

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6250245号
(P6250245)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 K 6/08 (2006.01)

A 6 1 K 6/083 (2006.01)

A 6 1 K 6/08 H

A 6 1 K 6/08 J

A 6 1 K 6/083

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-540300 (P2017-540300)	(73) 特許権者	391003576
(86) (22) 出願日	平成28年10月21日 (2016.10.21)		株式会社トクヤマデンタル
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/081367		東京都台東区台東1丁目38番9号
(87) 国際公開番号	W02017/069274	(74) 代理人	100145713
(87) 国際公開日	平成29年4月27日 (2017.4.27)		弁理士 加藤 電太
審査請求日	平成29年7月28日 (2017.7.28)	(74) 代理人	100136939
(31) 優先権主張番号	特願2015-207053 (P2015-207053)		弁理士 岸武 弘樹
(32) 優先日	平成27年10月21日 (2015.10.21)	(74) 代理人	100087893
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中馬 典嗣
早期審査対象出願		(72) 発明者	秋積 宏伸
			東京都台東区台東1丁目38番9号 株式
			会社トクヤマデンタル内
		(72) 発明者	鳥谷部 慈
			東京都台東区台東1丁目38番9号 株式
			会社トクヤマデンタル内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及び歯科用充填修復材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性単量体成分 (A) , 平均粒子径が $260\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内にある球状フィラー (B) 及び重合開始剤 (C) を含む硬化性組成物であって、厚さ 1 mm の硬化体を形成した状態で、各々色差計を用いて測定した、黒背景下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度 (V) が5未満であり、彩度 (C) が 0.05 以上であり、且つ白背景下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度 (V) が6以上であり、彩度 (C) が2未満であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

前記球状フィラー (B) を構成する個々の粒子のうち 90% 以上が平均粒子径の前後の 5% の範囲内に存在し、前記重合性単量体成分 (A) 及び球状フィラー (B) は、下記式 (1) :

$$n_P < n_F \quad (1)$$

(上記式中、 n_P は、前記重合性単量体成分 (A) を重合して得られる重合体の 25° における屈折率を表し、 n_F は、前記球状フィラー (B) の 25° における屈折率を表す) で示される条件 (X1) を満たすように各々選択されていることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

前記球状フィラー (B) の屈折率 $n_F (25^\circ)$ と、前記重合性単量体成分 (A) の重合体の屈折率 $n_P (25^\circ)$ との差が 0.001 以上であることを特徴とする請求項2に

10

20

記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記重合性単量体成分 (A) として複数種の (メタ) アクリル化合物を含み、該重合性単量体成分 (A) の屈折率 (25) が 1.38 ~ 1.55 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記球状フィラー (B) が球形のシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子であり、その屈折率 (25) が 1.45 ~ 1.58 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる歯科用充填修復材料。

【請求項 7】

前記球状フィラー (B) の平均粒子径が $260\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲内であり、深層面に象牙質部が位置する窩洞の修復用であることを特徴とする請求項 6 に記載の歯科用充填修復材料。

【請求項 8】

前記球状フィラー (B) の平均粒子径が $260\text{ nm} \sim 350\text{ nm}$ の範囲内であり、象牙質部が赤茶系の色調部であることを特徴とする請求項 7 に記載の歯科用充填修復材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物に関し、特に歯科用材料、インク、フィルム、建築材料等の用途に有用であり、中でも歯科用材料として有用な硬化性組成物に関する。詳しくは、染料や顔料を使用することなく外観色調を制御でき、且つ退色や変色の少ない硬化性組成物に関し、特に、簡便性且つ審美性に優れた歯科用充填修復材料として有用な硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、歯科用材料、記録材料、建築材料等の種々の分野において、重合性単量体と、無機又は有機のフィラーとを含む硬化性組成物が使用されている。特に歯科用充填修復材料の分野において、硬化性組成物は、天然歯牙色と同等の色調を付与できることや操作が容易なことから、齲蝕や破折等により損傷を受けた歯牙の修復をするための材料として急速に普及し、近年においては、機械的強度の向上や、歯牙との接着力の向上から、前歯部の修復のみならず、高い咬合圧が加わる臼歯部に対しても使用されている。例えば、特許文献 1 は、硬化深度に優れた光重合用複合組成物として、重合可能なビニルモノマーと、その重合体の屈折率より低い屈折率を有する無機酸化物であって、粒子径 $0.1 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を含む無機酸化物と、可視光により光重合を開始し得る触媒とを含む組成物を開示している。また特許文献 2 は、適度な半透明度を有する硬化物が得られ、かつ硬化深度に優れた光重合用複合組成物として、重合可能なビニルモノマーと、その重合体の屈折率より高い屈折率を有するフィラーと、係る重合体の屈折率より低い屈折率を有するフィラーと、可視光により光重合を開始し得る触媒とを含む組成物を開示している。

【0003】

特許文献 1 及び 2 の組成物等の従来の硬化性組成物の色調調整には、顔料物質、染料物質等が用いられており、色調の異なる顔料物質、染料物質等の配合割合を変更して種々の色調を準備していた。しかしながら、顔料物質及び染料物質による着色は経年劣化によって退色または変色する傾向にある。歯科用充填修復材料においては、顔料物質、染料物質等を含む硬化性組成物は、修復直後は高い色調適合性を示すが、修復後から時間が経過するに従って変色し、修復部位の外観が天然歯と適合しなくなるといった現象が多々生じていた。

【0004】

これに対し、顔料物質、染料物質等を用いずに着色可能な構造物として、光の干渉、回折、屈折、散乱等により発現する構造色を利用するものが知られている。一般的に、物質の色（色の発現）は、ある波長の光が吸収されると、それ以外の光が反射・透過し、その反射光が可視光の波長であれば、それを色として感じることに由来するものである。この発色（色彩）は、一般的には天然又は人工の染料や顔料による発色で、光と物体の間にエネルギーの交換がある発色である。他方、染料や顔料によらないで、光エネルギーの交換なしに、光の物理的な性質によってのみ発現される色がある。これが構造色である。似た用語に「干渉色」があるが、干渉色は構造色の一種である。構造色は、光の回折、屈折、干渉、散乱等によって発現する。例えば、眼鏡のコーティング等による薄膜干渉、薄膜を多層構成にした多層膜干渉、回折格子、フォトニック結晶等において構造色が発現する。これらは、一定の間隔をもつ規則的な構造を有するものであるが、規則構造ではない、例えば、母材に分散された微粒子による散乱によっても構造色は発現する（以上、構造色について、特許文献1～4参照）。例えば、特許文献3は、光の干渉による着色光を発現する記録物として、被記録材の撥液性面上に固体微粒子が凝集配列して規則的周期構造を形成してなる箇所を有する記録物において、撥液性面の標準色票明度が6以下であり、且つ彩度が8以下の黒色又は暗色である記録物を開示している。また特許文献4は、着色染顔料等を用いない、構造色として有彩光色を視感させるカラーシートとして、カラー発色基材シート上に、黒色系無彩色で、且つ体積基準で表す平均粒子径（ d ）＝100～500 nmの範囲にある有機又は無機の球状粒子が規則的に整列されて粒子状積層物を形成してなるカラーシートを開示している。このような光の干渉、回折、屈折、散乱等を利用した構造色による発色は、顔料物質、染料物質等を用いた場合に見られる退色や変色現象がないという利点がある。

10

20

【0005】

近年、歯科用充填修復材料の分野では、咬合の回復だけではなく、自然な歯に見えるような審美的な修復への要求が高まりつつあり、単なる同等の色調だけではなく、歯牙の様々な修復箇所の透明性や色調を再現でき、しかも経年劣化の少ない修復材料が求められている。この点において、特許文献1及び2の組成物はいずれも、フィラーの粒子径分布や、マトリックスである重合体及びフィラー間の屈折率の関係が最適化されておらず、構造色による発色が必ずしも得られず、顔料等を用いて着色していたので、経年劣化による退色や変色現象が生じることがあった。

