

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3609432号
(P3609432)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004.10.22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

A 6 1 K 6/083
A 6 1 K 6/00
A 6 1 L 27/00

A 6 1 K 6/083 5 0 0
A 6 1 K 6/00 A
A 6 1 L 27/00 U

請求項の数 19 (全 22 頁)

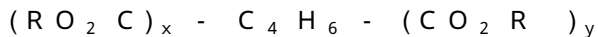
<p>(21) 出願番号 特願平4-25056 (22) 出願日 平成4年2月12日(1992.2.12) (65) 公開番号 特開平5-139927 (43) 公開日 平成5年6月8日(1993.6.8) 審査請求日 平成11年2月9日(1999.2.9) (31) 優先権主張番号 654135 (32) 優先日 平成3年2月11日(1991.2.11) (33) 優先権主張国 米国(US)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 591160866 デンツプライ ジー. エム. ビー. エッチ . ドイツ連邦共和国. デー-6072 ドラ イアイヒ, ビー. オー. ボックス 101 074, アイゼンバーンシュトラッセ 1 80 (74) 代理人 100064447 弁理士 岡部 正夫 (74) 代理人 100085176 弁理士 加藤 伸晃 (74) 代理人 100096943 弁理士 白井 伸一 (74) 代理人 100091889 弁理士 藤野 育男</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 歯科・医科用組成物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式



(式中、Rは水素、Rは2個の炭素原子を有する基を含む重合性不飽和エステル、xは2、yは2である)で表される、酸官能基を有する重合性不飽和置換ブタン化合物を含む歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項2】

前記ブタン化合物と、硬化触媒、開始剤、加速剤及びそれらの混合物よりなる群より選択される他の活性成分とより実質的になる歯科用ライナー又は接着剤の形態の請求項1記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項3】

前記組成物が保存安定で、可視光硬化型の一成分系である請求項2記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項4】

硬化剤及びアルデヒドを更に含む歯科用ライナー若しくは接着剤形態の請求項1記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項5】

前記アルデヒドがグルタルアルデヒドであり、前記組成物が保存安定で、可視光硬化型の一成分系である請求項4記載の歯科用修復・補綴用組成物。

10

20

【請求項 6】

前記ブタン化合物と、該ブタン化合物の酸とイオン反応可能な少なくとも一つの細分化されたフィラーと、硬化剤とを含む歯科用複合体形態の請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 7】

前記ブタン化合物と、該ブタン化合物の酸とイオン反応可能な細分化されたフィラー、硬化剤及びそれらの混合物よりなる群より選択される他の活性成分とより実質的になる歯科用複合体形態の請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 8】

硬化剤と、該ブタン化合物の酸とイオン反応可能な細分化されたフィラー、実質的に非イオン性のフィラー、希釈剤及びそれらの混合物より成る群より選択される他の成分とを含む歯科用セメント形態の請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。 10

【請求項 9】

前記組成物が保存安定で可視光硬化型の一成分系である請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 10】

R が酸ラジカル $\text{CO}(\text{OH})$ を与える水素原子である請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 11】

R が水素原子であり、R が 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートラジカルであり、x が 20
2、y が 2 である請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 12】

ガラス、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩及びそれらの混合物よりなる群より選択される無機粒状物フィラーを更に含む請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 13】

前記フィラーが酸化亜鉛である請求項 12 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 14】

前記組成物に可溶な弗化物イオンを更に含む請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 15】

前記弗化物イオンがアミン弗化水素塩である請求項 14 記載の歯科用修復・補綴用組成物 30
。

【請求項 16】

前記化合物と反応するカチオン源である弗化物イオン溶離フィラーを更に含む請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

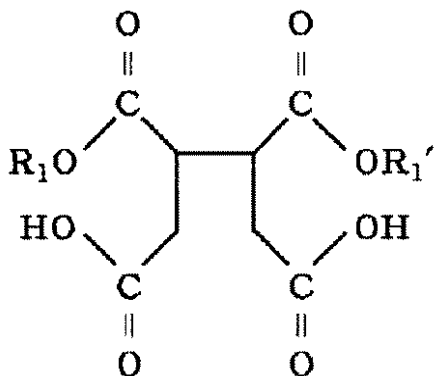
【請求項 17】

前記化合物がブタンテトラカルボン酸ビス - (2 - ヒドロキシエチルメタクリレート) エステルである請求項 1 記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項 18】

一般式

【化1】



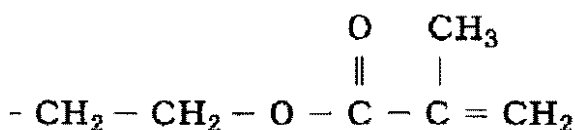
10

(式中、 R_1 及び R_1' はそれぞれ独立に重合性不飽和且つ2個の炭素原子を有する反応性酸を含む基である)で表される、酸官能基を有する重合性不飽和置換ブタン化合物を含む歯科用修復・補綴用組成物。

【請求項19】

 R_1 が式

【化2】



20

の基である請求項18記載の歯科用修復・補綴用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は新規の歯科・医科用材料に関し、より詳細には酸若しくは反応性酸誘導体官能性を有する置換ブタン化合物の比較的分子量の重合性不飽和単量体に基づく新規の歯科・医科用材料に関するものである。

【0002】

米国特許第4,872,936号は重合可能な不飽和モノマー及び/又はオリゴマー及び/又は酸基及び/又はそれらの反応性酸誘導体群を含むプレポリマーを含む歯科用セメント混合物を教示している。しかしながら、教示されている重合性化合物は本発明の化合物の非常に特定の、かつ有効な特定部分に比較して高分子量の化合物に向けられたものである。米国特許第4,589,756号は歯科の分野で利用される同様の芳香族ベースの組成物に関するものである。

30

【0003】

本発明の一態様によれば、新しい群の歯科用材料が提供され、それらは患者に対し温和で、毒性が無く、また象牙質、エナメル質、及び骨に適切に調合された時優れた接着力を与えるものであり、更に他の好ましい特徴を持つものである。好適な歯科用材料群はとくに虫歯孔ライナー、接着材料、及び充填材料を含む。

40

【0004】

本歯科用材料はそれらが新しい重合性組成物に基づいているものであるので、以前の歯科用材料とは異なるものである。それら新しい重合性組成物はその好適実施例において、主好適官能基としてオレフィン類、より好適には(メタ)アクリレート類、及び酸ベースのラジカル、特に好適にはカルボン酸、反応性酸誘導体ラジカルを含むブタン化合物に基づくものである。本発明のブタン(ベース)化合物は下記一般式で表される。



式中、Rは酸ラジカル若しくは反応性酸誘導体、R'は炭素数2乃至13の重合性不飽和ラジカル、xは2乃至3、yは1乃至2である。

50

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、充填材料、虫歯用ライナー及びベース、セメント、ピットや裂溝のシーラントとして使用され虫歯を予防し、歯の構造体及びノ又は骨と重合複合体との間の接着剤として有効であり、また同様の歯科用矯正用途に有用な新規の歯科用組成物を提供することである。

