

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3911547号
(P3911547)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int.CI.

A 61 K 6/04 (2006.01)

F 1

A 61 K 6/04

請求項の数 3 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願平9-519700
(86) (22) 出願日	平成8年10月4日(1996.10.4)
(65) 公表番号	特表2000-500484 (P2000-500484A)
(43) 公表日	平成12年1月18日(2000.1.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US1996/015942
(87) 國際公開番号	W01997/018791
(87) 國際公開日	平成9年5月29日(1997.5.29)
審査請求日	平成15年10月6日(2003.10.6)
(31) 優先権主張番号	08/560,331
(32) 優先日	平成7年11月17日(1995.11.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	スリーエム カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(74) 代理人	弁理士 石田 敏
(74) 代理人	弁理士 吉田 錠夫
(74) 代理人	弁理士 戸田 利雄
(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(74) 代理人	弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】歯科用組成物における金属フルオロ錯体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

 $M(G)_g(F)_n$ または $M(G)_g(ZF_m)_n$

で表される予備形成された金属錯体を含んで成る硬化性歯科用組成物であって、

式中 M は陽イオン種を形成することができ、且つ原子価が 2 以上である IIA、IIIA もしくは IVA 族の金属、遷移性金属又は内部遷移金属元素であり；

G は元素 M と錯形成して 4 ~ 8 員環構造を有する錯形成金属を形成することのできる多座配位有機キレート化部分であり；

Z は水素、ホウ素、窒素、リン、イオウ、アンチモン又はヒ素であり；

F は対イオン又はリガンドのいずれかとして錯形成金属と会合しており；そして

g, m 及び n は少なくとも 1 である、組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の硬化性歯科用組成物を製造するための方法であって、前記予備形成された金属錯体を用意し、そしてそれを組成物の中に組込むことを含んで成る方法。

【請求項 3】

式

 $M(G)_g(F)_n$ 又は $M(G)_g(ZF_m)_n$

で表される予備形成された金属錯体の硬化性歯科用組成物の調製のための使用であって、式中 M は陽イオン種を形成することができ、且つ原子価が 2 以上である IIA、IIIA もし

10

20

くはIVA族の金属、遷移性金属又は内部遷移金属元素であり；
 Gは元素Mと錯形成して4～8員環構造を有する錯形成金属を形成することのできる多座配位有機キレート化部分であり；
 Zは水素、ホウ素、窒素、リン、イオウ、アンチモン又はヒ素であり；
 Fは対イオン又はリガンドのいずれかとして錯形成金属と会合しており；そしてg, m及びnは少なくとも1である、使用。

【発明の詳細な説明】

技術分野

発明の分野

本発明は歯科用組成物における金属フルオロ錯体の使用に関する。 10

背景技術

背景

齲食の予防および抑制にフッ化物イオンが有効なことが発見され、歯の健康を保持する上で大きな躍進を遂げた。齲食抵抗性は、基質形成中、石灰化中および萌出前成熟中にフッ化物が歯のエナメル質に組込まれるためであることが、その後の調査研究で明らかにされた。歯冠の形成および萌出の後、エナメル質の表層はフッ化物をさらに獲得し続ける。この発見がきっかけとなって、フッ化物を周囲の口腔環境に放出する多くの歯磨き剤および歯科用回復材料が開発された。これらの組成物は、その多くがフッ化物源として単純な無機フッ化物塩を組んでいる。その中で最も一般的なものはフッ化ナトリウムやフルオーロリン酸ナトリウムであるが、フッ化スズを含有する組成物が次第に人気を博している。 20

米国特許第4,629,746号は、希土類元素（周期表の元素57～71）の簡単なフッ化物塩類を歯科用組成物、特に歯の回復材料に加えることを要求している。米国特許第4,515,910号には、フッ化物イオン、たとえば、第四級フッ化アンモニウムを担持する陰イオン交換部位を有するモノマーの反応生成物であるフッ化物放出共重合体が開示されている。米国特許第4,871,786号には、アルキロニウムテトラフルオロボレート起源に由来する有機フッ化物イオン起源が記載されている。

口腔環境でフッ化物を放出する非常に普及している方法では、ガラスイオノマーセメントが使用してきた。この場合、酸性水溶液と共にイオン滲出性フッ化物ガラスが使用される。ガラスが分解するとフッ化物イオンが徐々に放出される。一般に、Glass Ionomer Cement, A.D. Wilson and J.W. McLean, Quintessence Publishing Co., Inc. 1988を参照されたい。これらのセグメントの改良型が多数存在する。 30

発明の開示

発明の概要

本発明では、式

$M(G)_g(F)_n$ または $M(G)_g(ZF_m)_n$

で表される金属錯体であって、

式中Mは、陽イオン種を形成することができ、原子価が2以上である元素を表し、

Gは元素Mと錯体を形成することができる有機キレート化部分であり、

Zは水素、ホウ素、窒素、リン、イオウ、アンチモン、ヒ素であり、

Fはフッ素原子であり、 40

g、mおよびnは少なくとも1である、

フッ化物放出物質を含む硬化性歯科用組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

発明の詳細な説明

本発明は、フッ化物を周囲の水性環境に放出する新規組成物を提供する。

好みしい元素Mの例は、周期表のIIA族、IIIA族およびIVA族の金属、遷移性金属元素および内部遷移金属元素である。具体的な例としては、 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Al^{+3} 、 Zr^{+4} 、 Sn^{+2} 、 Yb^{+3} 、 Y^{+3} および Sn^{+4} などがある。最も好みしくは、Mは Zn^{+2} である。

G基は、上記の通り、有機キレート化部分である。このキレート化部分は、重合可能な基を含んでもよく、含まなくても良い。キレート化部分が組込まれる対象である重合可能母

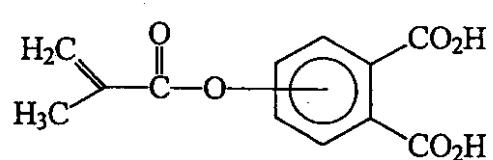
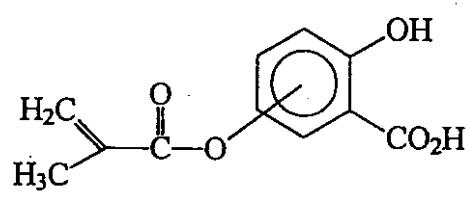
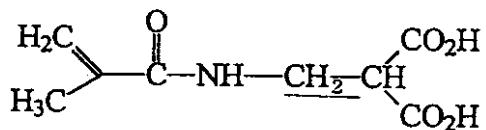
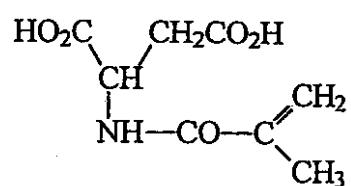
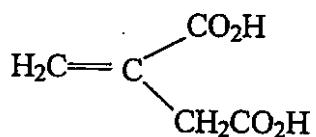
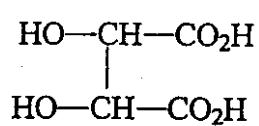
材の反応性に適合する重合可能官能基を含むことは、絶対に不可欠ではないが、キレート化部分に有利な場合もある。

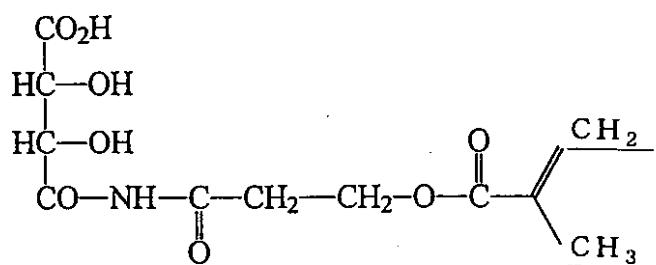
本発明では、広範囲のキレート化部分を使用することができる。4～8員環構造で金属イオンが結合されているキレートが好ましく、5～7員環のキレートが特に好ましい。本発明に有用なキレートは、多座配位であり、好ましくは二座配位、三座配位または四座配位である。ヒドロキシル基またはカルボキシル基またはその両者を含有するキレートが、特に好ましい。このようなキレート化剤の例は、酒石酸、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ酒石酸、ニトリロ三酢酸、サリチル酸、メリット酸、およびポリグリコール類などがある。キレート化剤の分子量は約1000未満であるという条件で、リン、ホウ素またはイオウから誘導された酸基を1個以上含有するキレートを使用することができる。特に適した金属キレートの例は、-ジケトン類の錯体および-ケトエステル類の錯体などがある。10

重合可能な金属フッ化物キレートは、キレートが組込まれる対象である重合合可能母材の反応性に適合する重合可能官能基を1個以上含むことが好ましい。これらの錯体は、上記キレート化官能基のほかに、エチレン的不飽和基、エポキシ基、エチレンイミン基等を含んでもよい。

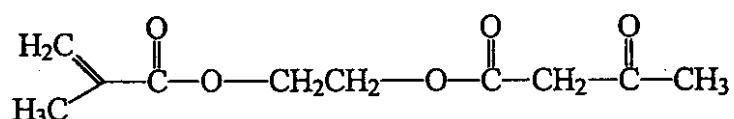
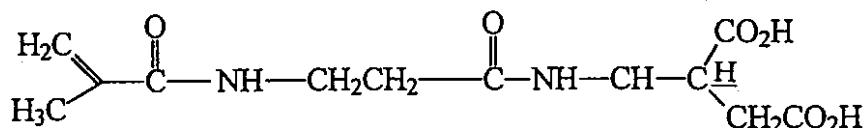
好ましいG基としては、トリポリリン酸ナトリウムやヘキサメタリン酸などのポリホスフェート類、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ニトリロ三酢酸、N-ジヒドロキシエチルグリシンおよびエチレンビス(ヒドロキシフェニルグリシン)などのアミノカルボン酸類、アセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトンやテノイルトリフルオロアセトンなどの1,3-ジケトン類、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、および5-スルホサリチル酸などのヒドロキシカルボン酸類、リンゴ酸、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミンおよびトリアミノトリエチルアミンなどのポリアミン類、トリエタノールアミンおよびN-ヒドロキシエチルエチレンジアミンなどのアミノアルコール類、ジピリジルやo-フェナントロリンなどの芳香族複素環式塩基類、サリチルアルデヒド、ジスルホピロカテコールおよびクロモトロブ酸などのフェノール類、オキシム、8-ヒドロキシキノリンおよびオキシンスルホン酸などのアミノフェノール類、ジメチルグリオキシムやサリチルアドキシムヒドロキサム酸およびその誘導体などのオキシム類、ジサリチルアルデヒド1,2-プロピレンジミンなどのシップ(Schiff)塩基、テトラフェニルポルフィンやフタロシアニンなどのテトラピロール類、トルエンジチオール(Dithiol)、ジメルカプトプロパンール、チオグリコール酸、エチルキサントゲン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジチゾン、ジエチルジチオリン酸およびチオウレアなどのイオウ化合物、ジベンゾ[18]クラウン-6(5)、 $(\text{CH}_3)_6$ [14]4,11-ジエンN₄(6)および(2,2,2-クリプテート)(7)などの合成大環状化合物、ポリエチレンイミン、ポリメタリロイルアセトン、およびポリ(p-ビニルベンジルイミノ二酢酸)などの高分子化合物、およびニトリロトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびヒドロキシエチリデンホスホン酸などのホスホン酸類などがある。20