30

【0006】

そこで特許文献5は、高い審美性を有し、かつ調節可能な半透明性及び高い乳光性を有する硬化性歯科材料として、屈折率＜1.45のモノマーと、屈折率＜1.45の乳光性充填剤と、他の通常の充填剤又は充填剤混合物と、重合開始剤、安定剤及び着色剤からなる群から選ばれた少なくとも一種とを含有する硬化性歯科材料であって、モノマーと乳光性充填剤の屈折率の差が0.04であり、乳光性充填剤の平均粒子サイズが230 nm＋/－50 nmである硬化性歯科材料を開示している。しかし、特許文献5の材料では、モノマーの重合体及び乳光性充填剤間の屈折率の関係が最適化されていないので、構造色による発色が必ずしも十分ではなく、しかも平均粒子サイズの範囲が乳光性を発現する範囲に限定されており、歯牙の様々な修復箇所の透明性や色調を再現するのは困難であった。

40

【0007】

また特許文献6は、オパール効果（鉱物のオパールと同じ特異的光散乱現象）を発現し、優れた審美性が得られる歯科用複合修復材料として、（A）重合性単量体、（B）平均粒子径が0.1～0.5 μ mの範囲であり、粒子径分布の標準偏差値が1.30以内である球状のシリカ系粒子、（C）このシリカ系粒子を有機樹脂マトリックス中に分散させた有機無機複合フィラー、および（D）重合開始剤を含んでなり、球状シリカ系粒子と重合性単量体の重合体との屈折率差が0.1以下であり、有機無機複合フィラーと重合性単量体の重合体との屈折率差が0.1以下である歯科用複合修復材料を開示している。しかし、特許文献6において、オパール効果が得られるのは、実質的に、重合体の屈折率の方が

50

、球状シリカ系粒子及び有機無機複合フィラーの屈折率より大きい場合に限定され、しかもオパール効果は青色系を発現するものである。青色系の歯科用複合修復材料は、歯牙の切端部の修復用には適しているものの、特に黄色～赤色系の象牙質色の色相を再現する必要がある歯頸部等の修復には、必ずしも適していない。このように、特許文献6の材料では、重合体及びフィラー間の屈折率の関係を最適化していないので、歯牙の様々な修復箇所の色調を再現するのは困難である。

【0008】

上述のように、複合修復材料には、様々な治療部位の歯牙の色調を正確に再現することが求められる。天然歯の歯冠部は、象牙質およびエナメル質からなり、各部位で色調（色相、彩度、明度）が異なる。例えば、切端部は象牙質層が薄くほとんどエナメル質となるため透明性が高く、青色系の色相を帯びている。逆に歯頸部は深層の象牙質層が厚いため、不透明であり、切端部と比較し明度（色の濃淡）、彩度（色の鮮やかさ）が高く、該象牙質色の黄色～赤色系の色相を帯びている。すなわち、深層の象牙質層が厚い歯頸部から、該象牙質層の薄い切端部の方向に彩度及び明度が低下し、さらに、ほぼエナメル質のみからなる切端部では色相は青色系を帯びるが、その他の部分では深層の象牙質層の色相を反映して黄色～赤色系を帯びている。このように、歯牙は部位によって色調が異なるため、歯牙の修復において、高い審美性を得るには、色調が各々異なる複数種の修復用硬化性ペーストを用意し、この中から、実際の修復歯牙及びその隣接歯牙（以下、「修復歯牙の周辺」とも言う）と色調が最も良く適合したものを選定して使うことが大切になる（非特許文献5）。

【0009】

こうした色調の選定は、歯科医師が、用意された硬化性ペーストの各硬化体サンプルが集められたシェードガイド（色見本）を用い、それぞれの色調と、口腔内を覗き込んで確認される修復歯牙の周辺の色調とを見比べて、最も近いと感じられるものを選ぶことにより行なわれる。

【0010】

また、修復歯牙の損傷が軽く、窩洞が浅い場合でなければ、上記色調の適合を、単一種の硬化性ペーストの充填で実現することは困難になる。すなわち、窩洞が深い（例えば、4級窩洞など）と、歯牙の色調は、単に歯面部（エナメル質部分）の色調だけでなく、透けて見える深層部（象牙質部分）までの色調も融合してグラデーションに富む状態で観取される。このため、一定の深さごとに、充填する硬化性ペーストの色調を変え、積層充填して、この微妙な色調を再現している。通常は、最深部から、象牙質部分の色調を再現した象牙質修復用の複数種の硬化性ペーストを用いて積層し（通常は、層ごとに硬化させながら積層していく）、最後の表層部に、エナメル質修復用の硬化性ペーストを積層することにより実施されている（例えば、非特許文献5及び6参照）。

【0011】

このように、歯牙の色調には個人差及び部位差があるため、これらを考慮して色調を厳格にコントロールした硬化性ペーストを揃えることは、硬化性ペースト数が膨大になり実質不可能なのが実情である。特に、深層面に象牙質部が位置する窩洞の修復では、明度及び彩度が高く、色相も黄色～赤色系（多くは赤黄色から赤茶色の赤色系）を帯び、その個人差及び部位差による変化が大きいため、上記色調の厳格なコントロールが一層困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開昭62-86003号

【特許文献2】特開昭63-218703号

【特許文献3】特開2001-239661号

【特許文献4】特開2004-276492号

【特許文献5】特表2007-532518号

【特許文献6】国際公開第2011/158742号

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】篠田博之、藤枝一郎共著「色彩工学入門」、森北出版株式会社、2007年5月1日第1刷発行、pp. 73 ~ 78

【非特許文献2】斎藤勝弘共「光と色彩の科学」、株式会社講談社、2010年10月20日第1刷発行、pp. 118 ~ 139

【非特許文献3】日本色彩学会編、「新編色彩科学ハンドブック（第3版）」、東京大学出版会、2011年4月発行、pp. 1130 ~ 1181

【非特許文献4】JIS Z 8102, Z 8110

10

【非特許文献5】松村英雄、田上順次監修、「接着YEARBOOK 2006」、第1版、クインテッセンス出版株式会社、2006年8月発行、pp. 129 - 137

【非特許文献6】宮崎真至著、「コンポジットレジン修復のサイエンス&テクニック」、第1版、クインテッセンス出版株式会社、2010年1月発行、pp. 48 - 49

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

光の干渉，回折，屈折，散乱等による構造色によって着色した光を利用する硬化性組成物による歯牙の修復には、顔料等の着色物質を用いなくてよい利点がある。しかし、歯牙の修復において、個体差や修復箇所により濃淡がある天然歯牙の色調に対し、極力少ない色種で適合可能な硬化性組成物が望まれている。

20

【0015】

従って、本発明の目的は、窩洞、特に、深層に象牙質部を含む窩洞において、その修復作業性が良好であると共に、形成される硬化体の外観が天然歯牙と調和し、且つ天然歯牙との調和が長期に亘って継続する硬化性組成物、及びこの組成物からなる歯科用充填修復材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記の課題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を続けてきた。その結果、硬化体を形成した状態において、黒背景下では赤色系の色相で発色し、白背景下では有色光が発せられずに実質的に白色である、特異な色調挙動を発現する硬化性組成物は、天然歯牙に対して優れた色調適合性を有しており、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0017】

すなわち、本発明の硬化性組成物は、重合性単量体成分（A）、平均粒子径が260 nm ~ 1000 nmの範囲内にある球状フィラー（B）及び重合開始剤（C）を含むものであって、厚さ1 mmの硬化体を形成した状態で、各々色差計を用いて測定した、黒背景下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度（V）が5未満であり、彩度（C）が0.05以上であり、且つ白背景下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度（V）が6以上であり、彩度（C）が2未満であることを特徴とする。

40

【0018】

上記硬化性組成物は、前記球状フィラー（B）として、構成する個々の粒子のうち90%以上が平均粒子径の前後の5%の範囲内に存在する粒度分布を有するものを選択し、かつ

前記重合性単量体成分（A）及び球状フィラー（B）として、下記式（1）：

$$n P < n F \quad (1)$$

（上記式中、n Pは、前記重合性単量体成分（A）を重合して得られる重合体の25における屈折率を表し、n Fは、前記球状フィラー（B）の25における屈折率を表す）で示される条件（X1）を満たすものを各々選択することにより得られる。

