いられる材料ブロックは、好ましくは、立方体の形状であり、該立方体の体積は、好ましくは、12mm×14mm×17または18mm、あるいは高さ17～18mmで14×14mmまたは15×15mmである。1つから全部の稜および頂点を、まっすぐにしても丸くしてもよい。

【0054】

さらに、本発明の一主題は、歯科補綴修復物を製作するための、特に間接法の義歯を製作するための、材料除去プロセスでの、特に重合コンポジット材料を切削、切除、研磨、

破壊、はつり、および／または穴開けにより除去するプロセスでの、特に好ましくはコンポジット材料をレーザーエネルギーにより除去するプロセスでの、歯科コンポジット材料の使用である。特に好ましい材料の使用は、材料がレーザーエネルギーにより除去される材料除去プロセスで、歯科補綴修復物を製作する方法での使用である。粒径および好ましくは粒径分布は、レーザーエネルギーにより重合コンポジット材料を除去して、補綴修復物を製作できる、または直接法の歯科接着修復物を製作する方法に特化した。本発明の歯科材料の特別な利点は、歯科医や歯科技工士が患者の口内を少なくとも1回口腔内スキャンした後、そうやって取得した歯のデジタル情報を用いて、他の機器のパラメーター等も考慮に入れつつクラウンやインレーなどの歯科補綴修復物を直接製作する、間接法の義歯製作プロセスを大幅に簡素化できる可能性にある。続いてこうして製作した歯科補綴修復物を患者の口内に挿入し、固定し、必要に応じて微調整することができる。たとえば、クラウン用の歯の根を作るために歯を研削する前に一度口腔内スキャンをとり、別途この歯の根の口腔内スキャンをとる。

【0055】

さらに、重合コンポジット材料は、クラウン、インレー、アンレー、上部構造、人工歯、歯のブリッジ、歯科用バー、スペーサー、アバットメント、ベニアを含む歯科補綴修復物の製作に使用することができる。重合コンポジット材料はさらに、直接法の歯科接着修復物を製作するためのコンポジット材料として用いることもできる。

【0056】

本発明のウレタン(メタ)アクリレートとしてはまた、(i i)少なくとも1種のウレタン(メタ)アクリレート、特にウレタンジメタクリレート、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、ジウレタンアクリレートオリゴマー、アルキル官能性ウレタンジメタクリレートオリゴマー、芳香族官能化ウレタンジメタクリレートオリゴマー、脂肪族不飽和ウレタンアクリレート、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レートオリゴマー、脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー、脂肪族ウレタントリアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、不飽和脂肪族ウレタンアクリレートも好ましいとされる。二官能性および多官能性ウレタン(メタ)アクリレート、たとえば特にウレタンジ(メタ)アクリレートが好ましく、少なくとも1種の(i i i)ウレタンジメタクリレートは、特に好ましくは、直鎖状または分枝状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、特にビス(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)-2,4,4-トリメチルヘキサンから選択される。好適なウレタン(メタ)アクリレートは、Ebecryl 230(脂肪族ウレタンジアクリレート)、Actilane 9290、Craynor 9200(ジウレタンアクリレートオリゴマー)、Ebecryl 210(芳香族ウレタンジアクリレートオリゴマー)、Ebecryl 270(脂肪族ウレタンジア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、脂肪族ウレタンジアクリレート)、Photomer 6623(六官能性脂肪族ウレタンレジン)、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)といった商標名で入手可能である。ウレタン(メタ)アクリレートは、好ましくは、前述のウレタン(メタ)アクリレートから、または前述の異なるウレタン(メタ)アクリレートの少なくとも2種の混合物から、好ましくは少なくとも3種の混合物から選択してもよい。

