

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5237113号  
(P5237113)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.

A61C 7/14 (2006.01)  
A61K 6/00 (2006.01)

F 1

A 61 C 7/00  
A 61 K 6/00B  
A

請求項の数 1 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2008-547449 (P2008-547449)  
 (86) (22) 出願日 平成18年12月18日 (2006.12.18)  
 (65) 公表番号 特表2009-520571 (P2009-520571A)  
 (43) 公表日 平成21年5月28日 (2009.5.28)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/048463  
 (87) 國際公開番号 WO2007/075705  
 (87) 國際公開日 平成19年7月5日 (2007.7.5)  
 審査請求日 平成21年10月29日 (2009.10.29)  
 (31) 優先権主張番号 11/275,243  
 (32) 優先日 平成17年12月20日 (2005.12.20)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線-熱変換体を含む歯科用組成物及びその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

歯牙構造に歯科矯正装具を結合するためのベースを含む歯科矯正装具と、前記装具のベース上に硬化性歯科用組成物とを備える物品であって、前記硬化性歯科用組成物が、

硬化性成分と、

反応開始剤と、

インジウムスズ酸化物、アンチモンスズ酸化物、および六ホウ化ランタンからなる群から選択される放射線-熱変換体とを含む、物品。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【背景技術】

## 【0001】

歯科矯正治療は、偏位した歯を矯正学的に正しい位置に移動させるものである。プラケットとして知られる小さな歯科矯正装具を患者の歯の外側表面に接続し、アーチワイヤを各プラケットのスロットに配置する。アーチワイヤは、正しい噛み合せのために望ましい位置に歯を移動させるための軌道を形成する。アーチワイヤの末端部は、患者の大臼歯に固定されるバッカルチューブとして知られる専用装具に収容されることが多い。近年、直接的な方法又は間接的な方法を用いて、歯科矯正装具を歯の表面に結合するために接着剤を使用することが一般的な方法となってきた。歯の表面にプラケットを結合する施術者にとって種々の接着剤が利用可能であり、その多くは結合強度が優れている。結合強度

20

が高いことは、典型的には2年以上にもなる処置プロセス期間にわたって歯の表面にプラケットを付着させたままにするのには望ましい。

【0002】

しかし、高い結合強度を有する歯科矯正用接着剤は、他の問題点をもたらすことがある。例えば、歯科矯正治療プロセスの最も困難な態様の1つは、処置終了後のプラケットの除去である。特定の剛性プラケットと組み合わせて使用される特定の接着剤は、ある剥離条件下でエナメル質を破壊するおそれがあることは、当該産業では周知である。結果として、多くの市販のセラミックプラケットは、剥離プロセス中の歯の表面に対する損傷を防ぐために、プラケットと接着剤の間の境界面で結合が崩壊するように設計されている。しかし、このアプローチでは、硬化した接着剤パッドのほとんどが、プラケットが除去された後に歯の表面に残ってしまう。接着剤パッドは典型的には硬く、非常に強固に架橋しているため、接着剤パッドの除去は、臨床医にとっては時間がかかるものであり、患者にとっては不快なものであり得る。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

処置プロセス中は歯の表面にプラケットが十分に付着しており、処置終了時には簡単に除去できる新規な接着剤及び方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

20

一態様では、本発明は、放射線 - 熱変換体を含む硬化歯科用組成物（例えば、硬化歯科矯正用接着剤、硬化歯科矯正用セメント及び / 又は硬化プライマー）を用いて歯牙構造に付着した歯科矯正装具の結合強度を下げる方法を提供する。一実施形態では、本方法は、硬化歯科用組成物に照射して結合強度を下げるなどを含む。いくつかの実施形態では、照射によって、硬化歯科用組成物の少なくとも一部分を少なくとも42まで加熱する。好ましくは、硬化歯科用組成物は、照射前（例えば処置期間中）には十分な結合強度を維持するが、照射すると結合強度が下がり、歯科矯正装具を歯牙構造から簡単に取り外すことができる（例えば、装具を剥離するのに必要な力は小さい）。いくつかの実施形態では、放射線 - 熱変換体及び / 又はこの変換体を含む歯科用組成物は、境界面（例えば、接着剤 - 歯の境界面又は装具 - 接着剤の境界面）で剥離する際に破壊が起こる（例えば接着剤が破損する）か、又は剥離する際に硬化歯科用組成物内部で凝集破壊が起こるように配置することができる。例えば、接着剤 - 歯の境界面での破壊により、硬化接着剤が除去した歯科矯正器具表面に実質的に保持され、歯牙構造を簡便にきれいにすることができます。

30

【0005】

別の態様では、本発明は、放射線 - 熱変換体を含む硬化性歯科用組成物、並びに / 又は硬化性歯科用組成物及び / 若しくは硬化歯科用組成物を表面に有する物品（例えば、歯科矯正装具）を提供する。所望により、硬化性歯科用組成物を表面に有するこの種の物品は、プレコート物品として提供される。典型的には、硬化性歯科用組成物（例えば、歯科矯正用プライマー又は歯科矯正用接着剤）は、硬化性成分（例えばエチレン系不飽和化合物）と、反応開始剤と、放射線 - 熱変換体と、所望により充填剤とを含む。いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物は、セルフエッチング歯科矯正用プライマー又はセルフエッチング歯科矯正用接着剤であり、これらは酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を含む。所望により、硬化性歯科用組成物及び / 又は硬化歯科用組成物を表面に有する物品は、別の硬化性歯科用組成物及び / 又は硬化歯科用組成物の1つ以上の層をさらに含むことができる。この種の硬化性歯科用組成物を製造する方法及び使用する方法、並びに / 又は硬化性歯科用組成物及び / 若しくは硬化歯科用組成物を表面に有するこの種の物品も提供される。

40

【0006】

定義

本明細書で使用するとき、「歯科用組成物」は、歯牙構造に付着する（例えば結合する

50

) ことが可能な材料（例えば歯科用材料又は歯科矯正用材料）を指す。歯科用組成物としては、例えば、接着剤（例えば、歯科用接着剤及び／又は歯科矯正用接着剤）、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／又は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）、修復剤、ライナー、シーラント（例えば歯科矯正用シーラント）及びコーティングが挙げられる。歯科用組成物は、歯牙構造に歯科用物品を結合するのに使用されることが多い。

【0007】

本明細書で使用するとき、「歯科用物品」は、歯牙構造に付着（例えば結合）可能な物品を指す。歯科用物品としては、例えば、クラウン、ブリッジ、ベニヤ、インレー、オンレー、フィリング、歯科矯正器具及び装置、並びに人工器官（例えば、部分的又は完全な義歯）が挙げられる。

【0008】

本明細書で使用するとき、「歯科矯正器具」は、歯牙構造に結合することを目的とした任意の装置を指し、限定されないが、歯科矯正用プラケット、バッカルチューブ、舌側リテナー、歯科矯正用バンド、咬合開放器、ボタン、及びクリートが挙げられる。この器具は、接着剤を収容するためのベースを有し、これは金属、プラスチック、セラミック、又はこれらの組み合わせから製造されるフランジができる。あるいは、ベースは、硬化接着剤層（すなわち、単一層又は多層の接着剤）から形成される特注のベースであることができる。

【0009】

本明細書で使用するとき、「パッケージ化」物品は、容器に入れられた歯科矯正器具又はカードを指す。好ましくは、この容器は、例えば湿気及び光を含む環境条件から保護する。

【0010】

本明細書で使用するとき、「放出」基材は、物品と接触しており、物品使用前又は使用中に物品から取り外される基材を指す。

【0011】

本明細書で使用するとき、「軟化」は、材料の物理的变化及び／又は化学的变化によって生じ得る材料の弾性率低下を指す。材料の柔軟性又は変形性の程度は、材料の「コンプライアンス」と称されることがあり、コンプライアンスは、材料のヤング率の逆数であると定義される。

【0012】

本明細書で使用するとき、「歯牙構造」は、例えば、天然及び人工の歯の表面、骨、歯モデルなどを含む表面を指す。

【0013】

本明細書で使用する時、「多層」接着剤は、2つ以上の明確に異なる層（つまり、組成が異なり、及び好ましくは異なる化学特性及び／又は物理特性を有する層）を有する接着剤を指す。

【0014】

本明細書で使用するとき、「層」は、この層とは異なる材料全体又は一部分を覆うように延びる不連続な（例えば模様付き層）又は連続的な（例えば模様無し）材料を指す。層は均一であってもよいし、厚みが変動するものであってもよい。

【0015】

本明細書で使用するとき、「模様付き層」は、模様付き層とは異なる材料の選択された部分のみに延びる（所望によりこれらに接続する）不連続な材料を指す。

【0016】

本明細書で使用するとき、「模様無し層」は、模様無し層とは異なる材料全体に延びる（所望によりこれらに接続する）連続的な材料を指す。

【0017】

一般的に、異なる別の材料の「上にある」か、この材料を「横切って延びる」か、又は

10

20

30

40

50

この材料に「接続した」層は、場合によりこの層と、この層とは異なる材料との間に1つ以上の付加層を含むように広く解釈されることが意図される。

【0018】

本明細書で使用するとき、「硬化性」は、例えば、溶媒を除去し（例えば、蒸発及び／若しくは加熱し）、重合及び／若しくは架橋を誘発するために加熱し、重合及び／若しくは架橋を誘発するために照射し、並びに／又は重合及び／若しくは架橋を誘発するために1つ以上の成分を混合することによって、硬化された（例えば、重合又は架橋可能な）又は固形化可能な材料又は組成物を記載したものである。「混合」は、例えば、2つ以上の部分を合わせ、混合して均質な組成物を得ることによって行なうことができる。あるいは、2つ以上の部分を、境界面で（例えば、同時又は剪断応力適用時に）混合して重合を開始させる別個の層として提供することができる。

10

【0019】

本明細書で使用するとき、「硬化」は、すでに硬化した（例えば、重合又は架橋した）か又は固形化した材料又は組成物を指す。

【0020】

本明細書で使用するとき、「硬化剤」は、樹脂の硬化を開始させるものを指す。硬化剤には、例えば、重合反応開始剤系、光反応開始剤系及び／又は酸化還元反応開始剤系を挙げることができる。

【0021】

本明細書で使用するとき、「光退色性」は、化学放射線をあてると色が消えることを指す。

20

【0022】

本明細書で使用するとき、用語「（メタ）アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート又はこれらの組み合わせを指す省略形であり、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸、メタアクリル酸又はこれらの組み合わせを指す省略形である。

【0023】

本明細書で使用するとき、化学用語「基」は置換が可能である。

【0024】

本明細書で使用するとき、「1つの（a）」又は「1つの（an）」は1つ以上を意味する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明は、硬化性歯科用組成物、及びかかる組成物を含む物品を提供し、これらは硬化の際に歯牙構造に付着することができる。さらに、この種の硬化組成物の歯牙構造に対する付着力（例えば結合強度）は、照射によって、典型的には簡便な条件下で下がることができる。硬化組成物を歯牙構造から取り外すことが望ましい場合には、この付着力の低下は有用であり得る。このような硬化性歯科用組成物は、接着剤（例えば、歯科用接着剤及び／又は歯科矯正用接着剤）、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）、プライマー、修復剤、ライナー、シーラント、及びコーティングのような、歯牙構造に付着する（例えば結合する）ことが可能な材料（例えば、歯科用材料及び／又は歯科矯正用材料）を包含する。歯科用組成物は、歯科用物品（例えば歯科矯正装具）を歯牙構造に結合させるのに使用可能であることが多い。

40

【0026】

いくつかの実施形態では、この種の硬化性歯科用組成物は、硬化時には、歯科矯正治療中に歯牙構造に歯科矯正装具を付着させるのに十分な結合強度を付与し、例えば施術者が装具を歯牙構造から取り外すのに必要な場合の処置プロセスの最後には、結合強度を下げるためにさらに有用である。この組成物、物品及び方法は、簡便な条件下で硬化歯科用組成物に照射すると結合強度が下がるように設計されている。結果として結合強度が削減されることで、これによって歯科矯正装具だけではなく、装具を取り外した後に歯牙構造に残った任意の硬化歯科用組成物を簡便に除去することができる。

50

## 【0027】

本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物は放射線 - 熱変換体を含む。これについて本明細書で詳細に記載する。本明細書で使用するとき、「放射線 - 熱変換体」は、入射光（例えば、可視光、紫外（UV）線、赤外（IR）線、近赤外（NIR）線及び／又は高周波（RF）線）を吸収し、入射光のかなりの部分（例えば少なくとも50%）を熱に変える材料又は組成物を指す。

## 【0028】

放射線 - 熱変換体は、例えば、接着剤、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）、プライマー、修復剤、ライナー、シーラント及びコーティングを含む広範囲の歯科用組成物（例えば、歯科用材料及び歯科矯正用材料）に、加熱時には硬化組成物の結合強度を下げるの有効な濃度で、かつ治療時に歯牙構造に対する（例えば歯科矯正装具）の十分な接着を維持する濃度で組み込むことができる。治療は、1ヶ月、1年、2年又はそれ以上続く歯科治療プロセス及び／又は歯科矯正治療プロセスを含むことができる。

10

## 【0029】

特定の実施形態では、この種の歯科用組成物は、施術者によって歯科矯正装具のベースに簡便に適用することができる。あるいは、装具のベースにプレコートされるかかる歯科用組成物を有する歯科矯正装具が提供され得る。典型的には、このようなプレコート装具は、例えば、米国特許第6,183,249号（ブレナン（Brennan）ら）に記載されるような、剥離ライナー又はフォームパッドライナーを備える又は備えないパッケージ化物品として提供される。代表的な容器は、当該技術分野で周知であり、例えば、米国特許第5,172,809号（ジェイコブ（Jacobs）ら）及び第6,089,861号（ケリー（Kelly）ら）に開示されている。

20

## 【0030】

本発明の硬化性歯科用組成物は、典型的には、エチレン系不飽和化合物と、反応開始剤と、放射線 - 熱変換体とを含む。いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物は充填剤も含む。いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物は、酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物をさらに含み、この硬化性歯科用組成物は、例えば、セルフエッキング歯科矯正用プライマー又はセルフエッキング歯科矯正用接着剤であることができる。所望により、本発明の硬化性歯科用組成物は、以下に記載されるような熱感応性添加剤、熱に不安定な成分、及び／又は酸発生成分及び酸反応性成分を含むことができる。好ましくは、このような組成物は、硬化時に、室温で少なくとも7 MPaの結合強度（本明細書に記載される剪断剥離試験法を用いて）で、歯科矯正装具を歯牙構造に結合させることができる。

30

## 【0031】

## 放射線 - 熱変換体

本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物は放射線 - 熱変換体を含み、放射線 - 熱変換体は、組成物に照射することによって、硬化歯科用組成物を加熱することができる。放射線 - 熱変換体は、典型的には、入射光を吸収し、入射光の少なくとも一部分（例えば少なくとも50%）を熱に変える放射吸収体である。いくつかの実施形態では、放射線 - 熱変換体は、電磁スペクトルの赤外線、可視光、又は紫外線領域の光を吸収し、吸収した放射線を熱に変えることができる。他の実施形態では、放射線 - 熱変換体は、高周波（RF）線を吸収し、吸収した放射線を熱に変えることができる。放射吸収体は、典型的には、選択された画像放射線において吸収性が高い。

40

## 【0032】

例えば、有機化合物、無機化合物及び金属 - 有機化合物を含む広範囲の放射線 - 熱変換体を使用することができる。このような放射線 - 熱変換体としては、例えば、色素（例えば、可視色素、紫外色素、赤外色素、蛍光色素及び放射極性色素（radiation-polarizing dye））、顔料、金属、金属化合物、金属フィルム、及び他の好適な吸収性材料を挙げることができる。多くの種類の有機色素及び金属 - 有機色素は、「赤外線吸収色素（Infrared Absorbing Dyes）」（マツオカマサル（Masaru Matsuoka）編、プレナムプレス（Plen

50

um Press) (ニューヨーク、1990年)に記載されている。これらの種類の色素としては、アゾ色素、ピラゾロンアゾ色素、メチン色素及びシアニン色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素、キニーネ色素(例えば、アントラキノン及びナフタキノン)、ピリリウム色素及びスクアリリウム色素、アミニウム色素及びジイモニウム色素が挙げられる。米国特許第6,759,177号(シマダ(Shimada)ら)も参照のこと。放射線-熱変換体は、例えば、特定の硬化性歯科用組成物又は溶媒への溶解度及び/又は相溶性、並びに吸収波長範囲を含む性質に基づいて当業者が望むように選択することができる。典型的には、色素及び/又は顔料は、電磁スペクトルの赤外線、可視光、又は紫外線領域の光を吸収する放射線-熱変換体として使用するのに好ましい。

## 【0033】

10

いくつかの実施形態では、近赤外(NIR)吸収顔料及び/又は色素は、NIR線を照射することによって加熱することができる放射線-熱変換体として使用することができる。このようなNIR吸収性材料は、典型的には、750ナノメートルより大きな波長の光を吸収し、場合によっては800、850、又は900ナノメートルより大きな波長も吸収する。このようなNIR吸収性材料は、典型的には、2000ナノメートルより小さな波長の光を吸収し、場合によっては1500、1200又は1000ナノメートルより小さな波長も吸収する。

## 【0034】

20

広範囲の顔料及び/又は色素をNIR吸収放射線-熱変換体として使用することができる。有用な顔料としては、例えば、インジウム-スズ酸化物(ITO)、アンチモンスズ酸化物ATO)、他のスズ酸化物顔料、六ホウ化ランタン(LAB<sub>6</sub>)、ポルフィリン顔料及びフタロシアニン顔料、チオインジゴ顔料、カーボンブラック、アゾ顔料、キナクリドン顔料、ニトロソ顔料、天然顔料及びアジン顔料が挙げられる。有用な色素としては、例えば、NIR吸収シアニン色素、NIR吸収アゾ色素、NIR吸収ピラゾロン色素、NIR吸収フタロシアニン色素、NIR吸収アントラキノン色素及びナフタキノン色素、ニッケル又は白金のジチオレン錯体、スクアリリウム色素、カルボニウム色素、メチン色素、ジイモニウム色素、アミニウム色素、クロコニウム色素、キノンイミン色素、並びにピリリウム色素(例えば、シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)(ミズーリ州セントルイス)又はエポリン社(Epolin Inc.)(ニュージャージー州ニューアーク)から商標名IR-27及びIR-140で入手可能なものが挙げられる。