本発明の更なる目的は、高純度、高硬度、及び高均一性を有する歯科・医科用修復・補綴用組成物を提供することである。

更に重要な目的は比較的安価で製造容易な歯科・医科用修復・補綴用組成物を提供することである。

本発明の更なる目的は、高い反応性を有し、比較的粘度の液体である歯科用・医科用修復・補綴組成物を提供することであり、適当な粘度を与えるため高濃度の希釈剤を必要としない、優れた歯科・医科用修復材及び補綴材を提供することである。

【 0 0 0 6 】

本発明の一態様において、新しい歯科・医科用修復・補綴組成物は、下記の一般式で表される、酸若しくは反応性酸誘導体官能性を有する重合性不飽和置換ブタン化合物に基づくものである。



式中、Rは酸ラジカル若しくは反応性酸誘導体、R'は炭素数2乃至13の重合性不飽和ラジカル、xは2乃至3、yは1乃至2である。

好適な化合物はブタンテトラカルボン酸ビス-(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステルである。好ましくは、ブタン化合物は組成物において主たる即ち唯一のバインダーである。主たるバインダーとはその量と機能性との両方においてと言う意味である。

【 0 0 0 7 】

一好適態様において、組成物はブタン化合物と、無添加、硬化触媒、開始剤、加速剤、及びそれらの混合物より成る群より選択される他の活性成分とより実質的に成る歯科用ライナーである。いくつかの好適な例において、歯科用ライナーは他の成分を含んでいる。他の好適な態様において、組成物は、ブタン化合物と、ブタン化合物の酸若しくは酸誘導体とイオン反応可能な少なくとも一つの細分化された反応性フィラーと、硬化剤とを含む歯科用複合体である。

本発明の更なる態様により、上記記載の組成物は生体内の歯に塗布することによる歯科処置方法としてそれぞれの目的のために採用される。

更に他の態様において、ブタン化合物は骨セメント中の成分として、また好ましくは、骨セメント中の主たる即ち唯一のバインダーとして、医科処置に採用される。

【 0 0 0 8 】

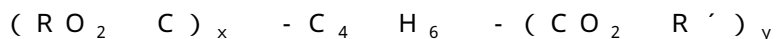
最良形態一般的記載

本発明の一態様によって、新しい歯科・医科用修復・補綴組成物を提供する。これら組成物はかかる用途に新規の化合物を使用する製品である。ライナーや接着剤として特に歯のエナメル質や象牙質(自然の歯の構成体)に塗布するための歯科用ライナーとして化合物は単体で塗布することができ、また、素早い硬化と組成物の硬化の完了を手助けするために加えられる重合開始剤と共に塗布することもできる。もちろん、意図する用途により、他の材料を加えても良い。歯科用セメントや複合体が目的の組成物である場合に、本発明の化合物を従来の樹脂の全面的若しくは部分的代替品として使用できる。

【 0 0 0 9 】

使用される化合物

本発明を特徴づける化合物は下記一般式で表される、酸若しくは反応性酸誘導体官能性を有する置換ブタン化合物の重合性不飽和モノマーを主機能成分として有する化合物である。



式中、Rは酸ラジカル若しくは反応性酸誘導体、R'は炭素数2乃至13の重合性不飽和

ラジカル、 x は 2 乃至 3、 y は 1 乃至 2 である。

好適には、 (CO_2R^y) を持つ各炭素に隣接する炭素のうち少なくとも一つは、 $(RO_2C)_x$ と関連し、好適な重合性不飽和ラジカルは(メタ)アクリレートである。(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートのいずれかを意味する。

【0010】

化合物の平均分子量は好適には 200 乃至 600、より好適には 260 乃至 499、最も好適には 290 乃至 460 である。好適な化合物は室温で液体である。液体とは 23 で 100, 000 cps 以下の粘度を有する流体を意味している。

化合物は実質的に単一の化合物中に、少なくとも二つの異なる官能置換基を含み、その内の一つは付加重合可能で、他方はカルボン酸又は他の酸又は反応性酸誘導体である。重要なことは、少なくとも一つのかかる付加重合性基が存在すべきであるが、それが二以下であり、そして、二以上の酸又は反応性酸誘導体基が存在しなければならないが、最適な化合物ではそれが三以下である、ことである。好適化合物は好適な態様においてヒドロキシ化合物若しくはポリヒドロキシ化合物と、ブタンテトラカルボン酸若しくはその酸無水物とよりエステルやジエステルを形成する反応により誘導されるものである。

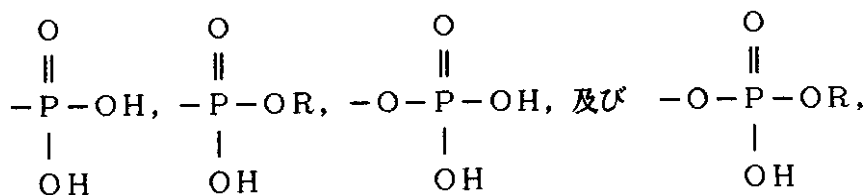
【0011】

本発明の新規な歯科用・医科用化合物は、重合して直線若しくは架橋したポリマーを形成できるが、それらポリマーは、更にカチオン、特に二価以上のカチオンと反応し、水に比較的不溶の高分子塩を形成することのできる、複数の酸基又は反応性酸誘導体基を含んでいる。化合物は高密度のエチレン性不飽和及びカルボン酸反応性誘導体サイトを有する比較的分子量のモノマーなので、高い集結性を有する優れた硬化が起きる。カチオンは与えられた調合物の原料又は成分より供給されるか、又は、調合物の第二成分から供給されるカチオン溶液から与えられ得る。またカチオンは配合を重合化させる相手基体から供給され得るが、特に好適な歯科用化合物においては、相手基体は歯であり、その場合に化合物は特に良好な接着を好適な用途において発揮する。そのような場合において、カルボキシルイオンや他の酸イオン若しくは反応性酸誘導体イオンは相手基体の表面カチオンとキレート化し接着結合を与える。好適な歯科用組成物において、この基体との結合が有効であるばかりでなく、イオンを提供する無機フィラーの助けにより、全体を一体に結合することも有効である。ここで使用される用語「反応性酸誘導体イオン」とは、カチオンの水溶性塩、特に一価のカチオンの塩、例えばナトリウム、アンモニウム、カリウムの塩を含むが、それらは複分解によりより高い原子価のカチオンと置き換えられる。しかしながら、カルボキシル基自体は他の酸基や反応性酸誘導体イオンに対し最適である。特に適した酸基は、酸化物、鉱物、セラミック、ガラス質、又は金属フィラーと反応できるもの全てである。

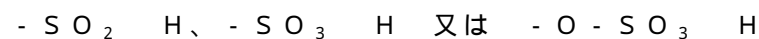
【0012】

他の酸ラジカルの例として、式

【化1】



(式中、Rは例えばアルキル、アリアル又はビニルである)で表される磷酸類のラジカル、式



で表される硫酸類のラジカル、及び式

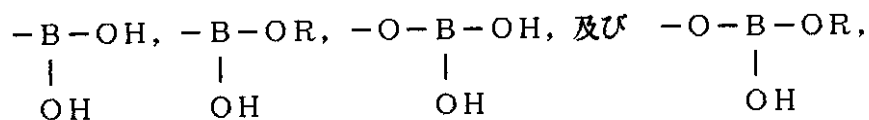
【化2】

10

20

30

40



(式中、Rはアルキル、アリアル又はビニルである)で表される硼酸類ラジカルがある。

【0013】

-NR₂ H⁺ や -PR₂ H⁺ (RはH又はアルキル)のごときカチオン性酸ラジカルも適している。

反応性酸誘導体は酸ハロゲン化物、酸無水物、酸アミド、ニトリル及びエステル類で置き換えることが可能で、それらは容易に加水分解して酸と成り、反応性フィラーとイオン交換、中和、塩形成、若しくはキレート化反応することができる。酸基若しくは反応性酸誘導体はカルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、ホウ酸ラジカル又はそれらの反応性誘導体の形態が好ましい。