【0057】

ウレタン(メタ)アクリレートではない少なくとも1種の二、三、四、または多官能性

10

20

30

40

50

モノマーは、好ましくは以下のモノマーの少なくとも1種、特に1,4-ブタンジオールジメタクリレート(1,4-BDMA)またはペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビス-GMAモノマー(ビスフェノール-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)、およ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、ヘキシルデキサンジオールジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、なら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、エトキシル化/プロポキシル化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物、これらの(メタ)アクリレートの少なくとも1種および/または前述のモノマーの1種もしくは少なくとも2種を含むコポリマーを含む混合物から、選択される。

10

20

30

40

50

【0058】

架橋剤および/または多架橋剤とも呼ばれる一般的な二官能性モノマーとしては、トリまたはテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、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(ビスフェノール-A-グリシジルエーテルとの付加物)、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、ヘキシルデキサンジオールジ(メタ)アクリレート、なら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、エトキシル化/プロポキシル化ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレートが挙げられる。以下の二官能性モノマーも、希釈剤(低粘性アクリレート)として添加され得る。三および四官能性モノマーおよび/または多架橋剤は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートを含む。

【0059】

少なくとも1種のモノマーを含む、二、三、または多官能性モノマー(1種または複数種)に加えて、以下のモノマーの少なくとも1種、特に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、ポリプロピレンジ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、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、ポリプロピレンジ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、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(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、またはフェニル(メタ)アクリレートのモノマー混合物、これらの(メタ)アクリレートの少なくとも1種および/または前述のモノマーの1種もしくは少なくとも2種を含むコポリマーを含む混合物が、コンポジット材料に存在してもよい。

【0060】

さらに、本発明の一主題は、フィラー、顔料、安定剤、調整剤、抗菌添加剤、UV吸収剤、チキソトロープ剤、触媒、および架橋剤からなる群の少なくとも1種または複数種の物質を好ましくは追加で含む、コンポジット材料である。このような添加剤の使用量は、顔料、安定剤、および調整剤の使用量と同じく、材料の全質量に対し、たとえば全部で0.01~3.0重量%、特に0.01~1.0重量%と、かなり少量である。好適な安定剤としては、たとえばヒドロキノンモノメチルエーテルまたは2,6-ジ-tert-*-*

ブチル-4-メチルフェノール(B H T)が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

以下の自己重合または低温重合用の開始剤および/または開始剤系は、a)少なくとも1種の開始剤、特に少なくとも1種の過酸化物および/またはアゾ化合物、特にLPO:ジラウロイルペルオキシド、BPO:ジベンゾイルペルオキシド、t-BPEH:t-tert-ブチル-ペルオキシ-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、および任意選択により、b)少なくとも1種の活性剤、特に少なくとも1種の芳香族アミン、たとえばN,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジンおよび/またはp-ジメチルアミノ安息香酸ジエチルエステル、またはc)酸化還元系から選択される少なくとも1種の開始剤系、特にジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、およびカンファーキノンから選択されるものと、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、および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組み合わせを含む。あるいは開始剤は、過酸化物を含む酸化還元系であってもよく、還元剤はアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、バルビツル酸またはバルビツル酸誘導体、スルフィン酸、スルフィン酸誘導体から選択され、特に好ましくは(i)バルビツル酸またはチオバルビツル酸またはバルビツル酸誘導体またはチオバルビツル酸誘導体、および(ii)少なくとも1種の銅塩または銅錯体、および(iii)イオン性ハロゲン原子を有する少なくとも1種の化合物を含む酸化還元系であり、特に好ましくは、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、および塩化ベンジルジブチルアンモニウムを含む酸化還元系である。特に好ましくは、二構成要素の補綴床材料の重合を、バルビツル酸誘導体により開始させる。

10

20

30

【 0 0 6 2 】

一般に、低温重合または自己重合の出発混合物の重合反応開始剤は、ラジカル重合反応を開始させることができるもの、と考えられている。好ましい開始剤は、過酸化物ならびにアゾ化合物、たとえばLPO:ジラウロイルペルオキシド、BPO:ジベンゾイルペルオキシド、t-BPEH:t-tert-ブチルペルオキシ-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である。