【0019】

50

天然歯牙に対して一層優れた色調適合性を有するために、前記球状フィラー（Ｂ）の屈折率 $n_F(25)$ と、前記重合性単量体成分（Ａ）の重合体の屈折率 $n_P(25)$ との差は、 0.001 以上であるのが好ましく、 0.002 以上であるのがより好ましく、 0.005 以上であるのが最も好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の好ましい例では、前記重合性単量体成分（Ａ）として複数種の（メタ）アクリル化合物を含み、該重合性単量体成分（Ａ）の屈折率（２５℃）は１．３８～１．５５の範囲にある。

【 0 0 2 1 】

本発明の別の好ましい例では、前記球状フィラー（Ｂ）は球形のシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子であり、その屈折率（ n_d ）は $1.45 \sim 1.58$ の範囲にある。

【 0 0 2 2 】

本発明の歯科用充填修復材料は、上記硬化性組成物からなることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

上記歯科用充填修復材料において、前記球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径は260 nm～500 nmの範囲内であるのが好ましい。この歯科用充填修復材料は、深層面に象牙質部が位置する窩洞の修復用に好適である。

【 0 0 2 4 】

前記球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径は２６０ｎｍ～３５０ｎｍの範囲内であるのがより好ましい。この歯科用充填修復材料は、象牙質部が赤茶系の色調部である窩洞の修復用に好適である。

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明の硬化性組成物及びこれを用いた歯科用充填修復材料は、歯牙の修復において、窩洞の修復作業性が良好であると共に、形成される硬化体の外観が天然歯と調和し、且つ天然歯牙との調和が長期に亘って継続する修復が可能である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

本発明の硬化性組成物は、重合性単量体（Ａ）、平均粒子径が２３０ｎｍ～１０００ｎｍの範囲内にある球状フィラー（Ｂ）及び重合開始剤（Ｃ）を含有してなる。

【 0 0 2 7 】

本発明の硬化性組成物は、厚さ 1 mm の硬化体を形成した状態で、各々色差計を用いて測定した、黒背景（マンセル表色系による明度が 1 の下地）下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度（V）が 5 未満であり、彩度（C）が 0.05 以上であり、且つ白背景（マンセル表色系による明度が 9.5 の下地）下での着色光のマンセル表色系による測色値の明度（V）が 6 以上であり、彩度（C）が 2 未満である、特異な色調挙動を有している。黒背景下での着色光の明度（V）は、4.5 以下であるのが好ましく、4.0 以下であるのがより好ましい。黒背景下での着色光の彩度（C）は、0.07 以上であるのが好ましく、0.09 以上であるのがより好ましい。白背景下での着色光の明度（V）は、6.5 以上であるのが好ましく、7.0 以上であるのがより好ましい。白背景下での着色光の彩度（C）は、1.5 以下であるのが好ましく、1.2 以下であるのがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

上記含有される球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径が２３０ｎｍ～１０００ｎｍであることから、黒背景下での着色光は黄色～赤色系であり、具体的には、着色光をマンセル表色系で測定した測色値の色相（Ｈ）は、０Ｐ以上１０Ｐ未満、０ＲＰ以上１０ＲＰ未満、０Ｒ以上１０Ｒ未満、０ＹＲ以上１０ＹＲ未満、０Ｙ以上１０Ｙ未満、０ＧＹ以上１０ＧＹ未満の範囲になる。好ましくは、０Ｐ以上１０Ｐ未満、０ＲＰ以上１０ＲＰ未満、０Ｒ以上１０Ｒ未満、０ＹＲ以上１０ＹＲ未満、０Ｙ以上１０Ｙ未満の範囲であり、より好ましくは、０ＲＰ以上１０ＲＰ未満、０Ｒ以上１０Ｒ未満、０ＹＲ以上１０ＹＲ未満、０Ｙ以

上10Y未満の範囲である。

【0029】

斯様に黒背景下で赤色系の色相になる性状については、硬化体周辺が赤色系を呈した環境下であれば、その環境が赤黄色から赤茶色に様々に変化しても、明度、彩度及び色相のいずれも良好に調和する。具体的には、背景（下地環境）の色度（色相及び彩度）が高い場合には、照射光などの外光が高色度の背景によって吸収され、硬化体からの着色光以外の光が抑制されるため、着色光が観察できる。一方、背景（下地環境）の歯牙の色度が低い場合には、照射光などの外光が低色度の背景で散乱し、その散乱光が硬化体から生じる着色光より強いため、着色光が打ち消され、弱くなる。従って、本発明の硬化性組成物の硬化体においては、色度の高い下地環境に対しては、強い着色光が生じ、色度の低い下地環境に対しては、弱い着色光が生じるため、赤色系の様々な周辺環境に対して幅広く調和する効果が発揮される。

10

【0030】

こうした特異な色調挙動を発現する硬化性組成物は、以下に説明する、特定の平均粒子径を有し、かつ粒度分布が狭い球状フィラー（B）を用いること、並びに重合性単量体成分（A）の重合体及び球状フィラー（B）間の屈折率の関係を下記式（1）：

$$n_P < n_F \quad (1)$$

（上記式中、 n_P は、重合性単量体成分（A）を重合して得られる重合体の25における屈折率を表し、 n_F は、球状フィラー（B）の25における屈折率を表す）で示される条件（X1）を満たすように選択することにより得られる。

20

【0031】

球状フィラー（B）の平均粒子径が230nm～1000nmであり、且つ、球状フィラー（B）を構成する個々の粒子の90%（個数基準）以上が平均粒子径の前後の5%の範囲内に存在することが重要である。つまり、球状フィラー（B）は、多数の一次粒子から構成されており、該多数の一次粒子の平均粒子径の前後の5%の範囲（平均粒子径の値を100%として、その数値の±5%の粒子径範囲）に、一次粒子の総個数のうち90%以上の個数の一次粒子が存在していることを意味する。この割合は、91%以上が好ましく、93%以上がより好ましい。干渉、回折、屈折、散乱等（以下、単に「干渉、散乱等」という）により発現する構造色を呈する着色光は、ブラッグ条件に則って回折・干渉が起こって特定波長の光が強調されたり、特定波長の光以外の光が散乱されて特定波長の光のみが反射されたりすることにより発現するものであり、上記平均粒子径及び粒度分布を有する球状フィラーを配合すると、その平均粒子径に従って硬化性組成物の硬化体には、黄色～赤色系の着色光が発現する。当該干渉、散乱等による着色光の発現効果を一層高める観点から、球状フィラーの平均粒子径は230～800nmの範囲内であるのが好ましく、230～500nmの範囲内であるのがより好ましく、260nm～350nmの範囲内であるのが最も好ましい。230nmより小さい平均粒子径の球状フィラーを用いた場合、着色が青色系になり、象牙質の色調に対して調和しない。なお平均粒子径が100nmより小さい球状フィラーを用いた場合には、構造色が生じ難い。一方、平均粒子径が1000nmより大きい球状フィラーを用いた場合には、光の干渉、散乱等の発現は期待できるが、球状フィラーの沈降や研磨性の低下が生じるため、歯科用充填修復材料としては好ましくない。

30

40

【0032】

本発明の硬化性組成物は、球状フィラー（B）の230nm～1000nmの平均粒子径に応じて、黄色～赤色系の着色光を発現する。上述のように、歯冠において、切端部以外のほとんどの修復窩洞の深層部には象牙質が位置しており、該象牙質はその明度及び彩度が高く、色相が黄色～赤色系（特に赤黄色から赤茶色の赤色系）であり、しかもその個人差及び部位差による変化が大きい。そのため、従来、こうした深層面が象牙質部に位置する窩洞を修復する場合、色調を適合させるのが特に難しかった。なお、修復窩洞の深層部とは、修復窩洞の窩底部、及びエナメル質が位置する表層部より下方の側壁部を意味する。これに対して、上記平均粒子径及び粒度分布を有する球状フィラー（B）が配合され

