

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 29 年 8 月 10 日 (2017.8.10)

【公表番号】特表 2016-523962 (P2016-523962A)

【公表日】平成 28 年 8 月 12 日 (2016.8.12)

【年通号数】公開・登録公報 2016-048

【出願番号】特願 2016-525373 (P2016-525373)

【国際特許分類】

A 6 1 K 6/083 (2006.01)

A 6 1 K 6/06 (2006.01)

A 6 1 K 6/00 (2006.01)

【F I】

A 6 1 K 6/083 5 0 0

A 6 1 K 6/06 A

A 6 1 K 6/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 6 月 29 日 (2017.6.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

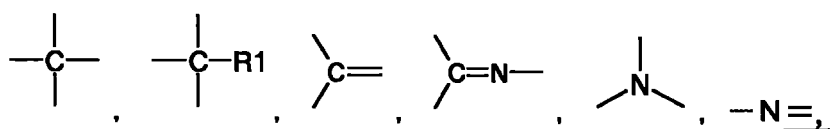
【補正対象項目名】0 0 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 0】

【化 1】



- C R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> - が挙げられ、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、直鎖アルキル基 (C 1、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6 基を含む)、置換アルキル基 (C 1、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6 基を含む)、アルケニル基 (C 1、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6 基を含む)、シクロアルキル基 (C 4 ~ C 14 基を含む)、置換シクロアルキル基 (C 4 ~ C 14 基を含む)、アリールアルキル基 (C 7 ~ C 20 を含む)、アリール基 (C 6 ~ C 14 を含む)、又は置換アリール基 (C 7 ~ C 20 を含む) から選択される。これら単位は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、ウレタン基、又はアミド基などの線状、分枝状、又は環状構造を形成することができる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

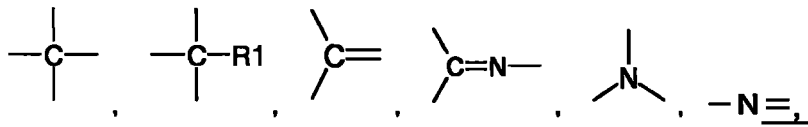
【補正対象項目名】0 0 9 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 2】

## 【化 2】



- C R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> - から選択され、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリールアルキル、アリール又は置換アリールから選択され、これらの単位は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、ウレタン基、又はアミド基などの線状、分枝状、又は環状構造を形成することができ、

U は、スペーサー基 S 1 と S 2 を連結するウレタン基であり、

MA はアクリレート基又はメタクリレート基であり、

n は 3 ~ 6 である。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

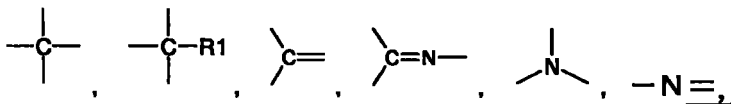
【補正対象項目名】0 1 0 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 7】

## 【化 5】



- C R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> - が挙げられ、このとき、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリールアルキル、アリール、又は置換アリールから選択される。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 1 9】

結果：

実施例 1 ~ 3 は、低い磨耗性を伴って、曲げ強度及び破壊仕事において高値を示した。比較実施例 1 において非会合ナノ充填材を使用した場合も高い破壊仕事を得られたが、充填材量が限られているため、磨耗性能に乏しかった。比較実施例 2 において非会合ナノ充填材を増加すると、実施例 1 ~ 3 とは対照的に、分注できず、静的ミキサーによってそれ以上混合できない配合物が得られた。ウレタン（メタ）アクリレートを含まない比較実施例 3 は、低い機械的特性と、ある種の脆性を示す低値の破壊仕事を示した。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 1 5 ] に記載する。

[ 項 目 1 ]