【 0 0 6 3 】

過酸化物によるラジカル重合の開始を促進するために、好適な活性剤、たとえば芳香族アミンを添加することができる。好適なアミンの例は、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、およびp-ジベンジルアミノ安息香酸ジエチルエステルである。この文脈では、アミンは通常は共開始剤として機能し、通常は最大で0.5重量%だけ存在している。

【 0 0 6 4 】

以下の実施例は、本発明をそれらに限定することなく明確化するものである。

【 0 0 6 5 】

実施例:

3点曲げ試験

40

ISO 6872:2008 (ISO 6872:2008. 歯科用セラミック材料第3版、2008年、国際標準化機構、スイス国ジュネーブ)に則り、3点曲げ試験を用いて、曲げ特性を決定した。幅4.0mm、長さ14.0mm、厚さ1.2mmの棒状試験片を、低速ダイヤモンドソー(Isomet、Buehler社、米国イリノイ州レイクプラフ)で作製した。全試験片を、#600および#1000ダイヤモンドホイール(Maruto社、日本国東京)および#1000ダイヤモンドブレード(Maruto社)を取り付けた金属平板ラップマシン(Dia-Lap、ML-150P、Maruto社)で湿式研削し研磨して、所要の寸法の4.0±0.2×14.0±0.2×1.2±0.2mmを得た。曲げ試験中に棒状試験片の稜が破断するのを最小限に抑えるために、

50

幅0.15mmの稜の面取りを、#1000ダイヤモンドブレードを取り付けたラップマシンで行った。研磨後、曲げ試験前の7日間、全試験片をシリカゲルデシケーター内に保管した。それぞれ10個の試験片からなる3群を、各CAD/CAMブロックからランダムに作った。第1群の試験片を乾燥条件で周囲室温(23±2)で7日間保管した。第2群を脱イオン水中37で7日間保管し、第3群を脱イオン水中37で7日間保管した後、熱サイクル装置(HA-K178、Tokyo Giken Inc.、日本国東京)を用いて5000熱サイクルに供した(5~55、保持時間30秒)。各試験片の幅および厚さは、デジタル式マイクロメーター(MDC-25M、Mitsutoyo Co.、日本国東京；最小値：0.001mm)で測定した。

10 3点曲げ試験を、支点間距離12.0mm、トラバース速度1.0mm/分で、周囲室温(23±2)で、万能試験機(AG-X、Shimadzu Corp.、日本国京都)を用いて実施した。曲げ強さおよび曲げ係数は、ソフトウェア(TRAPEZIUM X、Shimadzu Corp.、日本国京都)を用いて計算した。曲げ係数(E)を式

$$E = F L^3 / 4 b h^3 d$$

[式中、Fはばね特徴の直線部の適切なポイントでの荷重を表し、Lは支点間距離(12.0mm)を表し、bは試験片の幅を表し、hは試験片の厚さを表し、dは荷重Fでの屈曲を表す]で計算した。曲げ強さ(E)を式

$$= 3 F_1 L / 2 b h^2$$

[式中、F₁は曲げ試験中の最大荷重を表す]で計算した。

【0066】

硬さ試験を、Zwickユニバーサルデバイスを用いて実施した。本発明の試験片の測定値は、800~850の範囲である。

【0067】

以下に、比較例の光硬化製品Venus Diamond(VD)およびVenus Pearl(VP)をISO 4049およびISO 6872に則り測定し(EN ISO 4049:2009 7.11に記載されている方法に則り、曝露はTranslux 2 Wave(1200mW/cm²)を用いて1つの曝露点につき20秒の曝露時間で、点ごとに実施した)、本発明の実施例1と比較する。