30

## 【0035】

いくつかの実施形態では、放射線-熱変換体は高周波(RF)吸収磁気セラミック粉末であり、これにRF線を照射することによって加熱することができる。代表的なセラミック粉末としては、例えば、ナショナルマグнетิกスグループ(National Magnetics Group)(ペンシルベニア州ベスレヘム)から商標名FERRITE N23で入手可能であって、報告された平均粒径が1.0 μmで、キュリー温度(T<sub>c</sub>)が95のNiZnフェライト、及びナショナルマグネットิกスグループ(National Magnetics Group)(ペンシルベニア州ベスレヘム)から商標名FERRITE Rで入手可能であって、報告された平均粒径が1.0 μmで、キュリー温度(T<sub>c</sub>)が90のMg-Mn-Zn混合フェライトが挙げられる。このようなセラミック粉末は、高周波(RF)線を吸収し、温度を上げることができる。報告されたキュリー温度では、フェライトはもはやRF線を吸収せず、温度も上がらない。本発明で有用な典型的なRF線は、10 μW/cm<sup>2</sup>~100 μW/cm<sup>2</sup>の強度を有し、10 KHz~10 KHzの周波数を有する。

40

## 【0036】

有用な放射線-熱変換体は、物品、繊維、粉末、ディスク、プレート、フレーク、管、フィルム又はこれらの組み合わせの形態であり得る。放射線-熱変換体を硬化性歯科用組成物に溶解し、分散し、又は懸濁し、その後硬化させることができる。いくつかの実施形態では、放射線-熱変換体は、硬化性歯科用組成物全体に均一に分布できる。他の実施形態、特に硬化性歯科用組成物が歯科矯正装具のベースにプレコートされている実施形態では、放射線-熱変換体は、硬化性歯科用組成物の一部分に集中していてもよい。例えば、

50

放射線 - 熱変換体は、剥離時に、歯牙構造付近で起こる破壊に影響を与えるために、一表面（例えば、歯牙構造と接する外側表面）付近又は一表面上に集中していてもよい。放射線 - 熱変換体が一表面の付近に集中しているとは、硬化性歯科用組成物又は硬化歯科用組成物の表面に付着した放射線 - 熱変換体を含むことを意味する。粒子状の放射線 - 熱変換体が硬化性歯科用組成物に分散している場合、平均粒径は、場合によっては少なくとも  $10 \mu\text{m}$  以下であり、 $1 \mu\text{m}$  以下であってもよい。本明細書にて使用するとき、非球状粒子において、「粒径」とは、粒子の最小の寸法を指す。

#### 【0037】

好ましい放射線 - 熱変換体は、口腔環境で毒性が低く、ほとんど着色していない物質である。典型的には、有用な物質は、硬化性歯科用組成物に容易に分散させることができ、場合により分散補助剤を用いて分散を促進させることができる。あるいは、別の材料（例えば熱感応性添加剤）を放射線 - 熱変換体表面にコーティングすることができ、これらのハイブリッド粒子を標準的な混合技術を用いて硬化性歯科用組成物と混合することができる。あるいは、別の材料（例えば熱感応性添加剤）及び放射線 - 熱変換体を混合し、緊密に接触させた後に、硬化性歯科用組成物と混合することができる。他の状況では、乾燥成分の全て又は一部分（例えば他の充填剤を含む）を同時に樹脂に加え、均一に混合した組成物を得てもよい。好ましい放射線 - 熱変換体は、硬化性歯科用組成物の重合動力学（例えば、設定時間 / 作業時間）に過度な影響は与えず、非硬化歯科用組成物の基本特性（例えば、元々の取扱適性及び時間経過後の取扱適性）又は硬化歯科用組成物の基本特性（例えば結合強度）に悪影響を与えない。

10

#### 【0038】

本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物は、好ましくは、照射時に、歯科用組成物を  $42 \sim 200$  の範囲、典型的には  $150$  を超えない温度、場合によっては  $100$  を超えないか、又は  $80$  を超えない温度まで加熱するのに十分な量の放射線 - 熱変換体を含む。典型的及び好ましくは、放射線 - 熱変換体を含む硬化歯科用組成物は、高温（例えば、 $200$  を超えない、好ましくは  $150$  を超えない、より好ましくは  $100$  を超えない、最も好ましくは  $80$  を超えない温度）で結合強度が下がる。特に、照射時に、硬化歯科用組成物を高温（すなわち、少なくとも  $42$ ）まで加熱し、この高温で、硬化歯科用組成物の結合強度が下がる。好ましくは、高温（ $70$ ）での歯科用組成物の結合強度は、同じ温度（例えば  $70$ ）で熱感応性添加剤を含まない硬化歯科用組成物の結合強度の多くとも  $90\%$ 、より好ましくは多くとも  $80\%$ 、 $50\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$  又は  $10\%$  である。さらに、特定の実施形態では、高温での結合強度が十分な程度（例えば、施術者が圧力を適用する前に患者の口にプラケットが落ちるのを避ける程度）に維持されることが好ましい。このような実施形態では、高温時（例えば熱い食べ物に触れたとき）に歯科用組成物の結合強度は、この温度で少なくとも  $5 \text{ MPa}$  であることが好ましい。

20

#### 【0039】

放射線 - 熱変換体の濃度は、例えば、使用される特定の歯科用組成物に依存するが、典型的には、硬化性歯科用組成物は、歯科用組成物の全重量を基準として、少なくとも  $1 \text{ ppm}$ 、ある場合には少なくとも  $25 \text{ ppm}$ 、又は  $250 \text{ ppm}$  の放射線 - 熱変換体を含む。いくつかの実施形態では、歯科用組成物は、歯科用組成物の全重量を基準として、多くとも  $10\%$  重量%、ある場合には多くとも  $5\%$ 、又は  $3\%$  重量% の放射線 - 熱変換体を含む。

30

#### 【0040】

##### 硬化性成分

本発明の硬化性歯科用組成物は、典型的には、硬化性（例えば重合可能な）成分を含み、これにより硬化性（例えば重合可能な）組成物を形成する。硬化性成分としては、例えば、エチレン系不飽和化合物（酸官能基を有するか又は有さない）、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、ポリシロキサンなどのような広範囲の化学物質を挙げることができる。いくつかの実施形態では、この組成物は、硬化歯科用組成物を適用する前に、硬化（例えば

40

50

、従来の光重合技術及び／又は化学重合技術によって重合）させることができる。他の実施形態では、歯科用組成物は、歯科用組成物を適用した後に、硬化（例えば、従来の光重合技術及び／又は化学重合技術によって重合）させることができる。

#### 【0041】

特定の実施形態では、この組成物は光重合可能であり、すなわち、この組成物は、照射時に、化学放射線によって組成物の重合（又は硬化）が始まる光反応開始剤（すなわち光反応開始剤系）を含有する。このような重合可能な組成物は、フリーラジカル重合又はカチオン重合させることができる。他の実施形態では、前記組成物は化学的に硬化性である。すなわち、前記組成物は、化学放射線による放射に依存することなく、前記組成物を重合、硬化、ないしは別の方法で硬化性の化学的反応開始剤（すなわち、反応開始剤系）を含有する。このような化学的に硬化性組成物は、「自己硬化」組成物と呼ばれることもあり、かつガラスアイオノマーセメント（例えば、従来型であり樹脂変性されたガラスアイオノマーセメント）、酸化還元硬化系、及びこれらの組み合わせを包含してよい。10

#### 【0042】

本発明の歯科用組成物に使用することができる好適な光重合可能な構成成分は、例えば、エポキシ樹脂（カチオン系活性エポキシ基を含有する）、ビニルエーテル樹脂（カチオン系活性ビニルエーテル基を含有する）、エチレン不飽和化合物（遊離活性不飽和基（例えば、アクリレート及びメタクリレート）を含有する）、及びそれらの組み合わせが挙げられる。単一の化合物中にカチオン系活性官能基及び遊離活性官能基の双方を含有する重合可能な物質も好適である。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。20

#### 【0043】

##### エチレン系不飽和化合物

本発明の組成物は、酸官能基を有するか又は有さないエチレン系不飽和化合物の形態で1つ以上の硬化性成分を含んでもよく、これによって硬化性組成物を形成してもよい。

#### 【0044】

好適な硬化性組成物は、エチレン系不飽和化合物（遊離活性不飽和基を含有する）を含む硬化性成分（例えば、光重合可能な化合物）を含んでいてもよい。有用なエチレン系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、ヒドロキシ官能基アクリル酸エステル、ヒドロキシ官能基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。30

#### 【0045】

組成物（例えば、光重合可能な組成物）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的に活性な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つのエチレン系不飽和結合を含有し、付加重合させることが可能である。このようなフリーラジカルによって重合可能な化合物としては、モノ-、ジ-又はポリ-（メタ）アクリレート類（すなわち、アクリレート類及びメタクリレート類）例えば、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；（メタ）アクリルアミド（すなわち、アクリルアミド及びメタクリルアミド）例えば、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス-（メタ）アクリルア40

ミド、並びにジアセトン(メタ)アクリルアミド；ウレタン(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール類のビス-(メタ)アクリレート類(好ましくは、分子量200～500)、米国特許第4,652,274号(ボッチャー(Boettcher)ら)に記載されているような、アクリレート化されたモノマー類の共重合性混合物米国特許第4,642,126号(ザドール(Zador)ら)に記載されているような、アクリレート化されたオリゴマー類、並びに米国特許第4,648,843号(ミトラ(Mitra))米国特許番号に開示されているもののような、ポリ(エチレン部が不飽和の)カルバモイルイソシアヌレート類、並びにビニル化合物例えば、ステレン、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フタレートが挙げられる。他の好適なフリーラジカルによって重合可能な化合物としては、例えば、PCT国際公開特許WO00/38619(グーゲンベーガー(Guggenberger)ら)、PCT国際公開特許WO01/92271(ウェインマン(Weinmann)ら)、PCT国際公開特許WO01/07444(グーゲンベーガーら)、PCT国際公開特許WO00/42092(グーゲンベーガーら)に開示されているようなシロキサン官能(メタ)アクリレート、並びに、例えば、米国特許第5,076,844号(フォック(Fock)ら)、米国特許第4,356,296号(グリフィス(Griffith)ら)、EP0373384(ワーゲンネクト(Wagenknecht)ら)、EP0201031(レイナーズ(Reiners)ら)、及びEP0201778(レイナーズ(Reiners)ら)に開示されているようなフルオロポリマー官能(メタ)アクリレートが挙げられる。必要であれば、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できる。

10

20

#### 【0046】

同様に硬化性成分は、单一分子内にヒドロキシル基及びエチレン系不飽和基も含有してもよい。こうした物質の例としては、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；ペンタ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-、又はペンタ-(メタ)アクリレート；及び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。好適なエチレン系不飽和化合物は、多種多様な民間の供給元、例えばシグマ・アルドリッヂ社(Sigma-Aldrich)(セントルイス)からも入手可能である。必要であれば、エチレン系不飽和化合物の混合物を使用できる。

30

#### 【0047】

特定の実施形態では、硬化性成分としては、PEGDMA(分子量が約400の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(ホームズ(Holmes))に記載されるようなビスEMA6、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。所望な場合、種々の硬化性成分の組み合わせも使用することができる。

40

#### 【0048】

好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、最も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を含む。好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、多くとも95重量%、より好ましくは多くとも90重量%、最も好ましくは多くとも80重量%のエチレン系不飽和化合物を含む。

#### 【0049】

好ましくは、本発明の組成物は、酸官能基を有さないエチレン系不飽和化合物を含む。好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは少なくとも15重

50

量%の酸官能基を有さないエチレン系不飽和化合物を含む。好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、多くとも95重量%、より好ましくは多くとも90重量%、最も好ましくは多くとも80重量%の酸官能基を有さないエチレン系不飽和化合物を含む。

【0050】

酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物

本発明の組成物は、酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物の形態で1つ以上の硬化性成分を含んでもよく、これによって硬化性組成物を形成してもよい。

【0051】

本明細書で使用するとき、酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物とは、エチレン系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、及びポリマーを含有することを意味する。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。

【0052】

酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物としては、例えば、-不飽和酸性化合物、例えば、グリセロールホスフェートモノ(メタ)アクリレート類、グリセロールホスフェートジ(メタ)アクリレート類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(例えば、HEMA)ホスフェート類、ビス((メタ)アクリルオキシエチル)ホスフェート、((メタ)アクリルオキシプロピル)ホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシプロピル)ホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシ)プロピルオキシホスフェート、(メタ)アクリルオキシヘキシルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシヘキシル)ホスフェート、(メタ)アクリルオキシオクチルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシオクチル)ホスフェート、(メタ)アクリルオキシデシルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシデシル)ホスフェート、カブロラクトンメタクリレートホスフェート、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リン酸、ポリ(メタ)アクリレート化ポリスルホネート、ポリ(メタ)アクリレート化ポリホウ酸、などが挙げられる。これらを上記硬化性構成成分系の構成成分として使用してもよい。また、(メタ)アクリル酸、芳香族(メタ)アクリル化酸(aromatic (meth) acrylated acid)(例えば、メタクリル化トリメリット酸)、及びこれらの無水物のような不飽和炭酸のモノマー、オリゴマー、及びポリマーも使用することができる。本発明の特定の好ましい組成物としては、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系不飽和化合物が挙げられる。

【0053】

これらの化合物のいくつかは、例えば、イソシアナートアルキル(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系不飽和成分の両方を有するこの種類のさらなる化合物は、米国特許第4,872,936号(Engelbrecht)及び同第5,130,347号(Mitra)に記載されている。エチレン系不飽和部分及び酸部分の両方を含有する多種多様なこうした化合物を使用することができる。所望な場合、こうした化合物の混合物を使用することができる。

【0054】

酸官能基を有するさらなるエチレン系不飽和化合物としては、例えば、米国特許公開番号第2004/0206932号(アブエルヤマン(Abuelyaman)ら)において開示された重合性ビスホスホン酸、AA:ITA:IME(例えば、米国特許第5,130,347号(Mitra))の実施例11に記載されたように、AA:ITAコポリマーと十分な2-イソシアナートエチルメタクリレートとを反応させて、コポリマーの一部の酸基をペンドントメタクリレート基に変換させることにより製造されたペンドントメタクリ

10

20

30

40

50

レートと、アクリル酸：イタコン酸とのコポリマー）、並びに米国特許第4,259,075号（ヤマウチ（Yamauchi）ら）、同第4,499,251号（オオムラ（Omura）ら）、同第4,537,940号（オオムラ（Omura）ら）、同第4,539,382号（オオムラ（Omura）ら）、同第5,530,038号（ヤマモト（Yamamoto）ら）、同第6,458,868号（オカダ（Okada）ら）、並びに欧州特許公開第712,622（トクヤマ社（Tokuyama Corp.））及び同第1,051,961号（クラレ社（Kuraray Co., Ltd.））に列挙されたものが挙げられる。

#### 【0055】

また本発明の組成物は、酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物の組合せを包含する組成物も包含することができる。好ましくは、上記組成物は自己接着性及び非水性である。例えば、こうした組成物は、以下を包含してもよい：少なくとも1つの（メタ）アクリロキシ基及び少なくとも1つの-O-P(0)(OH)<sub>x</sub>基を包含する第一化合物（式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(0)(OH)<sub>x</sub>基及び少なくとも1つの（メタ）アクリロキシ基は、C1～C4の炭化水素基により連結している）；少なくとも1つの（メタ）アクリロキシ基及び少なくとも1つの-O-P(0)(OH)<sub>x</sub>基を包含する第二化合物（式中、x=1又は2であり、少なくとも1つの-O-P(0)(OH)<sub>x</sub>基及び少なくとも1つの（メタ）アクリロキシ基は、C5～C12の炭化水素基により連結している）；酸官能基を有さないエチレン系不飽和化合物；反応開始剤系；並びに充填剤。そのような組成物は、例えば、米国仮出願第60/600,658号（ラクターハンド（Luchterhandt）ら）（2004年8月11日出願）に記載されている。

10

#### 【0056】

好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも3重量%、最も好ましくは少なくとも5重量%の酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を含む。好ましくは、本発明の組成物は、充填されていない組成物の全重量を基準として、多くとも80重量%、より好ましくは多くとも70重量%、最も好ましくは多くとも60重量%の酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物を含む。

#### 【0057】

##### エポキシ（オキシラン）又はビニルエーテル化合物

本発明の硬化性組成物は、1つ以上の硬化性成分をエポキシ（オキシラン）化合物（カチオン系活性エポキシ基を含有する）又はビニルエーテル化合物（カチオン系活性ビニルエーテル基を含有する）の形態で含んでいてもよく、これにより硬化性組成物を形成してもよい。

30

#### 【0058】

エポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーを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、芳香族基、脂肪族基、脂環式基及びこれらの組み合わせの化学構造の一部分として含むことができる。

#### 【0059】

エポキシ（オキシラン）化合物の例としては、開環によって重合可能なオキシラン環を有する有機化合物が挙げられる。これらの物質は、モノマー性エポキシ化合物及びポリマー性エポキシドを包含し、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、又は複素環式化合物であることができる。これらの化合物は、一般的には、平均して、分子あたり少なくとも1個の重合可能なエポキシ基を有し、いくつかの実施形態では、分子あたり少なくとも1.5個、他の実施形態では少なくとも2個の重合可能なエポキシ基を有する。ポリマー性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）、及び側鎖に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）などが挙げられる。エポキシドは、純粋な化合物であってもよく、又は分子あたり1個、2個又はそれ以上のエ

40

50

ポキシ基を含有する化合物の混合物であってもよい。分子あたりのエポキシ基の「平均」数は、エポキシ含有物質中のエポキシ基の総数を、存在するエポキシ含有分子の合計数で割ることによって決定される。

【0060】

これらのエポキシ含有物質は、低分子量モノマー性物質から高分子量ポリマーまでさまざまであってもよく、骨格及び置換基の性質も非常に多岐にわたってもよい。許容される置換基の代表例としては、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。エポキシ含有物質の分子量は、58～100,000以上であってもよい。

【0061】

本発明の樹脂系反応性成分として有用な好適なエポキシ含有物質は、米国特許第6,187,836号(オクスマン(Oxman)ら)及び同第6,084,004号(ワインマン(Weinmann)ら)に列挙されている。

【0062】

樹脂系反応性成分として有用な他の好適なエポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド基を含有するもの、例えば、エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、典型的には3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキ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ル-メチル)アジパートが挙げられる。この性質を有する有用なエポキシドのさらに詳細なリストについては、米国特許第6,245,828号(ワインマン(Weinmann)ら)及び同第5,037,861号(クリベロ(Crivello)ら)、及び米国特許公開番号第2003/035899号(クレッケ(Klettke)ら)を参照されたい。