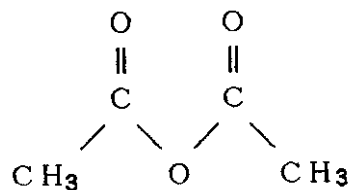
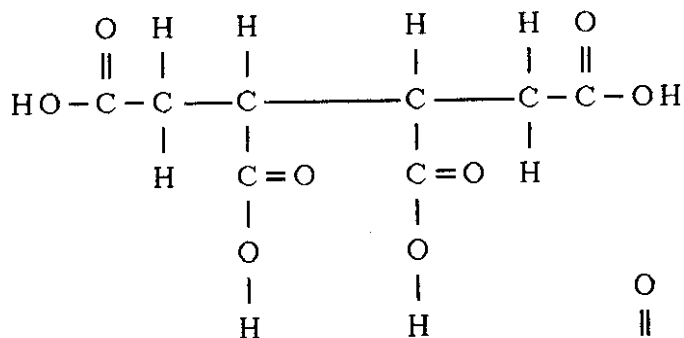
好適な重合性不飽和ラジカルはアルケニル、アルケノキシ、シクロアルケニルラジカルで、アクリル、メタクリル、ビニル、及び、それらのラジカルを有し、オレフィンは特にアクリルやメタクリルラジカルを有すると好ましい。

本発明の好適なエチレン性不飽和カルボン酸化合物を製造する方法をより良く理解できるよう、最適なシリーズであるブタンベース化合物の製造につき以下に好適な製造方法を示しながら説明する。

【0014】

出発材料として、ブタン1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸を無水酢酸と還流する。

【化3】



ブタン1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸

無水酢酸

【0015】

この反応により、ブタンテトラカルボン酸二無水物と酢酸を得る。

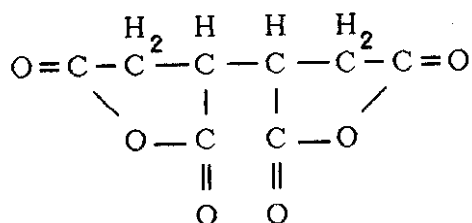
【化4】

10

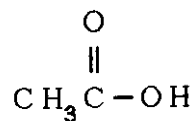
20

30

40



無水ブタンテトラカルボン酸



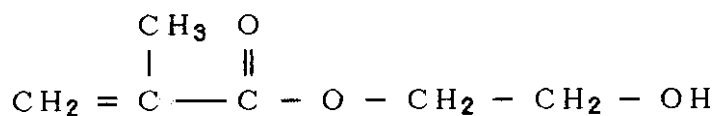
酢酸

10

【0016】

1モルの無水ブタンテトラカルボン酸を2モルの2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) と、硫酸又は他の適当な触媒の存在下に反応する。

【化5】



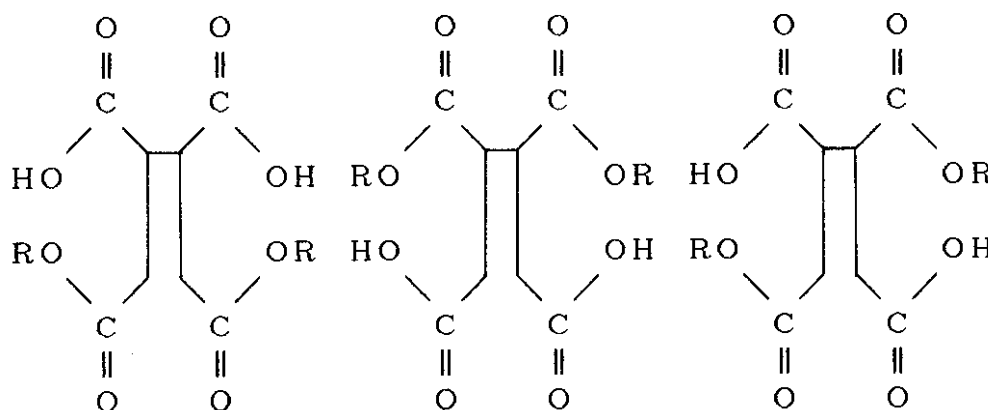
20

2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)

【0017】

この反応により液体生成物を得るが、これら液体生成物はブタンテトラカルボン酸ビス (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) エステルの異性単量体の混合体と考えられる。この異性体はカルボン酸基上のヒドロキシエチルメタクリレート部分の位置が異なる。

【化6】



30

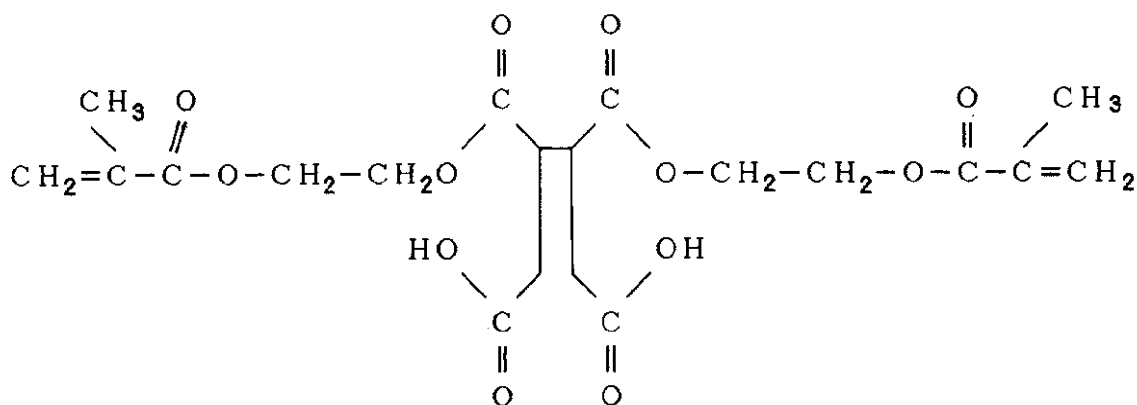
ブタンテトラカルボン酸ビス (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) エステル類