【0068】

表2：実施例1とVenus製品との比較

【表2】

	実施例1	比較例	
		Venus Diamond (VD)	Venus Pearl (VP)
曲げ強さ[MPa] EN ISO 6872に準じる (24時間/乾燥)	267 MPa	182 MPa	195 MPa
弾性係数[GPa] EN ISO 6872に準じる (24時間/乾燥)	16.3 GPa	15.6 GPa	15.8 GPa
曲げ強さ[MPa] EN ISO 4049に準じる (24時間/水/37°C)		174 MPa	149 MPa
弾性係数[GPa] EN ISO 4049に準じる (24時間/水/37°C)		12.0 GPa	11.4 GPa

10

20

30

40

50

重合例 1 : 130 、圧力 300 MPa で 12 分

重合例 2 および 3 : 95 で 3 時間

【 0069 】

表 3 : 本発明の実施例 1 ~ 3 による組成物

【 表 3 】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
歯科用ガラス	平均直径 d_{50}	0.85 μm		0.85 μm		0.85 μm	
		重量%	g	重量%	g	重量%	g
歯科用ガラス	バリウムアルミニウムボロフルオロシリケートガラス (シラン化)	74.00 %	74	75.60 %	75.6	72.36 %	72.36
金属酸化物	非晶質 SiO_2	5.00 %	5	4.70 %	4.7	5.32 %	5.32
ウレタン(メタ)アクリレート	ビス(4',7'-ジオキサ-3',8'-ジオキソ-2'-アザ-デシリ-9'-エン)テトラヒドロジシクロペンタジエン	12.80 %	12.8	12.28 %	12.2	14.00 %	14
	ウレタン メタクリレートオリゴマー六官能性	0.65 %	0.65	0.58 %	0.58	0.67 %	0.67
	7,7,9-トリメチル-4,13-ジオキソ-3,14-ジオキサ-5,12-ジアザ-ヘキサデカン-1,16-ジイルビスマタクリート	4.50 %	4.5	4.55 %	4.55	5.19 %	5.19
二 ~ 多官能性モノマー	1,2-ビス(2-(メタ-アクリロイルオキシ)-エトキシ)エタン	0.85 %	0.85	0.87 %	0.87	1.00 %	1
開始剤系	tert.-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート	0.50 %	0.5	0.41 %	0.41	0.40 %	0.4
安定剤	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.30 %	0.3	0.25 %	0.25	0.28 %	0.28
	水	0.70 %	0.7	0.66 %	0.66	0.64 %	0.64
顔料	ジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート および他の着色顔料	0.70 %	0.7	0.01 %	0.01	0.01 %	0.01

【 0070 】

表 4 : 曲げ強さ (EN ISO 6872 に準じる)

【 表 4 】

	初期 / 乾燥	7 日後 / 乾燥	7 日 / 水 / 37°C	TC 後 / 水
実施例 1	267 MPa			219 MPa
実施例 2	244 MPa	259 MPa	209 MPa	216 MPa
実施例 3	236 MPa	262 MPa	209 MPa	224 MPa

10

20

30

40

50

【0071】

表5：弾性係数

【表5】

	初期 / 乾燥	7日後/ 乾燥	7日/ 水	TC後 / 水
実施例1	16.3 GPa			16.5 GPa
実施例2	18.0 GPa	19.9 GPa	18.6 GPa	15.7 GPa
実施例3	15.1 GPa	20.1 GPa	18.4 GPa	16.9 GPa

【0072】

10

粘性測定

流量計 : A n t o n P a a r - P h y s i c a M C R 3 0 1

交換プレート I - P P - 5 0 / S S サンドブラスト

測定プレート P P 1 5 / S サンドブラスト

P P 1 5 ; d = 2 . 5 m m = 1 ~ 4 0 0 0 0 P a 周波数 = 1 H z

温度 = 4 0

待機時間 = 5 分間

秤量試験体 = 1 . 1 ~ 1 . 2 g

製造で生じる F E で着色された G R M (フェロガラス)