【0063】

本発明の組成物で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。多価フェノールのグリシジルエーテルが一例であり、これは、多価フェノールと、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)のような過剰クロロヒドリンとを反応させることによって得られる。この種のエポキシドのさらなる例は、米国特許第3,018,262号(シュレーダー(Schroeder) )、及び「エポキシ樹脂ハンドブック(Handbook of Epoxy Resins)」(リー及びネビル(Lee and Neville)、ニューヨークのマグローヒルブック社(McGraw-Hill Book Co.) (1967年) )に記載されている。

【0064】

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ケイ素を含有するエポキシドであり、有用な例は、PCT国際公開特許第WO01/51540号(クレッケ(Klettke)ら)に記載されている。

【0065】

樹脂系反応性成分として有用なさら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のジグリシジルエーテル、及び米国特許整理番号第10/719,598号(オクスマン(Oxman)ら、2003年11月21日出願)に記載されるような市販のエポキシドが挙げられる。

【0066】

種々のエポキシ含有物質の混合物も考慮に入れられる。このような混合物の例としては、例えば、低分子量(200未満)、中程度の分子量(200～10,000)、及び高分子量(10,000を超える)の2つ以上の重量平均分子量分布を有するエポキシ含有化合物が挙げられる。これに代えて又はこれに加えて、エポキシ樹脂は、脂肪族及び芳香族、又は官能性(例えば極性及び非極性)のような異なる化学的性質を有するエポキシ含有物質の混合物を含有してもよい。

【0067】

10

20

30

40

50

カチオン性の活性な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。

【0068】

所望であれば、カチオン系活性官能基及び遊離活性官能基の双方を单一分子内に含有し得る。このような分子は、例えば、ジエポキシド又はポリエポキシドとエチレン系不飽和カルボン酸の1つ以上の等価体とを反応させることによって得てもよい。このような物質の一例は、UVR-6105（ユニオンカーバイド（Union Carbide）から入手可能）とメタクリル酸の等価体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 10 R-M-100、M-101、又はA-200のようなCYCLOMERシリーズ、及びジョージア州アトランタのラッドキュアスペシャルティズ（Radcure Specialties）、UCBケミカルズ（UCB Chemicals）から入手可能なEBCRYL-3605が挙げられる。

【0069】

カチオン系の硬化性成分は、ヒドロキシル含有有機物質をさらに含んでいてもよい。好適なヒドロキシル含有物質は、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個のヒドロキシル官能基を有する任意の有機物質であってもよい。好ましくは、ヒドロキシル含有物質は、2個以上の一级又は二级の脂肪族ヒドロキシル基を含有する（すなわち、ヒドロキシル基が非芳香族炭素原子に直接結合している）。ヒドロキシル基は末端にあってもよく、ポリマー又はコポリマーの側鎖であってもよい。ヒドロキシル含有有機物質の分子量は、きわめて低いもの（例えば32）からきわめて高いもの（例えば100万以上）までさまざまであってもよい。好適なヒドロキシル含有物質は、低分子量（すなわち、32～200）、中程度の分子量（すなわち、200～10,000）、又は高分子量（すなわち、10,000を超える）を有することができる。本明細書で使用するとき、分子量は全て重量平均分子量である。

【0070】

ヒドロキシル含有物質は、本質的に非芳香族であってもよく、芳香族官能基を含有してもよい。ヒドロキシル含有物質は、任意に、分子骨格中にヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、硫黄など）を含有してもよい。ヒドロキシル含有物質は、例えば、天然起源のセルロース材料又は合成によって調製したセルロース材料から選択されてもよい。ヒドロキシル含有物質は、熱的又は光分解的に不安定な基を実質的に有さない必要がある。すなわち、この物質は、100未満の温度で、又は重合可能な組成物が所望な光重合条件下で受ける化学放射線存在下で分解したり、揮発性成分を放出したりしない必要がある。

【0071】

本発明で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（オクスマン（Oxman）ら）に列挙されている。

【0072】

また硬化性成分は、ヒドロキシル基及びカチオン系活性官能基を单一分子内に含有してもよい。一例は、ヒドロキシル基とエポキシ基を両方とも含む单一分子である。

【0073】

ガラスアイオノマー

本発明の硬化性組成物は、ガラスアイオノマーセメント、例えば、典型的には主成分としてエチレン系不飽和カルボン酸（例えば、ポリアクリル酸、コポリ（アクリル酸、イタコン酸）など）のホモポリマー又はコポリマーを使用す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、及び酒石酸のようなキレート化剤を含んでもよい。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、典型的には、使用直前に混合する粉末又は液体の処方物で供給される。この混合物は、ポリカルボン酸の酸性繰り返し単位と塩基性ガラスから浸出するカチオンとの間のイオン反応に起因して、暗所で自己硬化する。

## 【0074】

ガラスアイオノマーセメントは、樹脂変性ガラスアイオノマー（「RMGI」）セメントを含んでもよい。従来のガラスアイオノマーと同様に、RMGIセメントはFASガラスを使用する。しかし、RMGIの有機部分は異なっている。ある種のRMGIでは、ポリカルボン酸を変性し、硬化性側鎖基を有する酸性反復単位の一部を交換するか、又は末端を保護し、光反応開始剤を添加して、例えば米国特許第5,130,347号（ミトラ（Mitra））に記載されるような第二硬化機構を与える。硬化性側鎖基としては、通常はアクリレート又はメタクリレート基が採用される。別の種類のRMGIでは、セメントは、ポリカルボン酸、アクリレート官能性モノマー又はメタクリレート官能性モノマー、及び光開始剤を含み、例えば、マチス（Mathis）らの「新規ガラスアイオノマー／コンポジット樹脂ハイブリッド修復剤（Properties of a New Glass Ionomer/Composite Resin Hybrid Restorative）」、アブストラクト51番、歯科学術誌（J. Dent Res.）、66:1113（1987年）、及び米国特許第5,063,257号（アカハネ（Akahane）ら）、同第5,520,725号（カトウ（Kato）ら）、同第5,859,089号（キアン（Qian））、同第5,925,715号（ミトラ（Mitra））、及び同第5,962,550号（アカハネ（Akahane）ら）に記載されている。別の種類のRMGIでは、セメントは、ポリカルボン酸、アクリレート官能性モノマー、又はメタクリレート官能性モノマー、及び酸化還元硬化系又は他の化学硬化系を含み、例えば、米国特許第5,154,762号（ミトラ（Mitra）ら）、同第5,520,725号（カトウ（Kato）ら）及び同第5,871,360号（カトウ（Kato））に記載される。別の種類のRMGIでは、セメントは、米国特許第4,872,936号（エンゲルブレクト（Engelbrecht））、同第5,227,413号（ミトラ（Mitra））、同第5,367,002号（ファン（Huang）ら）、及び同第5,965,632号（オーロウスキ（Orlowski））に記載されているような、種々のモノマー含有成分又は樹脂含有成分を含んでもよい。RMGIセメントは、好ましくは粉末／液体又はペースト／ペースト系として処方され、混合及び適用に使用する水を含有する。本組成物は、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のイオン反応に起因して、暗所で硬化可能であり、歯科用硬化ランプからの光にセメントを曝露することにより、商業用RMGI製品も典型的に硬化することができる。酸化還元硬化系を含有し、化学放射線を照射せずに暗所で硬化性RMGIセメントは、米国特許第6,765,038号（ミトラ（Mitra））に記載されている。

## 【0075】

## ポリエーテル又はポリシロキサン（すなわちシリコン）

歯科印象材は、典型的には、ポリエーテル系又はポリシロキサン（すなわちシリコン）系の化学物質である。ポリエーテル材料は、典型的には、ベース成分（例えば、末端基としてエチレンイミン環を有するポリエーテル）及び触媒（又は促進剤）成分（例えば、架橋剤としてアリールスルホネート）を含む二成分系からなる。ポリシロキサン材料も、典型的には、ベース成分（例えば、ポリシロキサン、例えば、低分子量から中程度に低分子量のジメチルポリシロキサン）及び触媒（又は促進剤）成分（例えば、シリコン添加の場合にはビニル末端基を有する低分子量から中程度に低分子量のポリマー及び塩化白金酸触媒、又は縮合シリコンの場合にはスズオクタノエート懸濁液及びアルキルシリケートからなる液体）の二成分系からなる。両成分系とも典型的には、充填剤、可塑剤、増粘剤、着色剤、又はこれらの混合物を含有する。代表的なポリエーテル材料としては、例えば、米国特許第6,127,449号（ビッシンジャー（Bissinger）ら）、米国特許第6,395,801号（ビッシンジャー（Bissinger）ら）、及び米国特許第5,569,691号（グッセンバーガー（Guggenberger）ら）に記載されているものが挙げられる。代表的なポリシロキサン印象材料及び関連するポリシロキサン化学物質は、例えば、米国特許第6,121,362号（ワネック（Wanek）ら）及び同第6,566,413号（ワイマン（Weinmann）ら）、並びに欧州特許公開第1475069A（ビッシンジャー（Bissinger）ら）に記載されている。

## 【0076】

10

20

30

40

50

市販のポリエーテル印象材及びポリシロキサン印象材の例としては、限定されないが、インプレガム (IMPREGUM) ポリエーテル材料、パーマダイン (PERMADYNE) ポリエーテル材料、エキスプレス (EXPRESS) ビニルポリシロキサン材料、ディメンジョン (DIMENSION) ビニルポリシロキサン材料、及びインプリント (IMPRINT) ビニルポリシロキサン材料が挙げられる (これらは全てミネソタ州セントポールの 3 M E S P E から入手可能である)。他の代表的なポリエーテル、ポリシロキサン (シリコン) 及びポリスルフィドの印象材は、以下の参考文献で考察されている: 「修復性歯科材料 (Restorative Dental Materials) 第 10 版」、ロバート G. グレイグ (Robert G. Craig) 及びマーカス L. ウォード (Marcus L. Ward) 編、ミズーリ州セントルイスのモズビーイヤーブックス社 (Mosby-Year Book, Inc.)、第 11 章 (印象材料)。

10

### 【0077】

#### 光反応開始剤系

特定の実施形態では、本発明の組成物は光重合可能である。すなわち、この組成物は、化学放射線の照射に際し、組成物の重合 (又は硬化) を開始する光重合可能な成分及び光開始剤 (すなわち、光開始剤系) を含有する。このような重合可能な組成物は、フリーラジカル重合又はカチオン重合させることができる。

### 【0078】

フリーラジカルによって光重合性組成物を重合するために好適な光反応開始剤 (すなわち、1 以上の化合物を包含する光反応開始剤系) としては、二要素系及び三要素系が挙げられる。典型的な三要素系光開始剤は、米国特許第 5,545,676 号 (パラゾット (Palazzotto) ら) 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を包含する。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) の範囲内のいくらかの光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 (さらにより好ましくは、450 ~ 500 nm) の範囲内のいくらかの光を吸収する - 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。最も好ましいのは、カンファーキノンである。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要素系光開始剤系は、例えば米国特許第 6,765,036 号 (デデ (Dede) ら) に記載されている。

20

### 【0079】

フリーラジカル光重合性組成物を重合するために好適な他の光反応開始剤としては、典型的に 380 nm ~ 1200 nm の機能的波長範囲を有するホスフィンオキシドの部類が挙げられる。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、380 nm ~ 450 nm の機能的波長範囲を有し、米国特許第 4,298,738 号 (レッケン (Lechken) ら)、同第 4,324,744 号 (レッケンら)、同第 4,385,109 号 (レッケンら)、同第 4,710,523 号 (レッケンら)、及び同第 4,737,593 号 (エルリッチ (Ellrich) ら)、同第 6,251,963 号 (コーラー (Kohler) ら)；及び E P 特許出願 0173567 A2 (イング (Ying) ) に記載されているもののようなアシル及びビスアシルホスフィンオキシドである。

30

### 【0080】

380 nm ~ 450 nm の波長範囲の光を照射するとフリーラジカルによる反応開始が可能な市販のホスフィンオキシド光反応開始剤としては、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ーケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals)、ニューヨーク州タリー・タウン (

40

50

Tarrytown) )、ビス(2, 6 -ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4 -トリメチルペンチル) ホスフィンオキシド(CGI 403、チバスペシャリティーケミカルズ)、ビス(2, 6 -ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 -トリメチルペ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25:75重量混合物(イルガキュア1700、チバスペシャリティーケミカルズ)、ビス(2, 4, 6 -トリメチルペンゾイル) 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1:1重量混合物(ダロキュア(DAROCUR) 4265、チバスペシャリティーケミカルズ)、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ネート(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。

10

## 【0081】

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

## 【0082】

アシルホスフィンオキシドと組み合わせて、三級アミン還元剤を使用してもよい。本発明において有用な実例となる三級アミン類としては、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。存在する場合、アミン還元剤は、光重合可能な組成物中に、組成物の総重量を基準として0.1重量% ~ 5.0重量%の量で存在する。他の反応開始剤の有用な量は、当業者に周知である。

20

## 【0083】

カチオン性の光重合可能な組成物の重合に適した光反応開始剤としては、二要素系及び三要素系が挙げられる。典型的な三要素系光反応開始剤は、EP0897710(ワインマン(Weinmann)ら)、米国特許第5,856,373号(カイサキ(Kaisaki)ら)、同第6,084,004号(ワインマンら)、同第6,187,833号(オクスマン(Oxman)ら)、及び同第6,187,836号(デデ(Dede)ら)に記載されるような、ヨードニウム塩、光増感剤及び電子供与体化合物を含む。本発明の組成物は、電子供与体として1つ以上のアントラセン系化合物を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記組成物は、多置換アントラセン化合物、又は置換アントラセンと非置換アントラセンとの組み合わせを含む。これらの混合アントラセン電子供与体を光反応開始剤系の一部分として組み合わせると、硬化深さ及び硬化速度が顕著に大きくなり、同じマトリックス中の匹敵する1種類の供与体光反応開始剤系と比較すると、温度非感受性が高まる。アントラセン系電子供与体を含むこのような組成物は、米国特許出願第10/719,598号(オクスマン(Oxman)ら、2003年11月21日出願)に記載されている。

30

## 【0084】

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、及びその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ロリド、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(diphenyliodonium tetrafluoroborate)が挙げられる。好適な光増感剤は、450 nm ~ 520 nm(好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内のいくらか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(さらにより好ましくは、450 nm ~ 500 nm)の範囲内のいくらかの光を吸収する -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及び他の環状 -ジケトンである。最も好ましいのは、カンファーキノンである。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、及び多縮合芳香族

40

50

化合物（例えばアントラセン）が挙げられる。

【0085】

本反応開始剤系は、望ましい硬化（例えば、重合及び／又は架橋）の速度を提供するために十分な量で存在する。光反応開始剤では、開始剤の量は、光源、放射エネルギーに曝露される層の厚さ、及び光反応開始剤の吸光係数に一部依存するであろう。好ましくは、反応開始剤系は、組成物の成分の全重量を基準として、全量で少なくとも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%の量で存在する。好ましくは、反応開始剤系は、組成物の成分の全重量を基準として、全量で10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える、最も好ましくは2.5重量%を超えない量で存在する。

10

【0086】

酸化還元反応開始剤系

特定の実施形態では、本発明の組成物は、化学的に硬化性である。すなわち、この組成物は、化学放射線の照射に依存せずに、重合、硬化（cure）、ないしは別の方法で組成物を硬化（harden）できる、化学的に硬化性成分及び化学反応開始剤（すなわち、反応開始剤系）を含有する。こうした化学的に硬化性組成物は、「自己硬化」組成物と呼ばれることがあり、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、酸化還元硬化系、及びこれらの組み合わせを包含してもよい。

【0087】

化学的に硬化性組成物は、硬化性成分（例えば、エチレン系不飽和の重合可能な成分）並びに酸化剤及び還元剤を包含する酸化還元剤を含む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、及び本発明において有用な任意の充填剤は、米国特許公開番号第2003/0166740号（ミトララ）及び同第2003/0195273号（ミトララ）に記載されている。

20

【0088】

樹脂系（例えば、エチレン系不飽和成分）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、ないしは別の方法で協働すべきである。この種類の硬化は、暗反応、つまり、光の存在に依存せず、光が存在しなくても進行することができる反応である。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、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（及び好ましくは水溶性）と十分に混和性があるべきである。

30

【0089】

有用な還元剤としては、米国特許第5,501,727号（ワング（Wang）ら）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-tert-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。他の二次的な還元剤は、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）、ジチオン酸又は亜硫酸アニオン塩類、及びこれらの混合物を含んでもよい。還元剤はアミンであることが好ましい。

40

【0090】

また好適な酸化剤は、当業者に馴染みがあり、過硫酸、並びにナトリウム、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のような過硫酸塩類が挙げられるが、これらに限定されない。さらなる酸化剤としては、過酸化ベンゾイルのような過酸化物類、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のようなヒドロペルオキシド類、並びに塩化コバルト（III）及び塩化第二

50

鉄、硫酸セリウム(IV)のような遷移金属塩類、過ホウ酸及びその塩類、過マンガン酸及びその塩類、過リン酸及びその塩類、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0091】

2種以上の酸化剤又は2種以上の還元剤を使用することが望ましいことがある。また、酸化還元硬化の速度を加速させるために、少量の遷移金属化合物類を添加してもよい。ある実施形態では、米国特許公開番号第2003/0195273号(ミトラ(Mitra)ら)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包含することが好ましい可能性がある。

【0092】

還元剤及び酸化剤は、適当なフリーラジカル反応速度を可能にするために十分な量で存在する。これは、任意の充填剤以外の、硬化性組成物の全成分を組み合わせ、硬化された塊(mass)が得られるかどうかを観察することにより評価できる。

【0093】

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

【0094】

酸化剤は、硬化組成物の成分の全重量(水を含む)を基準として、好ましくは少なくとも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。酸化剤は、硬化性組成物の成分の全重量(水を含む)を基準として、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下の量で存在する。

【0095】

還元剤又は酸化剤は、米国特許第5,154,762号(ミトラ(Mitra)ら)に記載されているように、マイクロカプセル化され得る。これは、一般に、硬化性組成物の貯蔵安定性を増強し、必要であれば、還元剤又は酸化剤と共に包装することを許容するであろう。例えば、カプセルの材料(encapsulant)の好適な選択を通して、酸化剤及び還元剤は、酸官能性成分及び任意の充填剤と組み合わせて、保存安定性状態を維持することができる。同様に、非水溶性カプセル材料の好適な選択を通して、還元剤及び酸化剤は、FASガラス及び水と組み合わせられることができ、保存安定状態で維持されることがある。

【0096】

酸化還元硬化系は、他の硬化系、例えば、米国特許第5,154,762号(ミトラ(Mitra)ら)に記載されているような硬化性組成物と、組み合わせることができる。

【0097】

充填剤

本発明の組成物は、所望により充填剤を含有してもよい。充填剤は、歯科修復組成物等において現在使用される充填剤のような、歯科用途に使用される組成物に組み込まれるのに適した1以上の多種多様な材料から選択されてもよい。