特に好ましいG基は、下記の式の化合物である。

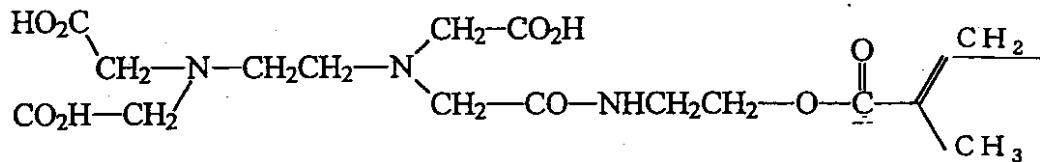




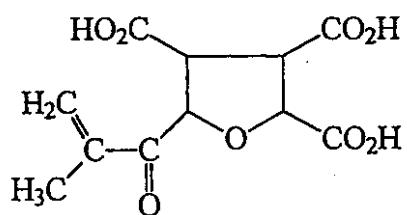
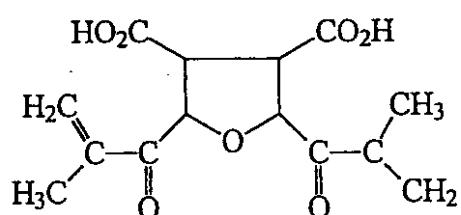
10



20



30



40

フッ化物は対イオンまたはリガンドのいずれかとして錯形成金属と会合している。それ故、上記(ZF)は、フッ化物が錯体としてZ基と会合しており、次には対イオンまたはリガンドとして金属と会合していることを示す。

本発明のフルオロ錯体は、重合以外の錯体形成反応による硬化反応を受ける歯科用組成物に組込むことができる。それ故、フッ化物イオンを放出したり、同イオンの放出を増加させたりするために、リン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、ガラスイオノマーセメントおよび歯科用アマルガムの化合物を形成することができる。さらに、これらのフルオロ錯体は、上述の錯形成反応と重合反応の両者を有する組成物に組込むことができる。

最後に、本発明のフルオロ錯体は、硬化機序として重合反応のみを受ける歯科用組成物に

50

組込むことができる。米国特許第4,871,786号には、有用な重合可能モノマーが記載されている。適当な開始剤およびフィラーをこれらの組成物に加えることが可能である。一般に、他のすべての要因が等しく維持されていれば、樹脂母材が親水性であるほど初期フッ化物放出速度は速い。重合基を有する親水性のモノマー、オリゴマー、ポリマーまたはプレポリマーを組込むことによって、重合母材の吸水特性を増強させることが有利な場合もある。適当な親水性部分を組込むことによって吸水力が増大する。これに適した有機部分は、ピロリドン、低級アルキル基のアルキルアミド類、ポリエーテル類、ポリスルホン類、スルホン酸およびカルボン酸の誘導体などである。この種の重合可能組成物を以下に詳述する。

本発明の組成物は、歯群にフッ化物を放出することが望ましい歯科用途で有用である。詳細な適用領域としては、シーラント、接着剤、基剤、一時的封泥セメント、永久的封泥セメント、歯列矯正用接着剤およびセメント、樹脂系回復材、ガラスイオノマー系回復材、コア強化材、および歯冠、ブリッジ、充填材、歯列矯正用具および着脱可能な歯科補綴用具など、これらを含む物品などがあるが、その限りではない。10

本発明の特に好ましい組成物は、少なくとも2種のフッ化物源を含む。第1の起源は、上述のフッ化物含有金属錯体である。第2の起源は、フッ化物放出フルオロアルミニシリケートガラスである。両物質を使用すると、初期および組成物の長期使用にわたって、優れたフッ化物放出が得られる。

本発明の金属フルオロ錯体を含む特に好ましい歯科用組成物は、a)重合可能成分、b)フッ化物放出物質、c)親水性成分、d)重合開始剤、およびe)酸性成分を含む歯科用組成物である。この歯科用組成物は、付加水を実質的に含まず、その吸水値は2週間で少なくとも水約1.5g/組成物100gである。20

本発明の目的のため、用語「付加水を実質的に含まない」は、この組成物が、非錯形成実体または配位実体として故意に加えられた水を含有しないことを意味する。金属やガラスなど多くの材料は、大気から吸収した水や、通常の状態で配位錯体として存在する水を含むと理解される。吸湿性材料によって吸収された水、または水和物として存在する水は、本願明細書に記載の組成物中に存在しても差し支えない。組成物中に存在する水は、起源に関係なく、水が組成物の長期特性に悪影響を及ぼすような量で存在してはならない。たとえば、商業上必要な保存期間中、物質のつぶつぶや粒状性が発生するようなフッ化物放出物質と酸性化合物との反応を促進するような量で水が存在してはならない。30

好ましい組成物の重合可能成分は、重合可能基を含有する化合物であって、モノマーであっても、オリゴマーまたはポリマーであってもよい。これらの重合可能基は、遊離基重合可能基、陽イオン重合可能基、またはそれらの混合物から選択することが可能である。好ましくは、重合可能な化合物の分子量は約100~5000であり、さらに好ましくは、分子量は約200~1000である。高分子重合可能物質と低分子量重合可能物質の両者の混合物も、取扱特性および最終的硬化材料の物性に関して特別な利益を提供すると考えられる。本発明の好ましい態様で、重合可能物質の少なくとも幾つかは、組成物の他の成分より粘度が比較的低く、未硬化材料全体の粘度を低下させる役割を果たす。好ましくは、重合可能物質の少なくとも幾つかは、粘度が200cp未満であり、さらに好ましくは500cp未満、最も好ましくは300cp未満である。40

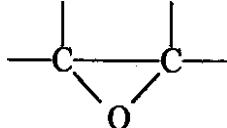
重合可能成分を提供する好ましい物質は、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類である。これらの化合物の例は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルメタクリレート(「ビス-GMA」)、グリセロールモノアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、エチレンジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメ50

他の好ましい重合可能成分は置換されたアクリルアミド類およびメタクリルアミド類である。その例は、アクリルアミド類、メチレンビス・アクリルアミド類、メチレンビス・メタクリルアミド、ジアセトン／アクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アルキルが炭素原子1～6個の低級ヒドロカルビル単位であるN-アルキルアクリルアミドおよびN-アルキルメタクリルアミドである。その他の重合可能成分の適当な例はイソプロペニルオキサゾリン、ビニルアザラクトン、ビニルピロリドン、スチレン、ジビニルベンゼン、ウ

レタンアクリレート類、ウレタンメタクリレート類、エポキシアクリレート類、エポキシメタクリレート類、ポリオールアクリレート類およびポリオールメタクリレート類である。

あるいは、重合可能成分は、エポキシ物質、オキセタン類、オキソラン類、環状アセタル類、ラクタム類、ラクトン類、およびビニルエーテル類または環に酸素原子を含有するスピロサイクリック化合物など、陽イオン硬化物質であってよい。

本発明の組成物に有用な陽イオン重合可能エポキシ樹脂は、開環によって重合可能なオキシラン環、すなわち、



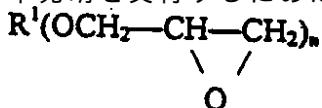
10

を有する有機化合物を含む。広くエポキシド類と呼ばれるこのような物質には、モノマー・エポキシ化合物およびポリマータイプのエポキシド類が含まれ、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式であってもよい。これらの物質は一般に、平均で、分子当たり少なくとも1個の重合可能なエポキシ基を有し、好ましくは分子当たり少なくとも約1.5個の重合可能なエポキシ基を有する。高分子エポキシドとしては、末端エポキシ基を有する線状ポリマー（たとえば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格オキシラン単位を有するポリマー（たとえば、ポリブタジエンポリエポキシド）、およびペンデントエポキシ基を有するポリマー（たとえば、グリシジルメタクリレートポリマーまたはコポリマー）などがある。エポキシド類は純粋な化合物であってもよい。分子当たり1個または2個またはそれ以上のエポキシ基を含有する混合物であってもよい。分子当たりのエポキシ基の「平均」数は、エポキシ含有物質中のエポキシ基総数を存在するエポキシ分子総数で割ることによって求められる。

これらのエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質から高分子ポリマーまで変化してもよく、またその主鎖および置換基の性質が大きく変化してもよい。たとえば、主鎖は任意のタイプであってもよく、その上の置換基は、室温での陽イオン硬化を実質的に妨げない任意の基であってもよい。許容できる置換基の具体例としてはハロゲン類、エステル基、エーテル類、スルホン基、シロキサン基、ニトロ基、リン酸基等々がある。エポキシ含有物質の分子量は約58から約100,000以上まで変化してもよい。

有用なエポキシ含有物質としては、3,4-エポキシシクロヘキシリルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシリルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、およびビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシリルメチル)アジペートで代表されるエポキシシクロヘキサンカルボキシレートなど、シクロヘキサンオキシド基を含むものなどがある。この性質を有する有用なエポキシド類をさらに詳細なリストに関しては、参照により本願明細書に組込まれる。米国特許第3,117,099号を参照されたい。