歯科用組成物であって、

- 約 30 ~ 約 70 重量 % の量の凝集ナノサイズ粒子を含む充填材 (F1) と、
- 約 1 ~ 約 20 重量 % の量の会合ナノサイズ粒子を含む充填材 (F2) と、
- 少なくとも 2 つの官能基を有し、約 400 ~ 約 3,000 g / モルの分子量を有する、ウレタン (メタ) アクリレートである硬化性成分 (A1) と、

- 少なくとも 2 つの前記成分 (A1) と異なる官能基を有する、ラジカル重合性 (メタ) アクリレートである硬化性成分 (A2) と、

- レドックス硬化反応開始剤系と、を含み、

組成物全体の重量に対して、約 10 重量 % を超える量の非会合ナノサイズ充填材を含まない、歯科用組成物。

#### [ 項目 2 ]

前記充填材 (F1) が、

- 比表面積が約 50 ~ 約 400 m<sup>2</sup> / g であること、
- SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、及びこれらの混合物から選択される粒子を含むこと、のうち、少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 に記載の歯科用組成物。

#### [ 項目 3 ]

前記充填材 (F2) が、

- 比表面積が約 30 ~ 約 400 m<sup>2</sup> / g であること、
- SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びこれらの混合物から選択される粒子を含むこと、のうち、少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 又は 2 に記載の歯科用組成物。

#### [ 項目 4 ]

前記硬化性成分 (A1) が、

構造 A - ( - S1 - U - S2 - MA )<sub>n</sub> を有する化合物であって、

このとき、A は、少なくとも 1 つの単位を含む連結要素であり、

S1 は、互いに連結した少なくとも 4 つの単位を含むスペーサー基であり、

S2 は、互いに連結した少なくとも 4 つの単位を含むスペーサー基であり、

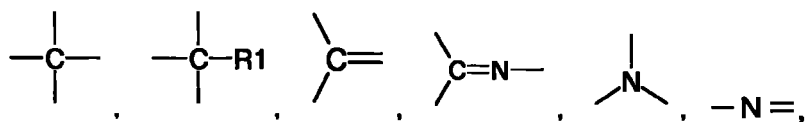
U は、スペーサー基 S1 と S2 を連結するウレタンであり、

MA はアクリレート基又はメタアクリレート基であり、

n は 3 ~ 6 であり、

A、S1、及び S2 の単位は、独立して、CH<sub>3</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> - 、 - O - 、 - S - 、 - NR<sup>1</sup> - 、 - CO - 、 - CR<sup>1</sup> = 、

#### 【化 1】



- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - 、

( R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリールアルキル、アリール又は置換アリールから選択され、これらの単位は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、ウレタン基、又はアミド基などの線状、分枝状、又は環状構造を形成することができる ) 、

及びこれらの混合物から選択される、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 5 ]

前記硬化性成分 ( A 2 ) が、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - プロパンジオールジアクリレート、1, 3 - プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 2, 4 - ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス [ 1 - ( 2 - アクリルオキシ ) ] - p - エトキシフェニル - ジメチルメタン、ビス [ 1 - ( 3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシ ) ] - p - プロポキシフェニルジメチルメタン、分子量 200 ~ 500 の、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコールのビス - アクリレート及びジ ( メタ ) アクリレート、エトキシ化ビスフェノール A のジ ( メタ ) アクリレート、2, 2' - ビス ( 4 - ( メタ ) アクリルオキシテトラエトキシフェニル ) プロパン、ビス [ 3 [ 4 ] - メタクリル - オキシメチル - 8 ( 9 ) - トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ] デシルメチルトリグリコレート、2, 2 - ビス - 4 ( 3 - メタクリルオキシプロポキシ ) フェニルプロパン、ビスヒドロキシメチルトリシクロ - ( 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ) デカンのジ ( メタ ) アクリレート、並びにこれらの混合物から選択される、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 6 ]

前記レドックス硬化反応開始剤系が、過氧化物、バルビツール酸部分を含む成分、マロニルスルファミド、及びこれらの混合物から選択される成分を含む、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 7 ]