【0098】

充填剤は、好ましくは超微粒子状である。充填剤は、一峰性(unimodal)又は多峰性(polymodial)(例えば、二峰性)の粒径分布を有することができる。充填剤の最大粒径(粒子の最大寸法、通常は直径)は、好ましくは20マイクロメートル未満、より好ましくは10マイクロメートル未満、最も好ましくは5マイクロメートル未満である。充填剤の平均粒径は、好ましくは約0.1マイクロメートル未満、より好ましくは約0.075マイクロメートル未満である。

【0099】

充填剤は、無機材料であってもよい。また、それは、樹脂系(すなわち、硬化性成分)に不溶であり、任意に無機充填剤で充填される架橋された有機材料であることもできる。充填剤は、いずれにしても非毒性であるべきであり、口内に使用するのに適しているべき

10

20

30

40

50

である。充填剤は、放射線不透過性又は放射線透過性であることができる。通常、充填剤は、実質的に水に不溶性である。

#### 【0100】

好適な無機充填剤の例は、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剤；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（ランドクレブ（Randklev））に記載されているもののような低モース硬度充填剤；並びに、サブミクロンシリカ粒子（例えばオハイオ州アクロン（Akron）デグサ社（Degussa Corp）からの「OX50」、「130」、「150」、及び「200」シリカを包含する商品名称エアロジル（AEROSIL）として入手可能な発熱性シリカ、及びイリノイ州タスコラ（Tuscola）キャボットコーポレーション（Cabot Corp.）からのCAB-O-SIL M5シリカのような発熱性シリカ）。好適な有機充填剤粒子の例としては、充填されているか又は充填されていない粉碎ポリカーボネット、ポリエポキシド等が挙げられる。10

#### 【0101】

好ましい酸と反応しない充填剤粒子は、石英（すなわち、シリカ）、サブミクロンシリカ、ジルコニア、サブミクロンジルコニア、及び米国特許第4,503,169号（ランドクレブ（Randklev））に記載された種類の非ガラス質微小粒子である。また、これらの酸と反応しない充填剤の混合物、並びに有機物質及び無機物質から製造された混合充填剤も意図される。20

#### 【0102】

充填剤は、酸反応性充填剤であってもよい。好適な酸反応性充填剤としては、金属酸化物、ガラス、及び金属塩が挙げられる。代表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。代表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ノシリケート（「FAS」）ガラスが挙げられる。FASガラスが、特に好ましい。ガラスが硬化性組成物の成分と混合されるとき、硬化された歯科用組成物が形成されるように、FASガラスは、典型的に十分な溶出性カチオンを含有する。また、ガラスは、典型的に十分な溶出性フッ化物イオンを含有するので、硬化された組成物は抗う触性を有するであろう。ガラスは、FASガラス製造分野において当業者に馴染みが深い技術を使用して、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融物から製造することができる。FASガラスは、通常十分に超微粒子状の粒子の形態であるので、他のセメント成分と都合よく混合され得、得られた混合物が口内に使用されるとき、よく機能するであろう。30

#### 【0103】

一般に、前記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ミクロン以下、典型的には10ミクロン以下、より典型的には5ミクロン以下である。好適なFASガラスは、当業者に馴染み深く、多種多様な商業的供給源から入手可能であり、多くは、ビトレマー（VITREMER）、ビトレボンド（VITREBOND）、リライXルーティングセメント（RELY X LUTING CEMENT）、リライXルーティングプラスセメント（RELY X LUTING PLUS CEMENT）、フォトタック-フィルクイック（PHOTAC-FIL QUICK）、ケタック-モラー（KETAC-MOLAR）、及びケタック-フィルプラス（KETAC-FIL PLUS）（3M ESPEデンタルプロダクツ（3M ESPE Dental Products）、ミネソタ州セントポール（St. Paul））、フジII LC（FUJI II LC）及びフジIX（FUJI IX）（G-Cデンタルインダストリアル社（G-C Dental Industrial Corp.）、日本、東京）、並びにケムフィルス-ペリア（CHEMFIL Superior）（デンツプライインターナショナル（Dentsply International）、ペンシルベニア州ヨーク（York））の商品名で市販されているもののような、現在入手可能なガラスアイオノマーセメント中に見出せる。必要であれば、充填剤の混合物を使用することができる。40

#### 【0104】

また、充填剤と樹脂との間の結合を増強するために、充填剤粒子の表面は、カップリング剤で処理されてもよい。好適なカップリング剤の使用としては、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、-アミノブロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。特定の実施形態では、シラン処理ジルコニア-シリカ( $ZrO_2$ - $SiO_2$ )充填剤、シラン処理シリカ充填剤、シラン処理ジルコニア充填剤、及びこれらの組み合わせが、特に好ましい。

#### 【0105】

他の好適な充填剤は、米国特許第6,387,981号(チャン(Zhang)ら)及び米国特許第6,572,693号(ワー(Wu)ら)、並びに国際公開特許第WO01/30305号(チャン(Zhang)ら)、国際公開特許第WO01/30306号(ワインディッシュ(Windisch)ら)、国際公開特許第WO03/063804号(ワー(Wu)ら)に開示されている。これらの参考文献に記載された充填剤成分としては、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。ナノ充填剤は、米国特許公開番号第2005/0252413号(カンガス(Kangas)ら)、同第2005/0256223号(コルブ(Kolb)ら)、米国特許第7090721号(クレイグ(Craig)ら)及び同第7090722号(バッド(Budd)ら)(4件とも全て2004年5月17日出願)にも記載されている。これらの刊行物は、まとめにおいて、以下に示すナノ充填剤を含有する組成物を記載している。

#### 【0106】

米国特許公開番号第2005/0252413号(カンガス(Kangas)ら)は、ナノ充填剤を含有し、このナノ充填剤によって以前のアイオノマー組成物よりも高い性能が得られる、安定なアイオノマー組成物(例えば、ガラスアイオノマー)を記載している。一実施形態では、組成物は、ポリ酸(例えば、複数個の酸性繰り返し基を有するポリマー)；酸反応性充填剤；少なくとも10重量%ナノ充填剤、又はそれぞれ平均粒径200ナノメートル以下を有するナノ充填剤の組合せ；水；及び任意に重合可能な成分(例えば、任意に酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物)を含む硬化性歯科用組成物である。

#### 【0107】

米国特許公開番号2005/0256223号(コルブ(Kolb)ら)は、光学的に半透明及び放射線不透過性であるアイオノマー系のような改善された特性を有する組成物を提供するナノジルコニア充填剤を含有する安定性アイオノマー(例えば、ガラスアイオノマー)組成物を記載している。ナノジルコニアは、アイオノマー組成物へのナノジルコニアの組込みを補助するためにシランで表面修飾されており、これは、一般に表面修飾がなければナノジルコニアと相互作用する可能性があるポリ酸を含有し、好ましくない視覚的不透明度を生じさせる凝固又は凝集を引き起こす。一つの態様において、組成物は、ポリ酸；酸反応性充填剤；ジルコニア粒子が外表面上に付着する複数個のシラン含有分子を有するナノジルコニア充填剤；水；及び任意に重合可能な成分(例えば、任意に酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物)を包含する硬化性歯科用組成物であることができる。

#### 【0108】

米国特許第7090721号(クレイグ(Craig)ら)は、光学的な半透明性が増強された組成物を提供するナノ充填剤を含有する安定なアイオノマー組成物(例えば、ガラスアイオノマー)を記載している。一実施形態では、組成物は、ポリ酸(例えば、複数個の酸性繰り返し基を有するポリマー)；酸反応性充填剤；ナノ充填剤；光重合可能な成分(例えば、任意に酸官能基を有するエチレン系不飽和化合物)；及び水を包含する硬化性歯科用組成物である。ポリ酸、ナノ充填剤、水、及び任意に重合可能な成分を組み合わせた混合物の屈折率(硬化状態又は非硬化状態で測定される)は、一般に酸反応性充填剤の屈折率の4%以内、典型的には3%以内、より典型的には1%以内、さらにより典型的には0.5%以内である。

#### 【0109】

米国特許第7090722号(バッド(Budd)ら)は、酸反応性ナノ充填剤(すなわち

10

20

30

40

50

、ナノ構造充填剤)及び硬化性樹脂(例えば、重合可能なエチレン系不飽和化合物)を含むことができる歯科用組成物を記載している。酸反応性ナノ充填剤は、酸反応性で非融合性であり、三価金属(例えば、アルミナ)、酸素、フッ素、アルカリ土類金属、及び任意にケイ素及び/又は重金属を包含するオキシフッ化物(oxyfluoride)材料を含むことができる。

【0110】

充填剤を含む本発明のある実施形態(例えば、歯科用接着剤組成物)において、組成物は、組成物の合計重量を基準として、好ましくは少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも2重量%、最も好ましくは少なくとも5重量%の充填剤を含む。こうした実施形態において、本発明の組成物は、組成物の合計重量を基準として、好ましくは最大40重量%、より好ましくは最大20重量%、最も好ましくは最大15重量%の充填剤を含む。

10

【0111】

他の実施形態(例えば、組成物が歯科修復剤又は歯科矯正用接着剤である実施形態)において、本発明の組成物は、組成物の合計重量を基準として、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の充填剤を含む。そのような実施形態において、本発明の組成物は、組成物の合計重量を基準として、好ましくは最大90重量%、より好ましくは最大80重量%、さらにより好ましくは最大70重量%の充填剤、最も好ましくは最大50重量%の充填剤を含む。

【0112】

任意の光退色性色素及び/又は示温色素

20

いくつかの実施形態では、本発明の組成物は、好ましくは、歯の構造とは顕著に異なる初期色を有する。好ましくは、光退色性色素又は示温色素を用いて組成物に色が付与される。上記組成物は、組成物の全重量を基準として、好ましくは少なくとも0.001重量%の光退色性色素又は示温色素を含み、より好ましくは少なくとも0.002重量%の光退色性色素又は示温色素を含む。上記組成物は、組成物の全重量を基準として、好ましくは多くとも1重量%の光退色性色素又は示温色素を含み、より好ましくは多くとも0.1重量%の光退色性色素又は示温色素を含む。光退色性色素及び/又は示温色素の量は、色素の吸光係数、肉眼で初期色と区別できること、及び所望な色変化に依存してさまざまであってもよい。好適な光退色性色素は、例えば、米国特許第6,670,436号(バーガス(Burgath)ら)に開示されている。

30

【0113】

光退色性色素を含む実施形態では、光退色性色素の色生成及び漂白特性は、例えば、酸強度、誘電率、極性、酸素量及び大気中の水分量のような種々の因子に依存してさまざまである。しかし、この色素の漂白性能は、組成物に照射し、色変化を評価することによって簡単に決定することができる。好ましくは、少なくとも1つの光退色性色素は、硬化性樹脂に少なくとも部分的に可溶性である。

【0114】

代表的な種類の光退色性色素は、例えば、米国特許第6,331,080号(コール(Cole)ら)、同第6,444,725号(トロム(Trom)ら)、及び同第6,528,555号(ニコトウスキ(Nikutowski)ら)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、メチレンバイオレット、メチレンブルー、フルオレセイン、エオシンイエロー、エオシンY、エチルエオシン、エオシンブルーイッシュ(Eosin bluish)、エオシンB、エリトロシンB、エリトロシンイエローイッシュブレンド(Erythrosin Yellowish Blend)、トルイジンブルー、4',5'-ジプロモフルオレセイン及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0115】

本発明の組成物での色変化は、光によって開始される。好ましくは、組成物の色変化は、化学放射線照射によって、例えば、可視光又は近赤外(IRD)光を発する歯科用硬化光を十分な時間照射することによって開始される。本発明の組成物で色変化が始まる機構は、樹脂を硬化させる硬化機構と別個であってもよく、実質的に同時であってもよい。例え

50

ば、重合が化学的に開始される（例えば酸化還元によって開始される）場合又は熱によって開始される場合、組成物が硬化してもよく、初期色から最終的な色への色変化は、化学放射線を照射した際に硬化プロセスに続いて起こってもよい。

#### 【0116】

組成物の初期色から最終的な色に変わる色変化は、好ましくは比色試験で定量される。比色試験を用いて、 $E^*$  値を決定する。この値は、三次元の色空間での全体的な色変化を示すものである。通常の照明条件で、 $E^*$  約 3 単位の色変化を肉眼で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 の色変化  $E^*$  を有し、より好ましくは  $E^*$  は少なくとも 30 であり、最も好ましくは  $E^*$  は少なくとも 40 である。

10

#### 【0117】

##### 任意の酸発生成分及び酸反応性成分

所望により、本発明の硬化性歯科用組成物は、例えば、米国特許出願番号第 11 / 275238 号（2005 年 12 月 20 日出願（名称「結合強度の削減方法、歯科用組成物、及びそれらの使用（METHODS FOR REDUCING BOND STRENGTHS, DENTAL COMPOSITIONS METHODS FOR REDUCING BOND STRENGTHS, DENTAL COMPOSITIONS）」に記載されるような、酸発生成分及び酸反応性成分を含むことができる。

#### 【0118】

酸発生成分は、典型的には酸発生化合物を含み、所望により増感剤を含む。好ましくは、酸発生成分は、照射すると酸を発生する（すなわち、光酸（photo-acid））。典型的には、この酸を化学量論量よりも多い酸反応基と反応させることができる。好ましくは、本発明の歯科用組成物は、発生した酸を消滅させるように作用する基を、発生した酸と酸反応性成分との望ましい反応を妨害するのに十分な量は含まない。

20

#### 【0119】

代表的な酸発生成分としては、ヨードニウム塩（例えば、ジアリールヨードニウム塩）、スルホニウム塩（例えば、トリアリールスルホニウム塩及びジアルキルフェナシルスルホニウム塩）、セレノニウム塩（例えば、トリアリールセレノニウム塩）、スルホオキソニウム塩（例えば、トリアリールスルホオキソニウム塩、アリールオキシジアリールスルホオキソニウム塩及びジアルキルフェナシルスルホオキソニウム塩）、ジアゾニウム塩（例えば、アリールジアゾニウム塩）、有機金属錯体カチオン（例えば、フェロセニウム塩）、ハロ-S-トリアゼン、トリハロケトン、-スルホニルオキシケトン、シリルベンジルエーテル、並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。酸発生成分がカチオン種の塩（例えば「オニウム」塩）である場合、この塩の典型的な対イオンとしては、例えば、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロアンチモネート及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な酸発生成分としては、例えば、クリベロ（Crivello）-スルホニルオキシケトン、シリルベンジルエーテル、並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。酸発生成分がカチオン種の塩（例えば「オニウム」塩）である場合、この塩の典型的な対イオンとしては、例えば、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロアンチモネート及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な酸発生成分としては、例えば、クリベロ（Crivello）ら、「フリーラジカル、カチオン性、アニオン性、光重合における光開始剤（Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization）」、G. ブラッドリー（G. Bradley）編、第 3 卷第 6 章（1998 年）、及び米国特許第 6,187,833 号（オクスマン（Oxman）ら）、同第 6,395,124 号（オクスマンら）、同第 6,765,036 号（デデ（Dede）ら）、同第 3,775,113 号（ボンハム（Bonham）ら）、同第 3,779,778 号（スミス（Smith）ら）、同第 3,954,475 号（ボンハムら）、同第 4,329,384 号（ベスレー（Vesley）ら）、同第 4,330,570 号（ジュリアーニ（Giuliani）ら）、同第 5,089,374 号（シーヴァ（Saeva））及び同第 5,141,969 号（シーヴァ（Saeva））に開示されるものが挙げられる。

30

40

50

## 【0120】

好ましくは、酸発生成分はスルホニウム塩を含む。代表的なスルホニウム塩としては、例えば、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート ( $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$  )、オクラホマ州カトゥーサ (Catoosa) のアドバンスドリサーチコーポレーション (Advanced Research Corporation) から商品名シラキュア (CYRACURE) CPI-6976 で入手可能)、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート ( $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$  )、ニューヨーク州サクセス湖のアセトコーポレーション (Aceto Corp.) から商品名シラキュア (CYRACURE) CPI-6992 で入手可能な 50% プロピレンカーボネート溶液)、及び米国特許第 5,554,664 (ラマンナ (Lamanna) ら) に一般的に記載されているように調製可能なトリアリールスルホニウム N- (トリフルオロメタンスルホニル) トリフルオロメタン-スルホニアミドアニオン ( $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  ) が挙げられる。  
10

## 【0121】

代表的な増感剤としては、アントラセン誘導体 (例えば、2-メチルアントラセン (2-MA、シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich) ) 及び 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン (EDMOA、シグマ・アルドリッヂ) )、ペリレン、フェノチアゼン、及び例えば、米国特許第 6,765,036 号 (デデ (Dede) ら) 及び米国特許公開番号第 2005/0113477 号 (オクスマン (Oxman) ら) に記載されるような他の多環式芳香族化合物、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。当業者は、クリベロ (Crivello) ら、「フリーラジカル、カチオン性、アニオン性、光重合における光開始剤 (Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization) 」、G. ブラッドリー (G. Bradley) 編、第 3 卷第 6 章 (1998 年) に記載される原理に基づいて、過度な実験をすることなく、特定の酸発生成分 (例えばスルホニウム塩) を増感させる好適な増感剤を選択することができる。好ましくは、光反応開始剤とは異なる波長の光を吸収し、酸発生成分の一重状態又は三重状態よりも高エネルギーの一重状態又は三重状態を有し、及び / 又は酸発生成分の還元がエネルギー的に起こりやすいような酸化電位を有する増感剤を選択することができる。例えば、2-メチルアントラセンは、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを増感させる好適な増感剤である。  
20

## 【0122】

本明細書で使用するとき、「酸反応性成分」とは、1 つ以上の酸反応基を含む成分 (典型的には化合物) を指す。本明細書で使用するとき、「酸反応基」とは、多くは高温 (すなわち少なくとも 42) まで加熱し、酸と反応した後に、その基の化学結合が実質的に破壊し (例えば、分光法で観察可能)、2 つ以上の別個の基が生成する基を指す。好ましくは、この高温は、200 以下、より好ましくは 150 以下、さらにより好ましくは 100 以下、最も好ましくは 80 以下である。成分を酸と反応させた後に化学結合の実質的な破壊が起こるか否かを決定する好適な方法は、当業者には明らかである。好適な方法としては、例えば、分光法、例えば、核磁気共鳴 (NMR) 分光法 ( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  及び / 又は他の好適な核) 及び紫外線 (UV) 分光法、可視光分光法、及び赤外線 (IR) 分光法 (近赤外 (NIR) 分光法を含む) が挙げられる。例えば、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル及び / 又は  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、成分を NMR 管中で非酸性溶媒 (例えば、CDC<sub>13</sub>) に溶解し、酸 (例えば CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D) を添加し、成分から生じるピークの消失又は反応生成物から生じるピークの出現を所望の温度で測定することによって簡便に得ることができる。  
30  
40

