

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-509907  
(P2014-509907A)

(43) 公表日 平成26年4月24日(2014.4.24)

(51) Int.Cl.

**A61C 13/00** (2006.01)  
**A61K 6/00** (2006.01)

F 1

A 61 C 13/00  
A 61 K 6/00

テーマコード(参考)

4 C 0 8 9

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2014-501163 (P2014-501163)  
 (86) (22) 出願日 平成24年3月19日 (2012.3.19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年11月11日 (2013.11.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/029595  
 (87) 国際公開番号 WO2012/129143  
 (87) 国際公開日 平成24年9月27日 (2012.9.27)  
 (31) 優先権主張番号 61/466,958  
 (32) 優先日 平成23年3月24日 (2011.3.24)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162640  
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティングされたポリマー成分を含む歯科用接着材

## (57) 【要約】

コンフォーマルコーティングが歯科用複合材の内表面上に配置されている歯科用材料が、提供される。このコンフォーマルコーティングは、その後、表面改質されて、圧縮性成分と硬化性樹脂との間に化学結合をもたらし、結果として、接着強度を増加させ、接着強度変動性を低減させることができる。薄いコンフォーマル層を使用することで、接着信頼性における驚くべき向上をもたらすことができる一方で、未硬化の複合材の取り扱い性への副作用を最小化する。コンフォーマルコーティングはまた、圧縮性を高め、接着手順中の歯科用複合材全体における反発を低下させ、伸張性成分の量を低減することができる。

【選択図】図1B

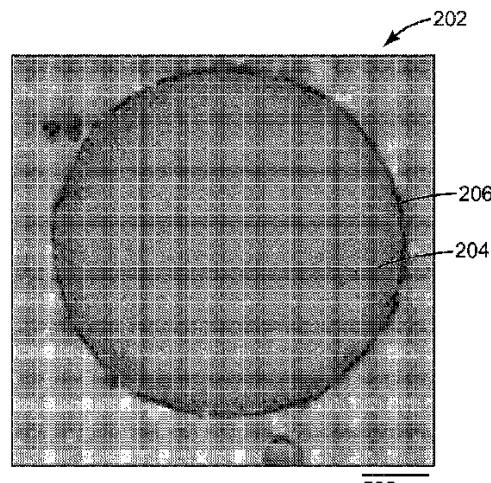


Fig. 1B

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

歯科用複合材であって、  
圧縮性材料と、  
前記圧縮性材料の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと、  
を含む、歯科用複合材。

**【請求項 2】**

歯科用アセンブリであって、  
歯に取り付けるための外表面と、  
前記外表面と接触している接着材と、を有する歯科用物品とを含み、前記接着材が、  
圧縮性材料と、  
前記圧縮性材料の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと、  
を含む、歯科用アセンブリ。

**【請求項 3】**

前記コンフォーマルコーティングが前記圧縮性材料に接着されている、請求項 1 又は 2  
に記載の複合材又はアセンブリ。

**【請求項 4】**

前記コンフォーマルコーティングと接触している硬化性組成物を更に含む、請求項 1 又  
は 2 に記載の複合材又はアセンブリ。

**【請求項 5】**

前記圧縮性材料がメルトブロー不織布マイクロファイバーを含む、請求項 1 又は 2 に記  
載の複合材又はアセンブリ。

**【請求項 6】**

前記マイクロファイバーの平均有効纖維直径が 0.1 ~ 2.0 マイクロメートルの範囲で  
ある、請求項 5 に記載の複合材又はアセンブリ。

**【請求項 7】**

前記平均有効纖維直径が 1 ~ 10 マイクロメートルの範囲である、請求項 6 に記載の複  
合材又はアセンブリ。

**【請求項 8】**

前記平均有効纖維直径が 2.5 ~ 6 マイクロメートルの範囲である、請求項 7 に記載の複  
合材又はアセンブリ。

**【請求項 9】**

前記マイクロファイバーがポリオレフィンマイクロファイバーを含む、請求項 7 に記載の複  
合材又はアセンブリ。

**【請求項 10】**

前記コンフォーマルコーティングが無機コーティングを含む、請求項 1 又は 2 に記載の複  
合材又はアセンブリ。

**【請求項 11】**

前記無機コーティングが酸化アルミニウムコーティングを含む、請求項 10 に記載の複  
合材又はアセンブリ。

**【請求項 12】**

前記無機コーティングが実質的に均一な厚さを有し、見えないように隠れている圧縮性  
材料の表面上に配置されている、請求項 10 に記載の複合材又はアセンブリ。

**【請求項 13】**

前記厚さが 2 ~ 20 ナノメートルの範囲である、請求項 12 に記載の複合材又はアセン  
ブリ。

**【請求項 14】**

前記厚さが 4 ~ 10 ナノメートルの範囲である、請求項 13 に記載の複合材又はアセン  
ブリ。

**【請求項 15】**

10

20

30

40

50

前記無機コーティングがシラン化されている、請求項 10 に記載の複合材又はアセンブリ。

【請求項 16】

前記歯科用複合材又はアセンブリが実質的に十分に圧縮され、続いて、室温にて 60 秒にわたって弛緩させられた後に、前記圧縮性材料が、乾燥しているとき、最大で 80 パーセントの平均反発を呈する、請求項 1 又は 2 に記載の複合材又はアセンブリ。

【請求項 17】

前記平均反発が最大で 75 パーセントである、請求項 16 に記載の複合材又はアセンブリ。

【請求項 18】

前記平均反発が最大で 70 パーセントである、請求項 17 に記載の複合材又はアセンブリ。

【請求項 19】

歯科用アセンブリであって、  
歯に取り付けるための外表面と、  
前記外表面上に少なくとも部分的にコーティングされた接着材とを含み、前記接着材が  
、  
ポリマー成分と、  
前記ポリマー成分の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと  
、を含む、歯科用アセンブリ。

【請求項 20】

前記コンフォーマルコーティングが前記ポリマー成分に接着されている、請求項 19 に記載のアセンブリ。

【請求項 21】

前記接着材が、前記ポリマー成分と接触している硬化性組成物を更に含む、請求項 20 に記載のアセンブリ。

【請求項 22】

前記コンフォーマルコーティングが無機コーティングを含む、請求項 19 に記載のアセンブリ。

【請求項 23】

前記無機コーティングがシラン化されている、請求項 22 に記載のアセンブリ。

【請求項 24】

歯科用複合材を作製する方法であって、  
圧縮性材料の少なくとも一部分に、前記圧縮性材料の濡れ特性を高めるのに十分な量でコンフォーマルコーティングを適用することと、  
前記無機コーティングと接触するように硬化性組成物を配置することと、を含む、方法。  
。

【請求項 25】

前記コンフォーマルコーティングを適用することが、前記コンフォーマルコーティングの段階的な原子層堆積を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記コンフォーマルコーティングが無機コーティングを含む、請求項 25 に記載の方法。  
。

【請求項 27】

前記無機コーティングと前記硬化性組成物との間の接着を高めるために、前記無機コーティングをシラン化することを更に含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記コンフォーマルコーティングの段階的原子層堆積が、2 種以上の反応性ガスを前記圧縮性材料に繰り返し送達して、前記圧縮性材料の表面上に 2 つ以上の自己制限的反応を引き起こすことを含む、請求項 25 に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 29】**

ポリマー成分を含有する歯科用複合材の接着強度を高める方法であって、前記ポリマー成分の一部分にコンフォーマルコーティングを適用することと、前記コンフォーマルコーティングと接触するように硬化性組成物を配置することと、を含む、方法。

**【請求項 30】**

前記コンフォーマルコーティングを適用することが、前記コンフォーマルコーティングの段階的な原子層堆積を含む、請求項 29 に記載の方法。

**【請求項 31】**

前記ポリマー成分が別個の粒子を含み、前記コンフォーマルコーティングの段階的原子層堆積が流動床配置において生じて前記粒子上に実質的に均一なコーティングをもたらす、請求項 30 に記載の方法。

10

**【請求項 32】**

前記粒子がエマルション重合により作製されて、実質的に均一な粒径分布をもたらす、請求項 31 に記載の方法。

**【請求項 33】**

前記粒子がポリメタクリレート粒子を含む、請求項 32 に記載の方法。

**【請求項 34】**

前記硬化性組成物と前記コンフォーマルコーティングとの間の接着を高めるのに十分なレベルで前記コンフォーマルコーティングをシラン化することを更に含む、請求項 29 に記載の方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【発明の詳細な説明】****【0001】****[発明の分野]**

歯科分野において有用な複合材及び関連する方法が提供される。より具体的には、口腔内接着用途のための歯科用複合材、アセンブリ、キット及び関する方法が提供される。

**【背景技術】****【0002】****[関連技術の説明]**

30

歯科用複合材は、2種以上の化学的に異なる要素の材料から作製された工業材料である。典型的には、これらの材料としては、1つ以上の充填材成分と組み合わせた合成樹脂成分が挙げられる。

**【0003】**

歯科において、これらの複合材は、修復材並びに接着材として一般に用いられている。樹脂成分は通常、室温で液体であり、ユーザーにより適切な時に必要に応じて硬化させることができる。一方、充填材成分は一般に室温で固体であり、樹脂成分が硬化した後に複合材に強度、摩耗耐性及び構造をもたらす。一般的な充填材としては二酸化ケイ素(シリカ)及び石英が挙げられるが、様々な他のガラス及びガラスセラミックスが使用され得る。充填材成分はまた、複合材の質感及び取り扱い特性を制御するために使用することができ、充填材は概して、数重量パーセント～70重量パーセント以上の範囲で装填される。

40

**【0004】**

広い意味では、歯科用複合材は、直接的に又は間接的にのいずれかで、患者の歯牙構造に接着されている。患者の歯牙構造に歯科用物品を接着する際に歯科用複合材を使用する場合、接着強度は、その期待される耐用期間の間に歯科用物品の一体性を維持するのに十分な高さであるべきである。ほとんどの歯科用修復材にとって、可能な限り長持ちすることが理想である。歯列矯正の文脈においては、これらの歯科用複合材は、一般に歯科矯正用接着材と呼ばれ、歯に対して、バンド又はプラケットのような歯科矯正装具を接着するために使用される。

**【0005】**

50

[発明の概要]

歯科用複合材の接着及び凝集力は、選択された材料の表面の化学的性質に著しく影響される。具体的には、複合材の構成要素間の化学的相溶性又はその欠陥は、接着及び凝集力に非常に関係し得る。複合材は定義により均質ではないので、高度の界面接着力を呈する成分を選択することにより、凝集及び接着力の点で利益がもたらされ得る。

【0006】

しかしながら、このような材料選択に基づくと、各成分に対するバルク特性要件により制限されるか又は更には妨げられることになる。例えば、米国特許出願公開第2009/0233252号(Cinader)は、従来の充填材に基づいた複合材の特性に近づいた特性を得るために圧縮性材料と硬化性成分を組み合わせる歯科用アセンブリを記載している。特定の圧縮性材料を特定の樹脂と組み合わせることにより、理想の剛性及び取り扱い特性がもたらされ得るが、それでも、理想の界面接着強度には及ばず、あるいはその逆である。すなわち、各成分の望ましいバルク特性を保ちながら高い界面接着強度を達成することには、大きな利点が存在するのである。

10

【0007】

バルク特性か又は表面特性かのいずれかに基づいて複合成分を選択せざるを得ないこのジレンマは、圧縮性材料に薄いコンフォーマルコーティングを堆積させることにより、解決できる。このコンフォーマルコーティングは、その後、表面改質されて、圧縮性成分と硬化性成分との間に化学結合をもたらし、結果として、接着強度を増加させ、接着強度変動性を低減させることができる。更なる利点として、コンフォーマルコーティングは、きわめて薄く、硬化しなかった複合材の取り扱い特性に最小限の影響しか有さないにもかかわらず、バリア特性をもたらす。このコーティングの存在はまた、コーティングされていない複合材の同じ特徴と比較して、圧縮性を改善し、反発を低減し、硬化後の抽出性成分の濃度を軽減することが判明した。

20

【0008】

一態様では、歯科用複合材が提供される。歯科用複合材は、圧縮性材料と、この圧縮性材料の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと、を含む。

【0009】

別の態様では、歯に取り付けるための外表面と、この外表面と接触している接着材と、を有する歯科用物品を含む歯科用アセンブリであって、この接着材が、圧縮性材料と、この圧縮性材料の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと、を含む、歯科用アセンブリが提供される。

30

【0010】

更に別の態様では、歯に取り付けるための外表面と、この外表面上に少なくとも部分的にコーティングされた接着材と、を有する歯科用物品を含む歯科用アセンブリであって、この接着材が、ポリマー成分と、このポリマー成分の少なくとも一部分の上に配置されたコンフォーマルコーティングと、を含む、歯科用アセンブリが提供される。

【0011】

更に別の態様では、圧縮性材料の少なくとも一部分にコンフォーマルコーティングを適用して圧縮性材料の潤滑性を強化することと、無機コーティングと接触させて硬化性組成物を配置することと、を含む、歯科用複合材の製造法が提供される。

40

【0012】

更に別の態様では、ポリマー成分の一部分にコンフォーマルコーティングを適用することと、このコンフォーマルコーティングに接触させて硬化性組成物を配置することと、を含む、ポリマー成分を含有する歯科用複合材の接着強度を高める方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】一実施形態による歯科用組立体において使用されている圧縮性材料を示す電子顕微鏡写真。

【図1B】図1Aに示されている圧縮性材料の単纖維の糸の断面図。

50

【図1C】圧縮性材料が上に取り付けられた歯科用物品を示す別の態様の側面図。

【図2】更に別の実施形態による歯科用組立体の斜視図。

【図3】図2の歯科用組立体の咬合面の図。

【図4】カバーが部分的に開けられた容器の中に配置された図2～3の歯科矯正用組立体のパッケージ化物品の側面図。

【図5】歯科矯正装具を歯牙構造に固着する際の工程を示し、歯科矯正装具を歯牙構造に固着する前の歯科矯正装具、圧縮性材料及び歯牙構造を示す咬合面の図。

【図6】歯科矯正装具を歯牙構造に固着する際の別の工程を示し、歯科矯正装具を歯牙構造に固着する間又はその後の歯科矯正装具、圧縮性材料及び歯牙構造を示す咬合面の図。

【図7】間接固着方法と共に使用される配置デバイスを使用して歯科装具を歯牙構造に適用する作業を示す横断面図。

10

#### 【0014】

[例示的実施形態の詳細な説明]

例示目的で様々な実施形態が本明細書に記載される。これらの実施形態は、表面がコーティングされた歯科用複合材、アセンブリ、キット及び方法を含み、これらは歯科の分野に広く関連しており、歯科の分野における特定の応用を含む。場合により、これらの歯科用複合材は、少なくとも1つの歯科用硬化性組成物（又は樹脂）を含む。また、歯科用硬化性組成物は、エチレン系不飽和化合物（酸性又は非酸性）、エポキシ又はビニルエーテル化合物又はガラスアイオノマーなどの硬化性成分を含み得る。加えて、歯科用組成物は、活性化して硬化性組成物を硬化させることができる光開始剤又はレドックス反応開始剤系などの硬化剤を含み得る。最後に、歯科用組成物全体は、充填材、光退色性若しくは熱変色性染料、及び／又は他の任意の種々の添加剤を含み得る。上記のものはそれぞれ、以降の見出し及び小見出しの下で更に詳細に検討される。

20

#### 【0015】

表面がコーティングされた歯科用複合材

歯科用複合材において有用な代表的な圧縮性材料は、図1A及び図1Bにおいて示されており、数字200で大きく示されている。示されている特定の実施形態では、圧縮性材料200は、多数のポリマー纖維204を含む不織布材料である。コンフォーマルコーティング206は、圧縮性材料200の上に配置され、よって多数のコーティングされた纖維202をもたらす。図1Bは、コーティングされた纖維202の単一の糸の断面顕微鏡写真である。示されているように、コンフォーマルコーティング206は、コーティングされていない纖維204の周囲全体に沿って延びており、コーティングされていない纖維204をその周囲環境から分離する実質的に均一なバリア層をもたらす。

30

#### 【0016】

本明細書で使用するとき、用語「コンフォーマルコーティング」は、下にある基材の形状に良好に接着してこれとぴったり合う、材料の比較的薄いコーティングを指す。好ましい実施形態では、コンフォーマルコーティングは、見えないように隠れている圧縮性材料200の内表面を含む基材の本質的に全ての表面上に配置されている。

#### 【0017】

本明細書で使用するとき、「圧縮性材料」は、歯科用物品を歯牙構造上に配置する及び／又は位置付けるのに典型的に用いられる、圧力を加えると体積が著しく減少する材料を広く指す。歯科用物品を歯牙構造上に配置する又は位置づけるために典型的に用いられる力は一般に、0.106平方センチメートル（0.0164平方インチ）の面積の接着基部に適用された場合、0.5～5重量ポンド（2.2～22.2ニュートン）の範囲である。これは、0.2～2.0メガパスカルの範囲の算出圧力に相当する。圧縮された体積／初期体積の比率（すなわち、圧縮度）は、使用される圧縮性材料に応じて変わる。一部の実施形態では、圧縮度は典型的には最高で0.9、最高で0.7、又は最高で0.5である。一部の実施形態では、圧縮度は、少なくとも0.001、少なくとも0.01、又は少なくとも0.1である。