50

た本発明の硬化性組成物を用いると、上記黄色～赤色系の構造色が発色し、背景の象牙質の色調と良く調和し、修復後において歯牙との適合性に優れた修復部が得られる。一方、平均粒子径150nm以上～230nm未満の範囲の球状フィラーを用いた場合、得られる着色光は青色系であり、上記深層部の象牙質面の色調には調和しない。

【0033】

このように、本願の硬化性組成物によれば、光の干渉、散乱等による着色光が明瞭に確認でき、染料物質、顔料物質等を用いずに、天然歯に近い外観の修復部位を形成可能な充填修復材料を得ることができる。構造色が光の干渉により生じる部分では、球状フィラーの粒子径と光の干渉現象との関係は、ブラッグ回折条件に従うと考えられる。

【0034】

天然歯牙の色調には個人差があり、修復する部位によっても色調が異なるが、本発明の光の干渉、散乱等の現象を利用した硬化性組成物は様々な色調に対応できる。具体的には、背景（下地）である歯牙の色度（色相及び彩度）が高い場合には、照射光などの外光が高色度の背景によって吸収され、光の干渉、散乱等の現象を利用した硬化性組成物の硬化体から生じる着色光（干渉光、散乱反射光等）以外の光が抑制されるため、着色光が観察できる。一方、背景（下地）である歯牙の色度が低い場合には、照射光などの外光が低色度の背景で散乱し、その散乱光が、光の干渉、散乱等の現象を利用した硬化性組成物の硬化体から生じる着色光（干渉光、散乱反射光等）より強いいため、着色光が打ち消されて弱くなる。

【0035】

上述のように、色度の高い天然歯牙に対しては、強い着色光が生じ、色度の低い天然歯牙に対しては、弱い着色光が生じるため、本発明の硬化性組成物は、一種のペーストでカバーできる色調の範囲が広く、従来よりも少ない色種のペーストで幅広い色調適合性が得られる。このように、少ない色種のペーストで色度の高低によらず天然歯牙と色調を適合させることは、顔料等の着色物質の配合により調整される従来のペーストで達成することは困難である。

【0036】

本発明の硬化性組成物は、干渉、散乱等の現象によって着色光が発生することを特徴としているが、該着色光が発生するか否かは、色差計を用いて黒背景下及び白背景下の双方の条件で分光反射率特性を測定することにより確認することができる。黒背景下では、上述した条件を満たす場合、着色光に応じた特有の反射可視スペクトルが明瞭に確認されるが、白背景下では、可視光（380 - 780 nm）の実質的な全範囲にわたり、実質的に均一な反射率を示し、特定の反射可視スペクトルは確認されず、実質的に無色である。これは、黒背景下においては、外光（例えばC光源、D65光源等）が吸収又は遮光されて干渉、散乱等による着色光が強調され、一方、白背景下においては、外光の散乱光が強いいため干渉、散乱等による着色光が観察され難くなるためと考えられる。

【0037】

本発明の効果を発現させる上では、重合性単量体成分の重合体の屈折率 n_P と球状フィラーの屈折率 n_F の関係が式（1）：

$$n_P < n_F \quad (1)$$

で示される条件（X1）を満たすことが重要である。

【0038】

式（1）に示すように、本発明の硬化性組成物は、重合性単量体成分の重合体及び球状フィラーの屈折率の関係が $n_P < n_F$ にある。球状フィラーの屈折率が高く、マトリックスである重合体の屈折率が低い場合、干渉、散乱等による着色光が強く発現するが、逆の場合、短波長の光が干渉・散乱されやすくなり、得られる着色光は短波長化して青みを帯びたものとなり、様々な色調の修復箇所に対する色調適合性が不良となり易い。

【0039】

以下、本発明の硬化性組成物の各成分について説明する。

<重合性単量体成分（A）>

10

20

30

40

50

重合性単量体成分としては、公知のものが特に制限なく使用できる。歯科用途として見た場合、重合速度の観点から、ラジカル重合性、或いはカチオン重合性の単量体が好ましい。特に好ましいラジカル重合性単量体は(メタ)アクリル化合物である。(メタ)アクリル化合物としては、以下に例示する(メタ)アクリレート類が挙げられる。特に好ましいカチオン重合性単量体としては、エポキシ類及びオキセタン類が挙げられる。

【0040】

(メタ)アクリレート類として、一般に、好適に使用されるものを例示すれば、下記(イ)～(ハ)に示されるものが挙げられる。

(イ)二官能重合性単量体

(i)芳香族化合物系のもの

2, 2 - ビス(メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス[(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、

2(4 - メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) - 2(4 - メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、

2(4 - メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) - 2 - (4 - メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン

及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、

3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらメタクリレートに対応するアクリレートのような - OH基を有するビニルモノマーと、ジイソシアネートメチルベンゼン、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族基を有するジイソシアネート化合物との付加から得られるジアダクト等。

(ii)脂肪族化合物系のもの

エチレングリコールジメタクリレート、

ジエチレングリコールジメタクリレート、

トリエチレングリコールジメタクリレート、

テトラエチレングリコールジメタクリレート、

ネオペンチルグリコールジメタクリレート、

1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、

1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、

1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、

およびこれらのメタクリレートに対応するアクリレート；

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、

3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート等のメタクリレートあるいはこれらのメタクリレートに対応するアクリレートのような - OH基を有するビニルモノマーと、ヘキサメチレンジイソシアネート、

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、

ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、イソフォロンジイソシアネート、

メチレンビス(4 - シクロヘキシルイソシアネート)等のジイソシアネート化合物との付

10

20

30

40

50

加体から得られるジアダクト、例えば、1, 6 - ビス (メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ) トリメチルヘキサン;

1, 2 - ビス (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) エチル等。

(ロ) 三官能重合性単量体

トリメチロールプロパントリメタクリレート、

トリメチロールエタントリメタクリレート、

ペンタエリスリトールトリメタクリレート、

トリメチロールメタントリメタクリレート等のメタクリレート及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等。

(ハ) 四官能重合性単量体

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、

ペンタエリスリトールテトラアクリレート; 及び

ジイソシアネートメチルベンゼン、

ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、

イソフォロンジイソシアネート、

ヘキサメチレンジイソシアネート、

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、

メチレンビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、

4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、

トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、グリシドールジメタクリレートとの付加体から得られるジアダクト等。

【0041】

これら多官能の (メタ) アクリレート系重合性単量体は、必要に応じて複数の種類のものを併用しても良い。

【0042】

さらに、必要に応じて、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート、及びこれらのメタクリレートに対応するアクリレート等の単官能の (メタ) アクリレート系単量体や、上記 (メタ) アクリレート系単量体以外の重合性単量体を用いても良い。

【0043】

本発明において、重合性単量体成分 (A) としては、硬化体の物性 (機械的特性や歯質に対する接着性) 調整のため、一般に、複数種の重合性単量体が使用されるが、この際、成分 (A) の屈折率が 1.38 ~ 1.55 の範囲内となるように、重合性単量体の種類及び配合割合を設定することが望ましい。即ち、成分 (A) の屈折率を 1.38 ~ 1.55 の範囲内に設定することにより、重合性単量体成分 (A) から得られる重合体の屈折率 n_p を、おおよそ 1.40 ~ 1.57 の範囲内に設定できる。なお、重合性単量体を複数種類用いる場合があるが、この場合の屈折率は、複数種の重合性単量体の混合物の屈折率が上記範囲内に入っていれば良く、個々の重合性単量体の屈折率は必ずしも上記範囲内に入っていなくてもよい。

【0044】

なお、重合性単量体及びその重合体の屈折率は、25℃にてアッペ屈折率計を用いて求めることができる。

【0045】

< 球状フィラー (B) >

一般的な硬化性組成物には、無機粉体や有機粉体などの種々の充填材が含まれているが、本発明の硬化性組成物には、干渉、散乱等による着色光を発現させる目的で、平均粒子径が 230 ~ 1000 nm である球状フィラー (B) が配合される。本発明の硬化性組成物において特徴的なことは、構成する充填材が球状であり、且つ粒子径分布が狭い点である。干渉による着色光は、構成する粒子が比較的規則的に集積された部分で生じ、散乱