可塑剤、  
X 線で視認可能な粒子、  
色素、  
抑制剤、抗菌剤、安定剤、フッ化物放出材料、吸収剤、乳化剤、酸化防止剤、及び湿潤剤、染料、並びにこれらの混合物から選択される添加剤、のうち、少なくとも 1 つ又は全ての成分を更に含む、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 8 ]

ポリエチレングリコール部分を含む成分、ポリプロピレングリコール、ジブチル - 、ジオクチル - 、ジノニル - 及びジフェニルフタレート、アジピン酸、セバシン酸、及びクエン酸由来のエステル、パラフィン油、グリセロールトリアセテート、エトキシ化及びプロポキシ化ビスフェノール A ジアセテート、並びにシリコンオイル、並びにこれらの混合物から選択される可塑剤を含む、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 9 ]

作業時間：約 30 秒 ~ 約 1 . 5 分、  
硬化時間：約 2 . 5 ~ 約 6 分、  
硬化後曲げ強度：ISO 4049 に従って測定するとき約 50 ~ 約 200 MPa、  
硬化後破壊仕事：約 5 ~ 約 15 KJ / m<sup>2</sup>、  
硬化後衝撃強度：ISO 179 - 1 に従って測定するとき約 5 ~ 15 KJ / m<sup>2</sup>、  
硬化後磨耗性：約 20 mm<sup>3</sup> 未満、のうち、少なくとも 1 つ又は全てのパラメータを特徴とする、項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 10 ]

約 5 重量 % を超える量の酸性基を含む重合性成分、  
約 5 重量 % を超える量の 1 官能性 ( メタ ) アクリレート、  
約 5 重量 % を超える量の溶媒、  
約 5 重量 % を超える量の酸反応性充填材、  
約 10 重量 % を超える量の、約 1 ~ 約 100 µm の平均粒径を有する充填材粒子、  
約 10 重量 % を超える量の非会合ナノサイズ充填材、

及びこれらの混合物のうち、少なくとも１つ又は全ての成分を含まない、項目１～９のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 １ １ ]

組成物全体の重量に対して、

約 ３ ０ ～ 約 ７ ０ 重量 % の充填材 ( F １ ) 量、

約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の充填材 ( F ２ ) 量、

約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の硬化性成分 ( A １ ) 量、

約 ５ ～ 約 ６ ０ 重量 % の硬化性成分 ( A ２ ) 量、

を特徴とする、項目 １ ～ １ ０ のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 １ ２ ]

ベース部分 ( A ) と、触媒部分 ( B ) とを含むキットとして提供され、

ベース部分 ( A ) が、前記ベース部分の重量に対して、

- 約 ３ ０ ～ 約 ７ ０ 重量 % の量の充填材 ( F １ ) と、

- 約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の量の充填材 ( F ２ ) と、

- 硬化性成分 ( A １ ) と、

- 硬化性成分 ( A ２ ) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) と、

を含み、

触媒部分 ( B ) が、

- 充填材 ( F ２ ) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) と、

を含み、前記暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) 及び前記暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) がレドックス開始剤系を形成する、項目 １ ～ １ １ のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 １ ３ ]

ベース部分 ( A ) と、触媒部分 ( B ) とを含むキットとして提供され、

ベース部分 ( A ) が、前記ベース部分の重量に対して、

- 約 ３ ０ ～ 約 ７ ０ 重量 % の量の充填材 ( F １ ) と、

- 約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の量の充填材 ( F ２ ) と、

- 約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の量の硬化性成分 ( A １ ) と、

- 約 ５ ～ 約 ６ ０ 重量 % の量の硬化性成分 ( A ２ ) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) と、

を含み、

触媒部分 ( B ) が、触媒部分の重量に対して、

- 約 ３ ０ ～ 約 ７ ０ 重量 % の量の充填材 ( F １ ) と、

- 約 １ ～ 約 ２ ０ 重量 % の量の充填材 ( F ２ ) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) と、