測定点 5 0 、測定点持続時間 6 秒、最大調節時間 0 秒

20

【0073】

表6 a : 粘性測定値

【表6】

施与前の静置時間	動的粘性係数[Pa]	粘性係数
24 時間	1.18E+05	1.99E+04
24 時間	8.82E+04	1.50E+04
24 時間	7.32E+04	1.25E+04
3 日	1.53E+05	2.55E+04
24 時間	6.27E+04	1.07E+04
24 時間	3.68E+04	6.61E+03
24 時間	4.16E+04	7.43E+03

30

【0074】

表6 b : さらなる粘性測定値の平均値

【表7】

測定	動的粘性係数 (線形粘弾性範囲)	粘性係数
平均値	3.975E+04	7.108E+03

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2018/076590
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K 6/083 (2006.01)i; A61K 6/00 (2006.01)i		
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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2436365 A2 (VOCO GMBH [DE]) 04 April 2012 (2012-04-04) page 46 - page 47; example 9; table 2 claims 1-15 page 8, paragraph 34	1-11, 13-15
X	EP 2016931 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 21 January 2009 (2009-01-21) page 4, paragraph 27	1-11, 13-15
A	EP 2644183 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 02 October 2013 (2013-10-02) page 5, paragraph 32 claims 1-15	1-11, 13-15
A	US 2010076115 A1 (UTTERODT ANDREAS [DE] ET AL) 25 March 2010 (2010-03-25) claims 1-3 page 4; table I	1-11, 13-15
<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 application or patent 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		
Date of the actual completion of the international search 06 March 2019		Date of mailing of the international search report 07 May 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Siatou, Evangelia Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2018/076590
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JEONG-KIL PARK ET AL. "Polymerization shrinkage, flexural and compression properties of low-shrinkage dental resin composites" <i>DENTAL MATERIALS JOURNAL</i> , JP, Vol. 33, No. 1, 01 January 2014 (2014-01-01), pages 104-110 DOI: 10.4012/dmj.2013-126 ISSN: 0287-4547, XP055546124 the whole document	1-11, 13-15
A	EP 0254185 A1 (BAYER AG [DE]) 27 January 1988 (1988-01-27) claims 1-15 page 15, line 20 - line 33 page 16, line 9 - line 51 page 21; table 1	1-11, 13-15
A	ZABELA BARSZCZEWSKA-RYBAREK ET AL. "Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various Urethane-Dimethacrylates" <i>MATERIALS</i> , CH, Vol. 8, No. 3, 19 March 2015 (2015-03-19), pages 1230-1248 DOI: 10.3390/ma8031230 ISSN: 1996-1944, XP055562992 the whole document	1-11, 13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/076590

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-11 (in full); 13-15 (in part)

Polymerizable dental composite material comprising a dental glass, further comprising a mixture containing at least one bifunctional urethane (meth)acrylate with a divalent alicyclic group containing bis-(4',7'-dioxa-3',8'-dioxo-2'aza-decyl-9'-en)tetrahydromethylcyclopentadiene, bis-(4',7'-dioxa-3',8'-dioxo-2'aza-methyl-decyl-9'-en)tetrahydromethylcyclopentadiene, the composite material also comprising at least one multifunctional monomer that is not a urethane (meth)acrylate, and an initiator.

2. claims: 12 (in full); 13-15 (in part)