40

#### 【0018】

50

好ましい実施形態では、圧縮性材料 200 は、標準的なメルトブロー纖維形成プロセスを用いて作製される不織布材料である。このようなプロセスは、米国特許出願公開第 2006/0096911 号 (Brey et al.) に記載されている。吹込みマイクロファイバーは一般に溶融ポリマーにより作られ、溶融ポリマーは成形型に入り、成形型を通って流れ、その流れは成形型の幅を横切って成形型の空洞に分配される。ポリマーは、一連の孔を通ってフィラメントとして成形型を出る。一実施形態では、加熱された気流は、成形型出口を形成する一連のポリマーの孔と隣接している空気分流板及びエアナイフアセンブリを通過する。この加熱された気流を、温度と速度の両方を調節することで、ポリマーフィラメントを所望の纖維直径まで細くする。このとき、纖維をこの乱流気流において、回転している表面に向かって運ぶことができ、この表面において纖維を回収して織布を作る。

10

## 【0019】

あるいは、不織布材料は、当該技術分野において既知の他の数多くの製造法のいずれかを用いて製造され得る。例えば、これらの纖維は、電界紡糸又はスパンボンドであり得る。更なる代替として、これらの纖維は引き寄せられて短纖維ウェブを形成し、その後、より短い長さに切断されて不織布ウェブに加工され得る。

## 【0020】

不織布材料は、不織布材料のバルクを通して樹脂が浸透できるほど高度に開放構造であるので、歯科用圧縮性材料として特に好適であり得る。不織布はまた、Davies, C. N. 「The Separation of Airborne Dust and Particles」(Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings 1B, 1952) により測定されるような広範囲の有効纖維直径 (EFD) を有するように製造され得る。複合材の密度、質感及び取り扱い性を調節するのに EFD を使用できることは有利である。一部の実施形態では、不織布の平均 EFD は、少なくとも 0.1 マイクロメートル、少なくとも 0.5 マイクロメートル、少なくとも 1.0 マイクロメートル、少なくとも 2 マイクロメートル、又は少なくとも 2.5 マイクロメートルである。一部の実施形態では、不織布の平均 EFD は、最大で 20 マイクロメートル、最大で 15 マイクロメートル、最大で 10 マイクロメートル、最大で 8 マイクロメートル、又は最大で 6 マイクロメートルである。

20

## 【0021】

不織布マット又は布地は、熱可塑性ポリウレタン、ポリブチレン、ポリエステル、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン)、ポリエステル、スチレン系コポリマー、ナイロン及びこれらの組み合わせなどの様々なポリマー成分のいずれかから製造することができる。歯科用複合材の用途において、ポリプロピレンは、最も硬化性の歯科用組成物の吸収に抵抗し、比較的高圧縮性をもたらすので、特に有利であることが見出された。

30

## 【0022】

不織布材料が図 1A に示されているが、圧縮性材料 200 は、他の多孔質材料からも製造することができる。例えば、圧縮性材料 200 は、発泡体 (例えば、セルロース発泡体、ガラス発泡体、ポリマー発泡体及びこれらの組み合わせ)、スポンジ、ガラス纖維 (例えば、ガラスウール)、セラミック纖維、綿纖維、セルロース纖維、織布マット、スクリム及びこれらの組み合わせにより得ることができる。

40

## 【0023】

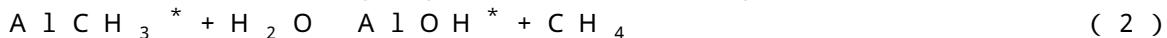
様々な方法が、圧縮性材料 200 にコンフォーマルコーティングを適用可能である。1 つの特に好ましい方法は、例えば、国際公開第 2011/037831 号 (Dodge) 及び同第 2011/037798 号 (Dodge) に記載されているような段階的原子層堆積 (ALD) 法である。ALD は、他の技術と比較して利点を提供する。第一に、この方法は、コーティングを構築するのに自己制限的で連続的な表面反応プロセスを用い、これにより、最終的な厚さに対して正確な制御を可能にする。第二に、この方法は、多孔質材料及び構成体に浸透してコーティングできる反応性ガスを採用している。例えば、2 種

50

以上の反応性ガスは、圧縮性材料を繰り返し送達して、圧縮性材料の表面上に2つ以上の自己制限的反応を引き起こすことができる。堆積が非方向性であり、堆積装置と基材の間に視線(a line of sight)を必要としないことから、優れた柔軟性及び実質的に均一の厚さを有するナノスケールコーティングが可能となる。最後に、ALDは、様々な化学的に異なる材料のコーティングを耐性させるために使用することができる。

#### 【0024】

1つの好ましい実施形態では、ALDは、二成分反応  $2 \text{ Al}(\text{CH}_3)_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$   $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ CH}_4$  を使用してコンフォーマル酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )コーティングを堆積させるために使用される。これは、以下の2つの表面半反応に分けることができる:



上記反応(1)及び(2)において、アスタリスクは、表面種を示す。反応(1)において、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ は、ヒドロキシル( $\text{OH}^*$ )種と反応し、アルミニウムを付着させ、表面をメチル化する。反応(1)は、本質的に全てのヒドロキシル種が $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ と反応した後、停止する。次に、反応(2)において、 $\text{H}_2\text{O}$ は、 $\text{AlCH}_3^*$ 種と反応し、酸素を付着させ、表面を再ヒドロキシル化する。反応(2)は、本質的に全てのメチル種が $\text{H}_2\text{O}$ と反応した後、停止する。各反応は自己制限的であり、堆積は、原子層制御ながら生じる。

#### 【0025】

一部の実施形態では、コンフォーマルコーティングの厚さは、少なくとも0.5ナノメートル、少なくとも1ナノメートル、少なくとも2ナノメートル、少なくとも3ナノメートル、又は少なくとも4ナノメートルである。一部の実施形態では、コンフォーマルコーティングの厚さは、最大で50ナノメートル、最大で20ナノメートル、最大で15ナノメートル、最大で10ナノメートル、又は最大で8ナノメートルである。ALDでのコーティング成長は、モニターされ、水晶振動子マイクロバランス法などの任意の既知の方法を用いて記録することができる。

#### 【0026】

ALDを用いてコーティングできる材料としては、二元材料、すなわち、 $Q_x R_y$ の形式の材料が挙げられ、式中、QとRは異なる原子を表し、x及びyは静電気的に中性の材料をもたらすように選択される。好適な二元材料としては、無機酸化物(例えば、二酸化ケイ素及び金属酸化物(例えば、ジルコニア、アルミナ、シリカ、酸化ホウ素、イットリア、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン及びこれらに類するもの))、無機窒化物(例えば、窒化ケイ素、 $\text{AlN}$ 及び $\text{BN}$ )、無機硫化物(例えば、硫化ガリウム、硫化タンゲステン及び硫化モリブデン)、並びに、無機リン酸が挙げられる。加えて、様々な金属コーティングもまた可能であり、例えば、コバルト、パラジウム、プラチナ、亜鉛、レニウム、モリブデン、アンチモン、セレン、タリウム、クロム、プラチナ、ルテニウム、イリジウム、ゲルマニウム、タンゲステン、並びに、これらの組み合わせ及び合金が挙げられる。

#### 【0027】

ALDはまた、歯科用複合材中に存在する充填材粒子をコーティングするためにも使用され得る。一部の実施形態では、無機コーティングは、ポリメチルメタクリレート充填材などのポリマー充填材上に堆積させる。単分散ポリマー充填材は、例えば、エマルジョン又は懸濁重合を用いて、製造することができる。これらのより柔軟な充填材は、国際公開第2009/045752号(Kal gutkar, et al.)に記載されているように、シリカ系充填材と同程度の接着強度を示すことができるだけでなく、残余の接着材の除去においてあるいくらか有意な利点を呈することもできる。ALDは、例えば、流動床配置において堆積プロセスを行うことにより、粒子に実質的に均一なコーティングを適用するために使用することができる。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

自己制限的な表面反応はまた、有機ポリマーフィルム又はコーティングを成長させるために使用することができる。このタイプの成長は、分子断片が各反応サイクル中に堆積するので、多くの場合、分子層堆積（M L D）として記載される。M L D法は、ポリアミドなどのポリマーの成長のために開発されてきたものであり、反応物質としてジカルボン酸及びジアミンを使用する。ヘテロ二官能性及び閉環前駆体と伴うM L Dについての既知のアプローチも使用することができる。M L Dに関する更なる詳細は、George, et al., Accounts of Chemical Research (2009) 42, 498 (2009)に記載されている。

#### 【0029】

他の堆積方法もまた、圧縮性材料上へのコーティングの堆積に使用することができる。  
例えば、交互積層高分子電解質コーティングは、正確に制御された厚さを有するコンフォーマルコーティングを調製するために使用することができる。この方法は、水溶液からのカチオン性高分子電解質層とアニオン性高分子電解質層を交互に積層して、表面コーティングを漸増式に構築することを伴う。交互積層高分子電解質コーティングに関する更なる詳細は、米国特許出願公開第2010/080841号（Porbeni, et al.）に提供されている。

#### 【0030】

上記方法により示唆されるように、コンフォーマルコーティング206は、ポリマー（有機）又はセラミック（無機）のいずれであってもよい。歯科用複合材の文脈では、無機コーティングを不織布マットに適用することは、1つ以上の驚くべき技術的利点をもたらすことが分かった。

#### 【0031】

第一に、ポリマー纖維の表面に無機材料が存在することは、纖維の表面の化学的性質を実質的に変化させる。コンフォーマル無機コーティングは、圧縮性材料の湿潤時の挙動を高めるのに十分な量で存在し得る。薄層堆積について、修飾の量はまた、層の厚さを制御することにより調製することができる。更に、原子層堆積法は定量的堆積方法であり、したがって、物理的蒸着法又はスパッタリングなどの従来法よりも優れた層厚さに対する正確な制御をもたらす。湿潤時の挙動が調製されることは、纖維が硬化性成分（又は樹脂）により実質的に均質にコーティングされるのを確保する助けになり得る。濡れ性の向上はまた、不織布材料における樹脂の取り込み及び／又は飽和を促進し得る。これらの因子の全ては、接着性アセンブリの接着強度及び接着予測度に良い影響を与える。

#### 【0032】

第二に、無機コーティングは、シラン処理（又はシラン化）などの更なる表面変性のための化学的性質をもたらし得る。有利なことに、シラン化表面は、圧縮性材料と樹脂の間の化学的結合を可能にし得る。既知の接着性アセンブリと違って、これらのアセンブリは、圧縮可能な材料と樹脂の間の機械的結合及び化学的結合の両方を可能にする。これは、接着強度を接着信頼性を著しく高めることができる。もたらされる歯科用複合体の独特の特徴は、共有結合が樹脂と無機コーティングの間の界面に生じるだけでなく、無機コーティングと不織布材料の纖維の間の界面にも生じることである。シラン処理の更なるオプション及び利点は、米国特許出願公開第61/383,353号（Tzou, et al.）（表題「Functionalized Adhesive Coated Orthodontic Appliances」、2010年9月16日出願）に記載されている。

#### 【0033】

第三に、無機コーティングは、樹脂と不織布材料の纖維との間で化学バリアとして機能する。これは、不織布マットがポリマーであり、オリゴマー、添加剤、安定剤又は他のポリマーを浸出できる小さな分子を含有し得る本件において、特に重要である。纖維を実質的に均一にコーティングすることにより、無機コーティングは、樹脂又は溶媒の存在下でこれらの抽出可能な成分が纖維から出るのを最小化又は防止することができる。更に、コーティングはまた、不織布纖維から拡散して樹脂重合を阻止し得る酸素などの特定のガス

10

20

30

40

50

に対するバリアとして機能することができる。溶媒抽出実験は、ポリプロピレン繊維がコーティングされた接着性アセンブリが、ポリプロピレン繊維がコーティングされていない接着性アセンブリと比較して質量の喪失を低下させていることを示した（実施例を参照されたい）。

#### 【0034】

第四に、薄いコンフォーマル層で圧縮性材料をコーティングすることはまた、複合材全体における反発の程度を低減することができる。これは、反発が一般に最小化されるべきである歯科矯正用接着性装具に関して特に有益である。低反発は、装具の状態を可能な限り正確に表現するためだけでなく、反発時に複合材の中に空気が入ることから生じる複合材の空隙又は空洞化の危険性を和らげるためにも、望ましい。驚くべきことに、4～8ナノメートルの厚さの範囲のコンフォーマルアルミナコーティングでコーティングされた不織布材料は、優れた濡れ性及びバリア特性を呈するだけでなく、同等のコーティング材料と比較して反発低下を呈することが観察された。10

#### 【0035】

最後に、不織布材料上の無機コーティングは、接着性アセンブリのバルク機械特性を変更するのに便利な取り扱いやすさをもたらす。例えば、ALDコーティングを使用して、不織布の繊維を強化して、これにより圧縮性材料を強化することができる。あるいは、これらのコーティングは、圧縮性材料の透過性、あるいは、材料が圧縮され、その後、弛緩された場合に生じる反発のレベルを正確に変化させるために使用することができる。これらのそれぞれは、最適な接着材の取り扱いをもたらすために調整できる有意なバルク特性を表す。20

#### 【0036】

様々な実施形態は、上記利点のうちの1つ以上を呈する。

#### 【0037】

##### アセンブリ及びキット

代表的な歯科用アセンブリを図1Cに示す。図1Cでは、歯科用アセンブリ2は、歯牙構造に接着させるための外表面7を有する歯科用物品5を含む。代表的な物品5は、限定するものではないが、クラウン、ブリッジ、ベニア、インレー、アンレー、充填材、歯科矯正装具（例えば、ブラケット、バンド、臼歯チューブ、シース、クリート及びボタン）及びデバイス、並びに、義歯（例えば、部分又は総義歯）などの非常に様々な歯科用物品を表すことができる。代表的なアセンブリ2は、歯科用複合材20と接触している。歯科用複合材20は、歯科用物品5の表面7に接触している圧縮性材料22を含む。図1Cでは見えないが、歯科用複合材20は、歯科矯正用接着材をもたらすために圧縮性材料22に吸収されている歯科用硬化性組成物を含む。30

#### 【0038】

場合により、圧縮性材料22は、歯科用硬化性組成物で飽和させるが、これは必ずしも必要ではない。一部の実施形態では、圧縮性材料22は、歯科用複合材20の総重量の少なくとも2%、少なくとも4%、少なくとも6%、少なくとも8%、又は少なくとも10%を呈する。一部の実施形態では、圧縮性材料22は、歯科用複合材20の総重量の最大で40%、最大で30%、最大で25%、最大で20%、最大で15%、又は最大で12%を呈する。40

#### 【0039】

図示されているように、圧縮性材料22は、歯科用物品5の全表面7にわたって伸びる。圧縮性材料22は、硬化性歯科用組成物と組み合わせて、歯牙構造からの意図しない分離に抵抗するのに十分な強度を有する接着によって、全体的又は少なくとも部分的に物品2を歯牙構造にしっかりと固定する役割を果たすことができる。歯科用硬化性組成物は、限定するものではないがコーティング、噴霧、浸漬、ブラッシング及びこれらに類するものが挙げられる当該技術分野で既知の方法により、圧縮性材料22の全て又は一部分と接触して配置することができる。

#### 【0040】

50

好ましい実施形態では、圧縮性材料22は、歯科用硬化性組成物で本質的に飽和される。しかしながら、歯科用硬化性組成物は、場合により、非均一に圧縮性材料22に適用することができる（例えば、圧縮性材料の一面のみに適用される）。歯科用硬化性組成物は、圧縮性材料22上で模様を付けることができる。例えば、充填されていない又は軽度に充填された歯科用硬化性組成物は、圧縮性材料22の外縁に近接して適用することができ、充填された歯科用硬化性組成物は、圧縮性材料22の中心に近接して適用することができる。

#### 【0041】

場合により、歯科用二成分硬化性組成物の一成分（例えば、化学硬化プライマー）は、圧縮性材料22の全て又は一部分に適用することができ、二成分硬化性組成物の第二成分は歯表面に適用することができる。他の実施形態では、レドックス対の一方は圧縮性材料22上にコーティングする、圧縮性材料22により吸収する、及び／又は、圧縮性材料22に埋め込むことができ、レドックス対のもう一方は歯科用硬化性組成物に含ませることができ、これは歯の上に配置する直前に適用することができる。