40

【0018】

この例においてRはヒドロキシエチルメタクリレート基である。従って上記二番目の異性体は以下のように構成を記述できる。

【化7】



10

ブタンテトラカルボン酸ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステル

【0019】

ブタンテトラカルボン酸ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステルを以後BCAとして示す。

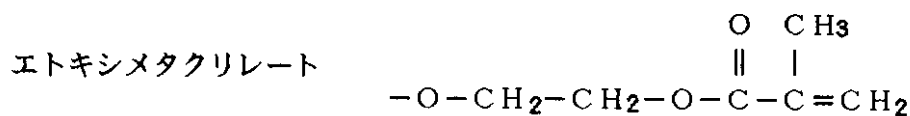
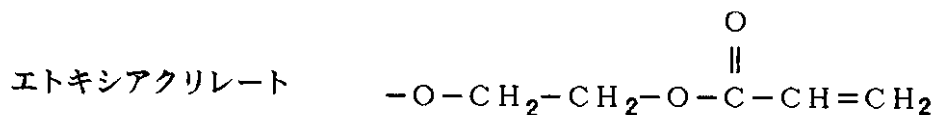
上記反応により二つの反応したカルボン酸基と二つの未反応カルボン酸基を有するモノマー分子が得られる。同様の方法で、1モルの無水ブタンジカルボン酸を1モルのヒドロキシエチルメタクリレートと反応し、同様にブタンテトラカルボン酸モノ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)の異性体を得ることもできる。他の反応性エステルの組み合わせも他の濃度の反応物により形成され得るが、本発明によれば、少なくとも二つの未反応カルボン酸基がモノマー中に無ければならない。モノマー中の反応済又は未反応カルボン酸基の数は反応条件を変えることによりコントロールされる。

20

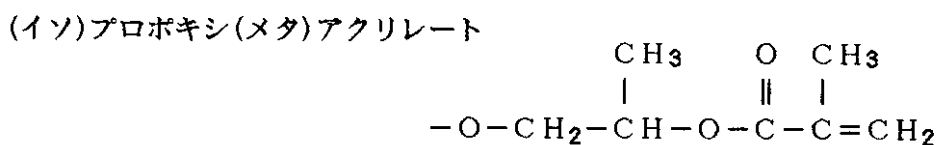
【0020】

様々な(メタ)アクリレートラジカルを各種の方法によって使用できる。例えば、以下が例として上げられる。

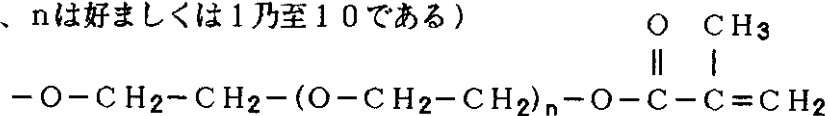
【化8】



10



ポリグリコールメタクリレート
(式中、nは好ましくは1乃至10である)



20



30

【0021】

好適なラジカルは(メタ)アクリレートであり、特に、エトキシ(メタ)アクリレートラジカルである。

【0022】

歯科用・医科用組成物

本発明の化合物は必要であればある好適な態様において、開始剤のみ、開始剤と加速剤、加速剤のみ、のいずれかの存在下にプライマーとして使用することができる。ある場合には、ブタン化合物は単独で、若しくは、硬化剤、及び、付随的と考えられる成分で「実質的に～より成る」と記載する場合に含まれない成分と共に使用することもできる。かかる付随的な成分とは、酸化防止剤、安定剤、顔料、等であり、通常含まれ得るようなものである。

40

【0023】

本発明のモノマーは各種の方法でエチレン性不飽和基を介し周知の付加重合で重合する。しばしば、硬化剤、触媒、開始剤、加速剤を重合の促進又は制御のために使用する。歯科の分野においては、過酸化物、例えば、ベンゾイルペルオキシドを使い、加熱して反応を開始する付加重合が知られている。また、加速剤が室温で反応がより迅速に進むよう促進することも知られている。加速剤は、例えば、還元性のアミン若しくは亜硫酸塩である。更に、当該分野に知られる開始剤や加速剤を使って、紫外光や可視光で化合物を重合させることも知られている。可視光硬化が好適である。また、プレフォームしたもの、または

50

、人体の外で硬化したものには、例えば、電離放射線が知られている。

【0024】

生体内重合は患者内でモノマーやオリゴマー化合物の重合や組成物の硬化が起こった時、患者に害を与えないよう、方法や組成物の妥当性を考慮する必要があることを理解しなければならない。従って、重合系の要素を、例えば、過酸化物とアミンのように、二部配合の成分として、それらの成分が組み合わされ、モノマー重合のため反応されるまで重合を遅らせてもよい。若しくは、全ての必要な化学成分を単一の組成物内に組み込んで、その組成物が熱、光及びその他の開始作用の適用により重合を誘導するようにしても良い。例えば、紫外光又は可視光を照射して反応を開始する方法が知られており、その場合に、開始剤、しばしばベンゾフェノンやカンホロキノン、単一の前混合された即使用可能な保存安定性のある組成物と組み合わせ使用できる。特定の重合方法及び系が材料の適用要件により好ましい場合がある。単数又は複数のモノマーを含む組成物の重合若しくは「硬化」の仕方がいかなるものであると、形成するポリマーの重要な特徴はそれらが、二価若しくは多価のカチオンと、それらの酸または反応性酸誘導体官能性を介して更に反応できることである。本発明の化合物及び組成物の更に重要な点は、モノマー化合物と重合が行われるカチオン含有表面、金属、金属酸化物、歯の骨、等との間に接着性を持つものでなければならないことである。

10

【0025】

本発明の一好適組成物は可視光にตอบสนองして硬化を開始する保存安定な組成物である。保存安定とは組成物を可視光に不透明な容器内に室温で一年以上保管した場合にも良好な塗布、硬化性を保持することを意味している。可視光硬化とは約360乃至600ナノメートルの可視光領域において化学線を開始される組成物の硬化を意味している。

20

【0026】

多くの歯科・医科用途において、反応性カチオンを提供するフィラーを含んでも良く、また必要に応じて、非反応性フィラーやそれらの混合物を本発明の好適態様において本発明の組成物中に含むことが望まれることもある。本発明に特に適したフィラーの一つはガラスアイオノマーセメント組成物を形成するものとして当分野において知られている無機ガラスである。かかるフィラーの例として米国特許第4,814,362号に示されるものがあり、その内容をここに引用して記載の一部とする。ガラスの好ましい種類は、例えば、バリウムアルミノシリケート、カルシウムアルミノシリケート、ストロンチウム、ランタン、タンタル、タングステン等のガラスである。サブミクロンのシリカを含むシリカやクォーツもまた使用できる。セラミックフィラー例えば、カルシウムヒドロキシアパタイトもまた良い効果を示すものとしてあげることができる。本発明において使用されるフィラーは、その粒子サイズを減じ、組成物に混ぜ合わせる前に当分野に知られる方法によりシラン化しても良い。フィラー材の好適なレベルは接着剤組成物の全重量に対し約20乃至約80%であり、より好適には約40乃至約70%、最も好適には約45乃至60%である。より細かい粒子のフィラーを使用する場合には、フィラーの量はより小さい粒子に付随する表面積の相対的増加により、その量を減らすことができる。好適な粒子サイズの分布は0.02乃至50 μm 、より好適には0.1乃至10 μm 、そして最も好適には1乃至6 μm である。

30

40

【0027】

他に含まれ得る成分は、例えば、溶媒、可塑剤、顔料、組成物から経時放出される殺菌剤や治療剤及びブチル化ヒドロキシルエンのごとき酸化防止剤等である。本発明による混合物はまた、他の重合性不飽和モノマー及び/又はオリゴマー及び/又は酸基を含まないプレポリマー及び/又はそれらの塩及び/又はそれらの反応性加水分解容易な酸誘導体グループを含むこともできる。例えばヒドロキシアルキルメタクリレートのような従来の複合体の構成体であるモノマーは特に適している。混合物はまた必要であれば、酸基及び/又はそれらの塩及び/又は反応性で容易に加水分解するそれらの誘導体基を持つが、不飽和で重合可能である基を含まないその他の化合物を含んでも良い。この場合に、多塩基酸や反応性で容易に加水分解するそれらの誘導体が適している。特に、多塩基酸は酒石酸や