本発明を実行するにあたって特に有用な上記以外のエポキシ含有物質としては、式



30

で表され、式中R¹はアルキルまたはアリールであり、nは整数1～6であるグリシジルエーテルモノマー類などがある。その例は、多価フェノールとエピクロロヒドリンなど、過剰のクロロヒドリンとを反応させることによって得られる多価フェノール類のグリシジルエーテル（たとえば、2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)-プロパンのジグリシジルエーテル）である。参照により本願明細書に組込まれる米国特許第3,018,262号、およびLeeおよびNevilleによる「Handbook of Epoxy Resins」、McGraw-Hill Book Co., New York(1967)には、本発明を実行するにあたって使用することができるこの種のエポキシド類のさらなる例が記載されている。

本発明に使用することができる市販のエポキシ樹脂は多数ある。特に、容易に入手できる

40

50

エポキシド類としては、オクタデシレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.から「Epon 828」、「Epon 825」、「Epon 1004」および「Epon 1010」の商品名で入手可能なものや、Dow Chemical Co.から入手可能な「DER-331」、「DER-332」および「DER-334」)、ビニルシクロヘキセンジオキシド(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4206」)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4221」または「UVR 6110」または「UVR 6105」)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキセンカルボキシレート(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4201」)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4289」)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-0400」)、ポリプロピレングリコールで改変した脂肪族エポキシ(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4050」および「ERL-4052」)、ジベンテンジオキシド(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4269」)、エポキシド化ポリブタジエン(FMC Corp.の「Oxiron 2001」)、エポキシ官能基を含有するシリコーン樹脂、難燃性エポキシ樹脂(Dow Chemical Co.から入手可能な臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂「DER-580」)、フェノールホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(Dow Chemical Co.の「DEN-431」および「DEN-438」)、およびレゾルシノールジグリシジルエーテル(たとえば、Koppers Company, Inc.の「Kopoxite」)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4299」または「UVR-6128」)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン(たとえば、Union Carbide Corp.の「ERL-4234」)、ビニルシクロヘキセンモノオキシド(Union Carbide Corp.)、1,2-エポキシヘキサデカン(Union Carbide Corp.の「UVR-6216」)、アルキルC₈~C₁₀グリシジルエーテルなどのアルキルグリシジルエーテル類(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 7」)、アルキルC₁₂~C₁₄グリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 8」)、ブチルグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 61」)、クレジルグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 62」)、p-tertブチルフェニルグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 65」)、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテルなどの多官能価グリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 67」)、ネオペンチルグリコールのグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 68」)、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 107」)、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 44」)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 48」)、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 84」)、ポリグリコールジエポキシド(たとえば、Shell Chemical Co.の「HELOXY Modifier 32」)、ビスフェノールFエポキシド類(Ciba-Geigy Corp.の「EPN-1138」または「GY-281」、9,9-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-フェニル]フルオレノン(たとえば、Shell Chemical Co.の「Epon 1079」)などがある。

さらに他のエポキシ樹脂は、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートなどのアクリル酸エステル類またはグリシドールと、1種以上の重合可能なビニル化合物とのコポリマーを含有する。このようなコポリマーの例は、1:1スチレン-グリシジルメタクリレート、1:1メチルメタクリレート-グリシジルアクリレートおよび62.5:24:13.5メチルメタクリレート-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレートである。

他の有用なエポキシ樹脂は周知であり、エピクロロヒドリンなどのエピクロロヒドリン類、プロピレンオキシドやスチレンオキシドなどのアルキレンオキシド類、ブタジエンオキシドなどのアルケニルオキシド類、エチルグリシデートなどのグリシジルエステル類のよ

10

20

30

40

50

うなエポキシド類が含まれる。

エポキシ樹脂のポリマーは、場合に応じて、室温での陽イオン硬化を実質的に妨げない他の官能基を含んでもよい。

本発明では、様々なエポキシ含有物質の配合物が特に考えられる。このような配合物の例としては、低分子量(200未満)、中間分子量(約200~10,000)および高分子量(約10,000以上)など、分子量分布が2種以上のエポキシ含有化合物を含む。代わりに、またはさらに、エポキシ樹脂は、脂肪族と芳香族など、異なる化学的性質や、極性と非極性など、異なる機能性を有するエポキシ含有物質の配合物を含んでもよい。他の陽イオン重合可能ポリマーをさらに組込むことが可能である。特に好ましいエポキシ含有組成物は、ヒドロキシル官能基を有する物質も含有する。

遊離基重合した成分と陽イオン重合した成分の両者を含むハイブリッド系を含め、重合可能な物質の混合物も考えられる。

好ましい組成物のフッ化物放出物質は、上述の金属フルオロ錯体のほかに、天然または合成のフッ化物金属、フルオロアルミニシリケートガラスなどのフッ化物ガラス、単純または複雑な無機フッ化物塩類、単純または複雑な有機フッ化物塩類またはそれらの組合せを含んでもよい。場合に応じて、これらのフッ化物源を表面処理剤で処理してもよい。

フッ化物放出物質の例は、米国特許第4,3814,717号に記載のフルオロアルミニシリケートガラスであり、場合に応じて、これを、米国特許第5,332,429号に記載の通りに処理してもよく、その開示内容は両者ともに参照により本願明細書に組込まれる。

親水性成分は、モノマー、オリゴマーまたはポリマーとして提供してもよい。好ましくは、親水性成分は、線状ホモポリマーまたはコポリマーのいずれかとして提供され、そのいずれも場合に応じて軽度に架橋されていてもよい。親水性成分は約3重量%の濃度で水に混和できることが好ましく、ポリマー100g当たり少なくとも2gの水を吸収することができる。任意に、親水性成分は原位置で重合し、親水性吸水性ポリマーに至る親水性モノマーであってもよい。

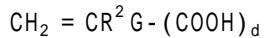
多くの場合、酸性官能基を含む化合物は、親水性である。本発明に有用なこのような化合物は、上記親水性特性を満足させるものである。しかし、本発明で使用するのに好ましい親水性成分は、非酸性官能基によって提供される親水性特性の少なくとも一部を有する。それ故、本発明で使用するのに好ましい親水性化合物は、酸性官能基および非酸性官能基を含み、本発明で使用するのに最も好ましい親水性化合物は酸性官能基を全く含まない。親水性成分の例としては、ピロリドンなどのモノマーまたはポリマー、スルホン基(SO_3^-)含有部分、スルホン酸基(SO_2^-)含有部分、N-オキシスクシンイミド、N-ビニルアセトアミドおよびアクリルアミドなどがある。

好ましい親水性成分のさらに詳細な例は、非イオンポリマーまたはコポリマー、たとえば、ポリアルキレンオキシド類(ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド)ポリエーテル類(ポリビニルメチルエーテル)、ポリエチレンイミンコポリマー、ポリアクリルアミド類およびポリメタクリルアミド類、ポリビニルアルコール、サポニン化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルオキサゾリドン、N-オキシスクシンイミド基含有ポリマー、ポリアクリル酸、非イオン化の、部分的に中和された型または完全に中和された型のポリメタクリル酸、ポリスチレンイミンおよびその塩類、非イオン化の、部分的に中和された型または完全に中和された型のポリエチレンスルホン酸およびポリアリールスルホン酸、非イオン化の、部分的に中和された型または完全に中和された型のポリリン酸およびホスホン酸を含有する、イオン性またはイオン化可能なポリマーおよびコポリマーである。

一般に、極性基を有する化合物はすべて、親水性局面を組成物に提供することが可能である。酸性であるか、塩基性であるか、あるいは塩として供給される極性基を含むアクリレート類、メタクリレート類、クロトネート類、イタコネート類等々のビニルモノマー類の反応によって、好ましい親水性化合物を調製することができる。これらの基はイオン性であっても中性であってもよい。

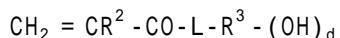
極性基または分極可能基の例としては、ヒドロキシ、チオ、置換アミド、未置換アミド環状エーテル（オキサン類、オキセタン類、フラン類およびピラン類など）などの中性基、塩基性基（ホスフィン類および第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類を含むアミン類など）、酸性基（オキシ酸類、およびC、S、P、Bのチオオキシ酸類）およびイオン基（第四級アンモニウム、カルボキシレート塩、スルホン酸等々）およびこれらの基の前駆体および保護型などがある。このような基のさらに詳細な例を以下に示す。

親水性成分は、一般式



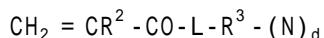
で表される分子を含む一官能価カルボキシ基または多官能価カルボキシリル基から誘導することができ、式中R²はH、メチル、エチル、シアノ、カルボキシまたはカルボキシメチルであり、dは1～5であり、Gは炭素原子を1～12個含有し、置換または未置換のヘテロ原子（たとえば、O、S、NおよびP）で任意に置換され且つ／または中断された原子価がd+1の結合またはヒドロカルビル遊離基結合基である。場合に応じて、この単位はその塩の形で提供されてもよい。このクラスの好ましいモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびN-アクリロイルグリシンである。

親水性成分は、たとえば、一般式



で表される分子を含む一官能価ヒドロキシ基または多官能価ヒドロキシ基から誘導することができ、式中R²はH、メチル、エチル、シアノ、カルボキシまたはカルボキシアルキルであり、LはOまたはNHであり、dは1～5であり、R³は炭素原子を1～12個含有する原子価がd+1のヒドロカルビル遊離基である。このクラスの好ましいモノマーは、ヒドロキシエチル（メト）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メト）アクリレート、ヒドロキシブチル（メト）アクリレート、グリセロールモノ（メト）アクリレート、トリス（ヒドロキシメチル）エタンモノアクリレート、ペンタエリトリトールモノ（メト）アクリレート、N-ヒドロキシメチル（メト）アクリレート、ヒドロキシエチル（メト）アクリルアミドおよびヒドロキシプロピル（メト）アクリルアミドである。

あるいは、親水性成分は、一般式

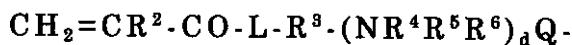


で表される分子を含む一官能価アミノ基または多官能価アミノ基から誘導することができ、式中R²、L、R³、およびdは上述の通りであり、R⁴およびR⁵はHまたは炭素原子が1～12個のアルキル基であるか、一緒に炭素環式基または複素環式基を構成する。このクラスの好ましいモノマーは、アミノエチル（メト）アクリレート、アミノプロピル（メト）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メト）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メト）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メト）アクリルアミド、N-イソプロピルアミノプロピル（メト）アクリルアミドおよび4-メチル-1-アクリロイル-ピペラジンである。