10

#### 【0042】

一部の実施形態では、歯科用複合材20は、歯科用物品5の表面7に対して製造業者により取り付けられる。歯科用複合材20は、未硬化の歯科用組成物、部分的に硬化した歯科用組成物、又は硬化済みの歯科用組成物を使用して、歯科用物品5の表面7に取り付けることができる。好ましい実施形態では、圧縮性材料22は、歯科用物品5の表面7に機械的に接着されているか、歯科用物品5の表面7に化学的に接着されているか、又はそれらの組み合わせである。

20

#### 【0043】

本明細書で使用するとき、「機械的に接着されている」は、物理的手段（例えば、フック、ループ、突出部、ファンデルワールス相互作用、イオン結合、及び、これらの組み合わせを包含するこれらに類するもの）により、特定の実施形態では、ワイヤメッシュ（例えば、金属ブラケット上）又はガラスグリット（例えば、セラミックブラケット上）によりもたらされる切込を利用して、接着されていること又は取り付けられることを意味する。本明細書で使用するとき、「化学的に接着されている」は、化学的手段（例えば、共有結合、配位共有結合、酸塩基相互作用（例えば、ブレンステッド・ローリー反応及びこれに類するもの）、これらの組み合わせを包含する）により、接着されていること又は取り付けられることを意味する。例えば、歯科用硬化性組成物（例えば、硬化性樹脂、ガラスアイオノマー、樹脂修飾ガラスアイオノマー及び／又はエポキシ）は、硬化させて、圧縮性材料22を歯科用物品5の表面7に化学的に接着することができる。特定の実施形態では、圧縮性材料22は、歯科用物品5の表面7に対する接着を高めるのに十分なレベルにて（例えば、シランカップリング剤で）表面処理することができる。一部の実施形態では、圧縮性材料22は、圧縮性材料を溶融又は軟化することにより、歯科用物品5の表面7に接着することができる。

30

#### 【0044】

好ましい実施形態では、歯科用複合材20は、米国仮特許出願第61/428,498号（Cinader, et al.、表題「Bondable Dental Assemblies and Methods Including a Compressible Material」、2010年12月30日出願）に記載の局所的な「点接着（spot-binding）」法を用いて、歯科用物品7に機械的及び化学的の両方で接着されている。

40

#### 【0045】

歯科用物品5の表面7に対する歯科用複合材20の取り付けは、例えば、Akinci-Nergiz et al., Fortschritte der Kieferorthopadiologie (1995) 56(1): 49~55; Atsu et al., Angle Orthodontist (2006) 76(5): 857~862; Mujagić et al., J. of Clinical Orthodontics (2005

50

) 39(6) : 375 ~ 382 ; Newman et al., American J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics (1995) 108(3) : 237 ~ 241 ; 及び Wiechmann, J. of Orofacial Orthopedics (2000) 61(4) : 280 ~ 291に記載のようなサンドblast処理により高めることができる。

#### 【0046】

簡潔には、この処理は、Rocatec Plus (3M Company (St. Paul, MN))として入手可能なシリカコーティングされたアルミナサンドblast媒体を表面7にサンドblastすることを含む。サンドblast処理は、例えば、Rocatec Jr. (3M Company (St. Paul, MN))として入手可能なblastモジュールを用いて、モジュールを1センチメートルの距離にて2~3秒にわたって2.8バールに設定して、行うことができる。シランの溶液（例えば、3M ESPESil (3M Company (St. Paul, MN))として入手可能なシランのエタノール溶液）を次に処理済み表面7に適用し、室温にて少なくとも5分にわたって乾燥させることができる。シランは、処理済み表面7に対するメタクリレート含有樹脂の接着を更に高めることができると考えられる。10

#### 【0047】

一部の実施形態では、圧縮性材料22は、内部に歯科用硬化性組成物を有して供給され、パッケージ化物品として施術者に供給される。別の実施形態では、施術者は、圧縮性材料22上に配置されたコンフォーマルコーティングと接触した状態で歯科用硬化性組成物を手動で配置することができる。例えば、施術者は、歯科用硬化性組成物を圧縮性材料22に適用することができ、又は、圧縮性材料22を歯科用硬化性組成物に液浸若しくは浸漬することができる。20

#### 【0048】

アセンブリ2は、場合により、圧縮性材料22と接触させて、歯科用組成物（例えば、図1Cには示されない、歯科矯正用接着材、歯科矯正用プライマー、若しくはそれらの組み合わせ）の付加層（1つ以上）を含むことができる。具体的には、そのような付加層（1つ以上）は、表面7と圧縮性材料22との間、表面7とは反対側の圧縮性材料22上、又は両方であることができる。そのような層は同じ面積を覆っても覆わなくてもよく、及び、独立に、圧縮性材料22の全部分又は一部分にわたって延在する不連続（例えば、模様付きの層）又は連続（例えば、模様無し）材料であってもよい。30

#### 【0049】

図2及び3は、歯科用複合材20'をその基部に取り付けた歯科矯正装具10を含む代表的な歯科用アセンブリ4を示す。これらの図では、歯科矯正装具10はブラケットであるが、バッカルチューブ、ボタン、シーズ、開咬器具（bite openers）、舌保持器具（lingual retainer）、バンド、クリート及び他の取り付け器具も同様に表され得る。装具10は、基部12と、この基部12から外側に延びる本体14を含む。基部12は、歯に適合し、金属、プラスチック、ガラス、セラミック又はこれらの組み合わせから作製することができる。場合により、基部12の接着表面は、機械的保持をもたらすために、メッシュ状構造を含む又は粒子（例えば、破片、粗粒、球体、又は場合により切込を含む他の構造）が取り付けられている。あるいは、基部12は、1つ以上の少なくとも部分的に硬化した歯科用組成物層（1つ以上）から形成される特注の樹脂基部である。咬合及び歯肉のタイディング（tielding）16の対は、本体14に接続されており、細長い弧線のスロット18は、咬合及び歯肉のタイディング16の間のほぼ近心-遠心方向に延びる。40

#### 【0050】

基部12、本体14、及びタイディング16は、口腔に使用するのに適した、治療の間に適用される補正力に十分に耐える強度を有する多数の材料のいずれか1つから作られてもよい。好適な材料としては、例えば、金属材料（ステンレス鋼など）、セラミック材料（単結晶又は多結晶アルミナなど）、及びプラスチック材料（繊維強化ポリカーボネートなど）が挙げられる。任意に、基部12、本体14、及びタイディング16は一体型の構50

成要素として一体に作られる。

【0051】

アセンブリ2、4は、本明細書で記載のように、歯科用物品又は装具を含むパッケージ又は容器で提供され得る。代表的な容器は当該技術分野において周知であり、例えば、米国特許第5,172,809号( Jacobs et al.)及び第6,089,861号(Kelly et al.)に記載されている。特定の実施形態では、パッケージは、装具がライナー上のスライドではなく、定位置で保持されるように、タイティングに接触する内側の発泡体を有する反転したプリスターであることができる。例えば、プリスターの孔の「底」に接触するよりもむしろ、装具は、蓋上に位置するようにパッケージに位置することができ、発泡体は、タイティングに接触し、定位置でプラケットを保持するように、プリスターの底に位置することができる。コンフォーマルな発泡体もまた、国際公開第2011/153039号に記載のように、プリスターの蓋上に位置することができる。

10

【0052】

歯科用複合材20'の外表面は、場合により凹状形状を有し、場合により装具10との使用を目的とした歯の外表面の凸状形状に適合する複合凹状形状を有する。一例では、歯科用複合材20'は、実質的に均一な厚さを有し、基部12の外表面は凹状形状を有し、その結果、圧縮性材料の外表面は基部12の外表面に取り付けられたときに、基部12の外表面の凹形状にほぼ合致する凹状形状を有する。別の例としては、基部12の外表面は、圧縮性材料22の対向表面のほぼ平面的な形状に合致するほぼ平面的な形状を有し、一方、圧縮性材料22の外表面は、歯表面の凹状形状に逆に合致する凹状形状を有し得る。例えば、歯科用複合材20'の厚さが基部12に沿って異なる位置に対応して変化する構造といった他の構造もまた可能である。

20

【0053】

アセンブリ2に関して先述したように、アセンブリ4は、場合により、歯科複合材20'に接触した歯科用組成物(例えば、歯科矯正用接着材、歯科矯正用プライマー、又はこれらの組み合わせ、図2及び3には示されていない)の付加層(1つまたは複数)を含む。

30

【0054】

ここで図4を参照すると、歯科矯正装具と、図2及び3に示された代表的実施形態と同様の歯科用複合材とを含むアセンブリ4を含むものとして、パッケージ化されたアセンブリ40の代表的な実施形態が示される。パッケージ化アセンブリ40は、パッケージ44を含み、これは更に容器46とカバー48とを含む。カバー48は、最初に提供される際に剥離可能に容器46に接続され、アセンブリ4を取り出すためにパッケージを開くために容器46から剥離される。図4では、カバー48は、パッケージ44を部分的に開くために容器46から剥離されている。

30

【0055】

パッケージは、任意の歯科用硬化性組成物(例えば、光硬化性材料)の劣化に対して、長時間経過後でさえも良好な保護をもたらすことができる。そのような容器は、任意の歯科用硬化性組成物が、任意に、色変化特性を接着材に付与する染料を包含する実施形態特に有用である。そのような容器は、好ましくは、広いスペクトル範囲にわたって化学線からパッケージを遮断し、その結果、任意の歯科用組成物は保管中に早期に退色することがない。

40

【0056】

好適な実施形態においては、容器46はポリマー及び金属粒子を含む。例として、容器46は、アルミニウム充填材で構成されるか、又は米国特許出願公開第2003/0196914号(Tzou et al.)に開示されているような、アルミニウム粉末の被覆を施されたポリプロピレンで形成することができる。ポリマーと金属粒子の組み合わせは、化学線の透過に対する非常に有効なバリアをもたらす。この容器はまた、良好な蒸気バリア特性も示す。結果として、色感受性染料は、退色の傾向が低下し、歯科用硬化性組

50

成物のレオロジー特性は、変化する傾向が長期にわたって低下する。例えば、そのような容器の改善された防湿特性は、接着材の取扱い特性の劣化に対して十分な保護を提供するので、歯科用組成物は、早期に硬化若しくは乾燥したり、あるいは満足のいかないものになることがある。そのような容器に適したカバー48は、化学線を実質的に透過しないあらゆる材料で作ることができるので、歯科用組成物は早期に硬化しない。カバー48に適した材料の例としては、アルミホイルとポリマーの積層体が挙げられる。例えば、この積層体は、ポリエチレンテレフタレート、接着材、アルミホイル、接着材、及び延伸ポリプロピレンの層を含むことができる。

#### 【0057】

一部の実施形態では、歯科矯正装具、コーティング済み歯科用複合材、及び歯科用硬化性組成物などのパッケージ化アセンブリは、例えば、米国特許第6,183,249号(Brennan et al.)に記載されているような剥離基材を更に含んでもよい。

#### 【0058】

一部の実施形態では、パッケージは、歯科矯正装具を含むアセンブリのセットを含むことができ、アセンブリのうちの少なくとも1つは、コーティング済み歯科用複合材を上に有する装具を含む。アセンブリ(例えば、装具)及びアセンブリのセットの追加例は、米国特許出願公開第2005/0133384号(Cinader et al.)及び同第7,910,632号(Cinader, et al.)に記載されている。パッケージ化されアセンブリ(例えば、歯科矯正装具)は、例えば米国特許出願公開第2003/0196914(A1)号(Tzou et al.)、並びに米国特許第4,978,007号(Jacobs et al.)、同第5,015,180号(Randklev)、同第5,328,363号(Chester et al.)、及び同第6,183,249号(Brennan et al.)に記載されている。

#### 【0059】

##### 歯科用硬化性組成物

歯科用硬化性組成物又は樹脂は、場合により、提供される組成物、アセンブリ及びキットの中に存在する。典型的には、これらの組成物は、1つ以上の硬化性成分及び硬化剤を含む。場合により、本明細書に記載される歯科用硬化性組成物は、例えば、反応開始剤系、エチレン系不飽和化合物、及び/又は1つ以上の充填材を含むことができる。本明細書に記載される硬化性及び硬化された歯科用組成物は、歯牙構造に接着(例えば、接着)することができる材料を利用する、様々な歯科用途及び歯科矯正用途に使用することができる。そのような硬化性及び硬化された歯科用組成物における使用としては、例えば、接着材(例えば、歯科用及び/又は歯科矯正用接着材)、セメント(例えば、ガラスアイオノマーセメント、樹脂変性ガラスアイオノマーセメント、及び歯科矯正用セメント)、プライマー(例えば、歯科矯正用プライマー)、修復材、ライナー、シーラント(例えば、歯科矯正用シーラント)、コーティング、及びそれらの組み合わせとしての使用が挙げられる。

#### 【0060】

本明細書に記載される硬化性歯科用組成物(例えば、硬化性歯科用組成物)は、典型的には硬化性(例えば、重合性)成分を包含し、それによって硬化性(例えば、重合性)組成物を形成する。硬化性成分としては、エチレン性不飽和化合物(酸官能基を含む又は含まない)、エポキシ(オキシラン)樹脂、ビニルエーテル、光重合系、酸化還元硬化系、ガラスアイオノマーセメント、ポリエーテル、ポリシリコサンなどのような種々多様な化学物を挙げることができる。いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、硬化した歯科用組成物を適用する前に硬化する(例えば、従来の光重合及び/又は化学重合技術によって重合する)ことができる。他の実施形態では、歯科用組成物は、歯科用硬化性組成物の適用後に硬化させる(例えば、従来の光重合及び/又は化学重合技術により重合する)ことができる。

#### 【0061】

特定の実施形態では、歯科用組成物は光重合可能であり、即ち、歯科用組成物は、化学

10

20

30

40

50

線を照射すると歯科用組成物の重合(又は硬化)を開始する光反応開始剤(即ち、光反応開始剤系)を含有する。前記光重合可能組成物は、フリーラジカル重合可能又はカチオン重合可能であってもよい。他の実施形態では、歯科用組成物は化学硬化性であり、即ち、歯科用組成物は、化学線の照射に依存せずに歯科用組成物を重合、硬化、又は別 の方法で硬化することができる、化学反応開始剤(即ち、反応開始剤系)を含有する。そのような化学硬化性歯科用組成物は、場合によっては「自己硬化(self-cure)」組成物と称され、ガラスアイオノマーセメント(例えば、従来の、及び樹脂修飾したガラスアイオノマーセメント)、酸化還元硬化系、及びそれらの組み合わせを包含してもよい。

#### 【0062】

本明細書に開示されるような歯科用組成物に使用することができる、好適な光重合性成分としては、例えば、エポキシ樹脂(カチオン活性のエポキシ基を含有する)、ビニルエーテル樹脂(カチオン活性ビニルエーテル基を含有する)、エチレン性不飽和化合物(フリーラジカル活性の不飽和基、例えば、アクリレート及びメタクリレートを含有する)、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。同様に、単一化合物中にカチオン活性官能基とフリーラジカル活性官能基との両方を含有する重合性物質も好適である。例としては、エポキシ官能性アクリレート、エポキシ官能性メタクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

#### 【0063】

歯科用硬化性組成物の可能な成分(すなわち、エチレン性不飽和化合物、酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物、エポキシ(オキシラン)又はビニルエーテル化合物、ガラスアイオノマー、光開始剤系、酸化還元反応開始剤系、充填材、光退色性及び熱変色性染料、並びに、種々の添加剤)は、以下の各副題の下に更に説明される。

20

#### 【0064】

##### エチレン性不飽和化合物

本明細書に開示される歯科用組成物は、酸官能基を有する又は有さないエチレン系不飽和化合物の形態の、1つ以上の硬化性成分を包含してもよく、それによって硬化性歯科用組成物を形成する。

30

#### 【0065】

好適な硬化性歯科用組成物は、エチレン系不飽和化合物(フリーラジカル活性の不飽和基を含有する)を包含する、硬化性成分(例えば、光重合性化合物)を包含してもよい。有用なエチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性アクリル酸エステル、ヒドロキシ官能性メタクリル酸エステル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

#### 【0066】

歯科用組成物(例えば、光重合性組成物)は、1つ以上のエチレン系不飽和基を有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーを包含してもよい、フリーラジカル活性の官能基を有する化合物を包含してもよい。好適な化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を含有し、付加重合を受けることが可能である。このようなフリーラジカル重合性化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、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(メタ)アクリレート、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-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、及びトリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレートのようなモノ-、ジ-又はポリ-(メタ)アクリレート(すなわち、アクリレート及びメタクリ