Polymerizable dental composite material comprising a dental glass having a mean particle size d50 of 0.7 to 1.0 micrometer, further comprising a polymer that is based on: - at least one monomer containing a bi-urethane derivative of tetrahydromethylcyclopentadiene, - at least one di-urethane (meth)acrylate with a divalent alkylene group, - at least one tetra- to deca-functional dendritic urethane methacrylate, - and at least one multifunctional methacrylic ester of polyethers, and comprising a pigment.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-11 (in full); 13-15 (in part)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members					International application No. PCT/EP2018/076590		
Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
EP	2436365	A2	04 April 2012	EP	2436365	A2	04 April 2012
				US	2012082958	A1	05 April 2012
EP	2016931	A2	21 January 2009	CA	2636803	A1	20 January 2009
				CN	101347387	A	21 January 2009
				DE	102007034457	A1	22 January 2009
				EP	2016931	A2	21 January 2009
				EP	2193776	A2	09 June 2010
				ES	2528013	T3	03 February 2015
				JP	5483839	B2	07 May 2014
				JP	2009024013	A	05 February 2009
				US	2009036565	A1	05 February 2009
				US	2010087565	A1	08 April 2010
EP	2644183	A2	02 October 2013	BR	102013007144	A2	16 June 2015
				CN	103356390	A	23 October 2013
				DE	102012006152	A1	02 October 2013
				EP	2644183	A2	02 October 2013
				JP	5896949	B2	30 March 2016
				JP	2013203741	A	07 October 2013
				US	2013261218	A1	03 October 2013
US	2010076115	A1	25 March 2010	NONE			
EP	0254185	A1	27 January 1988	DE	3703120	A1	28 January 1988
				EP	0254185	A1	27 January 1988
				ES	2036192	T3	16 May 1993
				JP	2555365	B2	20 November 1996
				JP	S6335551	A	16 February 1988
				US	4952614	A	28 August 1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2018/076590

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K6/083 A61K6/00 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfix (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräfix 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, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 436 365 A2 (VOCO GMBH [DE]) 4. April 2012 (2012-04-04) Seite 46 - Seite 47; Beispiel 9; Tabelle 2 Ansprüche 1-15 Seite 8, Absatz 34 -----	1-11, 13-15
X	EP 2 016 931 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 21. Januar 2009 (2009-01-21) Seite 4, Absatz 27 -----	1-11, 13-15
A	EP 2 644 183 A2 (HERAEUS KULZER GMBH [DE]) 2. Oktober 2013 (2013-10-02) Seite 5, Absatz 32 Ansprüche 1-15 ----- -/-	1-11, 13-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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 Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum 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 Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher 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)	*V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher 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	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siatou, Evangelia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/076590

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/076115 A1 (UTTERODT ANDREAS [DE] ET AL) 25. März 2010 (2010-03-25) Ansprüche 1-3 Seite 4; Tabelle I -----	1-11, 13-15
A	JEONG-KIL PARK ET AL: "Polymerization shrinkage, flexural and compression properties of low-shrinkage dental resin composites", DENTAL MATERIALS JOURNAL, Bd. 33, Nr. 1, 1. Januar 2014 (2014-01-01) , Seiten 104-110, XP055546124, JP ISSN: 0287-4547, DOI: 10.4012/dmj.2013-126 das ganze Dokument -----	1-11, 13-15
A	EP 0 254 185 A1 (BAYER AG [DE]) 27. Januar 1988 (1988-01-27) Ansprüche 1-15 Seite 15, Zeile 20 - Zeile 33 Seite 16, Zeile 9 - Zeile 51 Seite 21; Tabelle 1 -----	1-11, 13-15
A	IZABELA BARSZCZEWSKA-RYBAREK ET AL: "Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various Urethane-Dimethacrylates", MATERIALS, Bd. 8, Nr. 3, 19. März 2015 (2015-03-19), Seiten 1230-1248, XP055562992, CH ISSN: 1996-1944, DOI: 10.3390/ma8031230 das ganze Dokument -----	1-11, 13-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/076590

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-11(vollständig); 13-15(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2018/ 076590