親水性成分は、メトキシエチル（メト）アクリレート、2(2-エトキシエトキシ)エチル（メト）アクリレート、ポリエチレンギリコールモノ（メト）アクリレートまたはポリプロピレンギリコールモノ（メト）アクリレートなどのアルコキシ置換（メト）アクリレート類または（メト）アクリルアミド類からも誘導することが可能である。

親水性成分は、一般式

⊕



の置換または未置換のアンモニウムモノマーから誘導することが可能であり、式中、R²、R³、R⁴、R⁵、Lおよびdは上述の通りであり、R⁶はHまたは炭素原子が1～12個のアルキルであり、Q-は有機または無機の陰イオンである。このようなモノマーの好ましい例は、2-N,N,N-トリメチルアンモニウムエチル（メト）アクリレート、2-N,N,N-トリエチルアンモニウムエチル（メト）アクリレート、3-N,N,N-トリメチルアンモニウムプロピル（メト）アクリレート、N(2-N',N',N'-トリメチルアンモニウム)エチル（メト）アクリルアミ

10

20

30

40

50

ド、N-(ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム)プロピル(メト)アクリルアミドなどであり、対イオンはフッ化物、塩化物、臭化物、酢酸塩、プロピオン酸、ラウリル酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩であってもよい。モノマーは、有機対イオンまたは無機対イオンのN,N-ジメチルジアリールアンモニウム塩であってもよい。

上述のアミノ基含有モノマーのいずれかを親水性成分として使用し、結果として得られたポリマーを有機酸または無機酸で、ペンドントアミノ基に実質的に陽子を与えるpHまで酸性化することにより、アンモニウム基含有ポリマーを調製することができる。上述のアミノポリマーをアルキル化基でアルキル化することによって完全に置換されたアンモニウム基含有ポリマーを調製することができ、その方法は当該技術でMenschutkin反応として周知である。

本発明の親水性成分は、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸等々のスルホン酸基含有モノマーからも誘導することが可能である。あるいは、親水性成分は、リン酸基含有モノマーまたはホウ酸基含有モノマーから誘導することが可能である。これらのモノマーは、陽子を与えられた酸の形でモノマーとして使用することができ、得られた相応するポリマーを有機塩基または無機塩基で中和するとポリマーの塩型が生じる。

本発明の好ましい組成物の組成は、使用中に組成物が重合されるように、1種以上の適当な重合開始剤を含む。この開始剤は、重合可能な物質の重合を開始することができるように選択される。すなわち、重合可能な物質が遊離基重合可能な物質であれば、開始剤は遊離基重合開始剤である。同様に重合可能な物質が陽イオン重合可能な物質であれば、開始剤は陽イオン重合開始剤である。

遊離基重合される本発明の組成物は、活性化されたとき遊離基の起源の役割をする適当な光重合開始剤を1種以上含むことが好ましい。このような開始剤は単独で、または1種以上の促進剤および/または増感剤と組合せて使用することができる。

光開始剤は、適当な波長および強度の光に曝露されたとき、エチレン的不飽和部分の遊離基架橋を促進することができなければならない。一般的な歯科条件下での保存および使用を可能にするために、十分に保存性があり、望ましくない着色がないことも好ましい。可視光線光開始剤が好ましい。多くの場合、光開始剤は単独で使用できるが、一般に適当なドナー化合物または適当な促進剤(たとえば、アミン類、過酸化物、リン化合物、ケトン類および-ジケトン化合物)と組合せて使用される。

好ましい可視光線誘導性開始剤としては、カンファーキノン(一般に、アミンなど、適当な水素ドナーと組合せられる)、ジアリールイオドニウム単純塩および金属錯塩、発色団置換ハロメチル-s-トリアジン類およびハロメチルオキサジアゾール類などがある。特に好ましい可視光線誘導性光開始剤としては、水素ドナー(ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、アミン類およびアミナルコール類など)がさらに有るか無いかに拘わらず、-ジケトン、たとえば、カンファーキノンとジアリールイオドニウム塩、たとえば、塩化ジフェニルイオドニウム、臭化ジフェニルイオドニウム、ヨウ化ジフェニルイオドニウムまたはヘキサフルオロホスフェートとの組合せがある。

好ましい紫外線誘導性重合開始剤としては、ベンジルやベンゾインなどのケトン類、アシロイン類およびアシロインエーテル類などがある。市販の好ましい紫外線誘導性重合開始剤としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(「IRGACURE 651」)およびベンゾインメチルエーテル(2-メトキシ-2-フェニルアセトフェノン)などがあり、両者ともにCiba-Geigy Corp.から市販されている。

光開始剤は、所望の光重合速度を提供するのに十分な量で存在しなければならない。この量は、光源、放射エネルギーに曝露される層の厚さ、および光開始剤の消滅係数によってある程度異なる。一般に、光開始剤成分は、組成物の総重量を基準にして約0.01~約5%、さらに好ましくは約0.1~約5%の総重量で存在する。

あるいは、本発明の組成物は、系を可視光線に曝露する必要がない架橋反応を開始する重合反応の開始様式を組込むことが可能である。重合反応を開始するための好ましい代替様式は、歯科用組成物が酸化還元反応で硬化できるように、酸化剤および還元剤を酸化還元

10

20

30

40

50

触媒系として組込むことである。米国特許第5,154,762号には様々な酸化還元システムが記載されており、その開示内容は、明らかに参照により本願明細書に組込まれる。

酸化剤は、還元剤と反応するか、さもなければ還元剤と協力して、エチレン的不飽和部分の重合を開始することができる遊離基を生成しなければならない。酸化剤および還元剤は、一般的な歯科条件下での保存および使用を可能にするために、十分に保存性があり、且つ望ましくない着色を含まないことが好ましい。好ましくは、酸化剤および還元剤は十分に溶解し、適当な遊離基反応速度が可能なように十分な量で存在しなければならない。これは、エチレン的不飽和部分、酸化剤および還元剤を配合し、硬化した塊が得られるか否かを観察することによって評価することができる。

適当な酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸アルキルアンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-アミルヒドロペルオキシドおよび2,5-ジヒドロペルオキシ-2,5-ジメチルヘキサンなどのヒドロペルオキシド類、コバルト(III)および鉄(II)の塩類、ヒドロキシリルアミン、過ホウ酸およびその塩類、過マンガン酸陰イオン、およびそれらの組み合わせなどがある。過酸化水素も使用することができるが、光開始剤が存在する場合、光開始剤を妨げる場合もある。米国特許第5,154,762号に記載の通り、酸化剤は、場合に応じてカプセル剤形で提供してもよい。

好ましい還元剤としては、アミン類(好ましくは芳香族アミン類)、アスコルビン酸、金属錯形成アスコルビン酸、塩化コバルト(II)、塩化第一鉄、硫化第一鉄、ヒドラジン、ヒドロキシリルアミン、シュウ酸、チオウレアおよび亜ジチオン酸、チオ流酸、ベンゼンスルフィン酸、亜硫酸陰イオンの塩類などがある。

重合前に還元剤が酸化剤と反応しないように注意を払わなければならないため、酸化還元開始剤系を使用することは、光開始剤系ほど好ましくない。一般に、酸化還元系を使用するには2部形式で物質を提供することが必要である。光開始剤系を利用する1部型歯科用組成物が好ましい。

陽イオン機序で重合する組成物に適当な開始剤としては、ジアリールトイドニウム塩、トリアリールスルホニウム塩およびアリールジアゾニウム塩などの陽イオンを発生することができる塩類がある。

本発明の好ましい組成物の酸性成分は、モノマー、オリゴマーまたは分子量が10,000未満のポリマーであって且つ酸性基を少なくとも1個含有する化合物によって提供される。好ましくは、酸性基は、B、C、N、S、Pの酸素酸またはチオ-酸素酸から選択される。さらに好ましくは、酸性成分はCまたはPの酸である化合物である。要望に応じて、酸無水物などの前駆体、たとえば、無水4-メタクリルオキシエチルトリメリテート(4-Methacryloxyethyl Trimellitate Anhydride)(4-META)や、エステルを酸そのものの代わりに使用して、たとえば、所望の酸を原位置で発生させることができる。適当な酸としては、カルボン酸類、スルホン酸類およびフェノール類などがあり、カルボン酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、およびホスホン酸が好ましい。

適当な有機酸としては、酢酸、-クロロプロピオン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、ベンゼンスルホン酸、安息香酸、プロモ酢酸、10-カンファーキノン-スルホン酸、10-カンファースルホン酸、クロロ酢酸、シトラコン酸、クエン酸、ジブロモ酢酸、ジクロロ酢酸、1,2,4,5ベンゼンテトラカルボン酸のジヘマ(Hema)エステル、2,4-ジニトロフェノール、ホルム酸、フマル酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、マレイン酸、メタクリル酸、2-ナフタレンスルホン酸、硝酸、シュウ酸、p-ニトロフェノール、フェノール、リン酸、リン酸エステル(2,2'-ビス(a-メタクリルオキシ-b-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンジホスホネート(Bis-GMAジホスホネート)、ジブチルホスファイト、ジ-2-エチル-ヘキシルホスフェート、ジ-2-エチル-ヘキシルホスファイト、ヒドロキシリルエチルメタクリレートモノホスフェート、グリセリルジメタクリレートホスフェート、グリセリル-2-ホスフェート、グリセリルリン酸、メタクリルオキシエチルホスフェート、ペンタエリトリトールトリアクリ

10

20

20

30

40

50

レートモノホスフェート、ペンタエリトリトールトリメタクリレートモノホスフェート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレートモノホスフェート、およびジペンタエリトリトールペンタアクリレートモノホスフェートなど)、ピバル酸、プロピオン酸、硫酸、トルエンスルホン酸、トリプロモ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトリヒドロキシ安息香酸などがある。要望に応じて、このような諸酸の混合物を使用してもよい。好ましい酸は反応性ガラスと錯形成ができる。

混合物は、酸基、それらの塩類、またはそれらの反応性誘導基を含むが重合可能基を含まない他の化合物を必要に応じて含んでもよい。この場合、エチレンジアミンテトラ酢酸などのキレート化剤、および特にそれらの塩類と一緒に酒石酸、クエン酸、メリット酸、ポリカルボン酸、ポリリン酸、ポリホスホン酸、またはポリスルホン酸などの多塩基性酸が好ましい。