10

20

30

40

50

による着色光は、構成する粒子が無秩序に分散された部分で生じる。本発明の硬化性組成物を構成する球状フィラー（Ｂ）は、球状であり、且つ粒子径分布が狭いため、干渉、散乱等による着色光が生じる。一方、粉碎等によって製造される不定形粒子を用いた場合、粒子径分布が広く、形状も不均一であるため、規則的に集積されず、着色光は生じない。

【００４６】

本発明で使用している文言「球状フィラーが比較的規則的に集積されている」は、球状フィラーが、重合性単量体成分に均一に分散され、一定の秩序がある等方的な構造に配列されている状態を意味する。

【００４７】

球状フィラー（Ｂ）としては、下記平均粒子径及び粒子径分布の要件を満たす限り、歯科分野において、一般的な硬化性組成物の成分として使用されるものが制限なく使用できるが、具体的には、非晶質シリカ、シリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子（シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニアなど）、石英、アルミナ、バリウムガラス、ジルコニア、チタニア、ランタノイド、コロイダルシリカ等の無機粉体が挙げられる。さらに、有機粉体や有機無機複合粉体も使用できる。

【００４８】

このうち屈折率の調整が容易であることから、シリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子が好ましい。

【００４９】

前記したように球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径は２３０ｎｍ～１０００ｎｍであり、粒子径に従って硬化性組成物の硬化体には、黄色～赤色系の着色光が発現するが、このうち平均粒子径２３０ｎｍ～２６０ｎｍの範囲の球状フィラーを用いた場合には、得られる着色光は黄色系であり、修復歯牙の周辺の歯面色調が、シェードガイド「ＶＩＴＡＰＡＮ Ｃｌａｓｓｉｃａｌ（登録商標）」におけるＢ系（赤黄色）の範疇にある窩洞の修復に有用である。平均粒子径２６０ｎｍ～３５０ｎｍの範囲の球状フィラーを用いた場合、得られる着色光は赤色系であり、修復歯牙の周辺の歯面色調が、シェードガイド「ＶＩＴＡＰＡＮ Ｃｌａｓｓｉｃａｌ（登録商標）」におけるＡ系（赤茶色）の範疇にある窩洞の修復に有用である。象牙質の色相はこうした赤色系のものが多いため、本発明では、斯様に平均粒子径２６０ｎｍ～３５０ｎｍの範囲の球状フィラーを用いる態様において、多様な色調の修復歯牙に対して、幅広く適合性が良くなり最も好ましい。

【００５０】

なお、球状フィラーは一次粒子径が上記平均値範囲にあることが重要であり、この要件を満たす粒子であれば該一次粒子の個々は多少の凝集粒子として存在していても良い。しかしながら、できるだけ独立粒子として存在しているのが好ましく、具体的には、１０μｍ以上の凝集粒子が１０体積％未満であるのが好ましい。

【００５１】

本発明において、球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡により粉体の写真を撮影し、その写真の単位視野内に観察される全粒子（３０個以上）の数及び全粒子の一次粒子径（最大径）をそれぞれ測定し、得られた測定値に基づき下記式により算出した平均値とする。

【００５２】

【数１】

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{数平均})$$

（ｎ：粒子の数、 x_i ： i 番目の粒子の一次粒子径（最大径））

【００５３】

本発明において、球状フィラー（Ｂ）の平均粒子径±５％の範囲内の粒子の割合（％）

は、上記写真の単位視野内における全粒子（30個以上）のうち、上記で求めた平均粒子径の±5%の粒子径範囲外の一次粒子径（最大径）を有する粒子の数を計測し、その値を上記全粒子の数から減じて、上記写真の単位視野内における平均粒子径±5%の粒子径範囲内の粒子数を求め、下記式：

球状フィラー（B）の平均粒子径±5%の範囲内の粒子の割合（%）＝〔（走査型電子顕微鏡写真の単位視野内における平均粒子径±5%の粒子径範囲内の粒子数）／（走査型電子顕微鏡写真の単位視野内における全粒子数）〕×100

に従って算出した。

【0054】

ここで、球状フィラーの球状とは、略球状であればよく、必ずしも完全な真球である必要はない。一般には、走査型電子顕微鏡で粒子の写真を撮り、その単位視野内にあるそれぞれの粒子（30個以上）について、その最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した平均均斉度が0.6以上、より好ましくは0.8以上のものであればよい。

【0055】

本発明においてシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子とは、シリカとチタン族（周期律表第Ⅴ族元素）酸化物との複合酸化物であり、シリカ・チタニア、シリカ・ジルコニア、シリカ・チタニア・ジルコニア等が挙げられる。このうちフィラーの屈折率の調整が可能である他、高いX線不透過性も付与できることから、シリカ・ジルコニアが好ましい。その複合比は特に制限されないが、十分なX線不透過性を付与することと、屈折率を後述する好適な範囲にする観点から、シリカの含有量が70～95モル%であり、チタン族酸化物の含有量が5～30モル%であるものが好ましい。シリカ・ジルコニアの場合、このように各複合比を変化させることにより、その屈折率を自在に変化させることができる。

【0056】

なお、これらシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子には、少量であれば、シリカ及びチタン族酸化物以外の金属酸化物の複合も許容される。具体的には、酸化ナトリウム、酸化リチウム等のアルカリ金属酸化物を10モル%以内で含有させても良い。

【0057】

こうしたシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子の製造方法は特に限定されないが、本発明の特定の球状フィラーを得るためには、例えば、加水分解可能な有機ケイ素化合物と加水分解可能な有機チタン族金属化合物とを含んだ混合溶液を、アルカリ性溶媒中に添加し、加水分解を行って反応生成物を析出させる、いわゆるゾルゲル法が好適に採用される。

【0058】

これらのシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子は、シランカップリング剤により表面処理されても良い。シランカップリング剤による表面処理により、重合性単量体成分（A）の重合体部分との界面強度に優れたものになる。代表的なシランカップリング剤としては、例えばγ-メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等の有機ケイ素化合物が挙げられる。これらシランカップリング剤の表面処理量に特に制限はなく、得られる硬化性組成物の機械的物性等を予め実験で確認したうえで最適値を決定すればよいが、好適な範囲を例示すれば、粒子100重量部に対して0.1～15重量部の範囲である。

【0059】

上述のように、天然歯牙に対する良好な色調適合性を発現する、干渉、散乱等による着色光は、下記式（1）：

$$n_P < n_F \quad (1)$$

（上記式中、 n_P は重合性単量体成分（A）を重合して得られる重合体の25における屈折率を表し、 n_F は球状フィラー（B）の25における屈折率を表す）を満たす場合に得られる。

【0060】

10

20

30

40

50

すなわち、球状フィラー（Ｂ）の屈折率は、重合性単量体成分（Ａ）を重合して得られる重合体の屈折率より高い状態にあるということである。球状フィラー（Ｂ）の屈折率 $n_F(25)$ と、重合性単量体成分（Ａ）の重合体の屈折率 $n_P(25)$ との差は、 0.001 以上であるのが好ましく、 0.002 以上であるのがより好ましく、 0.005 以上であるのが最も好ましい。屈折率については、硬化体の透明性が高い場合により鮮明に発現することから、球状フィラー（Ｂ）は、重合性単量体成分（Ａ）の重合体との屈折率差が 0.1 以下、より好ましくは 0.05 以下であって、透明性をできるだけ損なわないものを選定して用いるのが好ましい。