## 【0123】

本発明の硬化性歯科用組成物に使用するのに適した酸反応性成分は、好ましくは、1 つ以上の酸反応基を含む硬化性成分である。典型的には、各酸反応基は、複数の (すなわち 2 つ以上の) 硬化性基を接続する多価の基である。特定の実施形態では、硬化性酸反応性成分はエチレン系不飽和化合物である。例えば、このような実施形態では、酸反応基は、エチレン系不飽和基を接続する二価の基であってもよい。

## 【0124】

酸反応基は当該技術分野において周知である。このような基としては、例えば、有機合成での保護方法論で典型的に使用される官能基が挙げられ、保護基は、酸性条件で除去されるように設計することができる。例えば、グリーン (Greene) ら、「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis)」、ウィリー・インター・サイエンス (Wiley-Interscience) (1999年)、テイラー (Taylor) ら、材料化学 (Chem. Mater.)、3: 1031~1040 (1991年)、及び米国特許第6,652,970号 (エベラーツ (Everaerts) ら) を参照。

#### 【0125】

##### 任意の熱不安定成分

所望により、本発明の硬化性歯科用組成物は、例えば、米国特許出願番号第11/275246号 (2005年12月20日出願 (名称「熱不安定成分を含む歯科用組成物及びその使用 (DENTAL COMPOSITIONS INCLUDING A THERMALLY LABILE COMPONENT, AND THE USE THEREOF)」に記載されるような熱不安定成分を含んでもよい。

10

#### 【0126】

本明細書で使用するとき、「熱不安定成分」とは、1つ以上の熱不安定基を含む成分 (典型的には化合物) を指す。本明細書で使用するとき、「熱不安定基」とは、高温 (すなわち少なくとも42) まで加熱すると、基の化学結合が実質的に破壊し (例えば、分光法で観察可能)、2つ以上の別個の基が生成する基を指す。好ましくは、この高温は、200 以下、より好ましくは150 以下、さらにより好ましくは100 以下、最も好ましくは80 以下である。成分を高温まで加熱した後に化学結合の実質的な破壊が起るか否かを決定する好適な方法は、当業者には明らかである。好適な方法としては、例えば、分光法、例えば、核磁気共鳴 (NMR) 分光法 (<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 及び / 又は他の好適な核を含む) 及び紫外 (UV) 分光法、可視分光法、及び赤外線 (IR) 分光法 (近赤外 (NIR) 分光法を含む) が挙げられる。例えば、<sup>1</sup>H NMRスペクトル及び / 又は<sup>13</sup>C NMRスペクトルは、成分をNMR管中で溶媒 (例えば、CDCl<sub>3</sub>) に溶解し、高温まで加熱し、成分から生じるピークの消失又は反応生成物から生じるピークの出現を所望の温度で測定することによって簡便に得ることができる。

20

#### 【0127】

特定の実施形態では、本発明の硬化性歯科用組成物に使用するのに適した熱不安定成分は、好ましくは、1つ以上の熱不安定基を含む硬化性成分である。典型的には、各熱不安定基は、複数の (すなわち2つ以上の) 硬化性基を接続する多価の基である。特定の実施形態では、硬化性熱不安定成分はエチレン系不飽和化合物である。例えば、このような実施形態では、熱不安定基は、2つのエチレン系不飽和基を接続する二価の基であってよい。

30

#### 【0128】

熱不安定基は当該技術分野において周知である。このような基の例としては、例えば米国特許第6,652,970 (エベラーツ (Everaerts) ら) に記載されるようなオキシムエステル、並びに例えば米国特許第6,825,315号 (オベール (Aubert) )、同第6,147,141号 (アイヤル (Iyer) ら)、及びPCT国際公開特許第WO98/09913号 (ロッテロ (Rotello) ) に開示されるような環化付加物を含む基が挙げられる。

40

#### 【0129】

##### 任意の熱感応性添加剤

所望により、本発明の硬化性歯科用組成物は、例えば、米国特許出願番号第11/275240号 (2005年12月20日出願 (名称「熱感応性添加剤を含む歯科用組成物及びその使用 (DENTAL COMPOSITIONS INCLUDING THERMALLY RESPONSIVE ADDITIVES, AND THE USE THEREOF)」に記載されるような熱感応性添加剤を含んでもよい。

#### 【0130】

本明細書で使用するとき、「熱感応性添加剤」は、添加剤の分解温度よりも低い所定の温度 (例えば、200 を超えない温度、好ましくは150 を超えない温度、より好ま

50

しくは 100 を超えない温度、最も好ましくは 80 を超えない温度) まで加熱すると軟化する添加剤を含むことを意味する。特定的には、高温(少なくとも 42 )まで加熱すると、高温での添加剤の貯蔵弾性率は、室温(例えば 25 )での添加剤の貯蔵弾性率よりも下がる。好ましくは、高温での添加剤の貯蔵弾性率は、室温での添加剤の貯蔵弾性率の多くとも 80 %、より好ましくは多くとも 60 %、40 %、20 %、10 %、5 %、2 %、1 %、0.1 % 又は 0.01 % である。特定の温度で物質の貯蔵弾性率を測定する方法は当該技術分野において周知であり、例えば、ルディン(Rudin)、「ポリマーサイエンス及びエンジニアリングの要素(The Elements of Polymer Science and Engineering)」第2版、第11章、pp(1999年)に記載されているものが挙げられる。このような方法としては、例えば、動的機械分析(DMA)のような技術による動的機械的な測定が挙げられる。10

#### 【0131】

このような熱感応性添加剤は、典型的には、42 ~ 200 での貯蔵弾性率の低下率が最大である。貯蔵弾性率の低下速度のこのような最大値は、例えば、溶融転移( $T_m$ )、ガラス転移( $T_g$ )、液晶での固体からスマートチック相又はネマチック相への転移、液晶での等方性溶融転移などを含む転移に対応することがある。

#### 【0132】

特定の実施形態では、添加剤の分解温度より低い所定の温度(例えば、200 を超えない温度、好ましくは 150 を超えない温度、より好ましくは 100 を超えない温度、最も好ましくは 80 を超えない温度)まで加熱した際の熱感応性添加剤を含む硬化性歯科用組成物の軟化は、所望により、必須ではないが、同様の条件で熱感応性添加剤を含まない硬化歯科用組成物よりも多く観察される。20

#### 【0133】

いくつかの実施形態では、熱感応性添加剤はポリマーであってもよい。多様な形態を有するポリマーを使用することができる。例えば、熱感応性添加剤は、半結晶性ポリマー、アモルファスポリマー又はこれらの組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態では、熱感応性添加剤は、液晶(例えば、非ポリマー性液晶又はポリマー性液晶)であってもよい。いくつかの実施形態では、熱感応性添加剤はワックスであってもよい。

#### 【0134】

有用な半結晶性ポリマーは、典型的には、少なくとも 42 の溶融転移点( $T_m$ )を有する。有用な半結晶性ポリマーは、典型的には、多くとも 200 、好ましくは多くとも 150 、より好ましくは多くとも 100 の溶融転移点( $T_m$ )を有し、最も好ましくは 80 を超えない溶融転移点を有する。30

#### 【0135】

有用なアモルファスポリマーは、典型的には、少なくとも 42 のガラス転移点( $T_g$ )を有する。有用なアモルファスポリマーは、典型的には、多くとも 200 、好ましくは多くとも 150 、より好ましくは多くとも 100 のガラス転移点( $T_g$ )を有し、最も好ましくは 80 を超えないガラス転移点を有する。

#### 【0136】

熱感応性添加剤に使用可能な種類のポリマーの例としては、ポリ((メタ)アクリル酸)、ポリ((メタ)アクリルアミド)、ポリ(アルケン)、ポリ(ジエン)、ポリ(スチレン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルケトン)、ポリ(ビニルエステル)、ポリ(ビニルエーテル)、ポリ(ビニルチオエーテル)、ポリ(ハロゲン化ビニル)、ポリ(ビニルニトリル)、ポリ(フェニレン)、ポリ(無水物)、ポリ(カーボネート)、ポリ(エステル)、ポリ(ラクトン)、ポリ(エーテルケトン)、ポリ(アルキレンオキシド)、ポリ(ウレタン)、ポリ(シロキサン)、ポリ(スルフィド)、ポリ(スルホン)、ポリ(スルホンアミド)、ポリ(チオエステル)、ポリ(アミド)、ポリ(アニリン)、ポリ(イミド)、ポリ(イミン)、ポリ(尿素)、ポリ(ホスファゼン)、ポリ(シラン)、ポリ(シラザン)、炭水化物、ゼラチン、ポリ(アセタール)、ポリ(ベンズオキサゾール)、ポリ(カルボラン)、ポリ(オキサジアゾール)、ポリ(ピペラジン)、4050

ポリ(ピペリジン)、ポリ(ピラゾール)、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピロリジン)、ポリ(トリアジン)及びこれらの組み合わせが挙げられる。当業者は、必要以上の実験をすることなく、上に引用した種類から所望な転移点を有するポリマーを選択することができる。例えば、選択されたポリマーの溶融転移点及びガラス転移点のリストについては、「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」、ブランドラップ (J. Brandrup) ら編、第4版(1999年)を参照。

#### 【0137】

熱感応性添加剤に多様な液晶を使用することができ、例えば、「液晶ハンドブック (Liquid Crystals Handbook)」第1~3巻、デムス (Demus) ら編(1998年)に引用されたものが挙げられる。好適な液晶は、典型的には、少なくとも42の等方性転移点を有する。好適な液晶は、典型的には、多くとも200、好ましくは多くとも150、より好ましくは多くとも100の等方性転移点を有し、最も好ましくは80を超えない等方性転移点を有する。当業者は、必要以上の実験をすることなく、所望な転移点を有する液晶を選択することができる。

#### 【0138】

有用な種類の液晶としては、例えば、ビフェニル(例えば、R-Ph-Ph-CN)、ターフェニル(例えば、R-Ph-Ph-Ph-CN)、エステル(例えば、R-PhC(O)O-Ph-OR'、R-PhC(O)O-Ph-CN及びR-PhC(O)O-Ph-Ph-CN)、トラン(例えば、R-Ph-C(=C-Ph)-OR')、シップ塩基(例えば、R-Ph-N=CH-Ph-OR'及びR-O-Ph-CH=N-Ph-CN)、アゾ化合物(R-Ph-N=N-Ph-OR')、アゾキシ化合物(例えば、R-Ph-N=N+(O-)-Ph-OR')、及びスチルベン(例えば、R-Ph-C(=C1)=CH-Ph-OR')が挙げられ、ここで、R及びR'はそれぞれ独立してアルキル基をあらわす。Rは、好ましくは高級アルキル基であり、典型的には少なくともC7アルキル基であり、ある場合には少なくともC12アルキル基である。R'は、好ましくは低級アルキル基であり、典型的にはC1アルキル基又はC2アルキル基である。

#### 【0139】

熱感応性添加剤に使用可能なワックスの例としては、歯科用ワックス(例えば、パターンワックス(pattern wax)、ベースプレートワックス(base-plate wax)、シートワックス、インプレッションワックス(impression wax)、スタディーワックス(study wax)、ポリカプロラクトン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリエチレングリコール、カルボン酸と長鎖アルコールとのエステル(例えばアクリル酸ベヘニル)、長鎖カルボン酸と長鎖アルコールとのエステル(例えば、蜜蠟、非ポリマーワックス)、石油ワックス、酸化ポリエチレンワックス(例えば、ノースカロライナ州シャーロットのクラリアントコーポレーション(Clariant Corp.)から商品名セリダスト(CERIDUST)3719で入手可能なワックス)、微粉化した極性の高密度ポリエチレンワックス(例えば、ノースカロライナ州シャーロットのクラリアントコーポレーション(Clariant Corp.)から商品名セリダスト(CERIDUST)3731で入手可能なワックス)、カルナウバワックス(例えば、オハイオ州シンシナティのマイケルマンインコーポレイテッド(Michaelman Incorporated)から商品名ミワックス(MIWAX)で入手可能なワックス)及びこれらの組み合わせ(例えば、微晶性ワックス、カルナウバワックス、セレシン及び蜜蠟のうち2つ以上を含むブレンド)が挙げられる。有用なワックスは、オリゴマー又はポリマーであってもよい。有用なワックスは、大きな結晶又は微結晶であってもよく、天然又は合成であってもよく、官能基(例えば、カルボキシル基、アルコール基、エステル基、ケトン基及び/又はアミド基)を含有してもよい。好適なワックスは、室温(例えば25)以上の温度で、典型的には40以上、ある場合には50以上で溶融する。好適なワックスは、典型的には、融点が低い(例えば、200を超えない温度、好ましくは150を超えない温度、より好ましくは100を超えない温度、さらにより好ましくは90を超えない温度、最も好ましくは80を超えない温度)。好適なワックスは、多様な物理特性を有することができる。例えば、室温で、好適なワックスの物理特性は、混練可能

10

20

30

40

50

な状態から堅いか又は脆い状態まで、粗い状態から結晶性の状態まで、及び／又は透明から半透明まで多岐にわたってもよい（透明なものが好ましい）。

【0140】

種々雑多の任意の添加剤

任意に、本発明の組成物は、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-ピロロリジノン））、及び水を含有してもよい。

【0141】

必要であれば、本発明の組成物は、指示薬（indicators）、色素、顔料、阻害剤、促進剤、粘度調整剤、湿潤剤、緩衝剤、安定剤、及び当業者に明らかであろう他の類似成分のような添加剤を含有できる。粘度調整剤は、熱感応性粘度調整剤（例えば、BASFワイアンドット社（BASF Wyandotte Corporation）、ニュージャージー州パーシパニー（Parisippany）から入手可能なフルロニック（PLURONIC）F-127及びF-108等）を含み、調整剤上の重合可能な部分又は調整剤と異なる重合性成分を任意に含んでもよい。このような熱感応性粘度調整剤は、米国特許第6,669,927号（トロム（Trom）ら）及び米国特許公開番号第2004/0151691号（オクスマン（Oxman）ら）に記載されている。

【0142】

さらに、薬剤又は他の治療用物質を、任意に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、減感剤等が挙げられるが、これらに限定されない。また、上記の添加剤のいずれかの組合せを採用してもよい。いずれか一つのこうした添加剤の選択及び量は、過度の実験をせずに望ましい結果をもたらすために、当業者により選択され得る。

【0143】

方法

本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物（例えば、特定の場合には放射線-熱変換体を含む組成物）は、歯牙構造に付着する（例えば、結合する）ことが可能な材料を使用する種々の歯科用途及び歯科矯正用途に使用することができる。好ましい用途としては、硬化歯科用組成物がある時点で歯牙構造から除去されることが望ましい用途が挙げられる。このような硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物の用途としては、例えば、接着剤（例えば、歯科用接着剤及び／又は歯科矯正用接着剤）、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接着剤）、プライマー（例えば歯科矯正用プライマー）、修復剤、ライナー、シーラント（例えば歯科矯正用シーラント）、コーティング並びにこれらの組み合わせとしての用途が挙げられる。

【0144】

このような硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物の1つの好ましい用途は、歯科矯正装具を歯牙構造に付着させることである。本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物をベース表面に有する歯科矯正装具の代表的な実施形態を、図1～6に示す。このような実施形態では、施術者が、歯科矯正装具のベースに硬化性歯科用組成物を適用し、所望により組成物を硬化させることができることを注記しておく。あるいは、硬化性（又は硬化）歯科用組成物をベース表面に有する歯科矯正装具を、例えば、製造者によって「プレコートした」歯科矯正装具に供給することができる。さらに他の実施形態では、施術者は、硬化性歯科用組成物（例えば、歯科矯正用プライマー）を歯牙構造に適用し、所望により組成物を硬化させ、歯科矯正装具（典型的には、その表面に硬化性歯科矯正用接着

10

20

30

40

50

剤を有する)を歯牙構造に付着させることができる。

【0145】

図1及び図2では、代表的な歯科矯正装具であるブラケットが数字10で示されているが、バッカルチューブ、ボタン及び他の取り付け具のような他の装具も可能である。装具10はベース12を備えている。装具10は、ベース12から外側に延びる本体部分14も有している。ベース12は、金属、プラスチック、セラミック、及びこれらの組み合わせから製造されたフランジであってもよい。ベース12は、メッシュ状の構造(例えば精密なワイヤスクリーン)を備えていてもよい。ベース12は、粒子(例えば、破片、ちり、球体又は所望により刻み目のついた他の構造)を含んでいてもよい。あるいは、ベース12は、1つ以上の硬化歯科用組成物層(例えば、本発明の硬化歯科用組成物、硬化歯科矯正用接着剤、硬化歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせ)から作製された特注のベースであってもよい。結合ウィング16は本体部分14に接続しており、アーチワイヤスロット18は、結合ウィング16の間の空間にある。ベース12、本体部分14及び結合ウィング16は、口腔に使用するのに適し、治療中にかけられる修正力に十分耐える強度を有する多くの材料のうち任意のものから製造されてもよい。好適な材料としては、例えば、金属材料(例えば、ステンレス鋼)、セラミック材料(例えば、単結晶又は多結晶のアルミナ)及びプラスチック材料(例えば纖維強化されたポリカーボネート)が挙げられる。所望により、ベース12、本体部分14及び結合ウィング16は、単一成分として一体的に製造される。

【0146】

図1及び2に示される代表的な実施形態では、本発明の硬化性歯科用組成物又は硬化歯科用組成物の層22(以下「組成物層22」)は、典型的には、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又は歯科矯正用シーラントであり、この組成物層22は装具10のベース12全体に広がっている。組成物層22は、装具10を患者の歯に全体的又は少なくとも部分的に、一連の処置中に歯から意図されない脱離が起こらないほど十分な強度で固定させるのに役立つ。一実施形態では、組成物層22は、製造者によって装具10のベース12に適用される。歯科矯正装具10は、所望により、歯科用組成物の付加層(例えば、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせであるが、図1及び2には示されていない)を組成物22と接する状態で備えていてもよいことが理解されるべきである。特定的には、このような付加層は、ベース12と組成物層22との間、ベース12とは反対側の組成物層22表面、又はその両方にあってもよい。このような層は、同じ領域を覆っていても覆っていなくてもよく、独立して、接着剤22の全体又は一部分を覆うように延びる不連続な(例えば模様付き層)又は連続的な(例えば模様無し)材料であってもよい。このような付加層を備える代表的な装具を図4~6に示す。