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:	
1. Ansprüche: 1-11(vollständig); 13-15(teilweise)	
Polymerierbares, dentales Kompositmaterial umfassend ein Dentalglas, eine Mischung enthaltend mindestens ein difunktionelles Urethan(meth)acrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe umfassend Bis-(4',7'-dioxa-3',8'-dioxo-2'aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(4',7'-dioxa-3',8'-dioxo-2'-aza-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, mindestens ein multi-funktionelles Monomer, das kein Urethan(meth)acrylat ist, und ein Initiator. ---	
2. Ansprüche: 12(vollständig); 13-15(teilweise)	
Polymerierbares, dentales Kompositmaterial umfassend ein Dentalglas einer mittleren Partikelgrösse d50 on 0,7 bis 1,0 microm, ein Polymer basierend auf mindestens einem Monomer umfassend ein Bi-Urethanderivat on Tetrahydrodicyclopentadien, mindestens einem di-Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe, mindestens einem tetra- bis deca-funktionellen dendritischen Urethanmethacrylat, mindestens einem multi-funktionellen-Methacrylester von Polyethern, und ein Pigment. ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben** Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/076590

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2436365	A2	04-04-2012	EP US	2436365 A2 2012082958 A1		04-04-2012 05-04-2012
EP 2016931	A2	21-01-2009	CA CN DE EP EP ES JP JP US US	2636803 A1 101347387 A 102007034457 A1 2016931 A2 2193776 A2 2528013 T3 5483839 B2 2009024013 A 2009036565 A1 2010087565 A1		20-01-2009 21-01-2009 22-01-2009 21-01-2009 09-06-2010 03-02-2015 07-05-2014 05-02-2009 05-02-2009 08-04-2010
EP 2644183	A2	02-10-2013	BR CN DE EP JP JP US	102013007144 A2 103356390 A 102012006152 A1 2644183 A2 5896949 B2 2013203741 A 2013261218 A1		16-06-2015 23-10-2013 02-10-2013 02-10-2013 30-03-2016 07-10-2013 03-10-2013
US 2010076115	A1	25-03-2010		KEINE		
EP 0254185	A1	27-01-1988	DE EP ES JP JP US	3703120 A1 0254185 A1 2036192 T3 2555365 B2 S6335551 A 4952614 A		28-01-1988 27-01-1988 16-05-1993 20-11-1996 16-02-1988 28-08-1990

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 C 13/08 (2006.01)	A 6 1 C	13/08	
A 6 1 K 6/833 (2020.01)	A 6 1 K	6/833	
A 6 1 K 6/836 (2020.01)	A 6 1 K	6/836	
A 6 1 K 6/17 (2020.01)	A 6 1 K	6/17	
A 6 1 K 6/79 (2020.01)	A 6 1 K	6/79	
A 6 1 K 6/78 (2020.01)	A 6 1 K	6/78	
A 6 1 K 6/853 (2020.01)	A 6 1 K	6/853	
A 6 1 K 6/878 (2020.01)	A 6 1 K	6/878	
A 6 1 K 6/60 (2020.01)	A 6 1 K	6/60	
A 6 1 K 6/15 (2020.01)	A 6 1 K	6/15	

(81) 指定国・地域 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,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,R0,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,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

(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	アンドレアス ウテロト ドイツ連邦共和国 ノイ - アンスパッハ バクハウスガッセ 11
(72) 発明者	クアト ライシュル ドイツ連邦共和国 メーレンベルク シュールシュトラーセ 67
(72) 発明者	ネリ シェーンホーフ ドイツ連邦共和国 ブラウンフェルス ホーアー ライン 4
(72) 発明者	ミヒヤエル エック ドイツ連邦共和国 シュミッテン ウンターガッセ 8
(72) 発明者	ライフ ココグル ドイツ連邦共和国 グレーフェンヴィースバッハ フランクフルターシュトラーセ 7
(72) 発明者	ユタ シュナイダー ドイツ連邦共和国 ルンケル カスタニエンヴェーク 1
(72) 発明者	カロリーネ ケンプカ ドイツ連邦共和国 ヴェルファースハイム ショッテナー シュトラーセ 2
F ターム(参考)	4C089 AA06 AA09 BA01 BA05 BA13 BC05 BD02 BD04 BE03 CA06 CA09 4C159 AA41 DD01 SS04