【0061】

本発明における球状フィラー（Ｂ）の配合量は、重合性単量体成分（Ａ） 100 質量部に対して、 $50 \sim 1500$ 質量部である。シリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子を 50 質量部以上配合することにより、干渉、散乱等による着色光が良好に発現するようになる。また、複合酸化物粒子として、重合性単量体成分（Ａ）の重合体との屈折率差が前記 0.1 を上回るものを用いる場合において、硬化体の透明性が低下して、着色光の発現効果も十分に発現しなくなる虞がある。これらを勘案すると、球状フィラー（Ｂ）の配合量は、重合性単量体成分（Ａ） 100 質量部に対して $100 \sim 1500$ 質量部が好適であり、 $150 \sim 1500$ 質量部が特に好適である。

【0062】

球状フィラー（Ｂ）の内、シリカ系フィラー、特にシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物の屈折率は、シリカ分の含有量に応じて $1.45 \sim 1.58$ 程度の範囲となる。即ち、重合性単量体成分（Ａ）の屈折率を前述した範囲（ $1.38 \sim 1.55$ ）の範囲に設定しておくことにより、前述した条件（ $X1$ ）を満たすように、球状フィラー（Ｂ）を容易に選択することができるわけである。即ち、適当な量のシリカ分を含むシリカ・チタン族酸化物系複合酸化物（例えばシリカ・チタニア或いはシリカ・ジルコニアなど）を使用すればよい。

【0063】

< 重合開始剤（Ｃ） >

本発明で用いる重合開始剤は、本組成を重合硬化させる目的で配合させるが、公知の如何なる重合開始剤でも特に制限されることなく用いられる。

【0064】

中でも、口腔内で硬化させる場合が多い歯科の直接充填修復用途では光重合開始剤、又は化学重合開始剤組成が好ましく、混合操作の必要が無く簡便な点から、光重合開始剤（組成）が好ましい。

【0065】

光重合に用いる重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール類、ベンゾフェノン、 $4,4'$ -ジメチルベンゾフェノン、 4 -メタクリロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ジアセチル、 $2,3$ -ペンタジオンベンジル、カンファーキノン、 $9,10$ -フェナントラキノン、 $9,10$ -アントラキノンなどの α -ジケトン類、 $2,4$ -ジエトキシチオキサンソン、 2 -クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン等のチオキサンソン化合物、ビス-（ $2,6$ -ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキシサイド、ビス-（ $2,6$ -ジクロロベンゾイル）- $2,5$ -ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス-（ $2,6$ -ジクロロベンゾイル）- 4 -プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス-（ $2,6$ -ジクロロベンゾイル）- 1 -ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス（ $2,4,6$ -トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシサイドなどのビスアシルホスフィンオキシサイド類等が使用できる。

【0066】

なお、光重合開始剤には、しばしば還元剤が添加されるが、その例としては、 2 -（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、 4 -ジメチルアミノ安息香酸エチル（ p -N,N

10

20

30

40

50

- ジメチルアミノ安息香酸エチル)、N-メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン類、ラウリルアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどのアルデヒド類、2-メルカプトベンゾオキサゾール、1-デカンチオール、チオサルチル酸、チオ安息香酸などの含イオウ化合物などを挙げることができる。

【0067】

更に、上記光重合開始剤及び還元性化合物に加えて光酸発生剤を加えて用いる例がしばしば見られる。このような光酸発生剤としては、ジアリールヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、スルホン酸エステル化合物、およびハロメチル置換-S-トリアジン誘導体、ピリジニウム塩系化合物等が挙げられる。

【0068】

本発明において、シリカ・チタン族酸化物系複合酸化物粒子による硬化性組成物の色調の変化は、重合開始剤に還元剤としてアミン類が含有されていた場合に顕著に生じるため、本発明では斯様にアミン類を重合開始剤と併用するのが特に効果的である。

【0069】

これら重合開始剤は単独で用いることもあるが、2種以上を混合して使用してもよい。重合開始剤の配合量は目的に応じて有効量を選択すればよいが、重合性単量体100重量部に対して通常0.01~10重量部の割合であり、より好ましくは0.1~5重量部の割合で使用される。

【0070】

<その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物には、その効果を阻害しない範囲で、上記(A)~(C)成分の他、公知の他の添加剤を配合することができる。具体的には、重合禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。また、粘度調整等を目的として、光の波長より十分に小さく色調や透明性に影響を与え難い粒子径のフィラーを配合することができる。

【0071】

本発明では前述したとおり、顔料などの着色物質を用いなくても、一種のペースト(硬化性組成物)でカバーできる色調の範囲が広く、少ない色種のペーストで天然歯牙に対する幅広い色調適合性が得られ、良好な修復が可能である。したがって、時間と共に変色する虞のある顔料は配合しない態様が好ましい。ただし、本発明においては、顔料の配合自体を否定するものではなく、球状フィラーの干渉、散乱等による着色光の妨げにならない程度の顔料は配合しても構わない。具体的には、重合性単量体100質量部に対して0.0005~0.5質量部程度、好ましくは0.001~0.3質量部程度の顔料であれば配合しても構わない。

【0072】

本発明の硬化性組成物は上記のような光硬化性コンポジットレジンに代表される歯科用充填修復材料として特に好適に使用されるが、それに限定されるものではなく、その他の用途にも好適に使用できる。そのような用途としては、例えば歯科用セメント、支台築造用の修復材料等が挙げられる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の説明における実施例1は、参考例1と読み替えるものとする。

【0074】

本発明における各種物性測定方法は、それぞれ以下のとおりである。

【0075】

(1) 球状フィラーの平均粒子径

走査型電子顕微鏡(フィリップス社製、「XL-30S」)で粉体の写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される全粒子(30個以上)の数及び全粒子の一次粒子径(最大径)をそれぞれ測定し、得られた測定値に基づき下記式により平均粒子径を算出した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

【 数 2 】

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{数平均})$$

（ n ：粒子の数、 x_i ： i 番目の粒子の一次粒子径（最大径））

【 0 0 7 7 】

（ 2 ） 平均粒子径 $\pm 5\%$ の範囲内の粒子の割合

10

（ 1 ）で撮影した写真の単位視野内における全粒子（ 30 個以上）のうち、（ 1 ）で求めた平均粒子径の $\pm 5\%$ の粒子径範囲外の一次粒子径（最大径）を有する粒子の数を計測し、その値を上記全粒子の数から減じて、上記写真の単位視野内における平均粒子径 $\pm 5\%$ の粒子径範囲内の粒子数を求め、下記式：

球状フィラー（ B ）の平均粒子径 $\pm 5\%$ の範囲内の粒子の割合（ % ） = [（走査型電子顕微鏡写真の単位視野内における平均粒子径 $\pm 5\%$ の粒子径範囲内の粒子数） / （走査型電子顕微鏡写真の単位視野内における全粒子数）] $\times 100$

に従って算出した。

【 0 0 7 8 】

（ 3 ） 屈折率の測定

20

< 重合性単量体成分（ A ）の屈折率 >

重合性単量体及びその混合物の屈折率は、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて 25 の恒温室にて測定した。

【 0 0 7 9 】

< 重合体の屈折率 n_P >

重合性単量体（或いは重合性単量体の混合物）の重合体の屈折率は、窩洞内での重合条件とほぼ同じ条件で重合した重合体を、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて 25 の恒温室にて測定した。

【 0 0 8 0 】

即ち、カンファーキノン（ C Q ） 0 . 2 質量 %、 p - N , N - ジメチルアミノ安息香酸エチル（ D M B E ） 0 . 3 質量 %、及びヒドロキノンモノメチルエーテル（ H Q M E ） 0 . 1 5 質量 % を混合した均一な重合性単量体（或いは重合性単量体の混合物）を、 $\phi 7 \text{ mm} \times 0 . 5 \text{ mm}$ の孔を有する型に入れ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。その後、光量 $500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ のハロゲン型歯科用光照射器（ D e m e t r o n L C、サイブロン社製）を用いて 30 秒間光照射し硬化させた後、型から取り出して、重合性単量体の重合体を作製した。アッペ屈折率計（アタゴ社製）に重合体をセットする際に、重合体と測定面を密着させる目的で、試料を溶解せず、かつ試料よりも屈折率の高い溶媒（プロモナフタレン）を試料に滴下し測定した。