本発明の特に好ましい組成物は、組成物の重合可能成分の少なくとも一部および酸性成分の少なくとも一部が同一化学化合物によって提供されるものである。このような化合物の例は、モノマー、オリゴマーまたは分子量が10,000未満のポリマーであって、且つ酸性基を少なくとも1個と重合可能基を少なくとも1個含有する。好ましくは、これらの化合物の分子量は約100～5000であり、さらに好ましくは約200～1000である。酸性基はB、C、N、S、Pの酸素酸またはチオ-酸素酸であってもよい。好ましくは、酸性基はCまたはPの酸である。

好ましい化合物は構造 $(P)_p - (Q)_q - (R)_r -$ で規定され、

式中 Pは酸性官能基を有する主鎖であり、

Qは硬化可能基、たとえば、アクリレート、メタクリレート、エポキシ等を有する主鎖であり、

Rは非反応性改質単位の主鎖であり、

$p > 1$ 、 $q > 1$ 、 r は0以上である。

特に好ましい酸性基はカルボン酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、およびホウ酸、歯科回復手技中に遭遇する条件で前述の酸に容易に変換される前述の諸酸の塩類または前述の諸酸の前駆体である。このような化合物の例は、アクリロイルまたはメタクリロイル置換ポリカルボン酸、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキソプロピルメタクリレートのリン酸エステル類、ペンタエリトリトールジメタクリレートおよびグリセロールジメタクリレートのアクリレート類およびメタクリレート類である。

このような好ましい化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アコニット酸、グルタコン酸、メサコン酸、チグリシン酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、2-ブロモアクリル酸、1-メタクリロイルマロン酸、1-アクリロイルリンゴ酸などの脂肪族カルボン酸、アミノ酸のN-メタクリロイル誘導体およびN-アクリロイル誘導体、およびエチレン系官能基でさらに機能的にされている酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの諸酸などがある。たとえば、アクリロイル官能基またはメタクリロイル官能基で置換することによって、クエン酸をエチレン的に機能的にすることができる。

他の好ましい化合物は、安息香酸、およびサリチル酸、トリメリット酸、フタル酸等々のアクリロイル誘導体またはメタクリロイル誘導体など、芳香族カルボキシ化合物である。本発明の系で使用するのに適した反応性フィラーには、イオノマーセメントを形成するために一般にイオノマーと一緒に使用されるものがある。適当な反応性フィラーの例としては、酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物、およびたとえば、米国特許第3,655,605号、第3,814,717号、第4,143,018号、第4,209,434号、第4,360,605号および第4,376,835号に記載されている、イオン滲出性ガラスなどがある。

反応性フィラーは、細かく分割された反応性フィラーであることが好ましい。他の成分と便利に混合することができ、且つ口内で使用できるように、フィラーは十分に細かく分割されていなければならない。フィラーに好ましい平均粒子直径は、たとえば、沈降アナライザーを使用して測定したとき、約0.2～15μmであり、さらに好ましくは約1～1

10

20

30

40

50

0 μmである。

好ましい反応性フィラーは酸反応性である。適當な酸反応性フィラーとしては、金属酸化物、金属塩類およびガラス類などがある。好ましい金属酸化物としては、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛などがある。好ましい金属塩類としては、多価陽イオンの塩類、たとえば、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硝酸アルミニウム、硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸スロロンチウムおよびカルシウムフルオロボレートなどがある。好ましいガラス類としては、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスおよびフルオロアルミノシリケートガラスなどがある。上述のような反応性であるフィラーは、反応すると、物質にゲル構造または部分的ゲル構造を与えるため、優れた取扱特性および最終的組成物特性を提供する。

最も好ましい反応性フィラーは、フッ化物を放出するものである。フッ化物放出ガラスは、上述のように優れた取扱特性および最終的組成物特性を提供するほかに、たとえば口腔内で使用中にフッ化物を長期放出するという利益を提供する。フルオロアルミノシリケートガラスが特に好ましい。適當な反応性フィラーは、当業者によく知られている様々な商業的起源から入手できる。たとえば、適當なフィラーは、「GC Fuji LC」イオノマーセメントや「Kerr XR」イオノマーセメントなど、多数の市販のガラスイオノマーセメントから得ることができる。要望に応じて、諸フィラーの混合物を使用することができる。

要望に応じて、反応性フィラーを表面処理に供してもよい。適當な表面処理としては、酸洗浄、リン酸塩処理、酒石酸などのキレート化剤による処理、シランカップリング剤またはシラノールカップリング剤による処理などがある。特に好ましい反応性フィラーは、米国特許第5,332,429号に記載のシラノール処理したフルオロアルミノシリケートガラスフィラーであり、その開示内容は参照により本願明細書に明らかに組込まれる。

歯科用回復組成物等に現在使用されているフィラーなど、医療用途に使用される組成物に組込むのに適した任意の物質の1種以上から非反応性フィラーを選択してもよい。フィラーは細かく分割されており、最大粒子直径は約50 μm未満で且つ平均粒子直径は約10 μm未満であることが好ましい。フィラーは、単峰形または多峰形（たとえば、二峰形）の粒子サイズ分布を有してもよい。フィラーは無機物質であってもよい。フィラーは、重合可能樹脂に不溶性であり、任意に無機フィラーが添加されている架橋有機物質であってもよい。いずれにしても、フィラーは非毒性で且つ口内での使用に適していなければならない。フィラーは放射線不透過性であってもよく、放射線透過性言い換えれば非放射線不透過性であってもよい。

適當な非反応性無機フィラーの例は、石英、窒化物（たとえば、窒化ケイ素）、たとえば、Ce、Sb、Sn、Zr、Sr、BaおよびAlから誘導されたガラス、コロイド状シリカ、長石、ボロシリケートガラス、カオリソ、タルク、チタニア、および亜鉛ガラス、米国特許第4,695,251号に記載されているような低モース硬度フィラー、およびミクロン以下のシリカ粒子（たとえば、Degussaにより販売されている「Aerosil」シリーズ「OX 50」、「130」、「150」および「200」シリカならびにCabot Corpにより販売されている「Cab-O-Sil M5」シリカなどの発熱性シリカ類）など、天然または合成の物質である。適當な非反応性有機フィラー粒子の例としては、添加または無添加の微粉状ポリカーボネート類、ポリエポキシド類等々がある。好ましい非反応性有機フィラー粒子は石英、ミクロン以下のシリカ、および米国特許第4,503,169号に記載のタイプの非ガラス質微粒子である。これらの非反応性フィラーの混合物、ならびに有機物質と無機物質から作製された組合せフィラーも考えられる。

フィラーと重合可能樹脂との間の結合を増強するために、フィラー粒子の表面をカップリング剤で処理することが好ましい。適當なカップリング剤の使用には、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン等々が含まれる。

要望に応じて、本発明の組成物は補助溶剤、顔料、阻害剤、促進剤、粘度改質剤、界面活性剤、レオロジー改質剤、着色量、薬物および当業者に明白な他の成分など、補助剤を含

10

20

30

40

50

んでもよい。任意に、本組成物は安定剤を含んでもよい。安定剤を組込むと、ペースト：ペースト組成物の色安定性を改良するのに役立つ。適當な安定剤としては、シュウ酸、メタ硫化水素ナトリウム、メタリン酸、硫化水素ナトリウム、チオ流酸ナトリウムおよびそれらの組合せなどがある。シュウ酸およびメタ硫化水素ナトリウムが好ましい安定剤である。

本発明に有用な補助溶剤としては、低分子量有機溶剤などがあるが、この限りではない。本願明細書で使用される単語「補助溶剤」は、均質な組成物を形成するために、物質が組成物中に溶解するのを助ける物質を指す。適當な補助溶剤の例としては、エタノール、プロパノール、オおよびグリセロールなどがある。

本発明の組成物は、周囲の歯や骨構造に十分に接着する材料が望ましい歯科または医療分野の様々な用途に使用することができる。たとえば、これらの組成物を歯科回復材、ライナー、床、セメント、シーラントとして、または歯科用接着剤または歯列矯正用接着剤として使用することができる。

本組成物は、最初に1部型ペースト組成物として提供されることが好ましい。本発明のため、ペーストを、非弾性モジュールが物質の弾性モジュラスよりも低い物質と定義する。好ましくは、ペーストの粘度は約 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{11}$ cpsである。さらに好ましくは、ペーストの粘度は約 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$ cpsである。粘度は、約25、剪断速度0.01~0.1/秒でレオメーターを使用して測定する。好ましい試験プロトコールでは、20mmの並行プレート、2mmの間隙を有するBohnlin CS50制御応力レオメータ(Metric Group, Inc., Bohlin Instruments Division, Cranbury, NJ)を使用する。1パスカルから約0.1/秒の剪断速度に達するのに十分な応力まで、応力に傾斜をつける。

吸水試験

各組成物を直径20mm、厚さ1mmのディスクに形成することによって吸水を測定した。各ディスクの両面をポリエチレンテレフタレート(「PET」)フィルムで覆い、向かい合わせに配置した3MTM VisiluxTM 2 Visible Light Curing Units 2個を使用し、光ガイドの出力末端から試料までの距離を約1cmにして、各面を30秒間光硬化させた。次にフィルムを除去し、曝露した試料を37/相対湿度(「RH」)95%で1時間硬化させた。各ディスクを秤量し、ガラスジャーに入れ、これに脱イオンスイ25mLを加えた。明記されている期間、試料を37に保った。

明記されている時間に試料をジャーから取り出し、ティッシュペーパーまたは綿を使用して表面の水を除去し、試料を直ちに秤量した。重量を記録し、試料を試料ジャー内の水に戻した。指定された定期的な間隔で上記手順を繰り返し、試料の重量を記録した。明記された各時間間隔で、各組成物の3試料の吸水量を測定し、平均をg/硬化組成物100gで報告した。

単なる例示であって、本発明の範囲を限定する意図はない、以下の実施例を考慮すると、本発明をさらによく理解できるであろう。他に表示がなければ、部およびパーセンテージはすべて重量であり、分子量はすべて重量平均分子量である。

産業上の利用可能性

調製例1

処理済フルオロアルミノシリケートガラス

下表1に記載の成分を混合し、約1350~1450のアーク炉で溶融し、炉から細流で注ぎ、低温ローラーを使用して急冷すると、非晶質単相フルオロアルミノシリケートガラスが得られた。