【0147】

本明細書で記載されるような硬化性歯科用組成物層又は硬化歯科用組成物層を複数備える歯科矯正装具は、当業者に既知の方法によって調製することができる。好適な方法としては、例えば、装具又は基材表面に組成物層を適用し、分注するか又は印刷する方法が挙げられる。複数の層を同時又は連続的に適用してもよい。

【0148】

硬化性歯科用組成物の複数の層を歯科矯正装具表面又は基材表面に適用する有用な方法としては、例えば、アシムテック(Asymtek)(カリフォルニア州カールズバッド)から商品名オートムーブ(AUTOMOVE)で入手可能な自動化流体分注システムを用いる方法が挙げられる。このような自動化流体分注システムは、模様付き層でも模様無し層でも分注するのに有用である。他の有用なシステムとしては、例えば、例えば、米国特許第6,513,897号(トキー(Tokie))及び米国特許公開番号第2005/0136370A1号(ブレナン(Brennan)ら)に記載されるようなピストン分注システム及び多重解像度流体アプリケーター(multiple resolution fluid applicator)が挙げられる。

【0149】

硬化性歯科用組成物層が歯科矯正装具表面又は基材表面に適用されると、装具又は基板

10

20

30

40

50

は容器内にパッケージ化されることが可能となる。代表的な容器は当該技術分野で周知であり、例えば、米国特許第5,172,809号(ジェイコブス(Jacobs)ら)及び第6,089,861号(ケリー(Kelly)ら)に開示されている。

【0150】

図3を参照すると、ベースが硬化性歯科用組成物層でコーティングされた歯科矯正装具42を備える、パッケージ化された物品40の代表的な実施形態が示されている。パッケージ44は容器46とカバー48とを備える。カバー48は、最初に提供されるときは容器46に剥離可能に接続しており、容器46から剥がすとパッケージが開き、歯科矯正装具42を取り出せる。図3では、カバー48を容器46から剥がし、パッケージ44が部分的に開いている。

10

【0151】

好ましい実施形態では、長期間経過後であっても、パッケージは、硬化性歯科用組成物(例えば光硬化性材料)の分解を良好に保護する。このような容器は、接着剤に色変化特性を付与する色素を保護するのに有用である。このような容器は、好ましくは、広範囲のスペクトルにわたって化学放射線の照射経路を有効に遮蔽し、結果として、この組成物は貯蔵中に望ましくない早い時期に色が変わってしまうことはない。

【0152】

好ましい実施形態では、パッケージは、ポリマー及び金属粒子を含む容器46を備えている。一例として、容器46は、例えば、米国特許公開番号2003/0196914A1(ツオウ(Tzou)ら)に開示されているような、アルミニウム充填剤と混合するか、又はアルミニウム粉末でコーティングされたポリプロピレンで製造されてもよい。ポリマー及び金属粒子の組み合わせは、色が変化する色素に対する化学放射線の経路を、この色素が光にきわめて高い感受性を有することが知られている場合であっても、きわめて有効に遮蔽する。このような容器は、良好な蒸気遮蔽性能も示す。結果として、硬化性歯科用組成物のレオロジー特性は、長期間にわたってあまり変化しないと考えられる。例えば、このような容器の蒸気遮蔽性能の向上によって、接着剤のハンドリング特性の悪化を実質的に防ぎ、組成物は、望ましくない早い時期に硬化したり乾燥したり、別の方法で不十分な品質になったりしない。このような容器に適したカバー48は、組成物が望ましくない早い時期に硬化しないように、化学放射線の透過に対して実質的に不透明な任意の材料から製造することができる。カバー48の好適な材料の例としては、アルミニウム箔及び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ート、接着剤、アルミニウム箔、接着剤及び配向したポリプロピレンの層を備えていてもよい。

20

【0153】

いくつかの実施形態では、本発明の硬化性歯科用組成物を表面に備え、パッケージ化された歯科矯正装具は、例えば、米国特許第6,183,249号(ブレナン(Brennan)ら)に記載されるような剥離基材を備えていてもよい。

30

【0154】

他の実施形態では、本発明の硬化性歯科用組成物を表面に備え、パッケージ化された歯科矯正装具は、剥離基材を備えていなくてもよい。一実施形態では、パッケージは、内面を有する少なくとも1つの凹部を有する基材を備える。パッケージは、装具が凹部から取り出される際に、組成物層が装具から離れないように、歯科矯正装具を凹部の中に配置する手段を備えている。好ましくは、パッケージは、凹部のカバーと、カバーを基材に接触させたままにする手段とをさらに備え、歯科矯正装具を配置する手段は、組成物層が凹部内面に接触しないように装具を凹部内で浮かせる手段を備える。このようなパッケージは、例えば、米国特許第5,172,809号(ジェイコブス(Jacobs)ら)に開示されている。

40

【0155】

別の実施形態では、歯科矯正装具は、装具を歯牙構造とベースから延びる本体部分とに結合するベースと、本体部分から離れる方向に延びる少なくとも2つの対向する結合ウィングとを備える。ベース及び結合ウィングの少なくとも1つは、本体部分を越えて歯肉方

50

向に伸び、歯肉の凹部に存在する。ベース及び結合ウィングの他方の少なくとも1つは、本体部分を越えて咬合方向に伸び、咬合部分の凹部に存在する。パッケージは、お互いの方向に延びるアームを備える支持材料を備えている。各アームは、外側末端部分を有しており、この外側末端部分は互いに離れており、その間にチャネルが存在する。歯科矯正装具はこのチャネルに配置され、アームによって支持され、外側末端部分の1つは咬合部分の凹部に延び、外側末端部分の他方は歯肉の凹部に延びている。このような歯科矯正装具及びパッケージは、例えば、米国特許第6,089,861号(ケリー(Kelly)ら)に記載されている。

#### 【0156】

いくつかの実施形態では、パッケージ化された物品は1セットの歯科矯正装具を備えていてもよく、装具の少なくとも1つは、その表面に本発明の硬化性歯科用組成物を有している。物品及び装具セットのさらなる例は、米国特許公開番号第2005/0133384A1号(シナダー(Cinader)ら)に記載されている。パッケージ化された歯科矯正装具は、例えば、米国特許公開番号第2003/0196914A1号(ツオウ(Tzou)ら)及び米国特許第4,978,007号(ジェイコブス(Jacobs)ら)、同第5,015,180号(ランドクレフ(Randklev))、同第5,328,363号(チェスター(Chester)ら)及び同第6,183,249号(ブレナン(Brennan)ら)に記載されている。

#### 【0157】

本発明の硬化性歯科用組成物を表面に有する歯科矯正装具は、当該技術分野で周知の方法(例えば、直接的又は間接的な結合方法)を用いて歯牙構造に結合してもよい。歯科矯正装具を歯牙構造に適用したら、本発明の硬化性歯科用組成物を硬化させ、歯科矯正装具を歯牙構造に付着させることができる。組成物を硬化させる種々の好適な方法は当該技術分野で既知である。例えば、いくつかの実施形態では、硬化性歯科用組成物をUV光又は可視光に曝露することによって硬化させることができる。他の実施形態では、硬化性歯科用組成物は、2つ以上の成分を混合すると硬化する複数部分の組成物として提供することができる。

#### 【0158】

所望な場合、典型的には歯科矯正処置プロセスが終了すると、施術者は、歯科矯正装具を歯牙構造から取り外す必要がある。本発明の硬化歯科用組成物は、照射すると温度が上がるよう設計されており、典型的には、結合強度が下がり、歯科矯正装具だけではなく、装具を取り外した後に歯牙構造に残る任意の硬化歯科用組成物を簡単に除去することができる。

#### 【0159】

硬化歯科用組成物は、放射線-熱変換体によって吸収される放射線を照射することによって加熱することができる。種々の放射線源を使用することができ、例えば、レーザ、半導体レーザ、石英-タンゲステン-ハロゲンランプ、水銀ランプ、ドープされた水銀ランプ、重水素ランプ、プラズマアークランプ、LED光源及び当該技術分野で既知の他の光源が挙げられる。

#### 【0160】

結合強度を下げるのに十分な温度まで硬化した歯科用組成物を加熱し、歯科矯正装具を歯牙構造から簡便に取り外すのに十分な時間、硬化歯科用組成物に照射することができる。好ましくは、例えば、ザック(Zach)ら、「歯内治療学(Endodontics)」、ベンダー(Bender)編、515~530頁(1965年)に記載されるように歯牙構造の損傷を防ぐために、温度及び時間が選択される。ローファー(Laufer)ら、「バイオメカニカルエンジニアリング誌(Journal of Biomechanical Engineering)」、107:234~239頁(1985年)、ローネー(Launay)ら、「外科及び医学でのレーザ(Lasers in Surgery and Medicine)」、7:473~477頁(1987年)、アツツエ(Azzeh)ら、「アメリカの歯科矯正学及び顎顔面整形歯科学に関する雑誌(American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics)」、123:79~83頁(2003年)、

10

20

30

40

50

及びウュサル (Uysal) ら、「角度歯科矯正医 (Angle Orthodontist)」、75:220 ~ 225 頁 (2005 年) も参照。典型的には、歯科用組成物を迅速に加熱する照射条件を用いて、歯牙構造に損傷を与えることなく、短い時間で、より高い温度にすることができる。

【0161】

特定の実施形態では、硬化歯科用組成物の少なくとも一部分、好ましくは全体に照射し、組成物を少なくとも 42°、ある場合には少なくとも 50°、他の場合には少なくとも 70° まで加熱する。典型的には、硬化歯科用組成物に照射し、組成物を最高 200°、ある場合には最高 150°、他の場合には最高 100°、さらに他の場合には最高 80° まで加熱する。結合強度を所望な程度まで下げるのに十分な時間、選択された温度を維持する。特定の実施形態では、その時間は、多くとも 10 分間、ある場合には多くとも 10 秒間、他の場合には多くとも 1 秒間である。結合強度が下がると、典型的には、硬化組成物層内部で破壊が起こる。

【0162】

いくつかの実施形態では、歯科矯正装具は、付加歯科用組成物層を備える。このような付加歯科用組成物層としては、例えば、非硬化又は硬化歯科用組成物（例えば、特定の実施形態では、放射線 - 熱変換体を含まない従来の歯科用組成物）を挙げることができる。付加層を備えると、例えば、以下に記載されるように、歯科矯正装具を歯牙構造から剥離している間に破壊が起こる場所に影響を与えることがある。

【0163】

例えば、図 4 は、歯科矯正装具 10 が、組成物層 22 と接触する一層の付加歯科用組成物層 24 を有する一実施形態を示す。組成物層 22 は、本発明の非硬化又は硬化歯科用組成物であってもよい。付加層 24 は、ベース 12 の反対側の組成物層 22 表面にある。付加層 24 は、典型的には、未硬化の歯科用組成物（例えば、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせ）である。歯科矯正装具 10 を歯牙構造に適用すると、付加層 24（及びまだ硬化していない場合には組成物層 22）を、本明細書で上に記載されるような種々の方法で硬化させ、歯科矯正装具を歯牙構造に付着させることができる。

【0164】

いくつかの実施形態では、付加層 24 は、表面に組成物層 22 を有する歯科矯正装具が歯牙表面に付着する前に、歯牙構造をコーティングする（所望な場合硬化する）硬化性歯科矯正用プライマーであってもよい。

【0165】

歯科矯正治療が終了したら、硬化組成物層 22 の少なくとも一部分に照射し、組成物を加熱して結合強度を下げ、好ましくは、歯科矯正装具を取り外す際に加熱した組成物層 22 内部で破壊が起こる。加熱した組成物層 22 内部で破壊することにより、歯科矯正装具周辺で、かつ歯牙構造から離れた位置で破壊が起こる。さらに、加熱した硬化組成物層 22（例えば歯科矯正用接着剤）は、典型的には弾性率が低くなり、それ故に、硬化組成物の任意の残留物を簡単にきれいにし、及び / 又は除去することができるほど軟らかくなる。それ故に、図 4 の一実施形態は、歯科矯正治療後に、組成物層 22 及び付加層 24 が両方とも硬化歯科矯正用接着剤の実施形態である。別の実施形態では、組成物層 22 は硬化歯科矯正用接着剤であり、付加層 24 は硬化歯科矯正用プライマーである。

【0166】

図 5 は、歯科矯正装具 10 が、組成物層 22 と接触する一層の付加歯科用組成物層 20 を有した一実施形態を示す。付加層 20 はベース 12 と組成物層 22 との間にある。付加層 20 は、典型的には、未硬化又は硬化歯科用組成物（例えば、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせ）である。組成物層 22 は、典型的には非硬化である。歯科矯正装具 10 を歯牙構造に適用すると、組成物層 22（及びまだ硬化していない場合には付加層 20）を、本明細書で上に記載されるような種々の方法で硬化させ、歯科矯正装具を歯牙構造に付着させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0167】

いくつかの実施形態では、組成物層22は、表面に付加層20を有する歯科矯正装具が歯牙表面に付着する前に、歯牙構造をコーティングする（所望な場合硬化する）硬化性歯科矯正用プライマーであってもよい。

## 【0168】

歯科矯正治療が終了したら、硬化組成物層22の少なくとも一部分に照射し、組成物を加熱して結合強度を下げ、好ましくは、歯科矯正装具を取り外す際に加熱した組成物層22内部で破壊が起こる。加熱した組成物層22内部で破壊することにより、歯牙構造周辺で破壊が起こる。組成物層22が歯科矯正用プライマーであり、付加層20が歯科矯正用接着剤である実施形態では、硬化歯科矯正用接着剤は、取り外された歯科矯正装具表面に実質的に保持されている。本明細書で使用するとき、「取り外された歯科矯正装具表面に実質的に保持されている」とは、歯科矯正用接着剤の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75重量%が、取り外された歯科矯正装具表面に保持されていることを意味する。取り外された歯科矯正装具表面に硬化歯科矯正用接着剤が実質的に保持されている場合、歯牙構造に残った任意の接着剤の掃除及び除去は、歯牙構造にほとんど接着剤が残っていないため、簡単である。さらに、歯牙構造表面に残った任意の組成物は、好ましくは、実質的に本発明の硬化歯科用組成物であり、所望により加熱してこの組成物を軟化し、接着剤を除去しやすくすることができる。それ故に、図5の一実施形態は、歯科矯正治療後に、組成物層22及び付加層20が両方とも硬化歯科矯正用接着剤の実施形態である。別の実施形態では、組成物層22は硬化歯科矯正用プライマーであり、付加層20は硬化歯科矯正用接着剤である。

10

## 【0169】

別の例では、図6は、歯科矯正装具10が、組成物層22と接触する二層の付加歯科用組成物層（20及び24）を備えた一実施形態を示す。付加層20はベース12と組成物層22との間にある。付加層20は、典型的には、非硬化又は硬化歯科用組成物（例えば、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせ）である。組成物層22は、非硬化又は硬化であることができる。付加層24は、ベース12の反対側の組成物層22表面にある。付加層24は、典型的には、非硬化歯科用組成物（例えば、歯科矯正用接着剤、歯科矯正用プライマー又はこれらの組み合わせ）である。歯科矯正装具10を歯牙構造に適用すると、付加層24（及びまだ硬化していない場合には組成物層22及び付加層20）を、本明細書で上に記載されるような種々の方法で硬化させ、歯科矯正装具を歯牙構造に付着させることができる。

20

## 【0170】

いくつかの実施形態では、付加層24は、表面に付加層20及び組成物層22を有する歯科矯正装具が歯牙表面に付着する前に、歯牙構造をコーティングする（所望な場合硬化する）硬化性歯科矯正用プライマーであってもよい。

30

## 【0171】

歯科矯正治療が終了したら、硬化組成物層22の少なくとも一部分に照射し、組成物を加熱して結合強度を下げ、好ましくは、歯科矯正装具を取り外す際に加熱した組成物層22内部で破壊が起こる。加熱した組成物層22内部で破壊することにより、歯科矯正装具と歯牙構造の間で、安全には歯牙構造から離れた位置で破壊が起こる。それ故に、図6の一実施形態は、歯科矯正治療後に、組成物層22及び付加層20及び24が両方とも硬化歯科矯正用接着剤の実施形態である。別の実施形態では、組成物層22は硬化歯科矯正用接着剤であり、付加層20及び24は硬化歯科矯正用プライマーである。

40

## 【0172】

さらなる実施形態では、付加層又は層の配列が存在することが考慮されることが理解される。さらに、各層の厚みは、所望な場合、それぞれ変えることができる。さらに、本発明の歯科用組成物は、明確に規定された層でのみ存在する必要はないが、歯科矯正装具のベース表面に存在する層の全体又は一部分に、均一又は不均一に分布して存在していてよい。いくつかの場合では、高濃度の放射線・熱変換体を、放射線・熱変換体を含有する

50

硬化性歯科用組成物に、又は放射線 - 熱変換体を含有しない従来の歯科用組成物に直接、粒子状の層として適用してもよい。さらに、薄層（例えばプライマー）は、所望により、装具適用時に歯の潤滑性を高めるために粒子状の表面に適用されてもよい。

### 【0173】

本発明の目的及び利点は、下記の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の物質及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈すべきではない。指示がない限り、全ての部及びパーセントは重量基準であり、全ての水は脱イオン水であり、全ての分子量は重量平均分子量である。

### 【実施例】

#### 【0174】

##### 試験方法

###### ガラスの試験方法 A での剪断結合強度

接着剤試験サンプルでガラスに付着した歯科矯正用ブラケットの結合強度を、インストロンモデル 2511-111 500 N ロードセルを取り付けたインストロンモデル R5500 (Instron Model R5500) 汎用試験機（インストロンコーポレーション (Instron Corp.)、マサチューセッツ州カントン）で測定した。クロスヘッド速度は 0.5 cm / 分であり、1 秒ごとに 10 点のデータを収集した。窓ガラス片 (15 cm × 2.54 cm × 0.30 cm) をメタノールで洗浄し、室温で 5 分間乾燥させた。歯科矯正用ブラケット（トランセンド (TRANSCEND) 6000、3M ユニテック (3M Unitek)）を、以下の実施例に記載される接着剤を用いて窓ガラス片に付着させた。硬化は、300 nm 長の光ファイバーを取り付けたスーパースポットマックス (Super Spot Max) 光ファイバー 100 M H G - X e 光源（レスコ (Lesco)、カリフォルニア州トーランス）を用いて、光化学的に行なった。