30

【 0 0 8 1 】

< 球状フィラー及びその他の無機充填材の屈折率 >

40

用いた球状フィラーの屈折率 n_F 及びその他の無機充填材の屈折率は、アッペ屈折率計（アタゴ社製）を用いて液浸法によって測定した。

【 0 0 8 2 】

即ち、25 の恒温室において、100 ml サンプル瓶中、球状フィラー若しくはその他の無機充填材又はこれらのうちのいずれかの表面処理物 1 g を無水トルエン 50 ml 中に分散させる。この分散液をスターラーで攪拌しながら 1 - プロモトルエンを少しずつ滴下し、分散液が最も透明になった時点の分散液の屈折率を測定することにより、球状フィラーの屈折率 n_F 、及びその他の無機充填材の屈折率を得た。

【 0 0 8 3 】

（ 4 ） 目視による着色光の評価

50

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを7mmφ×1mmの孔を有する型にいれ、両面はポリエステルフィルムで圧接した。可視光線照射器（トクヤマ製、パワーライト）で両面を30秒ずつ光照射し硬化させた後、型から取り出して、10mm角程度の黒いテープ（カーボンテープ）の粘着面に載せ、目視にて着色光の色調を確認した。

【0084】

（5）着色光の波長

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを7mmφ×1mmの孔を有する型にいれ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。可視光線照射器（トクヤマ製、パワーライト）で両面を30秒ずつ光照射し硬化させた後、型から取り出して、色差計（東京電色製、「TC-1800MKII」）を用いて、黒背景（マンセル表色系による明度が1の下地）下及び白背景（マンセル表色系による明度が9.5の下地）下で分光反射率を測定し、黒背景下における反射率の極大点を着色光の波長とした。

【0085】

（6）色相，明度及び彩度

上記と同様にして、各々のペーストを用いて厚さ1mmの硬化体を作成し、色差計（東京電色製、「TC-1800MKII」）を用い、黒背景（マンセル表色系による明度が1の下地）下及び白背景（マンセル表色系による明度が9.5の下地）下の各々において、JIS Z 8722に準拠してマンセル表色系による色相（H），明度（V）及び彩度（C）を測定した。

【0086】

（7）色調適合性の評価

色調適合性の評価には、象牙質部とエナメル質部からなり、象牙質部はエナメル質部で覆われている修復用模型歯（硬質レジン歯）を用いた。右上1番の切端部欠損窩洞（幅2mm、高さ1mm）を再現した歯牙修復用模型歯（横径9mm、歯冠長12mm）、または右下6番のⅠ級窩洞（直径4mm、深さ2mm）を再現した歯牙修復用模型歯（横径10mm）、または右上3番の歯頸部欠損窩洞（直径4mm、深さ2mm）を再現した歯牙修復用模型歯（横径9mm、歯冠長12mm）を用いて、欠損部に硬化性ペーストを充填し、硬化し、研磨し、色調適合性を目視にて確認した。なお歯牙修復用模型歯としては、シェードガイド「VITAPAN Classical（登録商標）」におけるA系（赤茶色）の範疇にあって、高彩度の高色度模型歯と低彩度の低色度模型歯、及びシェードガイド「VITAPAN Classical（登録商標）」におけるB系（赤黄色）の範疇にあって、高彩度の高色度模型歯と低彩度の低色度模型歯を用いた。

【0087】

色調適合性の評価基準：

：修復物の色調が歯牙修復用模型歯と良く適合している。

適合性の高度に応じて、1＞2の2段階でさらに詳細に評価した。

○：修復物の色調が歯牙修復用模型歯と類似している。

類似の度合いに応じて、○1＞○2の2段階でさらに詳細に評価した。

：修復物の色調が歯牙修復用模型歯と類似しているが適合性は良好でない。

×：修復物の色調が歯牙修復用模型歯と適合していない。

【0088】

（8）色調経時変化

実施例及び比較例で調製された硬化性組成物のペーストを7mmφ×1mmの孔を有する型にいれ、両面にポリエステルフィルムで圧接した。可視光線照射器（トクヤマ製、パワーライト）で両面を30秒ずつ光照射し硬化させた後、型から取り出して、水中下37にて4カ月間保管し、色調を、色差計（東京電色社製：TC-1800MKII）を用いて測定し、保管前後での色調の差を ΔE^* で表した。

【0089】

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

10

20

30

40

50

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^*$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$$

なお、 L_1^* ：保管後の硬化体の明度指数、 a_1^* 、 b_1^* ：保管後の硬化体の色質指数、 L_2^* ：保管前の硬化体の明度指数、 a_2^* 、 b_2^* ：保管前の硬化体の色質指数、 ΔE^* ：色調変化量である。

【0090】

実施例及び比較例で用いた重合性単量体、重合開始剤等は以下のとおりである。

〔重合性単量体〕

・1, 6 - ビス (メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ) トリメチルヘキサン (以下、「UDMA」と略す。)

・トリエチレングリコールジメタクリレート (以下、「3G」と略す。)

・2, 2 - ビス [(3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) フェニル] プロパン (以下、「bis-GMA」と略す。)

〔重合開始剤〕

・カンファークノン (以下、「CQ」と略す)。

・p - N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチル (以下、「DMBE」と略す)。

〔重合禁止剤〕

・ヒドロキノンモノメチルエーテル (以下、「HQME」と略す。)

〔着色剤〕

・二酸化チタン (白顔料)

・ピグメントイエロー (黄顔料)

・ピグメントレッド (赤顔料)

・ピグメントブルー (青顔料)

【0091】

表1に示すような重合性単量体を混合し、マトリックスM1、M2を調製した。

【0092】

【表1】

モノマー名	重合性単量体成分 ¹⁾	屈折率	
		硬化前	硬化後
M1	UDMA(60)/3G(40)	1.474	1.509
M2	bis-GMA(50)/3G(50)	1.506	1.540
M3	bis-GMA(30)/3G(70)	1.488	1.528

1) 括弧内は配合割合(質量部)を表す

【0093】

〔球状フィラー〕

球状フィラーの調製は、特開昭58-110414号公報、特開昭58-156524号公報等に記載の方法で、加水分解可能な有機ケイ素化合物(テトラエチルシリケートなど)と加水分解可能な有機チタン族金属化合物(テトラブチルジルコネートやテトラブチルチタネートなど)とを含んだ混合溶液を、アンモニア水を導入したアンモニア性アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなど)溶液中に添加し、加水分解を行って反応生成物を析出させる、いわゆるゾルゲル法を用いて調製した。

【0094】

〔不定形無機フィラー〕

不定形無機フィラーは、特開平2-132102号、特開平3-197311号等に記

載の方法に従い、アルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、水を添加して部分的に加水分解した後、複合化するための他の金属のアルコキサイド及びアルカリ金属化合物を添加し、加水分解し、生成したゲル状物を乾燥した後、必要に応じて粉碎し、焼成することにより調製した。

【 0 0 9 5 】

実施例及び比較例で用いた球状フィラー及び不定形無機フィラーを表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

【表 2】

フィラー名	フィラーの組成及び形状		平均粒子径 nm	屈折率	平均粒子径±5%の範囲内の粒子の割合
	組成	形状			%
PF1	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	178	1.515	91
PF2	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	230	1.515	92
PF3	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	281	1.515	90
PF4	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	80	1.515	92
PF5	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	280	1.515	87
PF6	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	282	1.522	93
PF7	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	286	1.542	91
PF8	SiO ₂ /TiO ₂ /Na ₂ O	球状	280	1.522	95
PF9	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	340	1.515	91
PF10	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	球状	260	1.522	93
PF11	SiO ₂ /ZrO ₂ /Na ₂ O	不定形	500	1.515	50

【 0 0 9 7 】

実施例 1 ~ 9

マトリックス M 1 またはマトリックス M 2 に対して、C Q を 0 . 3 重量 %、D M B E を 1 . 0 重量 %、H Q M E を 0 . 1 5 重量 % 加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、乳鉢に表 3 に示した各球状フィラーを計りとり、上記マトリックスを赤色光下にて徐々に加えていき、暗所にて十分に混練し均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し硬化性組成物を製造した。得られた硬化性組成物（充填修復材料）について、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表 3、4 に示した。

【 0 0 9 8 】

比較例 1 ~ 3 , 5 ~ 8

マトリックス M 1 , M 2 又は M 3 に対して、C Q を 0 . 3 重量 %、D M B E を 1 . 0 重量 %、H Q M E を 0 . 1 5 重量 % 加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、乳鉢に表 3 に示した各フィラーを計りとり、上記マトリックスを赤色光下にて徐々に加えていき、暗所にて十分に混練し均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し硬化性組成物を製造した。得られた硬化性組成物（充填修復材料）について、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表 3、4 に示した。

【 0 0 9 9 】

比較例 4

マトリックス M 2 に対して、C Q を 0 . 3 重量 %、D M B E を 1 . 0 重量 %、H Q M E を 0 . 1 5 重量 % 加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。次に、表 3 に示した乳鉢に球状フィラーを計りとり、上記マトリックスを赤色光下にて徐々に加えていき、さらに二酸化チタン（白顔料）を 0 . 0 5 0 g、ピグメントイエロー（黄顔料）を 0 .