50

レート) ; (メタ) アクリルアミド、メチレンビス - (メタ) アクリルアミド、及びジアセトン(メタ) アクリルアミドのような(メタ) アクリルアミド(すなわち、アクリルアミド及びメタアクリルアミド) ; ウレタン(メタ) アクリレート；ポリエチレングリコール(好ましくは分子量 200 ~ 500) のビス - (メタ) アクリレート；米国特許第 4,652,274 号(Boettcher et al.) のもののようなアクリレート化モノマーの共重合性混合物、米国特許第 4,642,126 号(Zador et al.) のもののようなアクリレート化オリゴマー、及び米国特許第 4,648,843 号(Mitra) に開示されるもののようなポリ(エチレン性不飽和)カルバモイルイソシアヌレート；スチレン、ジアリルフタレート、ジビニルサクシネート、ジビニルアジパート、及びジビニルブタレートのようなビニル化合物が挙げられる。他の好適なフリーラジカル重合性化合物としては、例えば、国際公開第 00/38619 号(Guggenberger et al.)、同第 01/92271 号(Weinmann et al.)、同第 01/07444 号(Guggenberger et al.)、同第 00/42092 号(Guggenberger et al.) に開示されるシロキサン官能(メタ) アクリレート、並びに、例えば、米国特許第 5,076,844 号(Fock et al.)、同第 4,356,296 号(Griffith et al.)、欧州特許第 0373384 号(Wagenknecht et al.)、同第 0201031 号(Reiners et al.)、及び、同第 0201778 号(Reiners et al.) に開示されるフルオロポリマー官能(メタ) アクリレートが挙げられる。必要に応じて、2つ以上のフリーラジカル重合性化合物の混合物を使用することが可能である。  
10  
20

#### 【0067】

硬化性成分はまた、单一分子内にヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基も含有することができる。そのような材料の例としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートのようなヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート；グリセロールモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート；トリメチロールプロパンモノ - 又はジ - (メタ) アクリレート；ペントエリスリトールモノ - 、ジ - 、及びトリ - (メタ) アクリレート；ソルビトールモノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ - 、又はペント - (メタ) アクリレート；2,2 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - エタアクリロキシプロポキシ)フェニル] プロパン(ビス GMA) が挙げられる。好適なエチレン性不飽和化合物はまた、多種多様な供給元、例えば Sigma - Aldrich, St. Louis から入手可能である。必要に応じて、エチレン性不飽和化合物の混合物を使用することが可能である。  
30

#### 【0068】

特定の実施形態では、硬化性成分としては、PEGDMA(約 400 の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート)、ビス GMA、UDMA(ウレタンジメタクリレート)、GDMA(グリセロールジメタクリレート)、TEGDMA(トリエチレングリコールジメタクリレート)、米国特許第 6,030,606 号(Holmes) に記載されるビス EMA 6、及び NPGDMA(ネオペンチルグリコールジメタクリレート)が挙げられる。所望される場合、様々な組み合わせの硬化性成分を使用することができる。  
40

#### 【0069】

好ましくは、本明細書に開示される歯科用組成物は、不充填組成物の総重量を基準として、少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量%、より好ましくは少なくとも 15 重量% のエチレン系不飽和化合物(例えば、酸官能基を有する及び / 又は有さない)を包含する。本明細書に開示されるような特定の歯科用組成物(例えば、1 つ以上のエチレン系不飽和化合物及び反応開始剤系からなる不充填歯科用組成物)は、不充填組成物の総重量を基準として、99 重量%、又は更にはそれ以上のエチレン系不飽和化合物(例えば、酸官能基を有する及び / 又は有さない)を包含することができる。本明細書に開示されるような他の特定の歯科用組成物は、不充填化合物の総重量を基準として、最大 99 重  
50

量%、好ましくは最大98重量%、より好ましくは最大95重量%のエチレン系不飽和化合物（例えば、酸官能基を有する及び／又は有さない）を包含する。

#### 【0070】

酸官能基を有するエチレン性不飽和化合物

本明細書に開示される歯科用組成物は、酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物の形態の、1つ以上の硬化性成分を包含してもよく、それによって硬化性歯科用組成物を形成する。

#### 【0071】

本明細書で使用するとき、酸官能基を有するエチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和並びに酸及び／又は酸前駆体官能基を有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーを包含する。酸前駆体官能基としては、例えば、無水物、酸ハロゲン化物、及びピロリン酸塩が挙げられる。酸性官能基としては、カルボン酸官能基、リン酸官能基、ホスホン酸官能基、スルホン酸官能基、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

#### 【0072】

酸官能基を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、グリセロールリン酸モノ(メタ)アクリレート、グリセロールリン酸ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート(例えば、HEMA)リン酸、ビス((メタ)アクリロキシエチル)リン酸、((メタ)アクリロキシプロピル)リン酸、ビス((メタ)アクリロキシプロピル)リン酸、ビス((メタ)アクリロキシプロピル)プロピルオキシリニン酸、(メタ)アクリロキシヘキシルリン酸、ビス((メタ)アクリロキシヘキシル)リン酸、(メタ)アクリロキシオクチルリン酸、ビス((メタ)アクリロキシヘキシル)クチルリン酸、(メタ)アクリロキシデシルリン酸、ビス((メタ)アクリロキシデシル)リン酸、カブロラクトンメタクリレートリン酸、クエン酸ジ-又はトリ-メタクリレート、ポリ(メタ)アクリレート化オリゴマレイン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリマレイン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリカルボキシル-ポリホスホン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリクロロホスホン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリスルホン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリホウ酸などの

- 不飽和酸性化合物が、硬化性成分系の成分として用い得る。(メタ)アクリル酸、芳香族(メタ)アクリル化酸(例えば、メタクリレート化トリメリット酸)等の不飽和炭酸のモノマー、オリゴマー、及びポリマー、並びにこれらの無水物を使用することも可能である。本発明の好適な方法において用いられる特定の組成物としては、少なくとも1つのP-OH部分を有する酸官能基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

#### 【0073】

特定のこれら化合物は、例えば、イソシアナトアルキル(メタ)アクリレートとカルボン酸との反応生成物として得られる。酸官能基及びエチレン性不飽和成分の両方を有するこの種類の更なる化合物は、例えば、米国特許第4,872,936号(Engelbrecht)に記載されている。エチレン性不飽和部分及び酸部分の両方を含有する多種多様のこのような化合物を使用することが可能である。必要に応じて、このような化合物の混合物を使用することが可能である。

#### 【0074】

例えば、酸官能基を有する更なるエチレン性不飽和化合物としては、例えば米国特許出願第2004/0206932号(Abuelyaman et al.)に記載の重合性ビスホスホン酸；AA：ITA：IEM(例えば、米国特許第5,130,347号(Mittra)に記載される、アクリル酸：イタコン酸のコポリマーを十分な2-イソシアナトエチルメタクリレートと反応させて、このコポリマーの酸基の一部分をペンドントのメタクリレート基に変化させることによって作製される、ペンドントのメタクリレートを有するAA：ITAコポリマー)；並びに、米国特許第4,259,075号(Yamachietal.)、同第4,499,251号(Omura et al.)、同第4,537,940号(Omura et al.)、同第4,539,382号(Omura et al.)、同第5,530,038号(Yamamoto et a

10

20

30

40

50

1.)、同第6, 458, 868号(Okada et al.)、並びに歐州特許出願公開第712, 622号(Tokuyama Corp.)及び同第1, 051, 961号(Kuraray Co., Ltd.)に記載のものが挙げられる。

#### 【0075】

本明細書に開示される歯科用組成物はまた、エチレン性不飽和化合物と酸官能基の組み合わせを包含する組成物を包含できる。好ましくは、歯科用組成物は自己接着性及び非水性である。例えば、かかる組成物には、少なくとも1つの(メタ)アクリロキシ基と少なくとも1つの-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基が含まれている化合物であって、式中のxが1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基と少なくとも1つの(メタ)アクリロキシ基がC1~C4の炭化水素基によって接着し合っている第1の化合物と、少なくとも1つの(メタ)アクリロキシ基と少なくとも1つの-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基が含まれている化合物であって、式中のxが1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基と少なくとも1つの(メタ)アクリロキシ基がC5~12の炭化水素基によって接着し合っている第2の化合物と、酸性官能基を有していないエチレン性不法飽和化合物と、反応開始剤系と、充填材を含有させることができる。このような組成物は、例えば、米国特許出願公開第2007/0248927号(Luchterhand et al.)に記載されている。

10

#### 【0076】

好ましくは、本明細書に開示される歯科用組成物は、不充填組成物の総重量を基準として、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも15重量%の酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を包含する。本明細書に開示される特定の歯科用組成物(例えば、1つ以上のエチレン系不飽和化合物及び反応開始剤系からなる充填されていない歯科用組成物)は、充填されていない組成物の総重量を基準として、99重量%、更にはそれ以上の酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を包含することができる。本明細書に開示される他の特定の歯科用組成物は、不充填組成物の総重量を基準として、最大99重量%、好ましくは最大98重量%、より好ましくは最大95重量%の酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を包含する。

20

#### 【0077】

##### エポキシ(オキシラン)化合物又はビニルエーテル化合物

本明細書に開示される硬化性歯科用組成物は、エポキシ(オキシラン)化合物(カチオン活性エポキシ基を含む)又はビニルエーテル化合物(カチオン活性ビニルエーテル基を含む)の形態の1つ以上の硬化性成分を包含してもよく、それによって硬化性歯科用組成物を形成する。

30

#### 【0078】

エポキシ又はビニルエーテルモノマーは、硬化性成分として歯科用組成物で単独で使用することができるか、又は他の種類のモノマー(例えば本明細書に記載されるようなエチレン系不飽和化合物)と組み合わせて使用することができ、化学構造の一部として、芳香族基、脂肪族基、脂環式基、及びそれらの組み合わせを含むことができる。

#### 【0079】

エポキシ(オキシラン)化合物の例としては、開環により重合できるオキシラン環を有する有機化合物が挙げられる。これらの材料としては、モノマー性のエポキシ化合物、及びポリマー型のエポキシドが挙げられ、脂肪族、脂環式、芳香族、又は複素環式であってもよい。これらの化合物は、一般に平均で1分子当たり少なくとも1つの重合性エポキシ基を有し、一部の実施形態では、1分子当たり少なくとも1.5の、また他の実施形態では、1分子当たり少なくとも2つの重合性エポキシ基を有する。ポリマー性のエポキシドとしては、末端エポキシ基を有する直鎖状のポリマー(例えば、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)、骨格にオキシラン単位を有するポリマー(例えば、ポリブタジエンポリエポキシド)、及びペンダントのエポキシ基を有するポリマー(例えば、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー)が挙げられる。エポキシドは、純粋な化合物であってもよく、又は1分子当たり1つ、2つ若しくはそれ以上のエポキシ

40

50

基を含有する化合物の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合計のエポキシ基の数を、存在する、エポキシを含む分子の合計数で割って決定される。

#### 【0080】

これらのエポキシ含有材料は、低分子量のモノマー材料から高分子量のポリマーまで様々であり、それらの主鎖及び置換基の性質において大きく異なってもよい。許容できる置換基の例としては、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、カルボシラン基、ニトロ基、ホスフェート基などが挙げられる。エポキシ含有材料の分子量は、50～100,000以上と様々であってもよい。

#### 【0081】

本発明の方法に使用する樹脂系反応性成分として有用な好適なエポキシ含有材料は、米国特許第6,187,836号(Oxman et al.)及び同第6,084,004号(Weinmann et al.)に列挙されている。

#### 【0082】

樹脂系反応成分として有用な他の好適なエポキシ樹脂としては、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及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシリル-メチル)アジパートにより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のシクロヘキセンオキシド基を含有するものが挙げられる。この性質を持つ有用なエポキシドの、より詳細なリストに関しては、米国特許第6,245,828号(Weinmann et al.)、同第5,037,861号(Crivello et al.)、及び同第6,779,656号(Klettke et al.)を参照されたい。

#### 【0083】

本明細書に開示される歯科用組成物に有用であり得る他のエポキシ樹脂としては、グリシジルエーテルモノマーが挙げられる。例は、多価フェノールをエピクロロヒドリン(例えば、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)などの過剰のクロロヒドリンと反応させることにより得られる多価フェノールのグリシジルエーテルである。この種のエポキシドの更なる例は、米国特許第3,018,262号(Schroeder)及び「Handbook of Epoxy Resins」(Lee及びNeville、McGraw-Hill Book Co., New York (1967))に記載されている。

#### 【0084】

樹脂系反応性成分として有用な他の好適なエポキシドは、シリコンを含有するものであり、その有用な例は、国際特許出願公開第01/51540号(Klettke et al.)に記載されている。

#### 【0085】

樹脂系反応成分として有用な更なる好適なエポキシドとしては、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のジフリシジルエーテル、及び、米国特許第7,262,228号(Oxman et al.)に記載のその他の市販のエポキシドが挙げられる。

#### 【0086】

様々なエポキシ含有材料のブレンドも想到される。このようなブレンドの例は、低分子量(200未満)、中間分子量(200～10,000)、及び高分子量(10,000超)のような、エポキシ含有化合物の重量平均分子量分布を2つ以上含む。あるいは、又は更に、エポキシ樹脂は、脂肪族及び芳香族のような異なる化学的性質、あるいは極性及び非極性のような異なる官能性基を有する、エポキシ含有材料のブレンドを含有してもよい。

#### 【0087】

10

20

30

40

50

カチオン活性官能基を有する、他の種類の有用な硬化性成分としては、ビニルエーテル、オキセタン、スピロ・オルトカーボネート、スピロ・オルトエステルなどが挙げられる。

#### 【0088】

所望の場合、カチオン活性官能基及びフリーラジカル活性官能基の双方が单一分子内に含有されてもよい。そのような分子は、例えはジ-又はポリ-エポキシドをエチレン性不飽和カルボン酸の1当量以上と反応させることにより得ることができる。こうした物質の例は、UVR-6105(ユニオンカーバイド(Union Carbide)から入手可能)と1当量のメタクリル酸との反応生成物である。エポキシ及び遊離活性官能基を有する市販材料としては、日本のダイセル化学(Daicel Chemical)から入手可能なCYCLOMER M-100、M-101、又はA-200のようなCYCROMERシリーズ、及びジョージア州アトランタ(Atlanta)のラッドキュア・スペシャルティズ(RadcureSpecialties)、UCBケミカルズ(UCB Chemicals)から入手可能なEBCRYL-3605が挙げられる。

10

#### 【0089】

カチオン硬化性成分としては、ヒドロキシル含有有機材料を更に挙げることができる。好適なヒドロキシル含有材料は、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つのヒドロキシル官能基を有するいずれの有機材料であってもよい。好ましくは、ヒドロキシル含有材料は、一級又は二級脂肪族ヒドロキシル基(すなわち、ヒドロキシル基は非芳香族炭素原子に直接結合している)を2つ以上含有する。ヒドロキシル基は、末端に位置してもよく、又はポリマー若しくはコポリマーから懸垂してもよい。ヒドロキシル含有有機材料の分子量は、非常に低い(例えは、32)から非常に高い(例えは、100万以上)まで、様々であってもよい。好適なヒドロキシル含有材料は、低分子量(すなわち、32~200)、中間分子量(すなわち、200~10,000)、又は高分子量(すなわち、10,000超)を有することができる。本明細書で使用する時、全ての分子量は、重量平均分子量である。

20

#### 【0090】

ヒドロキシル含有材料は、その性質において非芳香族であってもよく、又は芳香族官能基を含有してもよい。ヒドロキシル含有材料は、所望により分子の主鎖内に窒素、酸素、硫黄などのような、ヘテロ原子を含有してもよい。ヒドロキシル含有材料は、例えは、天然起源のセルロース系材料、又は合成的に調製されるセルロース系材料から選択することができる。ヒドロキシル含有材料は、熱的又は光分解的に不安定であり得る基を実質的に含まないものとするべきであり、すなわち、その材料は、100未満の温度で、又は重合性組成物に関して所望の光重合条件時に発生し得る化学線の存在下で、揮発性成分を分解又は遊離してはならない。

30

#### 【0091】

本発明の方法に有用な好適なヒドロキシル含有物質は、米国特許第6,187,836号(Oxman et al.)に列挙されている。

#### 【0092】

硬化性成分はまた、单一分子内にヒドロキシル基及びカチオン活性官能基を含有してもよい。一例は、ヒドロキシル基及びエポキシ基の双方を含む单一分子である。

40

#### 【0093】

##### ガラスアイオノマー

本明細書に記載される硬化性歯科用組成物は、典型的にはその主成分として、エチレン系不飽和カルボキシル酸(例えは、ポリアクリル酸、コポリ(アクリル、イタコン酸)など)ホモポリマー又はコポリマーを用いる従来のガラスアイオノマーセメント、フルオロアルミニシリケート(「FAS」)ガラス、水、及び酒石酸などのキレート化剤など、ガラスアイオノマーセメントを包含してもよい。従来のガラスアイオノマー(すなわち、ガラスアイオノマーセメント)は、一般に、使用直前に混合される粉末/液体処方で供給される。