ブラケットに接続したガラススライドを、固定された型の内部にあるインストロン (Instron) クロスヘッドに固定した。歯科矯正用の標準ラウンドワイヤ (0.51 mm、品番 211-200、3M ユニテック (3M Unitek)、カリフォルニア州モンロビア) をロードセルに固定し、クロスヘッドが動いたら剪断力でブラケットが剥離するように、標準ラウンドワイヤがブラケットの底部を通過した。剥離（すなわち、ガラス表面から剪断）する前に、二色鏡を取り外した 75 W QTH の青色ライトガン（リテマアストラルデンタル (Litema Astral Dental)、ドイツ、バーデンバーデン）で、ブラケットを通して硬化した接着剤に 20 秒間照射した。照射中にライトガンをブラケット表面に向けて優しく置き、ロードフレームが移動して剥離が起こるまで照射し続けた。ブラケットを剥離するのに必要な最大応力を、単位面積あたりの応力 (MPa) として報告した。各実験を典型的には 3 ~ 10 回繰り返した。

### 【0175】

###### 歯の試験方法 A での剪断結合強度

接着剤試験サンプルで歯に付着した歯科矯正用ブラケットの結合強度を以下の方法で決定した。トランセンド (TRANSCEND) 6000 (3M ユニテック (3M Unitek))、ビクトリー (VICTORY) シリーズ (3M ユニテック) 又はクラリティ (CLARITY) (3M ユニテック) の歯科矯正用ブラケットの結合するベースに、約 10 mg の接着剤試験サンプルをシリジで適用した。ブラケットの種類は、ガラス / グリットでコーティングされたクラリティ (CLARITY) ブラケット (REF6400-601 又は等価物；3M ユニテック) である。迅速に硬化するポリ (メタクリル酸メチル) ベースにウシの歯を入れた。軽石の水性スラリーで歯を洗浄し、すすいだ。わずかに湿った歯を、トランスボンドプラス S E P (TRANSBOND Plus SEP) 自己エッチングプライマー (3M ユニテック (3M Unitek)) で下塗り / エッチングし [ 又は 40 重量 % のトーン (TONE) P747 で充填したトランスボンドプラス S E P (TRANSBOND Plus SEP) 自己エッチングプライマー (実施例 11) で下塗り / エッチングした - 実施例 1 ~ 9 及び 12 ~ 15 の結合強度の評価を参照 ]、水分及び油分を含まない空気で乾燥させた。次いで、接着剤が付いたセラミックブラケットを歯表面に置き、しっかりと押しつけて余分な接着剤を押し出した。余分な接着剤をきれいに取り除き、オルトラックス (ORTHOLUX) L E D 硬化光 (3M ユニテック (3M Unitek))

10

20

30

40

50

でプラケット上部に 3 秒間照射し、接着剤でコーティングされたプラケットを歯に結合した。歯及び結合したプラケットのサンプルを 37 の水中に一晩保存し、加熱が必要な場合には、75 の水槽に 2 分間又は 2 時間移した。熱損失を避けるために可能な限り素早く、加熱したサンプルを用いて結合強度試験を以下のように行なった。0.50 mm のステンレス鋼ラウンドワイヤループ（例えば、品番 211-200、3M ユニテック（3M Unitek））をプラケットの咬合する結合ワイングに嵌め込んだ。Q テスト / 5 テスター（Q test / 5 Tester）（MTS システムズ（MTS Systems））を用いて、歯からの剥離が起こるまで剪断 / 剥離モードで負荷をかけた。テスターに接続したワイヤを 5 mm / 分の速度で引っ張った。最大応力（単位ポンド）をプラケットあたりの結合強度として記録し、報告した値は、10 種の異なる接着剤でコーティングされ、歯に結合したプラケットを用いた 10 個の測定値の平均値であった。次いで、この平均値をプラケットが結合するベースの面積（平方インチ）で割り、0.006895 を掛けて単位 MPa に変換した。  
10

#### 【0176】

##### 歯の試験方法 B での剪断結合強度

接着剤試験サンプルでウシの歯に付着したセラミック歯科矯正用プラケットの結合強度を、Q テスト / 5 テスター（Qtest / 5 Tester）（MTS システムズ（MTS Systems））を用いて測定した。歯からの剥離が起こるまで剪断 / 剥離モードで負荷をかけた。クロスヘッド速度は 0.5 cm / 分であった。クラリティ（CLARITY）（例えば R E F 6400-601 又は等価物；3M ユニテック（3M Unitek））のプラケットは、スコッチプライム（SCOTCHPRIME）セラミックプライマー（3M 社（3M Company））をエタノールで希釈して活性シラン 0.5 % にしたもの（標準的なスコッチプライムは 1.0 % の活性シランを含有する）に浸漬し、風乾し、600 のオープンに 1 時間放置することによって処理したシランであった。室温まで冷却した後、上述の活性シラン 0.5 % になるまで希釈したスコッチプライム（SCOTCHPRIME）セラミックプライマーにプラケットを再び浸漬させ、その後風乾し、100 のオープンに 1 時間放置した。プラケットを室温まで冷却した。シラン処理したクラリティ（CLARITY）プラケットの結合するベースに、約 10 mg の接着剤試験サンプルをシリンジで適用した。迅速に硬化するポリ（メタクリル酸メチル）ベースにウシの歯を入れた。軽石の水性スラリーで歯を洗浄し、すすいだ。  
20

#### 【0177】

わずかに湿ったウシの歯にトランスポンドプラス S E P（TRANSBOND Plus SEP）自己エンジニアリングプライマー（3M ユニテック（3M Unitek））を適用し、エアジェットで乾燥させた。その後、接着剤でプレコーティングしたクラリティ（CLARITY）プラケットを歯の表面に置き、過剰の液を除去し、プラケットをオルトラックス（ORTHOLUX）LED 硬化光（3M ユニテック（3M Unitek））で 5 秒間硬化させ、プラケットに歯を付着させた。この標本を 37 で 24 時間保存し、上述の歯の方法 A での剪断結合強度で記載されるように、Q テスト / 5 テスター（Qtest / 5 Tester）（MTS システムズ（MTS Systems））を用いてインストロン（Instron）で剪断した。試験標本に剪断力をかける直前に、オルトラックス（ORTHOLUX）XT QTH 光源（3M ユニテック（3M Unitek））を NIR 線及び白色光が発生するように IR 反射鏡で除去して照射した。60 秒間照射し、剥離が起こるまで照射を続けながら、Q テスト / 5 テスター（Qtest / 5 Tester）でロードフレームを動かした。最大応力（単位ポンド）をプラケットあたりの結合強度として記録し、報告した値は、5 個の測定値の平均値であった。次いで、この平均値をプラケットの結合するベースの面積（平方インチ）で割り、0.006895 を掛けて単位 MPa に変換した。  
30  
40

#### 【0178】

##### 歯の試験方法 C での剪断結合強度

光結合手順によって歯科矯正用プラケットをウシの歯の表面に結合し、実施例 16 及び 17 に記載されるように剥離するため、サンプルの約半分に UVA 光を照射した。剥離するため、内部の青色光金属化フィルターを取り外した改変されたリテマアストラル（Litema Astral）ライトガン（リテマデンタル（Litema Dental）、ドイツ、バーデンバーデン）を用いて、全てのサンプルに 20 秒間照射した。照射中にライトガンを結合したプラ  
50

ケットの上部に向けて優しく置き、接着剤層（近赤外（NIR）吸収剤TRB-SH7080を含有する）の温度を約100℃に上げた。照射直後に、500Nロードセルを取り付けたインストロンR5500（Instron R5500）装置（インストロンコーポレーション（Instron Corp.）、マサチューセッツ州カントン）を用いて、UVA光を照射した結合したプラケット（及びUVAを照射していない結合したプラケットコントロールサンプル）を歯の表面から剪断した。0.5cm/分で引っ張り、10データ点/秒でデータを収集した。データを1フィート当たりのパウンド数（1b-f）の単位で報告し、この値を単位面積あたりの応力（MPa）に変換した。各実験を4～7回繰り返した。

【0179】

## 【表1-1】

(表1)  
略語、材料の記載及び供給元

| 略語                      | 説明及び材料供給元   |
|-------------------------|---|
| HEMA                    | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich) (ミズーリ州セントルイス (St. Louis) ))   |
| ビスGMA                   | 2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロポキシ)フェニル] プロパン CAS No. 1565-94-2   |
| ジアクリル101                | ビスEMA、ビス(2-ヒドロキシエチル)ビスフェノール-A-ジメタクリレート (アクゾケミカルズ社 (Akzo Chemicals, Inc.)、イリノイ州シカゴ)  |
| ビスEMA6                  | エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (サルトマー (Sartomer))  |
| PEGDMA-400              | ポリエチレンジコールジメタクリレート (サルトマー (Sartomer) 603; MW約570; サルトマー (Sartomer))   |
| CDMA                    | クエン酸ジメタクリレート (本明細書に記載の調製法を参照)   |
| イルガキュア (Irgacure) 819   | ホスフィンオキシド光反応開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals Corp.)、ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown))  |
| CPQ                     | カンファーキノリン (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))  |
| EDMAB                   | エチル4-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾエート (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))  |
| DPIHFP                  | ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート (ジョンソン・マッセイ (Johnson Matthey)、アルファイーザー部門 (Alpha Aesar Division)、ニュージャージー州ワードヒル (Ward Hill))                    |
| BHT                     | 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))   |
| EYB                     | エリトロシンイエローイッシュブレンド (Erythrosin Yellowish Blend) 色素 (エリトロシン色素とエオシンY色素との90重量/10重量ブレンド) (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))                       |
| DBTDL                   | ジブチルスズジラウレート (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))   |
| TPS                     | トリフェニルアンチモン (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich))  |
| TRB SH 7080             | インジウム-スズ酸化物 (ITO) ナノ粒子 (40重量%) をメチルセロソルブ (40重量%) 及びウレタンアクリレート (20重量%) 中に含有する青色のゾル有効なNIR吸収剤。 (アドバンスドナノプロダクツ (Advanced Nano Products)、韓国) |
| ナノテック (NANOTEK) 06001TO | 黄緑色のインジウム-スズ酸化物 (ITO) 粉末。有効なNIR吸収剤。(ナノフェーズ (Nanophase)、イリノイ州ロメオビル)  |
| エポライト (EPOLIGHT) 2057   | 有効なNIR吸収剤として知られる適した色素。 (エポリン社 (Epolin, Inc.)、ニュージャージー州ニューアーク)   |
| EFKA4400                | アクリル酸ポリマー分散剤 (EFKA、オランダ、ヘーレンフェーン)   |
| トーン (TONE) P767         | ポリ(カブロラクトン) (PCL; ユニオン・カーバード (Union Carbide))、ウェストバージニア州チャールストン)<br>特定の場合では、特定の実施例に示されるように、トーン (TONE) P767を乳鉢及び乳棒で使用前に細かく粉碎した。          |

## 【0180】

## 【表1-2】

(表1の続き)  
略語、材料の記載及び供給元

| 略語  | 説明及び材料供給元   |    |
|---|---|----|
| Q P A C - 4 0   | ポリ(プロピレンカーボネート) (P P C ; エンポワーマテリアルズ社 (Em power Materials Inc.) 、デラウェア州ニューアーク)  |    |
| D B U   | ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカーティエン (アミキュア (AMICURE) D B U ; エアープロダクツ (Air Products) 、ペンシルベニア州ウェーン)   |    |
| A P C プラス<br>(APC PLUS)                                       | 歯科矯正用接着剤 (3 M ユニテック (3M Unitek) 、カリフォルニア州モンロビア)   | 10 |
| スコッチ (SCOTCH) -<br>プライム (PRIME)                               | シラン含有溶液 (1. 0 %) も、3 M E S P E R E L Y - X セラミックブライマー (3 M 社 (3M Company) ) として入手可能である。   |    |
| B H A   | アクリル酸ベヘニル (コグニス (Cognis) 、オハイオ州シンシナティ、)   |    |
| バゾ (VAZO) 6 7   | 熱反応開始剤 (デュポン (DuPont) 、デラウェア州ウィルミントン)   |    |
| I E M   | 2-イソシアネートエチルメタクリレート (シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich) ) 又は (コーウアメリカ社 (Kowa American Corp. ) 、ニューヨーク州ニューヨーク)   |    |
| t - B O C D M A   | 「三級-ブチルオキシカルボニル 2-ヒドロキシエチルジメタクリレート」 (以下に記載される調製法及び化学構造を参照)  |    |
| C H D V E   | シクロヘキシルジビニルエーテル (1, 4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサン) 、(インターナショナルスペシャリティプロダクツ (International Specialty Products) 、ニュージャージー州ウェーン)                              | 20 |
| C H D V E D M A   | シクロヘキシルジビニルエーテルジメタクリレート (1, 4-ビス(α-(メタクリロイルオキシエチルオキシメチル)シクロヘキサン) 、以下に記載される調製法及び化学構造を参照。   |    |
| A r <sub>3</sub> S <sup>+</sup> P F <sub>6</sub> <sup>-</sup> | トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、シラキュア (Cyra cure) C P I - 6 9 9 2 、5 0 % プロピレンカーボネート溶液 (アセトコーポレーション (Aceto Corp. ) 、ニューヨーク州サクセス湖)                         |    |
| S O - E 2 充填剤   | シリカ粉末、平均粒径=5 0 0 nm<br>(有限会社龍森 (Tatsumori Limited) 、日本、東京)  |    |
| 充填剤 A   | 「コントロールガラス」、米国特許第5, 154, 762号 (ミトラ (Mitra) らの実施例1に記載され、次いで充填剤米国特許公開番号第2003/0166740号 (ミトラら) の充填剤 F A S - I に記載されるようにシラン処理されたもの。平均粒径は3. 0 μmであると概算した。 | 30 |
| 充填剤 B   | フルオロアルミノシリケートショットガラス充填剤 (粒径約1マイクロメートル) 、A 1 7 4 シランでシラン処理されたもの (O S I スペシャリティーズ (OSI Specialties) 、ウェストバージニア州ウェストチャーチストン)                           |    |
| 充填剤 C   | C A B - O - S I L T S - 7 2 0 (キャボットコーポレーション (Cabot Corp. ) ) - ヒュームド (発熱性) シリカ表面をジメチルシリコンで処理したもの   |    |
| 充填剤 E   | 充填剤 A (4 9. 2 重量%) 、充填剤 B (4 9. 2 重量%) 及び充填剤 C (1. 6 重量%) のブレンド   | 40 |

## 【0181】

## 出発物質の調製

## 樹脂 A、B、C 及び D

表1に示される成分を混合することによって、樹脂A、B、C 及び Dを調製した。表1に示される成分を混合し、得られた混合物を50~60℃で10~15分間加熱することによって、樹脂C 及び Dを調製した。

## 【0182】

## 【表2】

| 表1. 樹脂A、B、C及びDの組成         |                                  |   |                      |                        |
|---------------------------|----------------------------------|---|----------------------|------------------------|
| 成分<br>(重量%)               | 樹脂A<br>トランスポンド<br>(Transbond) XT | 樹脂B<br>APCプラス<br>(APC PLUS)<br>(CESSNA) | 樹脂C<br>AA-<br>1087から | 樹脂D<br>CRML-<br>1094から |
| HEMA                      | 0                                | 0                                       | 89.6                 | 0                      |
| ビスGMA                     | 59.53                            | 5.61                                    | 9.5                  | 5.6                    |
| CDMA/PEGDMA<br>-400 (1:1) | 0                                | 79.16                                   | 0                    | 0                      |
| CDMA                      | 0                                | 0                                       | 0                    | 39.6                   |
| ジアクリル101                  | 38.52                            | 0                                       | 0                    | 0                      |
| PEGDMA-400                | 0                                | 11.22                                   | 0                    | 50.8                   |
| イルガキュア<br>(Irgacure) 819  | 0                                | 0                                       | 0.9                  | 0                      |
| BHT                       | 0.10                             | 0.50                                    | 0                    | 0.50                   |
| CPQ                       | 0.25                             | 0.50                                    | 0                    | 0.50                   |
| EDMAB                     | 1.00                             | 2.25                                    | 0                    | 2.25                   |
| DPIHFP                    | 0.60                             | 0.75                                    | 0                    | 0.75                   |
| EYB                       | 0                                | 0.03                                    | 0                    | 0.025                  |
| 合計:                       | 100                              | 100                                     | 100                  | 100                    |

## 【0183】

## CDMAの調製

機械的攪拌器、コンデンサ、滴下漏斗及び空気注入管を取り付けた反応容器中で、クエン酸400gを乾燥THF2Lに溶解した。得られた均一溶液に、BHT0.52g、TPS0.5g及びDBTDL0.98gを添加した。乾燥空気を注入管を通して反応混合物に加えた。次いで、反応温度を約40°に維持しながら、IEM161.5g(1.04モル)を滴下漏斗で滴下した。赤外分光法で反応を追跡した。IEMを全て添加し、IRスペクトルによってイソシアネート基がほとんど残っていないか全く残っていないことが示された後、反応混合物から減圧下でTHFを除去した。得られた粘稠な液体を乾燥させた。核磁気共鳴分光法によれば、添加したメタクリレート基が存在しており、カルボキシ基が保持されていることが示された。

## 【0184】

## t-BOCDMAの調製

t-BOCDMAを調製する代表的な方法の模式図を図7に示す。簡単に言うと、2-(クロロホルミル)エチルメタクリレート(単離したもの又はその場で調製したもの)を本明細書に記載されるように2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジオールと反応させる。

## 【0185】

2-(クロロホルミル)エチルメタクリレートの合成及び単離HEMA(7.24g)及び乾燥ビリジン(6.5mL、水素化カルシウムで蒸留)を、乾燥トルエン(50mL、JTベーカー(JT Baker))中、窒素下、氷槽中で攪拌することによって溶液を調製した。この溶液に、攪拌しながらホスゲンのトルエン(36mL、シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich))溶液を滴下した。すぐに無色の沈殿が生成した。この混合物を2時間攪拌し、ドラフト中で減圧濾過し、無色ろ液を得た。ロータリーエバポレーターを用いてドラフト中でろ液を乾燥するまで蒸発させ、淡黄色油状物を得た。この油状物を減圧ポンプを用いてさらに乾燥させた(<0.67kPa(<5Torr))。収量は6.35gであり、プロトンNMRによって、この構造が2-(クロロホルミル)エチルメタクリレ