50

クエン酸のようなヒドロキシ酸類が好ましく、また、ポリカルボン酸、ポリフォスホン酸、ポリリン酸、ポリスルホン酸等の多酸類もまた好ましい。

【0028】

キレート基を有するが酸基や容易に加水分解する酸誘導体基を含まない化合物を使用することもできる。このタイプの例として、バニリン酸塩類、シリンゲン酸塩類、サリチル酸塩類がある。

本発明の化合物を、哺乳類、特にヒト、そしてとりわけ顔面の顎回りや口の領域に歯科分野において使用する場合の特別な利点の一つは、化合物が比較的流動性のあるモノマーで大量の希釈剤を必要としないことであるが、希釈剤使用が望ましい場合もあり得る。例えば、接着剤の場合、接着組成物が相手基体をより完全に素早く濡らすのを助けるために必要とされる。好適な希釈剤は例えばエタノール、水、低粘度のモノマーである。

10

【0029】

本発明の組成物の混合は標準的化合技術を使って達成される。例えば、液体、光開始剤、及び加速剤をまず混合し、次にフィラーを導入する際にそれらを徐々に加える。しかしながら、光に感度の高い化合物を混合する場合に、感光しない光、即ち、使用される光開始系を活性化するような実質量の電磁波の波長を含まない光を使用して、重合が予定より早く開始するのを防ぐ必要がある。

本発明のブタンベース化合物はまた医療用途を有しており、骨用セメント若しくは接着剤として特に適している。しかし、本発明の最も好適な使用法は歯科医により患者の口内の生体歯に塗布することによる歯科用処置方法として本発明を適用することである。

20

【0030】

一つの好適な歯科用処置方法は歯科用ライナーとして組成物を適用することである。歯科用ライナー組成物は最も好適な実施例において、ブタン化合物と、無添加、硬化触媒、開始剤、加速剤、それらの混合物よりなる群より選ばれる他の活性成分とより実質的に成る。他の好適な組成物において、希釈剤や他の成分を含んでも良い。

組成物は従来技術を使ってライナーとして塗布され、好ましくは従来方法で可視光を使って硬化される。他の好適な態様において組成物は二成分系で硬化剤は塗布に先立ちスパチュラで攪拌し標準的方法で塗布される。更に好適な態様は二成分系であるが、混合後に系が実質的に自己硬化しながら可視光により硬化するような二成分の組み合わせである。

【0031】

他の好適な歯科処置方法は歯科用複合体充填剤としての組成物用途である。歯科用複合体充填組成物は最も好適な態様において、ブタン化合物と、その酸若しくは酸誘導体とイオン反応できる細分化された反応性フィラー、硬化剤、それら混合物とより成る群より選択されるその他の活性成分とより実質的になるものである。他の好適組成物において希釈剤や他の成分を含んでも良い。

30

組成物は従来技術を使って複合体充填剤として塗布され、好ましくは、従来方法で可視光の適用によって硬化される一成分系複合体充填剤である。他の好適な態様において、組成物は二成分系で、硬化剤は塗布に先立ちスパチュラで混ぜ標準的方法により塗布される。また更に他の好適態様は、他の二成分の組み合わせであるが、この場合、二成分系があり、系は混合後実質的に自己硬化しながら可視光で硬化する。

40

【0032】

以上に本発明を概略的に説明したが、より完全な理解は以下の特定の実施例を参照して得られる。それら実施例は単により良い説明のために含まれるものである。発明は特定の実施例に限定されるものではないことは理解されるべきである。

実施例を通して、材料、手順及び試験方法を一度記載したものに関しては、記載が同じ場合には続く実施例において記載を繰り返さない。従って、その記載は続く実施例においても適用されるものと理解される。全ての成分は特記しない限り重量によって示す。

【0033】

圧縮強さ測定方法

試験用の各材料に関して直径4mm、長さ6mmの円筒を作成した。その円筒はステンレ

50

ススチールの金型に混合した材料を詰め、プリスメティクス (Prismetics : 商標) ライトを使用して 40 秒間各端部から光硬化して作成された。試験用円筒を金型から取り出し試験前 24 時間 37 で水中に保存した。破断点まで試験片に負荷をかけるに必要な力はクロスヘッド速度 1 mm / 分に設定されたツウィックモデル (Zwick model) 1455 を使用して測定した。

【0034】

横曲げ強さ測定方法

内側寸法 25 mm × 2 mm × 2 mm の分割型ステンレススチール金型に未硬化の材料を充填した。次に、露出面をポリエステル箔で覆い、約 5 mm の厚さの透明なプラスチックブロックの間に挟んだ。プラスチックブロックに接触する光の管を使い歯科用硬化光を金型に添って前後平均して移動して、120 秒間で光硬化した。硬化した試験片を 24 時間 37 で水中に保存した。試験前、試験片の端部に沿って残っているバリを注意深く取り除き各試験片の正確な寸法を測定した。次に、試験片をツウィックモデル 1455 を使って三点曲げモードで試験した。試験時ツウィックモデル 1455 はクロスヘッド速度を 1 mm / 分に設定し、試験片は 20 mm 間隔の支持上に置き中間点に負荷をかけた。横曲げ強さはメガパスカル (MPa) 単位で標準式より計算した。

10

【0035】

径方向強さ測定方法

試験用の各材料に関して、直径約 6 mm、長さ約 3 mm の円筒を作成した。その円筒は混合した材料をステンレススチールの金型に満たし、プリスメティクスライトを使って、40 秒間各端より光硬化して作成された。円筒を金型より取り出し、試験前 24 時間 37 で水中に保管した。試験直前に各円筒の正確な寸法を、後に径方向強さを計算する時に使用するためマイクロメーターを使って測定した。試験片に直径方向に破断点まで負荷をかけるに必要な力をクロスヘッド速度 10 mm / 分に設定したツウィックモデル 1455 を使って測定した。

20

【0036】

バーコル硬度測定

全測定はバーコル硬度テスターモデル GYZJ 935 を使って行った。周囲光の変化による誤差や影響を避けるため、光開始剤系が感応しにくい黄色照明の部屋で試験を行った。内径 8 mm、厚さ 1.3 mm の円形黄銅の金型を使用した。この金型を白い面上に置き、試験材料で満たした。次に、その表面を透明なポリエステルフィルムの小片で覆いサンプルを必要時間以上、通常 30 秒、上から硬化した。この硬化は光ガイドの端部をフィルムに軽く接触させて保持しながら行った。硬化時間の終わりにストップウォッチをスタートし、60 秒後に硬度を測定した。光硬化する化合物は硬化後始めの数秒の間にその硬度を急速に増し、この時間の間に測定しようとする必要のある変動や誤差を招く恐れがあるので、材料硬化後、硬度測定前 60 秒間待つ必要がある。60 秒の待ち時間は、信頼性と、再現性を持って実行でき、化合物の硬度がこの時間で比較的緩やかに増加するようになるので選定された。