50

## 【0094】

ガラスアイオノマーセメントは、更に樹脂修飾ガラスアイオノマー（「RMGI」）セメントも含むことができる。従来のガラスアイオノマーと同様に、RMGIセメントはFASガラスを用いる。しかしながら、RMGIの有機部分が異なる。RMGIの1つの型において、ポリカルボン酸は、酸性反復単位の幾つかが側鎖硬化可能基で置換するか、又はエンドキャップするように変性され、第2硬化機構を提供するために、光反応開始剤が付加される。アクリレート基又はメタクリレート基が、ペンドント硬化性基として通常使用される。別の種類のRMGIでは、セメントは、例えば、Mathis et al. 「Properties of a New Glass Ionomer/Composite Resin Hybrid Restorative」(Abstract No. 51, J. Dent. Res., 66: 113 (1987))、並びに、米国特許第5,063,257号(Akahane et al.)、同第5,520,725号(Kato et al.)、同第5,859,089号(Qian)、同第5,925,715号(Mitra)及び同第5,962,550号(Akahane et al.)に記載されるように、ポリカルボン酸、アクリレート官能性モノマー若しくはメタクリレート官能性モノマー、及び光開始剤を含む。別の種類のRMGIでは、セメントは、例えば米国特許第5,154,762号(Mitra et al.)、同第5,520,725号(Kato et al.)、及び同第5,871,360号(Kato et al.)に記載されるように、ポリカルボン酸、アクリレート官能性モノマー若しくはメタクリレート官能性モノマー、及び酸化還元硬化系若しくは他の化学硬化系を含むことができる。別の種類のRMGIでは、セメントは、米国特許第4,872,936号(Engelbrecht)、同第5,227,413号(Mitra)、同第5,367,002号(Huang et al.)、及び同第5,965,632号(Orlowski)に記載されるような、様々なモノマー含有成分又は樹脂含有成分を含むことができる。ポリカルボン酸の酸性反復単位とガラスから浸出するカチオンとの間におけるイオン性反応に起因して、このようなセメントを含む歯科用組成物は暗所で硬化することができ、市販のRMGI生成物も、典型的には、歯科用硬化ランプからの光にセメントを暴露すると硬化する。酸化還元硬化系を含有し、化学線を使用せずとも暗所で硬化可能なRMGIセメントは、米国特許第6,765,038号(Mitra)に記載されている。

## 【0095】

特定の実施形態では、RMGIセメントは、好ましくは粉末／液体系、又はペースト／ペースト系として配合され、混合及び塗布時に水を含有する。硬化性材料が適用された圧縮性材料を含むアセンブリについては、水は、樹脂及び充填材から分離され得る。他の特定の実施形態では、良好な貯蔵安定性を有するセメントは、油中水型μエマルションを生じさせるために乳化剤を用いて水を樹脂中で懸濁させることにより、調製することができる。硬化性材料が水を全く含まない他の実施形態については、歯上に存在する過剰な水が接着プロセスに水を供給することができる。フルオロアミノシリケートガラスは、追加の微粒子充填材として、又は、纖維状圧縮性材料として、組み込むことができる。

## 【0096】

## 光反応開始剤系

特定の実施形態では、本発明の歯科用組成物は光硬化性であり、即ち、歯科用組成物は、光硬化性成分と、化学線を照射すると歯科用組成物の重合（又は硬化）を開始する光反応開始剤（即ち、光反応開始剤系）とを含有する。前記光重合可能組成物は、フリーラジカル重合可能又はカチオン重合可能であってもよい。

## 【0097】

フリーラジカル光重合性組成物を重合するのに好適な光開始剤（すなわち、1つ以上の化合物を含む光開始剤系）としては、二成分及び三成分系が挙げられる。典型的な三成分系光開始剤には、米国特許第5,545,676号(Palazzotto et al.)に記載される、ヨードニウム塩、光増感剤、及び電子供与体化合物が挙げられる。好ましいヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩、例えばジフェニルヨードニウムク

10

20

30

40

50

ロライド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、及びトリクロミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。好ましい光増感剤は、400 nm ~ 520 nm(好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内の光の一部を吸収するモノケトン及びジケトンである。より好ましい化合物は、400 nm ~ 520 nm(更により好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内の光の一部を吸収するジケトンである。好ましい化合物は、カンファーキノン、ベンジル、フリル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘキサンジオン、フェナントラキノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン及び他の1-アリール-2-アルキル-1,2-エタンジオン、並びに環状ジケトンである。好ましい電子供与体化合物としては、置換アミン、例えばエチルジメチルアミノベンゾエートが挙げられる。カチオン的に重合可能な樹脂を光重合させるために有用な他の好適な三成分系光開始剤は、例えば、米国特許第6,765,036号(Dede et al.)に記載されている。

10

## 【0098】

フリーラジカル光重合性組成物の重合に好適な他の光開始剤としては、380 nm ~ 1200 nmの機能波長範囲を一般に有するホスフィンオキシドのクラスが挙げられる。380 nm ~ 450 nmの機能波長範囲を有する好ましいホスフィンオキシドフリーラジカル反応開始剤は、米国特許第4,298,738号(Lechtkens et al.)、同第4,324,744号(Lechtkens et al.)、同第4,385,109号(Lechtkens et al.)、及び同第4,710,523号(Lechtkens et al.)、同第6,251,963号(Kohler et al.)、並びに欧州特許出願第0 173 567(A2)号(Ying)に記載されるもののような、アシルホスフィンオキシド又はビスマスアシルホスフィンオキシドである。

20

## 【0099】

380 nm超~450 nmの波長範囲で照射されたときにフリーラジカル反応を開始することができる、市販のホスフィンオキシド光開始剤としては、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ド(イルガキュア(IRGACURE)819、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(Ciba SpecialtyChemicals)、ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown))、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチルベンチル)ホスフィンオキシド(CG 403、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの重量比25:75の混合物(イルガキュア1700、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ)、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ドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの重量比1:1の混合物(ダロキュア(DAROCUR)4265、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ)、及びエチル2,4,6-トリメチルベンジルフェニルホスフィナート(ルシリン(LUCIRIN)LR 8893X、BASF社、ノースカロライナ州シャーロット(Charlotte))が挙げられる。

30

## 【0100】

典型的には、ホスフィンオキシド反応開始剤は、歯科用組成物の総重量を基準として、0.1重量% ~ 5.0重量%など、触媒的に有効な量で光重合性組成物中に存在する。

40

## 【0101】

三級アミン還元剤を、アシルホスフィンオキシドと組み合わせて使用してもよい。本発明で有用な三級アミンの具体例としては、エチル-4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾエート及びN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。アミン還元剤が存在する場合、それは、歯科用組成物の総重量を基準として、0.1重量% ~ 5.0重量%の量で光重合性組成物中に存在する。他の反応開始剤の有用な量は、当業者には周知である。

50

## 【0102】

カチオン光重合性組成物の重合に好適な光開始剤としては、二成分系、及び三成分系が挙げられる。典型的な三成分光開始剤としては、欧洲特許第0 897710号(Weinmann et al.)、米国特許第5,856,373号(Kaisaki et al.)、同第6,084,004号(Weinmann et al.)、同第6,187,833号(Oxman et al.)、及び同第6,187,836号(Oxman et al.)に記載されるように、ヨードニウム塩、光増感剤、及び電子供与体化合物が挙げられる。本発明の歯科用組成物は、電子供与体として1つ以上のアントラセン系化合物を包含することができる。一部の実施形態では、歯科用組成物は、複数の置換アントラセン化合物、又は置換アントラセン化合物と非置換アントラセンの組み合わせを含む。光開始剤系の部分としてこれらの混合アントラセン電子供与体の組み合わせは、同一のマトリックスにおける同等の单一供与体光開始剤系と比較した場合、有意に増強された硬化深さ、硬化速度、及び温度不感応性をもたらす。アントラセン系電子供与体を有するこのような組成物は、米国特許第7,262,228号(Oxman et al.)に記載されている。

10

#### 【0103】

好適なヨードニウム塩としては、トリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリルクミルヨードニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-フェニル)ボレート、及び、例えば、ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、及びジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートなどのジアリールヨードニウム塩が挙げられる。好適な光増感剤は、450 nm ~ 520 nm ナノメートル(好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内の一部の光を吸収するモノケトン及びジケトンである。より好適な化合物は、450 nm ~ 520 nm(更により好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内の光の一部を吸収するジケトンである。好みしい化合物は、カンファーキノン、ベンジル、フリル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘキサンジオン、フェナントラキノン、及び他の環状ジケトンである。カンファーキノンが最も好みしい。好適な電子供与体化合物としては、置換アミン、例えば、エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート及び2-ブトキシエチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート並びに多縮合芳香族化合物(例えばアントラセン)が挙げられる。

20

#### 【0104】

反応開始剤系は、所望の硬化(例えば、重合及び/又は架橋)速度を提供するために十分な量で存在する。光開始剤に関しては、この量は、光源、放射エネルギーに暴露される層の厚さ、及び光開始剤の吸光係数にある程度依存することになる。好ましくは、開始剤系は、歯科用組成物の重量を基準として、少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.03重量%、最も好ましくは少なくとも0.05重量%の総量で存在する。好ましくは、開始剤系は、歯科用組成物の重量を基準として、10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、最も好ましくは2.5重量%以下の総量で存在する。

30

#### 【0105】

##### 酸化還元反応開始剤系

特定の実施形態では、本発明の歯科用組成物は化学硬化性であり、即ち、歯科用組成物は、化学硬化性成分と、化学線による照射に依存することなく歯科用組成物を重合、硬化、又は別の方法で硬化することができる化学反応開始剤(即ち、反応開始剤系)とを含有する。そのような歯科用化学硬化性組成物は、場合によっては「自己硬化性」組成物と称され、ガラスアイオノマーセメント、樹脂修飾ガラスアイオノマーセメント、酸化還元硬化系、及びそれらの組み合わせを包含してもよい。

40

#### 【0106】

化学硬化性歯科用組成物は、硬化性成分(例えば、エチレン系不飽和重合性成分)と、酸化剤及び還元剤を包含する酸化還元剤とを包含する酸化還元硬化系を包含してもよい。好適な硬化性成分、酸化還元剤、任意の酸官能性成分、及び任意の充填材は、米国特許第

50

7,173,074号(Mitra et al.)及び同第6,982,288号(Mitra et al.)に記載されている。

#### 【0107】

樹脂系(例えば、エチレン性不飽和構成要素)の重合を開始することが可能なフリーラジカルを製造するために、還元剤及び酸化剤は、互いに反応するか、ないしは別の方で協働すべきである。この種の硬化は、暗反応である、すなわち、光の存在に依存せずかつ光が存在しない状態下で進行可能である。還元剤及び酸化剤は、好ましくは十分に貯蔵安定性があり、望ましくない着色がなく、典型的な歯科条件下においての保存及び使用を可能にする。これらは、歯科用硬化性組成物の他の成分に容易に溶解する(及び、硬化性組成物の他の成分からの分離を阻止する)ことを可能にするために、樹脂系と十分に混和性があるべきである。

#### 【0108】

有用な還元剤としては、米国特許第5,501,727号(Wang et al.)に記載されているようなアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、及び金属錯体アスコルビン酸化合物；アミン、特に4-t-ブチルジメチルアニリンのような三級アミン；p-トルエンスルフィン酸塩及びベンゼンスルフィン酸塩のような、芳香族スルフィン酸塩；1-エチル-2-チオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、1,1-ジブチルチオ尿素、及び1,3-ジブチルチオ尿素のような、チオ尿素；並びにこれらの混合物が挙げられる。他の二級還元剤としては、塩化コバルト(II)、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、ヒドラジン、ヒドロキシリルアミン(酸化剤の選択に依存する)、亜ジチオン酸塩又は亜硫酸塩アニオンの塩、及びこれらの混合物を挙げてもよい。好ましくは、還元剤はアミンである。

#### 【0109】

好適な酸化剤はまた、当業者によく知られており、例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、セシウム、及びアルキルアンモニウム塩などの過硫酸及びその塩が挙げられるが、これらに限定されない。更なる酸化剤としては、過酸化物、例えば、過酸化ベンゾイル、ヒドロペルオキシド(例えば、クミルヒドロペルオキシド)、t-ブチルヒドロペルオキシド、及びアミルヒドロペルオキシド、並びに遷移金属の塩、例えば、塩化コバルト(III)及び塩化第二鉄、硫酸セリウム(IV)、過ホウ酸並びにそれらの塩、過マンガン酸及びその塩、過リン酸及びその塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0110】

1以上の酸化剤又は1以上の還元剤を使用することが望ましい場合がある。少量の遷移金属化合物を添加して、レドックス硬化速度を速めてもよい。一部の実施形態では、米国特許第6,982,288号(Mitra et al.)に記載されているように、重合性組成物の安定性を増強するために、二次的なイオン性塩を含むことが好ましい場合がある。

#### 【0111】

還元剤及び酸化剤は、適切なフリーラジカル反応速度を得るのに十分な量で存在する。これは、任意の充填材を除く硬化性歯科用組成物の成分を全て組み合わせ、硬化した質量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。

#### 【0112】

好ましくは、還元剤は、硬化性歯科用組成物の成分の総重量(水を含む)を基準として、少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.1重量%の量で存在する。好ましくは、還元剤は、硬化性歯科用組成物の成分の総重量(水を含む)を基準として、10重量%以下、より好ましくは5重量%以下の量で存在する。

#### 【0113】

好ましくは、酸化剤は、硬化性歯科用組成物の成分の総重量(水を含む)を基準として、少なくとも0.01重量%、より好ましくは少なくとも0.10重量%の量で存在する。好ましくは、酸化剤は、硬化性歯科用組成物の成分の総重量(水を含む)を基準として、10重量%以下、より好ましくは5重量%以下の量で存在する。

10

20

30

40

50

## 【0114】

還元剤又は酸化剤は、米国特許第5,154,762号(Mitra et al.)に記載されるように、マイクロカプセル化することができる。これは、一般に、硬化性歯科用組成物の貯蔵安定性を高め、必要であれば、還元剤及び酸化剤をともにパッケージ化することを可能にする。例えば、封入剤を適切に選択することにより、酸化剤及び還元剤を酸官能基成分及び任意の充填材と組み合わせて、貯蔵安定状態に維持することができる。同様に、非水溶性封入剤を適切に選択することにより、還元剤及び酸化剤をFASガラス及び水と組み合わせて、貯蔵安定状態に維持することができる。

## 【0115】

酸化還元硬化系は、他の硬化系と、例えば、米国特許第5,154,762号(Mitra et al.)に記載されているような硬化性歯科用組成物と組み合わせることができる。10

## 【0116】

## 充填材

特定の好ましい実施形態では、硬化性歯科用組成物は不充填である。他の特定の実施形態では、硬化性歯科用組成物は充填材を更に包含する。充填材は、歯科用修復組成物に現在使用されている充填材など、歯科用途に使用される組成物に組み込むのに適した多種多様な材料の1つ以上から選択することができる。

## 【0117】

充填材は、好ましくは超微粒子状である。充填材は、単峰性又は複峰性(例えば、二峰性)の粒径分布を有することができる。好ましくは、充填材の最大粒径(粒子の最大寸法、典型的には直径)は、30マイクロメートル未満、より好ましくは20マイクロメートル未満、最も好ましくは10マイクロメートル未満である。好ましくは、充填材の平均粒径は0.1マイクロメートル未満、より好ましくは0.075マイクロメートル未満である。20

## 【0118】

充填材は、無機物質であり得る。それはまた、樹脂系(すなわち、硬化性成分)に不溶性の架橋型有機物質であり得、所望により無機充填材で充填することもできる。充填材は、いかなる場合においても無毒性であり、口内での使用に適したものでなければならない。充填材は、放射線不透過性又は放射線透過性とすることができる。30

## 【0119】

好適な無機充填材の例は、天然起源材料又は合成材料であり、以下が挙げられるが、これらに限定されない:石英(すなわち、シリカ、SiO<sub>2</sub>)、窒化物(例えば、窒化ケイ素)、例えば、Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn、及びAl由来のガラス及び充填材、長石、ホウケイ酸ガラス、カオリン、タルク、ジルコニア、チタニア、米国特許第4,695,251号(Randklev)に記載されているもののような低モース硬度充填材、並びに、サブマイクロメートルシリカ粒子(例えば、Degussa Corp.(Akron, OH)からの「OX 50」、「130」、「150」、及び「200」シリカを包含する商品名AEROSILとして入手可能な発熱性シリカ、及びCabot Corp.(Tuscola, IL)からのCAB-O-SIL M5シリカのような発熱性シリカ)。好適な有機充填材粒子の例としては、充填又は未充填粉碎ポリカーボネート、ポリエポキシドなどが挙げられる。充填材の更なる例としては、例えば、国際公開第2010/039395号(Amos et al.)に記載のもののような柔軟な充填材が挙げられる。40

## 【0120】

好ましい非酸反応性充填材粒子とは、石英(すなわち、シリカ)、サブマイクロメートルシリカ、ジルコニア、サブマイクロメートルジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子である。これら非酸反応性充填材の混合物、並びに有機及び無機の物質から調製される混合充填材も検討される。50