を含み、

前記暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) 及び前記暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) がレドックス開始剤系を形成し、

前記ベース部分 A 又は前記触媒部分 B のいずれも、

約 ５ 重量 % を超える酸性基を含む重合性成分、

５ 重量 % を超える １ 官能性 ( メタ ) アクリレート、

約 ５ 重量 % を超える量の溶媒、

約 ５ 重量 % を超える酸反応性充填材、

約 １ ０ 重量 % を超える量の、約 １ ～ 約 １ ０ ０  $\mu$  m の平均粒径を有する充填材粒子、

約 １ ０ 重量 % を超える量の非会合ナノサイズ充填材、からなるいかなる成分も含まない、項目 １ ～ １ ２ のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

[ 項目 １ ４ ]

項目 １ ～ １ ３ のいずれか一項に記載の歯科用組成物を含む部分からなるキット、又は、項目 １ ２ 若しくは １ ３ に記載される部分と、

歯科用印象材、

歯科用セメント、

接着剤、のうち、少なくとも１つ又は全ての部分と、からなる、キット。

【項目１５】

歯冠、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニア、及びバルクフィル材料としての、又はこれらを製造するための、項目１～１４のいずれか一項に記載の歯科用組成物の使用。

【手続補正５】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

歯科用組成物であって、

- 約３０～約７０重量％の量の凝集ナノサイズ粒子を含む充填材（Ｆ１）と、
  - 約１～約２０重量％の量の会合ナノサイズ粒子を含む充填材（Ｆ２）と、
  - 少なくとも２つの官能基を有し、約４００～約３，０００ｇ／モルの分子量を有する、ウレタン（メタ）アクリレートである硬化性成分（Ａ１）と、
  - 少なくとも２つの前記成分（Ａ１）と異なる官能基を有する、ラジカル重合性（メタ）アクリレートである硬化性成分（Ａ２）と、
  - レドックス硬化反応開始剤系と、を含み、
- 組成物全体の重量に対して、約１０重量％を超える量の非会合ナノサイズ充填材を含まない、歯科用組成物。

【請求項２】

前記充填材（Ｆ１）が、

- 比表面積が約５０～約４００ $\text{m}^2/\text{g}$ であること、
  - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、及びこれらの混合物から選択される粒子を含むこと、のうち、
- 少なくとも１つ又は全てを特徴とする、請求項１に記載の歯科用組成物。

【請求項３】

前記充填材（Ｆ２）が、

- 比表面積が約３０～約４００ $\text{m}^2/\text{g}$ であること、
  - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらの混合物から選択される粒子を含むこと、のうち、
- 少なくとも１つ又は全てを特徴とする、請求項１又は２に記載の歯科用組成物。

【請求項４】

前記硬化性成分（Ａ１）が、

構造  $\text{A} - (-\text{S}1 - \text{U} - \text{S}2 - \text{MA})_n$  を有する化合物であって、

このとき、Ａは、少なくとも１つの単位を含む連結要素であり、

Ｓ１は、互いに連結した少なくとも４つの単位を含むスペーサー基であり、

Ｓ２は、互いに連結した少なくとも４つの単位を含むスペーサー基であり、

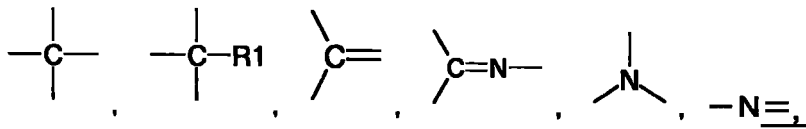
Ｕは、スペーサー基Ｓ１とＳ２を連結するウレタンであり、

ＭＡはアクリレート基又はメタクリレート基であり、

ｎは３～６であり、

Ａ、Ｓ１、及びＳ２の単位は、独立して、 $\text{CH}_3-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CR}^1=$ 、