10

20

20

30

40

表 1

SiO_2	37
AlF_3	23
SrCO_3	20
Al_2O_3	10
Na_3AlF_6	6
P_2O_5	4

10

ガラスをボールミル粉碎すると、Bruauer, Emmet and Teller (BET) 法を使用して測定したとき、表面積が $2.5 \sim 3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粉状のガラス原料が得られた。

- メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (「A-174」、Union Carbide Corp.) 2.4 部、メタノール 12.6 部、水 36.5 部および酢酸 0.33 部を一緒に混合することによって、シラノール溶液調製した。混合物を環境温で 60 分間、磁気的攪拌し、ガラス粉末 60.8 部に加え、環境温で 30 分間スラリーにした。プラスチックで裏打ちしたトレーにスラリーを注ぎ、80°で 10 時間乾燥させた。シラノール処理した乾燥粉末を、 $60 \mu\text{m}$ のメッシュスクリーンでふるい分けた。 20

調製例 2

処理済OX-50

トリフルオロ酢酸を滴下することによって pH 3 ~ 3.3 に酸性化した脱イオン水 50 g に、A-174 (3.7 g) を攪拌しながら加えた。結果として得られた混合物を約 25°で 1 時間攪拌し、このとき、OX-50 95 g を混合物に加え、攪拌を 4 時間続けた。プラスチックで裏打ちしたトレーをスラリーを注ぎ込み、35°で 36 時間乾燥させた。シラノール処理した乾燥粉末を、 $74 \mu\text{m}$ のメッシュスクリーンでふるい分けた。

調製例 3

処理済ジルコニア：シリカフィラー

30

濃硝酸 0.255 部を急速に加えることにより、シリカゾル (「LUDOX」LS、E.I. duPont de Nemours & Co.) 25.5 部を酸性化した。別の容器で、イオン交換した酢酸ジルコニル (Magnesium Elecktron Inc.) 12.9 部を脱イオン水 20 部で希釈し、得られた溶液を濃硝酸 0.255 部で酸性化した。攪拌した酢酸ジルコニル溶液にシリカゾルを注ぎ込み、1 時間混合し、その間に攪拌した混合物を「CUNO」 $5 \mu\text{m}$ フィルターおよび $1 \mu\text{m}$ フィルター (Commercial Intertech Corp.) を通過させて濾過した。攪拌し、濾過した混合物を、 $1 \mu\text{m}$ の「HYTREX」フィルター (Osmonics, Inc.) に続いて $0.22 \mu\text{m}$ の「BALSTRON」フィルター (Balston Inc.) を通過させてさらに濾過した。濾液を、約 25 mm の深さまでトレーに注ぎ込み、強制空気炉内、65°で約 24 時間乾燥させた。得られた乾燥物質を炉から取り出し、600°に予熱した回転式チューブ炉 (Harper Furnace Corporation) 内を転がすと、焼成微粒子 21 部が得られた。微粒子すべての粒子直径が $10 \mu\text{m}$ 未満になるまで、焼成微粒子を回転ボールミルで粉碎した。粉碎された微粒子 0.3 部をセラミック保護容器に入れ、電気窯 (Harper Furnace Corporation) 内、82.5°の空中で 1 時間焼成した。焼成した微粒子を空气中で冷却させた。微粒子 100 部に対してシラン 11.1 部の比率で加水分解した A-174 シラン中で、冷却した微粒子をスラリーにし、強制空気炉内で乾燥させ、 $74 \mu\text{m}$ のメッシュスクリーンでスクリーニングした。 40

実施例 1

重合可能な成分「A1」の調製

機械的攪拌器、コンデンサー、滴下ロート、および空気流入管を取付けた反応容器内のテトラヒドロフラン (「THF」) 2 L にクエン酸 (400 g) を溶解した。得られた均質な

50

溶液にブチル化ヒドロキシトルエン（「BHT」）0.52g、トリフェニルアンチモン（「TPS」）0.5gおよびジブチルチンジラウレート（「DBTDL」）0.98gを加えた。乾燥した空気を、流入管を通して反応混合物に導入した。反応温度を約40℃に維持するように、2-イソシアナトエチルメタクリレート（「IEM」、161.5g、1.04モル）を、滴下ロートで滴下した。反応後、赤外分光分析（「IR」）を行った。IEMを全部加え、IRスペクトルがもはやイソシアネート基の存在を示さなくなつた後、真空条件化で溶剤を反応混合物から除去し、結果として生じた液体を乾燥させた。添加したメタクリレート官能基が存在することおよびカルボキシル基が保持されていることを核磁気共鳴分光分析（「NMR」）で確認した。

実施例 2

10

重合可能な成分「A2」の調製

攪拌器、コンデンサー、滴下ロート、および空気流入管を取り付けた反応フラスコにポリアクリル酸（8.64g、分子量2,000）およびTHF 75mLを加えた。水浴温度50～70℃で2～3時間攪拌した後、濁った溶液が得られた。水浴の温度を40～50℃に維持し、BHT 0.093g、TPS 0.093gおよび乾燥THF 5mL中のDBTDL 0.64gを含有する溶液を反応混合物に加えた。1時間かけて、IEM（9.3g）を滴下ロートで滴下した。IRスペクトルがイソシアネートバンドの完全消失を示すまで混合物を攪拌し、その時点で、反応混合物を石油エーテルに注ぎ込んだ。白色の固体ポリマーが沈殿し、これを分離して洗浄し、真空条件下で乾燥させた。

実施例 3

20

金属フルオロ錯体の調製

表2に記載した量のカルボン酸錯形成剤を水に溶解することによって、金属フルオロ錯体DI～DXIを独立に調製した。錯体DI～DXIの場合、フッ化亜鉛粉末を各水溶液で約30分間スラリー化し、浅いトレーに注ぎ込み、55℃で一晩乾燥させた。各錯体を、100μmのメッシュスクリーンを通過させてふるい分けると、さらさらした粉末が得られた。

フッ化亜鉛の代わりにそれぞれ三フッ化アルミニウム20gおよび三フッ化ジルコニウム20gを使用したこと以外は、亜鉛錯体について詳述した通りに錯体DXおよびDXIを調製し、結果として生じた錯体を74μmのメッシュスクリーンを通過させてふるい分けた。フッ化亜鉛と、アセトアセトキシエチルメタクリレート（「AAEM」；Eastman Chemicals, TN）、エタノール10gおよび脱イオン水5gの混合物とを混合することによって、錯体DXIIを調製した。結果として生じた混合物を環境温で12時間攪拌した。固体を濾過で回収し、真空条件下、45℃で12時間乾燥させた。乾燥した固体を乳鉢と乳棒で粉砕すると錯体DXIIの微粉末が得られた。

表 2

錯体番号	錯体形製剤タイプ	量(g)	水(g)	ZnF ₂ (g)
DI	酒石酸	20	20	20
DII	酒石酸	20	20	80
DIII	酒石酸	30	20	20
DIV	酒石酸	20	20	30
DV	N-メタクリロイルグルタミン酸	20	20	20
DVI	イタコン酸	20	300	80
DVII	イタコン酸	20	300	40
DVIII	イタコン酸	25	350	25
DIX	イタコン酸	30	380	20
DX	酒石酸	20	20	---
DXI	酒石酸	20	20	---
DXII	AAEM	20	---	10

40

50

実施例 4

親水性成分「C 1」の調製

マグネティックスターラー、蠕動ポンプに接続した滴下ロート2個、温度計、ガス流入管および還流コンデンサーを取付けたガラス製反応フラスコに乾燥THF 300mLを入れた。滴下ロート1個にエチルメタクリレート(18.24g、0.16モル)、アクリル酸(28.8g、0.4モル)、N-ビニルピロリドン(「NVP」、26.98g、0.24モル)およびTHFの溶液を体積200mLまで入れた。第2の滴下ロートに、THF 60mL中にアゾビスイソブチロニトリル(「AIBN」)0.82gの溶液を入れた。両溶液を乾燥窒素で15分間パージした。反応容器を60℃に加熱し、両滴下ロートの装入物を6時間かけて蠕動ポンプで加えた。添加完了後、反応を60℃で一晩攪拌した。続いて、乾燥ジメチルホルムアミド(「DMF」)300mLを反応容器に加え、温度を40℃に下げた。BHT(0.094g)、TPS(0.094g)およびDBTDL(0.644g)を反応混合物に加え、流入管内の窒素を乾燥空気に切り替えた。THF 45mL中にIEM(18.6g、0.12モル)の溶液を、反応混合物に2時間かけて滴下した。反応混合物を40℃でさらに1時間攪拌した。真空条件下で溶剤を部分的に除去して体積を最初の約半分に減らし、結果として得られた溶液を酢酸エチルに注ぎ込んだ。沈殿したポリマーを濾過で回収し、洗浄して真空条件下で乾燥させた。
10

実施例 5

親水性成分「C 2」の調製

マグネティックスターラー、蠕動ポンプに接続した滴下ロート2個、温度計、ガス流入管および還流コンデンサーを取付けたガラス製反応フラスコに乾燥THF 500mLを入れた。滴下ロート1個にエチルメタクリレート(34.25g、0.3モル)、アクリル酸(50.4g、0.7モル)およびTHFの溶液を体積200mLまで入れた。第2の滴下ロートに、THF 60mL中にAIBN 0.82gの溶液を入れた。両溶液を乾燥窒素で15分間パージした。反応容器を60℃に加熱し、両滴下ロートの装入物を6時間かけて蠕動ポンプで加えた。添加完了後、反応を60℃で一晩攪拌した。次に、反応温度を35℃に下げた。BHT(0.165g)、TPS(0.165g)およびDBTDL(1.13g)を反応混合物に加え、流入管内の窒素を乾燥空気に切り替えた。THF 200mL中にIEM(32.55g、0.21モル)の溶液を、反応混合物に2時間かけて滴下した。反応混合物を35~40℃でさらに1時間攪拌した。真空条件下で溶剤を部分的に除去して体積を最初の約半分に減らし、結果として得られた溶液を酢酸エチルに注ぎ込んだ。沈殿したポリマーを濾過で回収し、洗浄して真空条件下で乾燥させた。
20
30