## 【0121】

充填材はまた、酸反応性充填材であってもよい。好適な酸反応性充填材としては、金属酸化物、ガラス、及び金属塩が挙げられる。典型的な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、及び酸化亜鉛が挙げられる。典型的なガラスとしては、ホウ酸ガラス、リン酸ガラス、及びフルオロアルミニシリケート（「FAS」）ガラスが挙げられる。FASガラスが特に好ましい。FASガラスは、典型的には、十分な溶出性のカチオンを含有するので、ガラスが硬化性歯科用組成物の成分と混合されたとき、硬化した歯科用組成物が形成される。ガラスはまた、典型的には、十分な溶出性のフッ化物イオンを含有するので、歯科用硬化済み組成物は抗う食性をもたらし得る。このガラスは、フッ化物、アルミナ、及び他のガラス形成成分を含有する溶解物から、FASガラス製造技術における当業者に周知の技術を使用して作製することができる。FASガラスは、典型的には、十分に超微粒子状の粒子の形態であるので、他のセメント構成成分と都合よく混合することができ、得られた混合物が口内に使用される時に良好に機能する。

10

## 【0122】

一般に、FASガラスの平均粒径（典型的には、直径）は、例えば、沈殿分析器を使用して測定した場合、12マイクロメートル以下、典型的には10マイクロメートル以下、より典型的には5マイクロメートル以下である。好適なFASガラスは、当業者によく知られており、及び多種多様な民間の供給元から入手可能であり、多くは、商品名VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR及びKETAC-FIL PLUS (3M ESPE (St. Paul, MN))、FUJI II LC及びFUJI IX (株式会社ジーシー(日本、東京))及びCHEMFIL Superior (Dentsply International (York, PA))として市販されているものなど、現在利用可能なガラスアイオノマーセメント内に見出される。必要に応じて、充填材の混合物を使用することが可能である。

20

## 【0123】

充填材及び樹脂間の結合を高めるために、充填材粒子の表面を更に、カップリング剤で処理することもできる。好適なカップリング剤の使用は、-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を包含する。特定の実施形態では、シラン処理ジルコニア-シリカ( $ZrO_2 - SiO_2$ )充填材、シラン処理シリカ充填材、シラン処理ジルコニア充填材、及びそれらの組み合わせが、特に好ましい。

30

## 【0124】

他の好適な充填材は、米国特許第6,387,981号(Zhang et al.)及び同第6,572,693号(Wu et al.)、並びに国際公開第01/30305号(Zhang et al.)、同第01/30306号(Windischら)、同第01/30307号(Zhang et al.)、及び同第03/063804号(Wu et al.)に記載されている。これらの参考文献に記載された充填材構成要素としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適なナノ充填材は、米国特許第7,090,721号(Craig et al.)、同第7,090,722号(Budd et al.)、及び同第7,156,911号(Kangas et al.)、並びに米国特許出願公開第2005/0256223号(Kolb et al.)に記載されている。

40

## 【0125】

硬化性歯科用組成物が1つ以上の充填材を包含する実施形態では、硬化性歯科用組成物は、好ましくは、少なくとも1重量%の充填材、より好ましくは少なくとも2重量%の充填材、最も好ましくは少なくとも5重量%の充填材を包含する。硬化性歯科用組成物が1つ以上の充填材を包含する実施形態では、硬化性歯科用組成物は、好ましくは、最大で85重量%の充填材、より好ましくは最大で50重量%の充填材、最も好ましくは最大で2

50

5重量%の充填材を包含する。

【0126】

特定の好ましい実施形態では、不充填又は低充填硬化性歯科用組成物は、余分な硬化性及び／又は硬化した歯科用組成物の容易な掃除を提供する。低充填硬化性歯科用組成物は、最大で35重量%の充填材、より好ましくは最大で20重量%の充填材、最も好ましくは最大で10重量%の充填材を含む。不充填及び／又は低充填硬化性歯科用組成物の例としては、プライマー及び／又はセルフエッギングプライマーが挙げられる。

【0127】

特定の好ましい実施形態では、歯科用硬化性組成物（例えば、充填又は不充填）は、本明細書に記載される方法では、例えば口腔温度（例えば、37）で適用の間、流動性である。本明細書で使用するとき、「流動性」の歯科用硬化性組成物は、歯科用組成物が口腔温度（例えば、37）においてその自重で変形又は流動することを意味する。特定の「流動性」の歯科用硬化性組成物は、室温（例えば、20～25）においてそれらの自重で変形又は流動する。

10

【0128】

光退色性色素及び色変色性染料

いくつかの実施形態では、本発明の硬化性歯科用組成物は、好ましくは、歯牙構造とは著しく異なる初期色を有する。色は好ましくは、有効量の光漂白性又は熱変色性染料の使用により、歯科用組成物に付与される。歯科用組成物は、好ましくは、歯科用組成物の総重量を基準として、少なくとも0.001重量%の光退色性又は示温性染料、より好ましくは少なくとも0.002重量%の光退色性又は示温性染料を包含する。歯科用組成物は、好ましくは、歯科用組成物の総重量を基準として、最大1重量%の光退色性又は示温性染料、より好ましくは最大0.1重量%の光退色性又は示温性染料を包含する。光退色性及び／又は示温性染料の量は、その吸光係数、人間の目が初期色を識別する能力、及び所望の色変化に応じて変えることができる。好適な示温性染料は、例えば米国特許第6,670,436号（Burgath et al.）に開示されている。

20

【0129】

光退色性染料を含む実施形態において、光退色性染料の色形成及び退色特性は、例えば、酸強度、誘電率、極性、酸素量、及び大気の湿分含量を含む様々な要因によって変動する。しかしながら、染料の退色特性は、歯科用組成物に光を照射し、色の変化を評価することによって、容易に決定することができる。好ましくは、少なくとも1つの光退色性染料は、硬化性樹脂に少なくとも部分的に可溶性である。

30

【0130】

代表的な光退色性染料は、例えば、米国特許第6,331,080号（Cole et al.）、同第6,444,725号（Trom et al.）、及び同第6,528,555号（Nikutowski et al.）に開示されている。好ましい色素としては、例えば、ローズベンガル（Rose Bengal）、メチレンバイオレット（Methylene Violet）、メチレンブルー（Methylene Blue）、フルオレスцин（Fluorescein）、エオシンイエロー（Eosin Yellow）、エオシンY（Eosin Y）、エチルエオシン（Ethyl Eosin）、エオシンブルッシュ（Eosin bluish）、エオシンB（Eosin B）、エリスロシンB（Erythrosin B）、エリスロシンイエロー調ブレンド（Erythrosin Yellowish Blend）、トルイジンブルー（Toluidine Blue）、4',5'-ジブロモフルオレスцин（4',5'-Dibromo fluorescein）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0131】

好ましくは、歯科用組成物の色変化は、例えば、十分な時間可視光又は近赤外（IR）光を放射する歯科用硬化灯を使用して、化学線を使用して開始される。本発明の歯科用組成物の色変化を開始するメカニズムは、硬化メカニズムが樹脂を硬化するのとは別々であっても、又はほぼ同時であってもよい。例えば、化学的（例えば、酸化還元開始）又は熱

50

的に重合が開始されると組成物は硬化し、初期色から最終色への色変化は、この硬化プロセスの後に化学線に暴露されて発生してもよい。

### 【0132】

組成物における初期色から最終色までの色変化は、好ましくはカラーテストによって定量化される。比色試験を用いて、3次元の色空間における全体的な色変化を示す、 $E^*$ の値を決定する。人の目では、通常の照明条件下で約3  $E^*$  の単位の変色を検出することができる。本発明の歯科用組成物は、好ましくは、少なくとも20の  $E^*$  ; より好ましくは少なくとも30の  $E^*$  ; 最も好ましくは少なくとも40の  $E^*$  を有する能力がある。

### 【0133】

#### 各種の添加剤

任意に、本発明の組成物は、1種以上の溶媒（例えば、アルコール（例えば、プロパノール、エタノール）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル（例えば、酢酸エチル）、他の非水性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン））、及び水を含有してもよい。

### 【0134】

所望の場合、本発明の歯科用組成物は、指示薬、染料、色素、阻害物質、促進剤、粘度調整剤、湿潤剤、緩衝剤、安定剤、及び当業者には明白であろう他の類似の成分などの添加物を含有することができる。粘度調整剤は、熱感応性粘度調整剤（例えば、BASF Wyandotte Corp. ( Parsippany , NJ ) から入手可能な PLURONIC F-127 及び F-108 など）を含み、調整剤上の重合性部分又は調整剤と異なる重合性成分を任意に包んでもよい。このような熱感応性粘度調整剤は、米国特許第6,669,927号 ( Trom et al. ) 、及び米国特許出願公開第2004/0151691号 ( Oxman et al. ) に記載されている。

### 【0135】

更に、薬剤又は他の治療用物質を、所望により歯科用組成物に添加することができる。例としては、歯科用組成物に使用されることが多い種類の、フッ化物源、増白剤、抗う歯剤（例えば、キシリトール）、カルシウム源、リン源、無機成分補給剤（例えば、リン酸カルシウム化合物）、酵素、息清涼剤、麻酔剤、凝固剤、酸中和剤、化学療法剤、免疫反応変性剤、チキソトロピー剤、ポリオール、抗炎症剤、抗菌剤（抗菌性脂質成分に加えて）、抗真菌剤、口腔乾燥症治療剤、減感剤などが挙げられるが、これらに限定されない。上述のいずれかの添加剤の組み合わせを用いてもよい。このような添加剤のどれか1つの選択及び量は、過度な実験なしで所望の結果を達成するために、当業者によって選択することができる。

### 【0136】

#### 使用方法

圧縮性材料がその表面に取り付けられる歯科用物品（例えば、歯科矯正装具）は、当該技術分野において周知の方法（例えば、直接又は間接接着方法）を使用して歯牙構造に接着されてもよい。

### 【0137】

図5に示される実施形態では、歯科用硬化性組成物は、コーティング済み歯科用複合材20"と接触している。歯科矯正装具10'の基部12'に取り付ける前のコーティング済み歯科用複合材20"が、図5に示されている。しかしながら、歯科矯正装具10'は、場合により、本明細書に記載のように歯科用複合材20"が装具10'の基部12'に予め取り付けられているアセンブリとして供給することができる。間接接着方法を包含する実施形態に関しては、装具10'の基部12'は特注基部であることができ、これはまた所望される場合には、圧縮済み歯科用複合材20"から形成することができる。

### 【0138】

一実施形態では、歯科用硬化済み組成物を有する歯科用複合材20"（単独か、又は、

10

20

30

40

50

装具 10' の基部 12' に取り付けられているかのいずれか) が提供される。前述のように、しかしながら、歯科用硬化性組成物は、施術者により歯科用複合材 20" の圧縮性材料に加えることができる(単独か、又は、歯科矯正装具 10 の基部 12' に取り付けられているかのいずれか)。

#### 【0139】

歯科用物品(例えば、歯科矯正装具)は、本明細書に記載される圧縮性材料及び硬化性歯科用組成物を使用して、直接的又は間接的方法を用いて歯牙構造に接着することができる。図 5 に示されている実施形態に関して、歯科用複合材 20" は、歯牙構造 50 及び歯科矯正装具 10' の基部 12' と接触して配置され、歯科用硬化性組成物は硬化する。この処置の間、歯科矯正装具 10' は、図 6 に示されるように、装具 10' と歯牙構造との間のあらゆる間隙を実質的に充填するのに十分な圧力で、歯牙構造 50 に付勢される。歯牙構造の輪郭が基部 12' の外表面の輪郭に正確に合致していないことから、歯科用複合材 20" は、一部の領域にわたって本質的に十分に圧縮され、他の領域では不十分に圧縮されることになる。

10

#### 【0140】

特定の実施形態では、歯科用複合材 20" は、装具 10' と歯牙構造 50 の間の距離を最小化するために、できるだけ完全に圧縮される。この距離を最小化することは、接着強度を最大化し、装具の状態を正確に粗指すために、有利であり得る。特定の実施形態に関して、歯科用複合材 20" は、初期(未圧縮)厚さが 0.8 ミリメートル(0.03 インチ)~2.5 ミリメートル(0.1 インチ)であり、並びに、少なくとも一部分における圧縮済み厚さが 0.12 ミリメートル(0.005 インチ)~0.25 ミリメートル(0.01 インチ)である(例えば、圧縮済み厚さは未圧縮厚さの 0.1 倍である)。図 6 に示すように、歯科用複合材 20" を圧縮すると、歯科用硬化性組成物が歯科用複合材 20" から歯牙構造 50 上に装具 10' の外縁に沿って滲出するにつれて、1 つ以上のフィレット 24 が形成され得る。

20

#### 【0141】

一部の実施形態では、硬化中に圧縮性材料に圧力を加えて、圧縮性材料の反発を防ぐ。他の実施形態では、圧縮性材料は、圧力が緩和された後であっても圧縮されたままとなる。歯科用コーティング済み複合材 20" の使用は、歯牙構造 50 上に装具 10' を載置するプロセス中に、過剰な歯科用硬化性組成物を保持する点において特に有利である。歯科用硬化性組成物は圧縮性材料の内表面及び外表面に好ましい湿潤拳動を呈するので、フィレット 24 は、装具 10' が歯牙構造 50 に対して十分に圧縮された後でさえ、歯科用複合材 20" の外縁と接触したままである。結果として、フィレット 24 は、歯科用複合材 20" が反発した場合及び反発するとき、押し出された硬化性歯科用組成物を再吸収させる貯留部として働くことができる。有利なことに、このような再吸収は、歯牙構造 50 上に装具 10' を配置している際に空隙又はエアポケットが歯科用複合材 20" の外縁に沿って形成するのを防ぐことができる。

30

#### 【0142】

好ましくは、圧縮性材料は、歯科用複合材又はアセンブリが実質的に十分に圧縮され、続いて、室温にて 60 秒にわたって弛緩させた場合、乾燥すると、好ましくは最大で 80 パーセント、より好ましくは最大で 75 パーセント、最も好ましくは最大で 70 パーセントの平均反発を呈する。

40

#### 【0143】

歯牙構造 50 は未処置又は処置済みであることができる。一部の実施形態では、歯牙構造 50 は、歯牙構造 50 と歯科用複合材 20" を接触させる前に、セルフエッティングプライマーで処置される。このような実施形態では、歯科用硬化性組成物は、圧縮性材料を圧縮している間、又はその直後に硬化させることができる。一部の実施形態では、歯科用硬化性組成物はセルフエッティング性であり、歯牙構造は装具 10' を接着する前は未処置であることができる。このような実施形態に関して、歯科用硬化性組成物は、好ましくは、エナメルエッティングに適切な時間を供給するために歯科用硬化性組成物を硬化する前に、

50

一定時間（例えば、15秒以上）にわたって歯牙構造に接触する。

【0144】

歯科矯正装具10'を歯牙構造50に適用する際、歯科用硬化性組成物及び／又は圧縮性材料を硬化させて、歯科矯正装具を歯牙構造に接着することができる。歯科用組成物を硬化させる様々な適切な方法が当該技術分野において既知である。例えば、ある実施形態では、硬化性歯科用組成物は、紫外線又は可視光への曝露によって硬化することができる。他の実施形態において、硬化性歯科用組成物は、2つ以上の部分を結合する際に硬化する多部分組成物として提供することができる。

【0145】

本明細書に記載される圧縮性材料は間接的接着方法に使用することができる。間接的接着方法の場合、歯科矯正装具を、例えば、一般に配置用デバイスを使用して、患者の歯列弓の型（例えば、複製の石膏又は「石材」型）上に置き、後で患者の歯牙構造上に取り付けるための特注基部を提供することができる。一実施形態では、歯科用矯正装具は、複製の石膏又は「石材」型に接着するための、その基部に取り付けられる圧縮性材料を有する。したがって、例えば、硬化性歯科用組成物を硬化する際に、圧縮性材料を圧縮して特注基部を形成することができる。代表的な間接的接着方法は、例えば、米国特許第7,137,812号（Cleary et al.）に、より詳細に記載されている。別の実施形態では、プラケットは、配置用デバイスを形成する間、一時的接着材を使用して型上の適所で保持される。型から外すときと患者の口に挿入するときとの間の任意のときに、圧縮性材料及び硬化性組成物をプラケット基部に付加することができる。

10

20

30

【0146】

別の実施形態では、間接的接着配置用デバイスを、装具が取り付けられた患者の歯の迅速プロトタイプ作成型（rapid prototyping model）（例えば、ステレオリソグラフィ、選択的レーザー焼結、溶融付着モデリングなど、又はそれらの組み合わせによって調製される）の周りに形成することができる。そのような迅速プロトタイプ作成型（rapid prototyping model）は、患者の歯の印象材、患者の歯の型、又は直接歯を走査することによって供給されたデータから製造することができる。プラケットは、例えば、一時的接着材によって、又は例えば米国特許出願公開第2006/0257821号（Cinader et al.）に記載されているようなガイドとの摩擦嵌めによって、配置用デバイスを形成する間、適所で保持することができる。圧縮性材料は、ステレオリソグラフィ型から取り外した後にプラケット基部に付加することができる。プラケットが配置ガイドとの摩擦嵌めによって適所で保持される実施形態では、圧縮性材料は、ガイド内に配置する前にプラケットに取り付けることができる。既に存在していない場合、硬化性歯科用組成物を、迅速プロトタイプ作成型（rapid prototyping model）から取り外した直後から患者の口に配置する直前までの任意のときに、圧縮性材料に付加することができる。