30

【0037】

象牙質への接着の測定

40

歯の準備

抜歯したヒトの歯を洗浄し、1% の次亜塩素酸ナトリウム溶液中で殺菌した。そして、歯を必要となるまで 4 で新鮮な次亜塩素酸ナトリウム溶液中に保存した。前歯と後歯を無作為に使用した。使用前に荒さ 300 番手の研磨紙で各歯のクラウン平面を研磨し、更に荒さ 600 番手の研磨紙で磨きを掛けて、象牙質表面を露出した。これらは全て象牙質の乾燥を防ぐため、水を使って行なった。

【0038】

接着サンプルの作成

使用直前に、準備した象牙質表面を素早く紙片で吸い取った。これによって、細管を乾燥し切ること無く過剰の表面水を取り除くことができ、象牙質は過剰に乾燥した時になる白

50

い不透明な外観ではなく、半透明の外観を保持する。長さ約 4 mm、直径約 3 mm のプラスチックの飲用ストローを試験材料で満たし、象牙質表面に軽く押し当てた。そして、プリズメティクス硬化光を使って 40 秒間ストローを介して材料を光硬化した。用意したサンプルは通常 24 時間 37 で水中に保存した後試験した。しかしながらその内いくつかのサンプルは 10 分後に試験したのものもある。

【0039】

作成したサンプルの試験

必要時間保存した後、サンプルを象牙質表面が垂直になるようにプラスタ内にセットした。サンプルは乾燥を避けるため、この間湿った紙片で覆った。象牙質から円筒を剪断するのに必要な力はツィックモデル 1455 を使いクロスヘッド速度を 1 mm / 分に設定して測定し、接着力をメガパスカル単位で計算した。

10

十分後に試験しようとするサンプルを使用前プラスタにセットした。

【0040】

粉体サンプルの作成

成分をガラス容器に計り入れ、一時間タンブリングして十分に混合した。次に粉体を二度 150 μ のナイロン篩を通した後ラベル付きの容器に移した。

【0041】

弗化物放出測定方法

各材料につき、直径 20 mm、厚さ 1 mm の 3 つの硬化した円板を用意した。各円板を蒸留水 25 ml を含むボトルの中に入れ、37 で保管した。水を一週間ごとに交換し、古い水の弗化物含有量を 10% T I S A B I V 緩衝剤の存在下に測定した。三つの円板の平均値を計算し側面を含む円板の表面積 (cm^2) あたりの弗化物イオン重量 (μg) で表した。各週とも水だけを含むボトルを保管して空試験を行った。この弗化物含有量は対照標準として測定された。電極を既知の弗化物含有量の溶液を用い、10% T I S A B I V 緩衝液の存在下に使用前に校正した。

20

【0042】

実施例 1

ブタン 1, 2, 3, 4 テトラカルボン酸二無水物 (B T C A) の調製

ブタン 1, 2, 3, 4 テトラカルボン酸 (230 g) [アルドリッヒ化学社 (A l d r i c h - C h e m i e G m b H)、カタログ No. B、402-3、97%] と無水酢酸 (690 ml) (アルドリッヒ化学社、カタログ No. 11, 004-3、99%) を 1500 ml のフラスコに入れ、分溜仕切りと還流冷却器を取り付け、攪拌しながら 3 時間加熱還流した。その後、酢酸と無水酢酸の混合物 250 ml を還流温度が 118 から 138 へとゆっくりと増加する際にゆっくりと蒸留して取り出した。次に、混合物を冷却する間攪拌した。結晶物を吸引漏斗を使って濾過し、300 ~ 400 ml のヘキサンで二度洗浄し、フィルターケーキを乾燥するまで吸引した。白色の結晶 185 g を乾燥器に移し水酸化ナトリウムペレット上に保存した。

30

【0043】

実施例 2

モノマー A の調製

ブタン 1, 2, 3, 4 テトラカルボン酸ビス (2 - ヒドロキシエチルメタクリレート) エステルを以下のごとく調製する。

ブタン 1, 2, 3, 4 テトラカルボン酸二無水物 (34.5 g)、2 - ヒドロキシエチル - メタクリレート (H E M A、50 g) (アルドリッヒ化学社、カタログ No. 12, 813-5、97%)、及び無水酢酸ナトリウム (0.46 g) (メルク社、カタログ No. 6268) を 80 で共に加熱攪拌した。反応物と生成物の濃度変化を H P L C と I R 分析により追跡し、7 時間後全ての無水物が消費され、従って、反応が終了していることを確認した。生成物は薄い色の粘性の液体であり、そのまま調合物に直接使用した。

40

【0044】

実施例 3、4

50

粉体組成物を以下の二つの成分から調製した。

ストロンチウムガラスは米国特許第4,814,362号に従い作成され、以下の分析結果を得た。弗素を除く全ての元素はその元素の酸化物として計算されている。

平均粒子サイズは5.5 μmであった。

組成	部
SiO ₂	32.1
Al ₂ O ₃	24.6
Na ₂ O	2.9
SrO	28.7
F	12.3
P ₂ O ₅	4.8

10

ポリアクリル酸(PAA)(分子量:規格範囲30,000~45,000;常用範囲約35,000)。

粉体はガラスとPAAを共にボトル中で1時間タンブリングし、得られた混合物を150 μmの篩を通して作成した。二つの粉体組成物3及び4を以下に重量部で与えられる比率で調製した。

20

粉体組成物	2	3
ストロンチウムガラス	90.9	80
PAA	9.1	20

【0045】

実施例5~10

接着性光硬化組成物

一連の組成物を表1に重量部にて与えられる比率で成分を配合して得た。

表中の成分のうちCQはカンホロキノン(アルドリッヒ化学社、カタログNo.23,122-3)、DMABEはジメタアミノ安息香酸エチルエステル(アルドリッヒ化学社、カタログNo.E2,490-5)である。

30

まずモノマーAと2-ヒドロキシエチルメタクリレートを攪拌しながら混合し、次にカンホロキノンとジメタアミノ安息香酸エチルエステルをモノマー混合物中に50で攪拌しながら溶解して組成物を調製した。最後に水を加え完全に解けるまで攪拌した。ほぼ等量の液体と粉体とを紙パッド上で混合し、歯科用材料として、特に、詰め物の下のライニング材料として、またセメントとして、若しくは割れ目のシール材として、特に使用するに適した硬さを視覚的にも触覚的にも有する液体組成物を得た。これを歯科用硬化光(プリスメチックスライト、デンツプライインターナショナル社)を当てて、30秒で硬化した。以下の特性が測定された。

40

【0046】

表 1
液体組成物 [グラム]

実施例	5	6	7	8	9	10
モノマーA	6.25	7.14	6.82	6.00	4.50	8.50
HEMA	2.50	1.90	2.73	3.20	5.50	1.50
水	1.25	0.95	0.45	0.80	0.00	0.00
CQ	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
DMABE	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
粉体#	2	2	2	2	3	3

10

特性評価は次の通りであった。

バーコル硬度	75	80	89	86	90	90
圧縮強さ						
MPa	62.1	72.4	91.4	81.2	N/D	N/D
湿象牙質 への接着						
MPa	4.7	5.8	6.6	5.8	N/D	N/D
弗素放出						
$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	17	31	40	34	92	60