実施例 6

親水性成分「C 3」の調製

マグネティックスターラー、蠕動ポンプに接続した滴下ロート2個、温度計、ガス流入管および還流コンデンサーを取付けたガラス製反応フラスコに乾燥THF 500mLを入れた。滴下ロート1個にエチルメタクリレート(17.12g、0.15モル)、アクリル酸(50.4g、0.7モル)、メタクリル酸(12.9g、0.15モル)およびTHFの溶液を体積200mLまで入れた。第2の滴下ロートに、THF 60mL中にAIBN 0.82gの溶液を入れた。両溶液を乾燥窒素で15分間パージした。反応容器を60℃に加熱し、両滴下ロートの装入物を6時間かけて蠕動ポンプで加えた。添加完了後、反応を60℃で一晩攪拌した。次に、反応温度を35℃に下げた。BHT(0.165g)、TPS(0.165g)およびDBTDL(1.13g)を反応混合物に加えた。流入管内の窒素を乾燥空気に切り替えた。THF 200mL中にIEM(32.55g、0.21モル)の溶液を、反応混合物に2時間かけて滴下した。反応混合物を35~40℃でさらに24時間攪拌した。真空条件下で溶剤を部分的に除去して体積を最初の約3分の1に減らし、結果として得られた溶液を酢酸エチルに注ぎ込んだ。沈殿したポリマーを濾過で回収し、洗浄して真空条件下で乾燥させた。
40

実施例 7

親水性成分「C 4」の調製

マグネティックスターラー、蠕動ポンプに接続した滴下ロート2個、温度計、ガス流入管および還流コンデンサーを取付けたガラス製反応フラスコに乾燥THF 210mLを入れた。滴下ロート1個にアクリル酸(50.4g、0.7モル)、NVP(33.3g、0.3モル)およびTHFの溶液を体積250mLまで入れた。第2の滴下ロートに、THF 60mL中にAIBN 0.82gの溶液を入れた。両溶液を乾燥窒素で15分間バージした。反応容器を60℃に加熱し、両滴下ロートの装入物を4時間かけて蠕動ポンプで加えた。添加完了後、乾燥DMF 22mLを加え、反応を60℃で一晩攪拌した。次に、反応温度を35℃に下げた。BHT(0.15g)、TPS(0.15g)およびDBTDL(1.03g)を反応混合物に加え、流入管内の窒素を乾燥空気に切り替えた。THF 200mL中にIEM(32.55g、0.21モル)の溶液を、反応混合物に2時間かけて滴下した。反応混合物を35~40℃でさらに1時間攪拌した。真空条件下で溶剤を部分的に除去して体積を最初の約半分に減らし、結果として得られた溶液を酢酸エチルに注ぎ込んだ。沈殿したポリマーを濾過で回収し、洗浄して真空条件下で乾燥させた。

実施例8

表3に示した成分を混合することによってペーストを調製した。明記された量の実施例1の重量可能な成分A1、グリセロールジメタクリレート(「GDMA」、Rohm Tech, Inc., Malden, MA)およびポリ(N-ビニルピロリドン)(「PVP」、International Specialty Products, Wayne, NJ)1.1gまたは0gと、カンファーキノン(「CPQ」)0.095gおよびエチル(4-ジメチルアミノ)ベンゾエート(「DEMBA」)0.37gとを完全に混合した。結果として生じた混合物の一部を明記された量の調製例1(「PE1」)のガラス+調製例2(「PE2」)の2%OX-50および表2の錯体DI 4gまたは0gと配合した。ペーストを、手で混合するかまたは二遊星形ミキサーを使用して機械的に混合した。

表3

実行番号	実施例1の成分A1(g)	GDMA(g)	PVP(g)	PE1のガラス+PE2の2%OX-50(g)	実施例3の錯体DI(g)
1	7.0	13.9	1.1	74.0	4
2	7.0	13.9	1.1	78.0	0
3	7.3	14.7	0	74.0	4
4	7.3	14.7	0	78.0	0

吸水試験に記載の手順を使用して、表3の各組成物ならびにDyractTM Light Cured Compo mer(“Dyract”; Dentsply International Inc.)の吸水量を第7日および第14日に測定した。結果を表4に示す。

各組成物の漸進的フッ化物放出を3日後に測定し、Dyractと比較した。各組成物のディスクを作製し、吸水試験の記載通りに硬化させた。37℃の脱イオン水25mLが入ったジャーに各ディスクを入れた。

フッ化物選択電極、Orion Model 96-09-00(Orion Research Inc., Cambridge, MA)を使用して、試料から水中に放出されたフッ化物イオンの量を測定した。それぞれ100ppmおよび10ppmのフッ化物標準液であるFluoride Activity Standards #940907および#040908(両者ともOrion Research Inc.)を使用して、電極を較正した。

水中に放出されたフッ化物イオンを測定する場合、明記された日に試料溶液10mLを60mLビーカーに移し、TISA B溶液(総イオン強度調整緩衝液、Orion Research Inc., Cambridge, MA)10mLをビーカーに加えた。内容物を10秒間混合した。較正したフッ化物選択電極をこの溶液に入れ、ppm F⁻を記録し、硬化したディスクcm²当たりのF⁻のμgに換算した。次に、残留液を試料ジャーから除去し、新たな脱イオン水25mLと入れ替えた。試料ジャーを37℃のオーブンに明記された期間(日)移し、その時点で、試料ジャーをオーブンから取り出し、その期間中に放出されたppm F⁻を上述の通り測定した。硬化したディスクcm²当たりのF⁻のμgを再度算出し、その値を水中に保存した期間の関数として記録した。各組成物の3試料のフッ化物放出値を測定し、平均値を記録した。表4に結

10

20

30

40

50

果を示す。

表 4

実行番号	吸水量 g / 硬化した組成物 100 g		3 日後に放出された $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ F}$
	第 7 日	第 14 日	
1	1.7	1.9	43.38
2	1.9	2.1	26.03
3	1.5	1.8	34.70
4	1.6	1.9	19.52
Dyract	1.1	1.2	2.2

10

親水性樹脂母材中のフルオロアルミニシリケートガラスを用いた実行番号 1 ~ 4 は市販の 1 ペーストフッ化物放出材料Dyractと比較して良好なフッ化物放出を示し、実行番号 1 および 3 の組成物に金属フルオロ錯体を加えると、フッ化物放出が実質的に増加したことが、表 4 の漸進的フッ化物放出データからわかる。

実施例 9

表 5 に示した成分を混合することによってペーストを調製した。明記された量の実施例 1 の重合可能な成分 A 1、G D M A および成分 C を、濃度 0 . 4 2 部 / 1 0 0 の C P Q および濃度 1 . 6 5 部 / 1 0 0 の E D M A B と混合した。結果として生じた混合物の一部を明記された量の「P E 1」のガラス + P E 2 の 2% OX-50 および表 5 に略述した実施例 3 の錯体と配合した。ペーストを、手で混合するかまたは二遊星形ミキサーを使用して機械的に混合した。

20

圧縮強さ（「C S」）および直径引張強さ（「D T S」）を測定するために、各実行の組成物を内径 4 mm のガラス管に詰め、シリコーンゴム栓でフタをし、約 0 . 2 8 MPa で 1 5 分間、軸方向に圧縮し、続いて向かい合わせに配置された 2 個の Visilux ユニットに曝露することによって 8 0 秒間光硬化させた。次に、Dentacolor XS ユニット (Kulzer) を使用して、各試料を 3 0 秒間照射した。硬化した試料をダイアモンドソーで切断して、C S 測定用の長さ 8 mm の円筒形プラグを形成し、D T S 測定用に長さ 2 mm の円筒形プラグを形成した。プラグを 3 7 の蒸留水中に 2 4 時間保存した。それぞれ A D A (「アメリカ歯科学会 (American Dental Association)」) 規格書 N0.9 および A D A 規格書 N0.27 に従って、各組成物の C S 値および D T S 値を測定した。

30

表 5

実行番号	成 分 A1 Ex. 1 (g)	GDMA (g)	成 分 C Ex. 量 (g)	PE1 のガラス + PE2 の 2% OX-50 (g)	Ex. 3 の錯体 No. 量 (g)	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	7.15	14.30	4 0.55	76	DI 2	346	44.8
2	-----	21.45	4 0.55	76	DI 2	320	41.6
3	7.00	13.90	5 1.1	76	DI 2	367	54.8
4	7.15	14.30	5 0.55	76	DI 2	376	50.1
5	7.15	14.30	6 0.55	76	DI 2	378	55.5
6	7.00	13.90	6 1.10	76	DV 2	288	37.6
7	7.00	13.90	PVP* 1.10	76	DI 2	368	57.7
8	7.00	13.90	PVP 1.10	74	DI 4	341	42.2
9	7.00	13.90	PVP 1.10	72	DI 6	348	43.6
10	7.00	13.90	PVP 1.10	76	DV 2	338	47.6
11	7.00	13.90	PVP 1.10	72	DV 6	336	34.5
12	7.00	13.90	PVP 1.10	72	DI 6	341	52.3
13	7.00	13.90	5 1.10	76	DI 2	373	50.2
14	7.00	14.0	7 0.52	78	DI 4	290	48.3

* ポリ(N-ビニルピロドン); International Specialty Products, Wayne, NJ.