40

【0147】

図7は、配置デバイス100に供給されている歯科矯正用アセンブリ80が、患者の歯に接着するために特注舌側装具（場合により、圧縮済み、圧縮性材料から形成できる）により提供されるような、基部に取り付けられた歯科用コーティング済み複合材84を含む実施形態を示す。図7では、配置デバイス100（シェル60、マトリック材料70及び1つ以上のアセンブリ80を含む）は、断面図で示される。アセンブリ80は、歯科用複合材84が取り付けられた特注基部82を有する装具を含む。アセンブリ80は場合により、歯科用硬化性組成物を含むことができ、これにより、任意で歯科用複合材84と接触していることができる。配置デバイス100を次に、メーカーによってパッケージ内に置き、施術者のオフィスに配送することができる。

50

【0148】

患者がオフィスに戻ってくると、接着処置が行われる。いずれかの歯の準備工程が完了した後、パッケージ（存在する場合）を開き、配置デバイス100を取り出す。歯科用硬化性組成物は、例えば、アセンブリ80が歯科用複合材84と接触するように歯科用硬化性組成物を既に含んでいない場合、歯科用複合材84と接触するように配

50

置することができる。シェル60を次に、対応する歯90の上に位置付け、任意に揺動するヒンジ状の動作で載置する。マトリックス材料70の空洞の形状はその下にある歯の形状と一致するので、装具80は、装具80を複製上で以前に位置付けたのに対応する実質的に同じ位置で、下にある歯90に接して同時に載置される。好ましくは、次に、歯科用複合材84が十分に圧縮されるようなときまで、及び多くの場合、歯科用硬化性組成物及び／又は圧縮性材料（例えば、圧縮性材料が発泡し場合により部分的に硬化した歯科用組成物である実施形態の場合）が硬化するまで、シェル60の咬合面、舌面、及び頬面に圧力が加えられる。場合により、指の圧力を使用して、装具80を患者の歯90のエナメル質面にしっかりと押し付けてもよい。

## 【0149】

10

患者の歯90のエナメル質面にアセンブリ80を適用すると、歯科用硬化性組成物及び／又は圧縮性材料は、患者の歯90のエナメル質面にアセンブリ80を接着するために硬化することができる。先述のように、様々な好適な歯科用組成物の硬化方法が当該技術分野において既知である。一部の実施形態では、直接接着法と同様に、歯科用硬化性組成物は、紫外線又は可視光線に曝露することにより、硬化させることができる。他の実施形態において、硬化性歯科用組成物は、2つ以上の部分を結合する際に硬化する多部分組成物として提供することができる。この多部分組成物は、圧縮性材料に添加される前に2つの部分が混合される形態、あるいは、1つの部分が圧縮性材料に適用され、1つの部分が歯に適用される形態を取ることができる。

## 【0150】

20

硬化性歯科用組成物が硬化すると、シェル60が患者の歯列弓から慎重に取り外される。好ましくは、シェル60が、装具80に沿って歯列弓の上で適所にあるままのマトリックス材料70から最初に分離される。次に、マトリックス材料70がアセンブリ80から分離される。場合により、歯石除去器などの手持ち器具を使用して、マトリックス材料70が装具80から剥離されるときに、各アセンブリ80を患者のそれぞれの歯90の表面に接して保持する助けとしてもよい。しかしながら、比較的柔らかいマトリックス材料が用いられる場合、ないしは別の方法でアセンブリ80から容易に剥離する場合、新しい接着材接着の断裂を回避する助けとするため、歯石除去具を使用することは任意である。別の選択肢として、シェル60は、硬化性歯科用組成物が硬化する前にマトリックス材料70から分離されてもよい。この選択肢は、硬化性歯科用組成物が光硬化性接着材を含するときに特に有用である。いったんマトリックス材料70がアセンブリ80から離れると、弧線はアセンブリ80（例えば、装具）のスロットに配置され、歯科矯正処置を開始するために適所で結紮される。

30

## 【0151】

提供される実施形態はまた、他の種類の間接接着配置デバイスと共に使用するときも有利である。他の有用な間接接着配置デバイスの例は、米国特許出願公開第2008/0233530号（Cinader, et al.）及び同第2007/0287120号（Cinader, et al.）、並びに、米国特許第7,452,205号（Cinader, et al.）、同第7,556,496号（Cinader, et al.）及び同第7,762,815号（Cleary et al.）及び同第7,845,938号（Cinader, et al.）に記載されている。

40

## 【0152】

有利なことに、硬化性歯科用組成物が不充填又は低充填である実施形態では、施術者は、余分な歯科用組成物（例えば、硬化した又は未硬化の）を歯牙構造から除去する必要がないことがある。

## 【0153】

50

余分な歯科用組成物を除去することが望ましい場合、不充填又は低充填歯科用組成物（例えば、硬化した又は未硬化の）の除去は、典型的には、施術者若しくは患者による、水でのすすぎ、練り歯磨きの適用、ブラッシング、又はそれらの組み合わせによって行うことができ、そのことが、過剰に（excess highly）充填された硬化した歯科用組成物を除

去する間に起こり得る、装具の移動及び／又はエナメルの損傷のリスクを低減することができる。別の実施形態では、そのような余分な不充填若しくは低充填の硬化性又は硬化した歯科用組成物は、たとえば、好ましくは歯牙構造を付加的に保護することができるシーラントとして歯の上に残ることができる。

【実施例】

【0154】

本発明の目的及び利点を以下の実施例で更に例示する。これらの具体的な材料及び量は本明細書に提供されているが、これらは本発明を不当に制限するものと解釈すべきではない。特に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量基準であり、全ての分子量は重量平均分子量である。特に指定しない限り、全ての溶媒及び試薬は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した。10

【0155】

本明細書で使用するとき、

「水酸化アンモニウム」は、Acros Organics (Geel, BELGIUM) からの 28 ~ 30 % の水酸化アンモニウム水溶液を希釈することにより調製される 1.0 % の水酸化アンモニウム溶液を指す。

【0156】

「BHT」は、PMC Specialties, Inc. (Cincinnati, OH) からのブチル化ヒドロキシトルエンを指す。

【0157】

「BisGMA」は、3M ESP (Irvine, CA) にて製造されるビスフェノール A グリシジルエーテルメタクリレート樹脂を指す。20

【0158】

「CPQ」は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) からのカンファーキノンを指す。

【0159】

「DPI」は、Johnson Matthey (Alfa Aesar) からのジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを指す。

【0160】

「EDMAB」は、Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) からのエチル 4 - (ジメチルアミノ) ベンゾエートを指す。30

【0161】

「GF 31」は、Wacker Chemie AG (Munich, ドイツ) からのメトキシプロピルトリメトキシシランを指す。

【0162】

「Relyx X」は、3M Company (St. Paul, MN) からの 3M ESSPE RELY X ブランドのセラミックプライマーを指す。

【0163】

「SIL」は、3M Company (St. Paul, MN) からの 3M ESPESIL ブランドのシランプライマーを指す。40

【0164】

「トリフルオロ酢酸」は、Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO) からのトリフルオロ酢酸を希釈することにより調製される 1 % トリフルオロ酢酸水溶液を指す。

【0165】

「TBXT Paste」は、3M Unitek (Monrovia, CA) からの Transbond XT Light Cure Adhesive を指す。

【0166】

「TBXT Primer」は、3M Unitek (Monrovia, CA) からの Transbond XT Orthodontic Primer を指す。50

## 【0167】

「T B X T E t c h i n g G e l」は、3 M U n i t e k (M o n r o v i a , C A ) からの 3 7 % リン酸ゲルを指す。並びに、

「Z r / S i C l u s t e r F i l l e r」は、3 M E S P E (I r v i n e , C A ) からのシラン処理ジルコニア／シリカ充填材を指す。

## 【0168】

## 原子層堆積手順

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 9 6 9 1 1 号 (B r e y e t a l .) に記載の 10 ように、標準的メルトブロー纖維形成プロセスを用いて、ポリプロピレン不織布マットを作製した。これらの実施例に使用されるマットは、5 . 9 マイクロメートルの有効纖維直径 (E F D ) 、3 7 グラム毎平方メートル坪量、5 . 4 % の充実率 (solidity) 、及び 7 6 2 マイクロメートル (3 0 m i l ) の加工厚で作製された。

## 【0169】

ポリプロピレン不織布ウェブを続いて、国際公開第 2 0 1 1 / 0 3 7 8 3 1 号及び同第 2 0 1 1 / 0 3 7 7 9 8 号に記載の A L D プロセスを用いてコーティングした。この手順において、不織布マットをフロースルー型反応装置の中に配置し、ここで、反応性ガスを不織布に実質的に浸透させ、これにより、その内表面と外表面に接触させた。トリメチルアルミニウムに反応器を通過させ、その後、オゾン (約 1 8 % の酸素) を通過させることにより、酸化アルミニウムのコーティングを調製した。この二段階サイクルを 6 0 にて 20 2 5 回繰り返して、不織布ウェブ上に 5 ナノメートルの厚さの実質的に均一な層を生じさせた。

## 【0170】

A L D 処理したポリプロピレン不織布布地を塩基性水溶液でシラン処理した。G F 3 1 の 1 % 水溶液を次に調製した。水酸化アンモニウムを用いて pH を約 9 . 5 に調整した。ポリプロピレン布地をこの溶液に浸し、次に、8 0 のオープンのガラススライド上に 1 時間にわたって配置した。

## 【0171】

## 樹脂調製

下記の表 1 に提供されている配合に従い、従来方法を用いて、樹脂 A を化合した。

## 【0172】

## 【表 1】

表 1. 実施例 1 ~ 4 及び比較例 B ~ D に使用される樹脂 A の配合

成分	量 (重量%)
BisGMA	44. 1
Diacryl 101	44. 1
Zr/Siクラスター充填材	9. 8
EDMAB	1. 0
DPI	0. 6
CPQ	0. 25
BHT	0. 1

## 【0173】

## 接着強度サンプル調製手順

ペースト接着材を有するブラケットを作製し、以下のように接着させた。

## 【0174】

1 ) C L A R I T Y ブランドの S L 上方中央歯科矯正用ブラケット (P / N 0 0 7 - )

10

20

30

40

50

401、402、501又は502(3M Unitek(Monrovia, CA)))(送られたまま)を得る。

2) 瓶に入れられたウシの歯を得る。

3) 歯表面にTBXTエッチングゲルを塗布する。エッチング剤を歯に15秒にわたって置いておいてからすすぎ、乾燥させる。

4) TBXTプライマーの薄いコートを塗布する。

5) ブラケットが接着している基部に対して約8mgのTBXTペーストを塗布する。

6) ブラケットを歯の上に押し付ける。

7) 接着基部の外縁からの過剰な接着材の流れを洗浄する。

8) ORTHOLUXブランドLED硬化ライト(3M Unitek(Monrovia, CA))をブラケットの顔側に直接5秒曝露することにより、接着材を硬化させる。  
10

9) 一晩37にてサンプルを静置し、以下のように剥離させる。

#### 【0175】

代表的な歯科用コーティング済み複合接着材を有するブラケットを作製し、以下のように接着させた。

#### 【0176】

1) CLARITYブランドのSL上方中央歯科矯正用ブラケット(P/N 007-401、402、501又は502(3M Unitek(Monrovia, CA)))(送られたまま)を得る。

2) 瓶に入れられたウシの歯を得る。

3) 回転ダイを使用して、原子層堆積手順に従って調製された、コーティングされていない又はコーティング済みポリプロピレン不織布マットの接着基部の形をしたパッドを切り出した。

4) 0.1秒の分配時間及び620キロパスカル(90psi)の圧力で設定されたEFDディスペンサーにより22ゲージ分配チップ(P/N 7018260, 3M Unitek, Monrovia, CA)を通して樹脂Aを接着基部に適用する。

5) 不織布パッドを接着基部上に配置する。直径500マイクロメートルの光ファイバーライトガイドと共に所定位置に圧入し、ORTHOLUXブランドのLuminous硬化ライト(3M Unitek, Monrovia, CA)からの3秒の曝露で接着点を硬化させる。  
20

6) EFDディスペンサーで約3.5ミリグラムの樹脂Aを不織布パッドに適用する。

7) 接着材が不織布の中に浸透するのに十分な長さだけブラケットを60°のオーブンの中に配置する。

8) 歯表面にTBXTエッチングゲルを塗布する。エッチング剤を歯に15~30秒にわたって置いておいてからすすぎ、乾燥させる。

9) TBXTプライマーの薄いコートを塗布する。

10) 流れていない接着材でコーティングしたブラケットを歯の上に押圧する。

11) ブラケットへの圧力を開放し、ORTHOLUXブランドLED硬化ライト(3M Unitek(Monrovia, CA))をブラケットの顔側に5秒曝露することにより、接着材を硬化させる。  
30

#### 【0177】

##### 剪断剥離接着強度試験手順

接着強度サンプル調製手順に従って全ての試料を十分に接着させた後、これらを37に維持した水の中に16~24時間にわたって浸漬した。1000ニュートンのロードセルを装備したQ-TESTブランド5 Universal Test Machine (MTS(Eden Prairie, MN))を用いて、各試験試料に対して剥離を行った。各剥離について、試験試料を固定具に取り付け、次に、クロスヘッドに固定した直径0.51ミリメートル(0.020インチ)のステンレス鋼ワイヤをブラケットの咬合タイディングの下に輪を作つて締め、クロスヘッドを剪断破壊が観察されるまで、歯表面

10

20

30

40

50

に平行な方向で毎分 5 . 1 ミリメートル ( 0 . 20 インチ ) の速度で上向きに移動させた。未加工の力のデータを、既知のプラケット基部面積を用いて、単位面積当たりの力 ( メガパスカル単位 ) に変換した。

#### 【 0178 】

一貫性を維持するために、一連の全てのサンプルは、一人の作業者により一度に試験された。それぞれの試験された接着材について、少なくとも 10 回の反復試験測定について、剪断接着接着の平均と標準偏差が記録された。

#### 【 0179 】

##### 抽出試験手順

溶媒抽出実験を光重合済みサンプルで行うことにより、抽出性成分のレベルを定量化した。全てのサンプルは、上記のように樹脂 A を用いて調製した。これらのサンプルは、以下の手順に従って調製した。

#### 【 0180 】

1 ) ポリプロピレン不織布 ( 未処理又は A L D 処理 ) を直径 15 ミリメートルのディスクに切断する。

2 ) A L D 処理した不織布の一部をシラン化するために、G F 31 の 1 % 水溶液を調製した。水酸化アンモニウムを用いて pH を約 9 . 5 に調整した。ポリプロピレンディスクをこの溶液に浸し、次に、80 のオープンのガラススライド上に 1 時間にわたって配置した。シラン溶液は、使用する日に新しく作製した。

3 ) ポリエステルシート上に厚い鋼の成形型 ( I D 15 ミリメートル × 厚さ 1 . 7 ミリメートル ) を置く。

4 ) 成形型に樹脂 A を充填する。

5 ) 成形型内のポリエステルフィルム上に 9 つのポリプロピレン不織布の円の積層体を置く。

6 ) ポリプロピレン不織布の円の上面に樹脂 A を置く。

7 ) 上にポリエステルフィルムの第二のシートを置き、オープンで 60 にて 1 ~ 2 分にわたって置く。

8 ) ガラス顕微鏡スライドと共にアセンブリを押し付ける。

9 ) O R T H O L U X ブランドの Luminous 硬化ライトを上下で用いて、不織布マット上の 9 つの別の位置 ( 1 つは中心に、8 つは等しく離れた外縁の周りに ) にて接着材を 3 秒ずつ 9 回曝露した。

10 ) ポリエステルシート及び成形型からサンプルを取り出した。

11 ) ディスクサンプルを拭いて、あらゆる埃 / 生じた破片を除去し、一方で、成形型からディスクを取り出した。

12 ) ガラス瓶にディスクを入れ、これらをステンレス鋼バネを用いて懸濁することにより、互いに分離した。

13 ) 瓶を 8 ミリメートルのメタノールで充填し、抽出溶媒のミリメートル当たり 3 . 0 平方センチメートルの試験材料を得る。蓋のシールを閉じ、瓶をビニルテープで封止する。