0.01 g、ピグメントレッド（赤顔料）を0.0005 g、ピグメントブルー（青顔料）を0.0002 g 加えて暗所にて十分に混練し均一なペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し硬化性組成物を製造した。目視評価で高色度模型歯のA系統に適合する色調であった。続いて、上記の方法に基づいて各物性を評価した。組成及び結果を表3、4に示した。

【0100】

【表3】

例No.	モノマー ¹⁾	フィラー ¹⁾	フィラー 充填率	屈折率差 ²⁾	着色光 目視評価	着色光 黒背景化	着色光 白背景化	色調 黒背景化			色調 白背景化			色調経時 変化 ΔE*
						波長 (nm)	波長 (nm)	色相(H)	明度(V)	彩度(C)	色相(H)	明度(V)	彩度(C)	
実施例1	M1(100)	PF2(150)	60%	0.006	黄	603	極大無し	5.32Y	3.10	0.50	2.15Y	7.52	1.05	2.0
実施例2	M1(100)	PF3(150)	60%	0.006	赤	750	極大無し	9.97YR	3.16	0.07	1.79Y	7.31	0.86	1.3
実施例3	M1(100)	PF6(150)	60%	0.013	赤	758	極大無し	6.41YR	3.54	0.21	1.30Y	7.26	0.97	1.4
実施例4	M1(100)	PF6(150)	60%	0.013	赤	758	極大無し	6.41YR	3.54	0.21	1.30Y	7.26	0.97	1.4
実施例5	M2(100)	PF7(150)	60%	0.002	赤	746	極大無し	9.76YR	3.32	0.24	1.83Y	7.46	1.13	1.6
実施例6	M1(100)	PF8(150)	60%	0.013	赤	754	極大無し	0.87YR	3.21	0.09	1.56Y	7.15	0.83	1.8
実施例7	M1(100)	PF9(150)	60%	0.006	赤	736	極大無し	3.21RP	3.84	0.25	1.66Y	7.35	0.32	1.7
実施例8	M1(100)	PF7(150)	60%	0.033	赤	741	極大無し	9.26YR	3.45	0.24	1.86Y	7.56	1.08	1.5
実施例9	M1(100)	PF10(150)	60%	0.013	赤	670	極大無し	1.11Y	3.32	0.33	1.86Y	7.66	1.10	1.4
比較例1	M1(100)	PF4(150)	60%	0.006	なし	405	極大無し	5.44PB	1.40	2.19	4.78Y	8.16	2.10	1.6
比較例2	M1(100)	PF5(150)	60%	0.006	淡い赤	741	極大無し	8.23YR	5.10	0.04	2.51Y	7.88	0.86	2.0
比較例3	M1(100)	PF11(150)	60%	0.006	なし	極大無し	極大無し	6.74B	5.73	0.79	1.94Y	5.89	2.53	2.1
比較例4	M2(100)	PF2(150)	60%	-0.025	-	-	-	5.38B	4.13	0.69	1.94Y	6.28	2.21	4.5
比較例5	M2(100)	PF3(150)	60%	-0.025	青	492	極大無し	5.78B	4.58	0.72	2.10Y	6.12	2.36	1.6
比較例6	M3(100)	PF3(150)	60%	-0.013	青	488	極大無し	5.56B	4.61	0.68	2.01Y	6.07	2.31	1.6
比較例7	M1(100)	PF1(150)	60%	0.006	青	485	極大無し	6.52B	2.53	4.01	4.17Y	8.06	1.20	1.5
比較例8	M1(100)	PF1(150)	60%	0.006	青	485	極大無し	6.52B	2.53	4.01	4.17Y	8.06	1.20	1.5

1) 括弧内は配合量(質量部)を表す

2) (フィラーの屈折率) - (モノマーの重合体の屈折率)

【0101】

【表4】

例No.	模型歯	充填部位	色調適合性 (低色度模型歯) A系統	色調適合性 (高色度模型歯) A系統	色調適合性 (低色度模型歯) B系統	色調適合性 (高色度模型歯) B系統
実施例1	右下6番	咬合面中央部	○2	○2	◎2	◎2
実施例2	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎2	○1	○2
実施例3	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎1	○1	○1
実施例4	右上3番	歯頸部	◎1	◎1	○1	○1
実施例5	右下6番	咬合面中央部	◎2	◎2	○1	○1
実施例6	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎1	○1	○1
実施例7	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎2	○1	○1
実施例8	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎2	○1	○2
実施例9	右下6番	咬合面中央部	◎1	◎1	○1	○1
比較例1	右下6番	咬合面中央部	×	×	×	×
比較例2	右下6番	咬合面中央部	△	△	△	△
比較例3	右下6番	咬合面中央部	×	×	×	×
比較例4	右下6番	咬合面中央部	△	○2	×	×
比較例5	右下6番	咬合面中央部	×	×	×	×
比較例6	右下6番	咬合面中央部	×	×	×	×
比較例7	右上1番	切端部	◎2	◎2	◎2	◎2
比較例8	右下6番	咬合面中央部	×	×	△	△

【0102】

実施例1～9の結果から理解されるように、本発明で規定する条件を満足していると、硬化性組成物は黒背景下で着色光を示し、且つ色調適合性が良好であり、さらに、得られる硬化体の色調経時変化が小さいことが分かる。

【0103】

比較例1～3、5～8の結果から理解されるように、本発明で規定する条件を満足していないと、硬化性組成物は黒背景下で着色光を示さず（比較例1：球状フィラーの平均粒子径が80 nm、比較例3：フィラーの形状が不定形）、着色光が弱く（比較例2：球状フィラーの平均粒子径±5%の範囲内の粒子の割合が87%）、着色光が青色系であり（比較例5及び6：重合体の屈折率>球状フィラーの屈折率、比較例7及び8：球状フィラ

一の平均粒子径 $<230\text{ nm}$)、いずれも象牙質面の色調に対する適合性に劣っていることが分かる。

【0104】

比較例4の結果から理解されるように、顔料を添加して色調を調整(高色度模型歯のA系統に適合する色調)した硬化性組成物は、色差計(東京電色製、「TC-1800MKII」)を用いて、黒背景下及び白背景下で分光反射率を測定したところ、黒背景下及び白背景下ともに、添加した顔料に応じた分光反射特性を示すことが観察された。高色度模型歯のA系統に適合する色調への色調適合性は良好であったが、他の模型歯への色調適合性は低いものであった。さらに、色調経時変化の大きいものとなった。

フロントページの続き

審査官 常見 優

- (56)参考文献 国際公開第2011/158742(WO,A1)
特開昭60-011505(JP,A)
国際公開第2012/176877(WO,A1)
特開2010-215694(JP,A)
特開2012-153640(JP,A)
国際公開第2015/125470(WO,A1)
国際公開第2015/141683(WO,A1)
国際公開第2014/148293(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

A61K 6/00 - 6/10

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)