実行 1 ~ 14 のペースト組成物の CS および DTS は、市販のフッ化物放出物質 2 種、 CS が 214 MPa の 3MTM VitremerTM Glass Ionomer Core Build-up Restorative(「Vitremer」、 3M) および CS が 262 MPa の Dyract の機械的特性よりすぐれていた。

吸水試験に記載の手順を使用して、表 5 の実行 3、5 および 7 ならびに Dyract の組成物の吸水量を第 5 日、第 12 日および第 28 日に測定した。結果を表 6 に示す。

実施例 8 に記載の手順を使用して、実行 1、3、7、10 および 11 の組成物ならびに Dyract および Vitremer の漸進的フッ化物放出を第 4 日、第 8 日、第 14 日および第 27 日に測定した。結果を表 6 に示す。

表 6

実行番号	吸水量 g/硬化した組成物 100g			漸進的 F- 放出 μg/cm ²					
	5 日	12 日	28 日	4 日	8 日	14 日	21 日	27 日	
1	---	---	---	28.3	17.6	36.4	25.3	20.8	
3	1.6	2.03	2.47	17.1	14.2	20.5	20.8	19.3	
5	1.69	2.09	2.56	---	---	---	---	---	
7	1.6	2.17	2.54	19.1	16.5	23.4	18.7	19.5	
10	---	---	---	18.2	15.3	21.2	22.8	20.4	
11	---	---	---	52.1	31.8	48.1	49.1	35.6	
Dyract	0.65	1.05	1.26	8.1	10.7	13.4	13.1	16.9	
Vitremer	---	---	---	33.3	17.6	36.4	27.5	22.1	

表 6 のデータから、フルオロ錯体塩類を含有する組成物のフッ化物放出は、市販のフッ化物放出性 1 ペースト材料 Dyract よりはるかに高く、水性粉末 : 液体ガラスイオノマー材料 Vitremer に匹敵していたことがわかる。

実施例 10

実施例 1 の重合可能成分 7.0 g、GDMA 13.9 g、PVP 1.1 g、CPQ 0.095 g および EDMA 0.37 g を一緒に混合し、均質な混合物とすることによって、3 種の樹脂混合物を調製した。次に、各混合物に PE1 のガラス、PE2 の 2% OX-50 および表 2 の指定の錯体 4.0 g の配合物 7.4 g を加えることによってペーストを配合した。結果として得られた 3 種のペーストはすべて室温で安定していたが、未処理のフッ化亜鉛を使用

10

20

30

40

50

して作製したコントロールのペーストは放置すると実質的に増粘し、24時間後に脆くなつた。

実施例8に記載の手順を使用して、実行1~3の組成物の漸進的フッ化物放出を測定しDytractおよびVitremerと比較した。結果を表7に示す。

表7

実行番号	表2の錯体	放出された漸進的F ⁻ μg/cm ²									
		1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	14日	21日	
1	DII	79.53	28.20	32.53	18.08	17.35	14.46	8.68	35.43	20.24	
2	DI	79.53	20.24	21.69	13.01	9.40	10.12	7.23	27.83	17.21	
3	DVII	79.53	36.15	26.75	20.24	16.63	15.91	10.85	44.54	22.27	
Dytract	---	7.95	1.95	2.02	1.37	2.46	1.45	1.45	4.55	3.54	
Vitremer	---	65.07	16.63	13.01	10.12	8.68	6.51	5.06	27.83	16.70	

表7の漸進的フッ化物放出結果から、フルオロ錯体塩類を含有する本発明のペースト組成物は、市販の1ペーストフッ化物放出材料Dytractと比較してはるかに高いフッ化物放出を示したことがわかる。放出されたフッ化物の量は水性粉末：液体ガラスイオノマーVitrem erに匹敵した。

実施例1 1

Bis-GMA 11.0 g、TEGDMA 11.0 g、CPQ 0.06 gおよびEDMAB 0.12 gを混合し、均質な混合物とすることによって2種の樹脂混合物を調製した。次に、表8に記載の通りに、PE1のガラス、PE2の2% OX-50および表2の錯体DI 4.0 gまたは0 gの配合物を各混合物に加えることによってペーストを配合した。3日後に、実施例8に記載の手順を使用して各組成物の漸進的フッ化物放出を測定した。結果を表8に示す。

表8

実行番号	PE1のガラス + PE2の2% OX-50 (g)	Ex. 3の 錯体 DI (g)	3日後に放出された μg/cm ² F ⁻
1	74.0	4.0	4.55
2	78.0	0	0.11
Dytract	---	--	2.2

表8のデータから、表8のBis-GMA/TEGDMA樹脂系を使用すると、実施例8に使用したものと親水性の母材と比較して、総体的フッ化物放出は減少するが、実行1で放出されたフッ化物イオンの量は、亜鉛フルオロ錯体を含有しない実行2より多く、市販のフッ化物放出1ペースト材料Dytractに匹敵したことがわかる。

実施例1 2

実施例1の重合可能成分A 17.35 g、GDMA 14.65 g、CPQ 0.095 gおよびEDMAB 0.37 gを混合し、均質な混合物とすることによって、4種の樹脂混合物を調製した。次に、表9に記載の通りに、フィラーのタイプおよび量と表2の錯体DI 2.1 gまたは0 gを加えることによってペーストを配合した。

吸水試験に記載の通りに作製して硬化させた組成物のディスクで累積フッ化物放出を測定した。脱イオン水1リットル中でKH₂PO₄ 0.7 gおよびNa₂HPO₄ 0.71 gを混合し、37でpH 6.8~7.0の0.01 M溶液とすることによって調製したリン酸緩衝液のジャーに各ディスクを入れた。

実施例8の漸進性フッ化物放出に関する記載の通りに、較正したフッ化物感受性電極を、表9に指定されている日に、ディスクの入った緩衝液に入れ、ppm F⁻を記録した。硬化したディスクcm²当たりのF⁻のμgを算出し、その値を緩衝液中に保存した期間の関数として記録した。各組成物の3試料のフッ化物放出値を測定し、その平均を表9に報告する。実行4の組成物は測定可能なフッ化物放出を示さなかった。

10

20

30

40

50

表 9

実行番号	タイプ	フィラー	量(g)	Ex. 3 の錯体 DI (g)	累積 F ⁻ 放出 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
					0日	7日	24日
1	PE1のガラス+PE2の2% OX-50		78	0	1	30	45
2	PE1のガラス+PE2の2% OX-50		76	2	2	45	95
3	調製例 3		76	2	1	20	35
4	調製例 3		78	0	---	---	---

表 9 のデータから、フルオロ錯体を組込むと、実行 2 および 3 の組成物のフッ化物放出が増加したことがわかる。系に他の酸反応性フィラーが全く組込まれなくても、この作用が現れた。それ故、実行 3 も 4 も非酸反応性フィラーを含有したが、フルオロ錯体塩類を含有する実行 3 のみが、明らかなフッ化物放出を示した。

実施例 1 3

実施例 1 の重合可能成分 A 1 2 1 9 g、GDMA 4 0 0 g、P V P 3 0 g、E D M A B 1 1 g および C P Q 2 . 8 g を配合することによって貯蔵液を作製した。次に、貯蔵液 1 2 . 6 g、PE1のガラス 4 3 . 8 g、PE2のOX-50 1 . 2 g および表 1 0 に記載の実施例 3 の錯体 2 . 4 g を使用して 6 種のペーストを調合した。実施例 9 に詳述した手順に従って、組成物の C S および D T S を測定した。

表 10

実行番号	Ex. 3 の錯体	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	DI	324	53.8
2	DIII	324	51.7
3	DIV	331	51.0
4	DVII	310	53.1
5	DVIII	303	48.3
6	DIX	317	55.2

表 1 0 のデータから、親水性樹脂母材および亜鉛フルオロ錯体を含有する 1 ペースト組成物は、優れた機械的特性を示す硬化標本であったことがわかる。

実施例 1 4

実施例 1 3 の貯蔵液 1 2 . 4 g、PE1のガラス 4 3 . 8 g、PE2のOX-50 1 . 2 g および実施例 3 のアルミニウムフルオロ錯体またはジルコニウムフルオロ錯体 2 . 4 g を使用して、2 種のペーストを調合した。第 3 のペーストは、実施例 1 3 の貯蔵液 1 2 . 6 g を使用し、フルオロ化合物は DXII であったこと以外は、最初のペースト 2 種に関する記載の通りに調合した。実施例 9 に記載の手順に従って C S および D T S を測定し、実施例 8 に詳述されている手順に従って漸進的フッ化物放出を測定した。

表 1 1

実行番号	Ex. 3 の錯体	CS (MPa)	DTS (MPa)	Incremental F ⁻ Release $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
				1日	7日
1	DX	304	52.2	24.5	4.8
2	DXI	312	51.7	44.8	14.2
3	DXII	345	50.3	88.9	13.1

表 1 1 のデータは、様々な金属およびリガンドの金属フルオロ錯体を含有するペーストの補足的例を示す。これらのペーストは、優れた機械的特性ならびに非常に高いフッ化物放出を示した。

実施例 1 5

G D M A 4 0 g、P V P 3 g、ベンゾイルペルオキシド 1 . 1 g、B H T 0 . 0 8 8 g を溶解することによって貯蔵液を調製した。次に、貯蔵液 8 . 4 g を実施例 1 の重合可能成分 A 1 4 . 2 g と配合した。生じた均質な液体を、PE1のガラス 4 3 . 3 g、PE2のOX-50

10

20

30

40

50

1. 2 gおよび実施例 3 の錯体 D I と配合してペースト「A」とした。

PE1のガラス 4 3 . 8 g、PE2のOX-50 1 . 2 gおよび実施例 3 の錯体 D I を下表 1 2 に記載の成分 1 2 . 6 gと配合することによって 3 種のペースト「B」調製品を調合した。

実施例 12

ペースト B 液 体成分	ペースト B1 (g)	ペースト B2 (g)	ペースト B3 (g)
CD-541 ¹	47.5	--	---
PEG ₆₀₀ DMA ²	---	23.7	---
UDMA ³	---	23.7	35
PVP	2.5	2.5	2.5
HEMA ⁴	10	10	12.5
DMAPE ⁵	1.5	1.5	1.5

¹ Sartomer, Exton, PA.

² ポリエチレングリコール 600 ジメタクリレート (Sartomer)。

³ ウレタンジメタクリレート (Rohm Tech, Inc., Malden, MA)。

⁴ 2-ヒドロキシエチルジメタクリレート。

⁵ 4-(ジメチルアミノ)フェネタノール。

ペースト A 4 部とペースト B 1、B 2、B 3 をそれぞれ 1 部と配合することによって組成物を調製した。ISO 規格書 9917 に従って硬化時間を測定し、実施例 9 に記載の手順に従って CS および DTS を測定した。

表 1 3

実行 番号	ペース ト B	硬 化 時 間 (分 : 秒)	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	B1	4:00	310	44.8
2	B2	3:30	303	37.9
3	B3	2:30	255	27.6

表 1 3 から、親水性樹脂母材およびフルオロ化合物を含有する 2 ペースト組成物は混合すると直ちに硬化し、優れた物性および臨床的に許容できる硬化時間を示す材料が生じた。

フロントページの続き

(72)発明者 ミトラ,スミタ,ビー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボック
ス 33427

(72)発明者 ワン,ピン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボック
ス 33427

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 国際公開第82/004259(WO,A1)

特表2000-500486(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/04