## 【化 1】



- C R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> -、

( R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリールアルキル、アリール又は置換アリールから選択され、これらの単位は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、ウレタン基、又はアミド基などの線状、分枝状、又は環状構造を形成することができる)、

及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 5】

前記レドックス硬化反応開始剤系が、過酸化物、バルビツール酸部分を含む成分、マロニルスルファミド、及びこれらの混合物から選択される成分を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 6】

作業時間：約 30 秒 ~ 約 1.5 分、

硬化時間：約 2.5 ~ 約 6 分、

硬化後曲げ強度：ISO 4049 に従って測定するとき約 50 ~ 約 200 MPa、

硬化後破壊仕事：約 5 ~ 約 15 KJ / m<sup>2</sup>、

硬化後衝撃強度：ISO 179-1 に従って測定するとき約 5 ~ 15 KJ / m<sup>2</sup>、

硬化後磨耗性：約 20 mm<sup>3</sup> 未満、のうち、少なくとも 1 つ又は全てのパラメータを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 7】

約 5 重量%を超える量の酸性基を含む重合性成分、

約 5 重量%を超える量の 1 官能性 (メタ) アクリレート、

約 5 重量%を超える量の溶媒、

約 5 重量%を超える量の酸反応性充填材、

約 10 重量%を超える量の、約 1 ~ 約 100 μm の平均粒径を有する充填材粒子、

約 10 重量%を超える量の非会合ナノサイズ充填材、

及びこれらの混合物のうち、少なくとも 1 つ又は全ての成分を含まない、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

## 【請求項 8】

ベース部分 (A) と、触媒部分 (B) とを含むキットとして提供され、

ベース部分 (A) が、前記ベース部分の重量に対して、

- 約 30 ~ 約 70 重量%の量の充填材 (F1) と、

- 約 1 ~ 約 20 重量%の量の充填材 (F2) と、

- 硬化性成分 (A1) と、

- 硬化性成分 (A2) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 (X) と、

を含み、

触媒部分 (B) が、

- 充填材 (F2) と、

- 暗部硬化反応開始剤成分 (Y) と、

を含み、前記暗部硬化反応開始剤成分 (X) 及び前記暗部硬化反応開始剤成分 (Y) が

レドックス開始剤系を形成する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。

【請求項 9】

ベース部分 ( A ) と、触媒部分 ( B ) とを含むキットとして提供され、

ベース部分 ( A ) が、前記ベース部分の重量に対して、

- 約 30 ~ 約 70 重量 % の量の充填材 ( F 1 ) と、
- 約 1 ~ 約 20 重量 % の量の充填材 ( F 2 ) と、
- 約 1 ~ 約 20 重量 % の量の硬化性成分 ( A 1 ) と、
- 約 5 ~ 約 60 重量 % の量の硬化性成分 ( A 2 ) と、
- 暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) と、

を含み、

触媒部分 ( B ) が、触媒部分の重量に対して、

- 約 30 ~ 約 70 重量 % の量の充填材 ( F 1 ) と、
- 約 1 ~ 約 20 重量 % の量の充填材 ( F 2 ) と、
- 暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) と、

を含み、

前記暗部硬化反応開始剤成分 ( X ) 及び前記暗部硬化反応開始剤成分 ( Y ) がレドックス開始剤系を形成し、

前記ベース部分 A 又は前記触媒部分 B のいずれも、

約 5 重量 % を超える酸性基を含む重合性成分、

5 重量 % を超える 1 官能性 ( メタ ) アクリレート、

約 5 重量 % を超える量の溶媒、

約 5 重量 % を超える酸反応性充填材、

約 10 重量 % を超える量の、約 1 ~ 約 100  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有する充填材粒子、

約 10 重量 % を超える量の非会合ナノサイズ充填材、からなるいかなる成分も含まない、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の歯科用組成物。