20

【0047】

これら実施例は、その強度、急速な重合、象牙質への接着力及び記述の組成物の重合マトリックスを通しガラス成分から弗化物を放出する能力によって示されるように組成物の有用性を示している。

30

表中N/Dは「測定不能」を意味する。

【0048】

実施例11

粉体配合物

ストロンチウムガラス 90

PAA 10

液体配合物

モノマーA 59.4

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 31.8

40

水 8.0

CQ 0.38

DMABE 0.44

ブチル化ヒドロキシトルエン 0.01

【0049】

粉体と液体は実施例5~10と同様に重量比で1:1にて混合した。これにより、作成した歯の空洞の床を覆うライナーとして使用するに適した硬さの液体セメントを得た。特性を測定し比較した。同様の目的で販売され、やはり光重合する3Mの商品ビトラ-ボンド(Vittra-bond:商標)と特性を比較した。

【0050】

50

表 2

	実施例 1 1	ビトラボンド	
圧縮強さ			
MP a	81 ± 3.2	49	
曲げ強さ			
MP a	17.2 ± 0.5	20.7 ± 1	
曲げモジュラス			10
MP a	1332 ± 252	1268 ± 115	
径方向引っ張り強さ			
MP a	15.4 ± 0.9	17.6 ± 1	
象牙質への接着力			
MP a	8.4 ± 3.8	6.5 ± 1.3	

全て設定は標準方法によった。

30秒間光照射後60秒におけるバーコル硬度の測定

試験片上面	80	0	20
試験片底面	80	0	
弗素放出 (7日間)			
g/cm ²	90 (7日間)	114 (3日間)	
透明度 C _{0.7}	透明	不透明	
	<0.35	>0.75	

[ランガー (Langer) フォトメーターモデル UME 3を使って測定]

30

【0051】

実施例 1 2

モノマー A とカルシウムガラスの配合

粉体配合物

カルシウムガラス

75

P A A

25

液体配合物

モノマー A

59.4

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

31.8

水

8.0

C Q

0.38

D M A B E

0.44

ブチル化ヒドロキシトルエン (B H T)

0.10

【0052】

粉体と液体は以前と同様に紙パッド上で重量比で1:1にて混合した。これにより例えば、歯の孔のライナーやセメントとして使用するに適したクリーム状の硬さを持つ、可視光硬化 (VLC) ガラスアイオノマーセメントを得た。このガラスは溶離により、重合体を架橋する手助けをするカルシウムイオンを提供すると思われる。混合物は一面のみから照射される歯科用硬化光に30秒間暴露して硬化した。バーコル硬度は露出表面下1.3m

50

mで、上面においては75、下面においては70であった。

カルシウムガラスは6.5 μmの平均粒子サイズを有していた。

分析はドイツのDorfner Analysen Zentrum, Hirschbach, Germanyで行われた。

組成	部
SiO ₂	27.8
Al ₂ O ₃	31.3
Na ₂ O	10.6
CaO	10.8
F	14.8
P ₂ O ₅	7.0

10

【0053】

実施例13

モノマーAとカルシウムガラスの配合

他の粉体を以下のように配合した。

粉体配合物

カルシウムガラス 85

PAA 15

20

この粉体を実施例12の液体成分とガラスパッド上で1:1の比率で組み合わせ、歯科用スパチュラで混合した。以前と同様に、それをプリスメチクスライトで硬化した。パーコル硬度は、上面で78、下面では、1.3mm下で、73であった。

実施例12及び13は本発明のモノマーや組成物が反応性を有し、組成物を架橋することの出来るカチオンを与える各種ガラスの存在下に、付加重合により重合できることを示している。これらイオン架橋重合体はライナーやセメント及び充填剤として有用なものである。それらは例外的な透明度を有し、市販されている歯科用ライナーやセメントに比較して、かなりの深さまで硬化され得るものである。これらの特性は、固有の接着性を有するイオン架橋修復材料のかなりの深さまで急速に硬化することが望まれる場合には、特に価値のあるものである。

30

【0054】

実施例14

酸化亜鉛との架橋

実施例12の液体組成物1部を4.6重量部の粉体を含む酸化亜鉛(Poly F(商標)プラス、デトレイ デンツプライ社、コンスタンツ)と歯科用混合パッド上で混合し、歯科用充填剤として使用するに適した硬さのペーストを形成した。粉体は、酸化亜鉛と少量のマグネシウム、アルミニウムの酸化物、シリカとの混合物を83重量%、粉体ポリアクリル酸13%、及び弗化錫4%を含んでいる。この材料の素材表面は歯科用硬化光に30秒暴露して硬化され、高耐水性表面を与える。この場合に、可視光照射による硬化は緩やかで実施例12の組成物に比較して、むしろ不透明な組成物を与える。下表は組成物が光に暴露されてもされなくても、硬化することを示しているが、重合が架橋に先立って起こる場合に硬い組成物がより急速に得られることを示し、そして酸化亜鉛との反応が前重合が無くても起こることを示している。この組成物は、例えば、永久的な詰め物の下のライナーやペーストとして、また一時的な詰め物材料として、若しくは、セメントとして、歯科用の用途を有している。

40

【0055】

表 3

試験時間 (分)	バーコル硬度 (試験)	
	光硬化	光硬化無し
0	光硬化30秒	
5	52	0
10	85	0
15	85	30
30	87	55
40	90	70
50	90	76
60	90	80

【0056】

測定は一光硬化試験片と一非光硬化試験片上で連続的に行われた。

【0057】

実施例 15

タイコート及びトップコート組成物

抜歯したヒトの歯のクラウンを磨いて象牙質の平坦な面を露出した。これを紙片で乾かし実施例 12 の液体を薄い層で塗布した。これを標準的臨床法で使用されるプリスメティクス硬化光を用いて 10 秒間硬化した。実施例 39 の粉体と液体混合物の小塊を歯の頂部に直径約 4 mm の面積を覆うように塗布した。これを標準的臨床法において使用されるプリスメティクスライトを用いて 30 秒間硬化した。5 分後、金属のスパチュラを用いて象牙質と組成物の界面に力をかけた。この方法により組成物を象牙質表面から取り外すことは可能ではなかったため、組成物の象牙質への接着は非常に強く臨床的に有効なレベルであることを示している。一方、Poly F (商標) プラス粉体 (同じ反応性酸化亜鉛フィラーと同じポリアクリル酸の組み合わせにより形成される組成物) と、この材料を使用す

【0058】

実施例 16 及び 17

歯科用複合充填材用接着剤の調製

配合は以下のように行いその量は重量部で与えられている。

10

20

30

実施例16	モノマーA	52.59	
	HEMA	38.49	
	水	8.0	
	CQ	0.38	
	DMABE	0.44	
	BHT	0.10	
実施例17	モノマーA	54.58	10
	HEMA	36.39	
	水	3.99	
	25%グルタルアルデヒド溶液	3.99	
	CQ	0.36	
	DMABE	0.45	
	BHT	0.23	