14 ) 3 つのサンプル採取時間で評価した : 24 時間、72 時間 ( 3 日 ) 及び 168 時間 ( 7 日 ) 。穏やかな攪拌を 24 時間行いながら 37 にて抽出を行う。24 時間の抽出期間後、その 24 時間の抽出物を回収し、新しい溶媒で交換する。更に 48 時間にわたって抽出を続ける ( 72 時間の抽出期間に相当 ) 。48 時間抽出物を回収し、溶媒交換により 96 時間にわたって抽出を続ける ( 168 時間の抽出期間に相当 ) 。

15 ) 無水窒素により溶媒を蒸発させ、抽出された物質の質量の測定を可能にする。抽出物としてのディスク喪失の百分率を記録する。

#### 【 0181 】

##### 反発試験サンプル調製手順

以下の手順を用いて、サンプル反発試験のための歯科用硬化性組成物 ( この場合、T B X T プライマー ) を含有する乾燥及び湿潤歯科用複合材サンプルを調製した。

10

20

30

40

50

## 【0182】

1) 直径0.635センチメートル(1/4インチ)の手動式穿孔機を用いて、不織布ウェブサンプルから直径0.635センチメートル(1/4インチ)のマットを下向きのウェブ方向で回収する。

2) 直径1.59センチメートル(5/8インチ)の手動式穿孔機を用いて、ロール(P/N 70200548058, 3M Company (St. Paul, MN))から直径1.59センチメートル(5/8インチ)のScotch 1022剥離ライナーを回収する。

3) 化学てんびん(MS 204S/03, Mettler Toledo Inc., Columbus, OH)を風袋引きする。 10

4) 化学てんびん上に剥離ライナーを、コーティングされていない側を上にして置き、その重量を記録する。

5) 剥離ライナー上に1滴のTBXTプライマーを適用する。樹脂を除去して又は加えて、標的量に到達させる。ライナー及び樹脂の重量を記録する。

6) ライナー上の樹脂の上にマットを載せ、合計重量(ライナー、樹脂及びマットを含む)を記録する。

7) サンプルを残部から取り出し、サンプル上に第二の剥離ライナーを、コーティングされていない側をサンプルに面するように、置く。

8) 適切な減算を行って、マット及び樹脂の重量をそれぞれ得る。 20

## 【0183】

## サンプル反発試験手順

上記の反発試験サンプル調製手順に従って、試験サンプルを調製した。特に、調製されたサンプルはそれぞれ、装具基部が歯表面などの剛性基材に対して十分に載置された後、ある程度の機械的反発(又は「はね返り」)を示す。反発の程度の差を測定するために、TA.XTPplus Texture Analyzer(Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY)を用いて、サンプルを分析した。直径2.54センチメートル(1インチ)のステンレス鋼シリンダーを機械的プローブとして使用して、歯牙構造の複合曲率を近似した。各測定については、以下の工程を行った。 30

## 【0184】

1) 0.051センチメートル/秒(0.020インチ/秒)の速度でプローブを下向きに(圧縮)移動させる。

2) 0グラム(0ニュートン)の力で試験を作動させる。

3) データ取得を開始する。

4) 0.00254センチメートル/秒(0.001インチ/秒)の速度でプローブを下向きに移動させ続ける。 40

5) 力 = 500g(4.9ニュートン)の時点でプローブを止める。

6) 5秒にわたって500g(4.9ニュートン)にて力を保持する。

7) 0.0127センチメートル/秒(0.0050インチ/秒)の速度にて上向きに(伸張)プローブを移動させる。

8) 力 = 0g(0ニュートン)の時点でプローブを止める。

9) 60秒にわたって0グラム(0ニュートン)にて力を保持する。

10) データ取得を終了する。

11) 0.051センチメートル/秒(0.020インチ/秒)の速度にて上向きにプローブを移動させる。 50

## 【0185】

プローブ位置は3つの位置で記録した：i) プローブが工程2の力 = 0(「初期厚さ」)でサンプルに接触した場合、ii) 上記工程6の500g(4.9ニュートン)での十分な圧縮の5秒後(「十分に圧縮された」)、及びiii) 上記工程9のゼロのカレベルに到達した60秒後(「十分に弛緩」)。反発は、十分に弛緩したときのサンプル厚さと

十分に圧縮されたときのサンプル厚さの差を初期厚さで除算したものとして測定された。

【0186】

サンプル調製において使用した S c o t c h 1022 剥離フィルム (P/N 70200548058, 3M Company, St. Paul, MN) の二層の厚さを補正するために、全てのプローブ位置を調整した。報告された測定値はそれぞれ、少なくとも 19 回反復されたサンプル測定の平均値を表す。

【0187】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 A ~ B

ポリプロピレン不織布材料から構成される歯科用複合材の接着強度を例証するために、剪断剥離接着強度試験手順に従って 4 つの接着材を評価した。

10

- ・コーティング済みポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (実施例 1)
- ・コーティング済みでシラン化されたポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (実施例 2)
- )
- ・コーティングされていないポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (比較例 A)
- ・T B X T ベースト (比較例 B)

【0188】

剪断接着強度は、以下の表 2 に示される。

【0189】

【表 2】

表 2. 実施例 1 ~ 2 及び比較例 A ~ B の剪断剥離接着強度

20

実施例／ 比較例	剪断剥離接着強度(メガパスカル)	
	平均	標準偏差
1	11. 6	3. 3
2	14. 3	3. 0
A	10. 8	4. 1
B	15. 2	3. 5

【0190】

30

実施例 3 ~ 4 及び比較例 C ~ E

硬化済み組成物が長時間にわたってメタノールにさらされたときの抽出性成分の塊の上のコンフォーマルコーティングの影響を調査するために抽出実験を行った。抽出試験手順に従って、以下のサンプルを切断し、その後、評価した。

- ・コーティング済みポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (実施例 3)
- ・コーティング済みでシラン化されたポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (実施例 4)
- )
- ・樹脂 A のみ (比較例 C)
- ・コーティングされていないポリプロピレン不織布マット + 樹脂 A (比較例 D)
- ・T B X T ベースト (比較例 E)

40

【0191】

抽出を通しての各ディスク喪失の重量割合は、以下の表 3 に示される。

【0192】

## 【表3】

表3. 残留に対するディスク組成物の影響

実施例／ 比較例	残留%(重量による)		
	24時間	72時間	168時間
3	1. 58	2. 27	3. 04
4	2. 13	2. 98	4. 04
C	2. 01	2. 68	3. 33
D	3. 02	4. 43	5. 96
E	0. 60	0. 78	0. 91

## 【0193】

## 実施例5～6及び比較例F～G

コーティング済み不織布マットを含有する歯科用複合材とコーティングされていない不織布マットを含有する歯科用複合材の機能を比較するために、反発の測定を行った。以下のように列挙される乾燥サンプル及び硬化サンプルの両方でサンプル反発試験手順を用いて、これらの測定を行った。

- ・コーティング済みポリプロピレン不織布マット（実施例5）
- ・コーティング済みポリプロピレン不織布マット+TBXTプライマー（実施例6）
- ・コーティングされていないポリプロピレン不織布マット（比較例F）
- ・コーティングされていないポリプロピレン不織布マット+TBXTプライマー（比較例G）

## 【0194】

反発試験結果は、以下の表4に提供される。

## 【0195】

## 【表4】

表4. 圧縮後のサンプルの反発

実施例／ 比較例	硬化性組成物	プローブ位置(マイクロメートル)			反発%
		初期厚み	十分に圧縮	十分に弛緩	
5	なし	340±33	101±16. 3	325±28. 7	65. 8
F	なし	447±58. 4	85. 1±16. 8	406±44. 5	71. 9
6	TBXTプライマー	345±27. 9	113±16. 9	307±20. 3	56. 2
G	TBXTプライマー	391±55. 9	103±13. 1	320±15. 1	55. 5

【図 1 A】

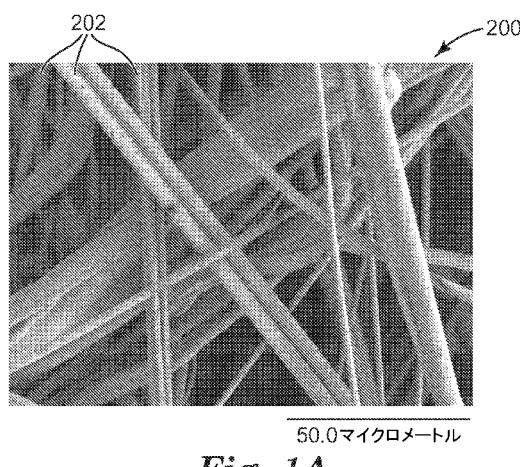


Fig. 1A

【図 1 B】

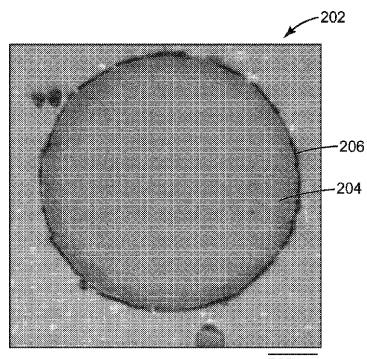


Fig. 1B

【図 1 C】

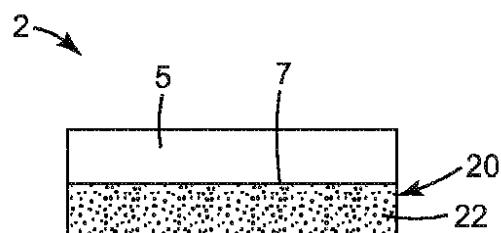


Fig. 1C

【図 2】

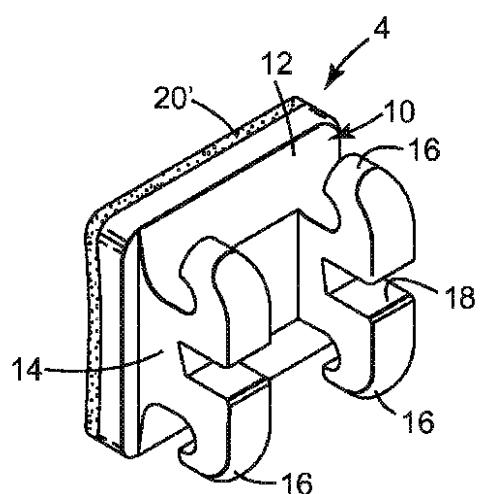


Fig. 2

【図 3】

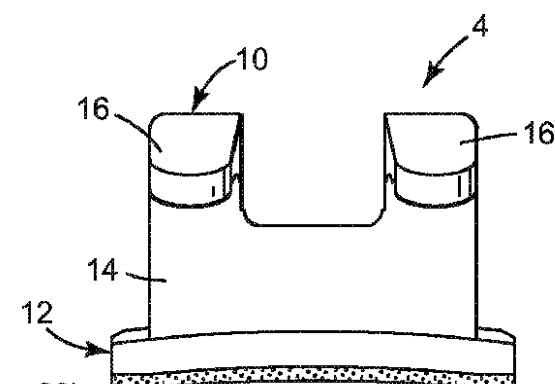
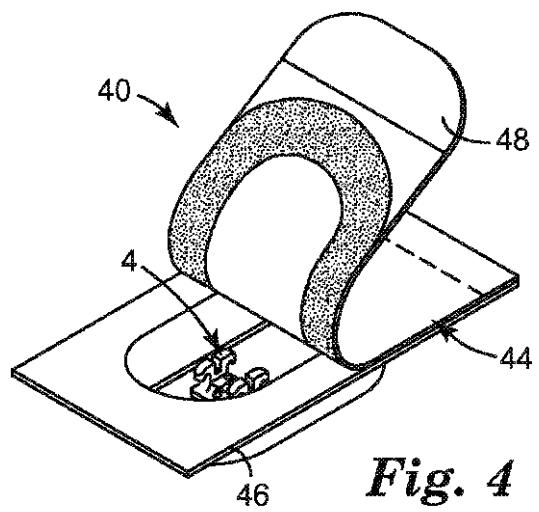
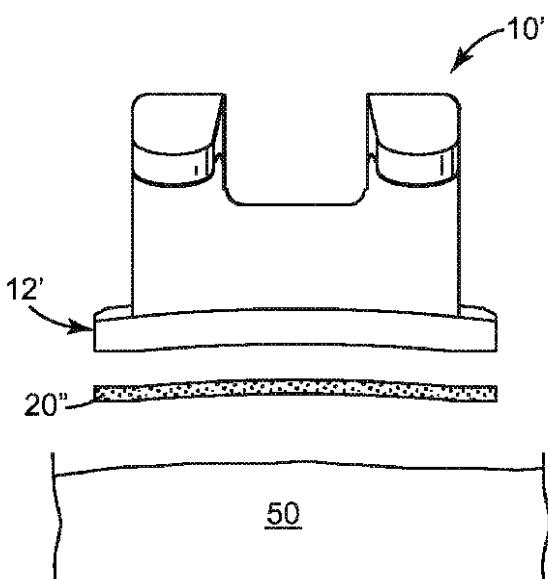


Fig. 3

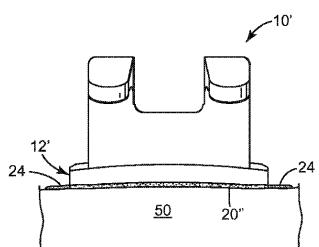
【図 4】

***Fig. 4***

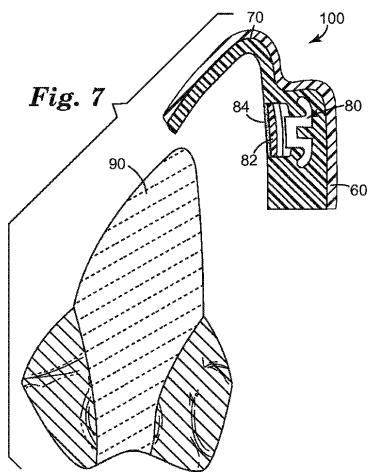
【図 5】

***Fig. 5***

【図 6】

***Fig. 6***

【図 7】

***Fig. 7***

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2012/029595
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61C7/16      A61K6/00      A61K6/083 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61C   A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/045752 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; KALGUTKAR RAJDEEP S [US]; AMOS DAVID) 9 April 2009 (2009-04-09) page 3, line 21 - page 8, line 24; figures 2,3 page 27, line 1 - page 30, line 19 -----	19-23, 29-34
Y	WO 2010/058140 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; BRULE BENOIT [FR]; BUSSI PHILIPPE [FR]; HOCHSTETTE) 27 May 2010 (2010-05-27) page 6, line 5 - page 14, line 3 -----	23,31,34
Y	EP 1 502 569 A1 (KERR CORP [US]) 2 February 2005 (2005-02-02) paragraph [0026] - paragraph [0027] -----	31 23,34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  5 June 2012		Date of mailing of the international search report  13/06/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kunz, Lukas

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/US2012/029595

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: **1-18, 24-28**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

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

International Application No. PCT/ US2012/ 029595

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210****Continuation of Box II.2****Claims Nos.: 1-18, 24-28**

Independent claims 1, 2 and 24 concern a conformal coating disposed or applied on a compressible material. According to the description (see page 3, lines 27 to 34, pages 36 and 37, and figures 1A and 1B), the compressible material is a non-woven mat including a multiplicity of polymeric fibres. Such a material is compressible due to the interspaces between the fibres. By coating this non-woven mat with a conformal coating, a multiplicity of coated fibres is produced (see page 3, lines 27 to 34, and figure 1B). Thus the description only discloses coated fibres, which are - contrary to the non-woven mat made of such fibres - not compressible. Consequently, the description fails to disclose a conformal coating on the compressible material, but only discloses a conformal coating on the incompressible fibres forming such a compressible material. Due to this inconsistency between independent claims 1, 2 and 24 and the description, claims 1 to 18 and 24 to 28 are so unclear that no search and examination can be carried out for them.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/US2012/029595
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2009045752	A2 09-04-2009	EP 2203144	A2	07-07-2010
		JP 2011509921	A	31-03-2011
		US 2011229838	A1	22-09-2011
		WO 2009045752	A2	09-04-2009
-----	-----	-----	-----	-----
WO 2010058140	A1 27-05-2010	CA 2743759	A1	27-05-2010
		CN 102282199	A	14-12-2011
		EP 2352783	A1	10-08-2011
		FR 2938847	A1	28-05-2010
		KR 20110082578	A	19-07-2011
		US 2011288194	A1	24-11-2011
		WO 2010058140	A1	27-05-2010
-----	-----	-----	-----	-----
EP 1502569	A1 02-02-2005	EP 1502569	A1	02-02-2005
		US 2005014861	A1	20-01-2005
		US 2007203257	A1	30-08-2007
-----	-----	-----	-----	-----

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 シナダー， デイヴィッド ケー. ジュニア

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427  
， スリーエム センター

(72)発明者 ダッジ， ピル エイチ.

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427  
， スリーエム センター

(72)発明者 イートン， ブラッドレイ ダブリュー.

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427  
， スリーエム センター

F ターム(参考) 4C089 AA12 BA04 BA14 CA04