25%グルタルアルデヒド溶液はフルカ(Fluka)製、カタログNo.49630。20
 複合材料(AP.H(商標)、デンツブライ インターナショナル社)の象牙質への接着
 は象牙質プライマー若しくはタイコートとして上記の液体組成物を使って測定した。選定
 した液体を用意した象牙質表面上に薄く刷毛塗りし、複合剤を充填したストローを当てる
 前に10秒間硬化した。他の方法は前述した一般的方法と同様である。結果を以下に、市
 販されている象牙質接着剤(プリスマ ユニバーサル ボンド(商標)、デンツブライ
 インターナショナル社)に関して同様の方法で測定したものと比較して示した。

【0059】

表 4

実施例16の液	接着力=	6.62 ± 2.09	MPa	30
実施例17の液	接着力=	5.12 ± 1.86	MPa	
歯科用接着剤	接着力=	4.22 ± 0.99	MPa	

【0060】

両実施例の配合物は少なくとも市販の歯科用接着剤(プリスマ ユニバーサルボンド I
 I)で得られる接着力を与え、モノマーAのこの用途における有用性を示している。

【0061】

実施例18~21

弗素イオン放出接着剤配合

接着性樹脂配合物は以下に示す組成で作成した。40

実施例18の液

モノマーA	61.36
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	33.39
水	4.51
CQ	0.34
DMABE	0.40
BHT	0.1

【0062】

実施例19の液

モノマーA	51.15	50
-------	-------	----

2 - ヒドロキシエチル メタクリレート	37.43
水	8.0
CQ	0.38
DMAE	0.44
BHT	0.1
セチルアミン ヒドロフルオリド	2.5

【0063】

実施例20の液

モノマーA	51.15
2 - ヒドロキシエチル メタクリレート	37.43
CQ	0.38
DMAE	0.44
BHT	0.1
セチルアミン ヒドロフルオリド	2.5

10

実施例21の液

【0064】

実施例18の組成物を使いセチルアミンフルオリドを0.2部の弗化ナトリウムで置き換え、当量の弗素イオンを含む組成物を調製しようとしたが、弗化ナトリウムは溶解しなかった。

上記セチルアミン ヒドロフルオリドはドイツのメルク社のカタログNo. 11679を使用した。

20

【0065】

表 5

接着剤	接着力MPa	弗素放出 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
実施例18の液	6.62 ± 2.09	0
実施例19の液	4.39 ± 1.89	88
実施例20の液	2.73 ± 0.86	141
プリスマユニバーサル		
ボンドII (デンツプライ)	4.22 ± 0.99	0

30

【0066】

この接着剤は弗素イオンが完全に溶解し、液体中で均一に分散し、ガラスが硬化時透明のままである点で興味深いものである。

【0067】

実施例22

接着剤やプライマーとしてのモノマーA (ブタンテトラカルボン酸二無水物と2 - ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物) の一般的有用性を更に示すため、液体組成物を以下のように作成した。

40

【0068】

1) モノマーAのHEMA中での直接調製

ブタンテトラカルボン酸二無水物 (500g、2.5モル)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (1.5kg、11.5モル)、BHT (1.5g)、及び、酢酸ナトリウム (5.0g) をともに80 で2時間加熱攪拌した。反応後透明で、粘稠な液体を得た。この赤外スペクトルは全ての無水物が反応し、従って反応が終了していることを示した。この液体は、約1500グラムのモノマーAを約850グラムのHEMAに混合して成り、冷却して以下の液体配合に使用された。

【0069】

50

2) 重量部による接着剤プライマー組成

H E M A 中モノマー A の溶液	2 0 0
B H T	0 . 4 4
C Q	0 . 8 4
D M A B E	0 . 9 7
水	1 7 . 5 9

混合物を 5 0 まで加熱し、均質となるまで攪拌し、その後冷却した。

【 0 0 7 0 】

3) ニッケル - クロム歯科用合金への接着剤プライマーとしての 2) 中液体組成物の使用

金属合金の塊 (ワイロン (W i r o n) 8 8、ベゴ (B E G O) 社製、プレーメン、ドイツ) を 2 2 0 番のシリコンカーバイド紙上で一表面を平坦に研磨して調製した。次に、その表面を清浄な水で洗浄し紙片で乾かした。2) における液体を薄く刷毛塗りし、プリスメティクス歯科用硬化光に 1 0 秒間暴露して硬化した。内径 5 . 2 5 m m、長さ約 2 m m のプラスチック飲用ストローの断面を、上記合金表面に保持し、市販の複合剤 (A P . H . (商標)、デンツプライ) で満たした。これを、プリスメティクスライトに 4 0 秒間暴露して硬化した。その後、サンプルを 3 7 で 2 4 時間水中に保存した。クロスヘッド速度を 1 m m / 分に設定したツウィックモデル 1 4 5 5 で剪断接着強さを試験した。六箇のサンプルを使って、平均接着力 5 . 7 ± 2 . 1 5 M P a を得た。

【 0 0 7 1 】

4) コバルト - クロム合金への接着

コバルト - クロム合金 (デンタリウム (D e n t a l l i u m : 商標)、エクストラ ハード、スベディア社製) を使って 3) の実験を繰り返した。七箇のサンプルに関して、平均接着力 7 . 3 ± 1 . 7 M P a を得た。

【 0 0 7 2 】

5) 金への接着

再生金クラウンを、二つの面がツウィック試験機内のクランプに垂直に保持されるように、スチール製ポストに取り付けた。クラウンを磨き粉と洗剤の混合物で良く洗い、良く洗浄した後、乾燥した。次に、2) における液体を薄い層で刷毛塗りしプリスメティクスライトを使って 1 0 秒間硬化した。A P . H . (商標) 複合材を以前の実施例と同様にしてストローに入れ、4 0 秒間硬化した。この過程をもう一方の面にも繰り返した。クラウンを試験前、1 5 分間 3 7 で水中に保存し、クロスヘッド速度を 1 m m / 分に設定したツウィック試験機で試験した。八箇のサンプルに関し、平均剪断接着力 6 . 2 ± 2 . 6 M P a を得た。

【 0 0 7 3 】

6) セラミック材への接着

セラミック歯 (デンツプライ社、ドライエイヒ、ドイツ) を 2 2 0 番の S i C 紙上で水と共に磨きをかけ、平坦な面を整えた。2) における液体を塗布し、硬化し、A P . H . (商標) 複合体を以前と同様に塗布した。用意したサンプルをやはり以前と同様に試験前 2 4 時間水中に保管した。

全サンプルはセラミック部分で破損した、それで、破壊後多くのセラミック片が複合体底部に付着して残った。従って、セラミックへの真の接着力は測定できず、得られた 8 . 5 3 ± 3 . 9 3 M P a の値はセラミック歯の強度の測定値である。しかしながら、得られた最高値は 1 5 . 2 M P a で、接着がハイレベルで有効であることを示しており、通常はセラミックのシラン処理によってのみ得られる程のものであった。

【 0 0 7 4 】

以上の記述は本発明の好適な実施例を示すものである。しかしながら、用いた概念はかかる記述に基づき本発明の範囲を離れること無く他の実施例にも援用できることも当然である。従って、特許請求の範囲は発明を広く保護しようとするものであり、またここに示した特定の態様に関しても同様である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 ゴードン ビー・ブラックウェル
ドイツ連邦共和国 . 7 7 5 0 コンスタンツ , ドイツチェオルデンスハルデ 8

審査官 鶴見 秀紀

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 2 3 8 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B名)

A61K 6/00

A61L 27/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)