10

20

30

40

50

ートであると決定した。

【0186】

2 - (クロロホルミル)エチルメタクリレート(トリホスゲンとHEMAとからその場で調製)及び2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジオールの反応から誘導されるモノメタクリレートエステル(化合物A)の合成及び精製トリホスゲン(3.91、シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich))の塩化メチレン(150mL、JTベーカー(JT Baker))溶液を、窒素下で攪拌しながら氷槽中で調製した。乾燥ピリジン(3.2mL、水素化カルシウムで蒸留)を攪拌しながらシリングを用いて上記溶液に滴下した。発熱反応が起こり、溶液は黄色になり、いくらか沈殿をともなっていた。30分間攪拌すると、溶液は透明な黄色に変わった。この溶液を氷浴で冷却し、HEMA(5.11g)の塩化メチレン(10mL)溶液を滴下した。30分攪拌した後、さらに乾燥ピリジン3.2mLをすぐに滴下し、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジオール(2.87g、シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich))を添加した。得られた淡黄色溶液を30分間攪拌し、ロータリーエバポレーターで溶媒を揮散させた。得られたペースト状黄色混合物を空気中、トルエン(100mL)中で1時間攪拌し、減圧濾過した。ロータリーエバポレーターによって蒸発させると黄色油状物が得られ、これを液体クロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘキサン:酢酸エチル10-35%の勾配)によって精製し、化合物A(3.05g)を得た。プロトンNMRによって、化合物Aの構造が、2 - (クロロホルミル)エチルメタクリレート及び2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジオールの反応生成物2 - ヒドロキシ5 - モノ(メタクリレートエステル)であることが決定された。

【0187】

t - BOC DMAの合成及び精製化合物A(4.60g)及び乾燥ピリジン(1.7mL、水素化カルシウムで蒸留)を乾燥トルエン(50mL、JTベーカー(JT Baker))中、窒素下、氷槽中で攪拌することによって溶液を調製した。2 - (クロロホルミル)エチルメタクリレート(3.25g)を攪拌しながら上記溶液に滴下した。得られた混合物を、2時間後に濾過助剤としてセライト(CELITE)を用いて濾過した。濾液をロータリーエバポレーターによって蒸発させ、ほぼ無色の油状物を得て、これをトリス(N - ニトロソ - N - イソプロピルヒドロキシルアミナート)アルミニウム(NPAL、アルベマール、バトンルージュ、ルイジアナ州)30ppmで安定化した。この油状物を、液体クロマトグラフィー(SiO<sub>2</sub>、ヘキサン:酢酸エチル10-35%勾配、次いでSiO<sub>2</sub>、塩化メチレン:メタノール0-5%勾配)で繰り返し精製した。t - BOC DMAの収量は1.35gであった。t - BOC DMAの構造(上に示した)は、プロトンNMRによって、2 - (クロロホルミル)エチルメタクリレート及び化合物Aの反応生成物2,5-ビス(メタクリレートエステル)であると決定された。

【0188】

CHVEDMAの調製

CHVEDMAを調製する代表的な方法の模式図を図8に示す。簡単に言うと、シクロヘキシリビニルエーテルを以下に記載されるようにメタクリル酸と反応させる。

【0189】

CHVEDMAの合成及び精製磁性攪拌器及び氷槽を取りつけた250mL丸底フラスコ中で、メタクリル酸(12.17g、シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich))およびCHVE(25.00g)の混合物を調製した。リン酸(JTベーカー(JT Baker))1滴を上記混合物に添加し、この混合物を3時間攪拌し、同時に室温にした。3時間攪拌した後、さらにメタクリル酸10.89gを添加した。得られた混合物を窒素下で一晩攪拌した。細かく粉碎した無水炭酸カリウム(10.09g、JTベーカー(JT Baker))を添加し、得られた混合物を室温で2時間攪拌した。濃い無色の懸濁液が得られ、これを無水酢酸エチル(JTベーカー(JT Baker))に入れ、セライト(CELITE)フィルターパッドで濾過し、4~8μmの多孔性ガラスフリット(エースガラス(Ace Glass))で濾過し、わずかに濁った無色溶液を得た。トリス(N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミン)アルミニウム(4.8mg、アルベマール、バトンルージュ、ルイジアナ州50

)を上記溶液に添加し、溶媒をロータリーエバポレーターで10未満で除去した。無色液体を収量41.1gで回収した。CHDVEDMAの構造(上に示した)をプロトンNMRによって確認した。

【0190】

ポリカプロラクトン(PCL)繊維及びポリプロピレンカーボネート(PPC)の調製)

電界紡糸溶液A。トーン(TONE)P767E(PCL)の20%w/vメチルエチルケトン(MEK)溶液の調製: 237mLガラス瓶にMEK80mLを添加し、溶媒の高さのところに瓶の外側にフェルトペンで印をつけた。MEKを瓶から除去し、トーン(TONE)P767E(PCL; 16g)を添加した。印をつけた高さになるまで、MEKを瓶に再び添加した。PTFEテープの層を瓶のネジ山に巻き、金属を裏打ちした金属製の蓋を手できつく閉めた。密閉した瓶をシェーカーテーブル(エーベーバック(Eberbach)、ミシガン州アナーバー)に置き、2個の250ワットIR加熱ランプ(ゼネラル・エレクトリック(General Electric))をレオスタッフ(スタコエネルギー・プロダクツ(Staco Energy Products)、オハイオ州ディトン)にそれぞれ接続し、80~85%に設定して加熱した。2時間振とうした後、PCLをMEKに溶解して、電界紡糸溶液Aを得た。電界紡糸溶液Aは、以下に記載されるように電界紡糸して繊維にする準備が整っていた。加熱中、瓶の外側に熱電対を使用し、実測値は80であった。

【0191】

電界紡糸溶液B。QPAC-40(PPC)の20%w/vMEK溶液の調製: 473mLガラス瓶にMEK100mLを添加し、溶媒の高さのところに瓶の外側にフェルトペンで印をつけた。MEKを瓶から除去し、QPAC-40(PPC; 20g)を添加した。印をつけた高さになるまで、MEKを瓶に再び添加した。PTFEテープの層を瓶のネジ山に巻き、金属を裏打ちした金属製の蓋を手できつく閉めた。密閉した瓶をシェーカーテーブル(エーベーバック(Eberbach)、ミシガン州アナーバー)に置き、2個の250ワットIR加熱ランプ(ゼネラル・エレクトリック(General Electric))をレオスタッフ(スタコエネルギー・プロダクツ(Staco Energy Products))にそれぞれ接続し、80~85%に設定して加熱した。3時間振とうした後、PPCをMEKに溶解して、電界紡糸溶液Bを得た。電界紡糸溶液Bは、以下に記載されるように電界紡糸して繊維にする準備が整っていた。加熱中、瓶の外側に熱電対を使用し、実測値は80であった。

【0192】

電界紡糸プロセス: 使い捨て60mLシリンジ(ベクトン・ディッキンソン(Beckton-Dickinson)、ラザフォード(Rutherford)、ニュージャージー州)と、先端が丸くなつたステンレス鋼シリンジ先端(ED、ロードアイランド州イーストプロビデンス)をシリンジポンプ(オリオンセージ(Orion Sage)M365、サーモエレクトロンコーポレーション(Thermo Electron Corp.)、ベバリー、マサチューセッツ州)に接続したものとを用いて、電界紡糸装置を調製した。中央部に小さな穴(直径1.27mm)があるアルミニウムパネル(0.6mm×76.2mm×127mm; Q-パネルコーポレーション(Q-Panel Co.)、オハイオ州クリーブランド)をシリンジ先端の上部で滑らせ、シリンジ先端から約20mmのところに配置した。接地した高電圧電源(CZE1000R、スペルマンハイボルテージエレクトロニクス(Spellman High Voltage Electronics)、ニューヨーク州ホーポージ)をアルミニウムパネルの前面でシリンジ先端に接続した。

【0193】

アルミニウムベーキングシート(長さ30.5cm×幅20.3cm×深さ2.54cm; パクチブコーポレーション(Pactiv Corp.)、イリノイ州レークフォレスト)をグラウンド面として使用した。ガラススライド(所望によりITOでコーティングされ、約600オーム/スクエアの固有抵抗を有し、ミシガン州ホランドのオプテラ社(Optera Inc.)から入手可能)を両面テープでアルミ製の鍋に接続し、スライドをシリンジ先端から20cmのところに配置した。シリンジポンプを所望な流速に設定し、電力を20kVに設定した後、電源を入れ、ポリマー繊維をガラススライド表面に堆積させた。特定の実験

10

20

30

40

50

で設計される適切な時間で、各スライドを独立して調製した。

【0194】

これらの条件（流速10.2mL/時間で90秒）を用いて電界紡糸溶液Aから調製したPCL繊維の走査電子顕微鏡法（SEM）は、ほとんとが1ミクロン未満の繊維がランダムにもつれたものであり、いくつかの繊維は10ミクロンまでの直径を有していることを示していた。図9a～9bに示されるように、いくつかの繊維表面に玉も存在している。

【0195】

BHA/HEMA-IEM（アクリル酸ベヘニル/HEMA-IEM付加物）ポリマーの調製

磁性攪拌器を取りつけた250mL丸底フラスコに、BHA（18g）、HEMA（2g）、バゾ（VAZO）67（0.06g）、トルエン（40g）及び酢酸エチル（40g）を添加した。この固形分20%溶液を窒素で約10分間脱気し、密閉し、65に熱した油浴に20時間浸した。得られたポリマー溶液の50gアリコートを450mLガラス瓶に入れた。ポリマー中の固形分の重量及び2-HEMAの重量に基づいてヒドロキシル基のモル数を算出し、等モル数のIEMと数滴のDBTDL触媒とと一緒に添加した。得られた混合物を室温で12時間攪拌した。イソシアネートが完全に消費されたことをIR分光法によって確認した。

【0196】

溶媒を除去した後、得られた固体を、サイズ000の磁器瓶中で10mmジルコニア媒体（トウソー（Tosoh）YTZ、東ソー社（Tosoh Corporation）、日本、東京）450gを用いて、イソプロパノール70g中、100rpmで16時間ポールミルで粉碎した。デカンテーションによって媒体を分離し、無色懸濁液を得た。25でロータリーエバボレーターで溶媒を除去した後、減圧度6.7Pa（0.035torr）で2時間放置し、最後に減圧度0.13kPa未満（1torr未満）で30で18時間放置して溶媒を除去した。微細な無色粉末（BHA/HEMA-IEMポリマーと呼ばれる）を得て、これをさらに改変することなく使用した。CAPA-700粒径分析機（ホリバ社（Hori ba Corporation）、カリフォルニア州サンベール）を用いて粒径分析を行なった。5分間超音波処理する（ビブラセル（VibraCell）、ソニックスアンドマテリアルズ社（Sonics and Materials, Inc.）、コネティカット州ダンベリー）ことによって、粉末をイソプロパノールに再び懸濁させた。この方法によって、d50（メジアン）粒径は4.1マイクロメートルであると決定された。

【0197】

（実施例1）

HEMAに分散したインジウム-スズ酸化物（ITO）

HEMA（70.0g）、EFKA4400分散剤（0.5g）及びNANOOTEK0600ITO（10.0g）を混合し、サイズ000の磁器瓶で、トウソー（Tosoh）5mmYTZ粉碎媒体（450g）を用いて100rpmで72時間、ポールミルで粉碎することによって、ITOのHEMA分散液を調製した。得られた黄色分散液（実施例1）の粒径分析によって、ITOの平均粒径が160nmであることがわかった。

【0198】

（実施例2）

接着剤樹脂に分散したインジウム-スズ酸化物（ITO）

樹脂B（97重量%）及びTRB-SH7080（3重量%）を混合して、ITOの有効濃度が1.2重量%の分散液（実施例2）を得ることによって、ITOの接着剤樹脂分散液を調製した。モデル2500デンタルブルーランプ（Model 2500 Dental Blue Lamp）（3M社（3M Company））で（1cmディスクとして）硬化すると、紫色のモノマー分散液が緑色の透明ポリマーに変わった。

【0199】

（実施例3）

10

20

30

40

50

### 接着剤樹脂に分散したITO

樹脂B(78.3重量%)及びITO-HEMA(実施例1;21.7重量%)を混合して、ITOの有効濃度が2.7重量%の分散液(実施例3)を得ることによって、ITOの接着剤樹脂分散液を調製した。モデル2500デンタルブルーランプ(Model 2500 Dental Blue Lamp)(3M社(3M Company))で(1cmディスクとして)硬化すると、モノマー分散液が黄色の不透明ポリマーに変わった。

#### 【0200】

##### (実施例4)

###### 接着剤樹脂に分散したポリカプロラクトン(PC-L)

樹脂B(95.3重量%)及びトーン(TON)P767(4.7重量%)を混合し、スピードミキサー(DAC-150-FVZ)で3060rpmを4×30秒間操作して混合することによって、PC-Lの接着剤樹脂分散液(実施例4)を調製した。

10

#### 【0201】

##### (実施例5)

###### 接着剤樹脂に分散したPC-L及びITO

樹脂B(92.1重量%)、トーン(TONE)P767(5.0重量%)及びTRBSH7080(2.9重量%)を混合し、スピードミキサー(DAC-150-FVZ)で3060rpmで4×30秒間操作して混合し、ITOの有効濃度が1.2重量%の分散液(実施例5)を得ることによって、PC-L及びITOの接着剤樹脂分散液を調製した。

20

#### 【0202】

##### (実施例6)

###### 接着剤コンポジットに分散したITO

APCプラス(APC PLUS)歯科矯正用接着剤(97.5重量%)及びTRBSH7080(2.5重量%)を混合し、スピードミキサー(DAC-150-FVZ)を3000rpmで4×30秒間操作して混合し、ITOの有効濃度が1.0重量%の分散液(実施例6)を得ることによって、ITOの充填した接着剤分散液を調製した。

20

#### 【0203】

##### (実施例7)

###### 接着剤コンポジットに分散したPC-L及びITO

APCプラス(APC PLUS)歯科矯正用接着剤(95.0重量%)、トーン(TONE)P767(2.5重量%)及びTRBSH7080(2.5重量%)を混合し、スピードミキサー(DAC-150-FVZ)を3000rpmで4×30秒間操作して混合し、ITOの有効濃度が1.0重量%の分散液(実施例7)を得ることによって、PC-L及びITOの充填した接着剤分散液を調製した。

30

#### 【0204】

##### (実施例8)

###### 接着剤及びITOの連続層を含有するブラケット

クラリティ(CLARITY)ブラケット(3Mユニテック(3M Unitek))を、評価Dで記載されるようにシラン処理し、APCプラス(APC PLUS)歯科矯正用接着剤(3Mユニテック(3M Unitek))でコーティングした。コーティングされたブラケットの露出した接着剤末端をTRBSH7080ペーストでスタンプ加工(stamp)し、ITO含有材料の層を得た。「スタンプ加工された(stamped)」とは、ブラケットが低粘度のペーストに浸され、接着剤でコーティングされたブラケットの外側表面にペーストの薄層を作成することを意味する。コーティングされたブラケットをコーティング層が上を向くようにして保存し、すぐに結合強度を評価した。

40

#### 【0205】

##### (実施例9)

###### 接着剤、PC-L及びITOの連続層を含有するブラケット

クラリティ(CLARITY)ブラケット(3Mユニテック(3M Unitek))を、評価Dで記載されるようにシラン処理し、APCプラス(APC PLUS)歯科矯正用接着剤(3Mユニテック(3M Unitek))でコーティングした。コーティングされたブラケットの外側表面にペーストの薄層を作成することを意味する。コーティングされたブラケットをコーティング層が上を向くようにして保存し、すぐに結合強度を評価した。

50

ク (3M Unitek) ) でコーティングした。コーティングされたブラケットの露出した接着剤末端をトーン (TONE) P 7 6 7 粉末及び T R B S H 7 0 8 0 ペーストで (一般的に実施例 8 に記載されるように) 連続的にスタンプ加工 (stamp) し、P C L 含有材料及び I T O 含有材料の連続した層を得た。P C L 層及び I T O 層は、洗浄を容易にするために、ブラケット - 接着剤層から離れ、かつ歯に近いところで破壊が起こるよう、A P C プラス (APC PLUS) 接着剤層よりも薄くなるように設計された。

#### 【0206】

##### 評価 A

###### I T O を含有する硬化接着剤組成物 (実施例 2 及び 3) のサーモグラフィー分析

実施例 2 及び 3 の硬化したディスクサンプル (I T O の接着剤樹脂分散液) 及び成分を添加していない樹脂 B の硬化したサンプル (コントロール) を、I R 反射フィルターを取り外した 7 5 W Q T H の白色ライトガン (リテマアストラルデンタル (Litema Astral Dental) 、ドイツ、バーデンバーデン) で照射した。このライトガンを硬化したディスクの上面から 5 . 5 mm の位置に保持し、熱探知カメラ (T V S - 8 5 0 2 、アビオ (Avio) 、日本) をディスクから約 3 0 cm の位置に保持した。約 5 秒ごとに画像を記録し、見かけ温度を時間に対してプロットした。硬化したディスクサンプルの最大測定温度は両方とも約 2 5 0 であり、樹脂 B のコントロールの最大測定温度は約 5 0 であった。全 3 サンプルは、1 0 ~ 1 5 秒で最大温度に達した。それ故に、I T O を含有する硬化した歯科用接着剤は、近赤外 (N I R) 線で迅速に高温まで加熱されることが示された。

#### 【0207】

##### 評価 B

###### セラミックブラケット表面で硬化した I T O 含有接着剤組成物 (実施例 2) のサーモグラフィー分析

実施例 2 のサンプル (I T O の樹脂 B 分散液) 及び成分を添加していない樹脂 B のサンプル (コントロール) を使用し、以下の手順に従って歯科矯正用ブラケットをガラススライドに付着させた。

#### 【0208】

窓ガラススライド (厚み 3 mm × 幅 2 . 5 cm × 長さ 1 0 cm) を使用直前にメタノールで洗浄した。接着剤試験サンプル約 1 0 g を、洗浄したスライドの非蛍光側に 1 滴で置いた。トランセンド (TRANSCEND) 6 0 0 0 セラミックブラケット (3 M ユニテック (3M Unitek) 、カリフォルニア州モンロビア) を接着剤処方物の液滴の中に置き、ガラススライドに中圧 H g スポット硬化ランプ (1 0 0 W、スーパースポットマックス (Super Spot Max) 、レスコ (Lesco) 、カリフォルニア州トーランス) で 5 0 秒間照射して結合させた。

#### 【0209】

照射直後に、5 0 0 N ロードセルを取りつけたインストロン R 5 5 0 0 (Instron R5500) 装置 (インストロンコーポレーション (Instron Corp.) 、マサチューセッツ州カントン) を用いて、両ブラケットをガラススライドから剪断した。ブラケットを集め、ブラケットの角周辺の過剰な接着剤を注意深く削り、ブラケットのベースに硬化接着剤のみを残した。次いで、ブラケット / 硬化接着剤を以下のように N I R 線で加熱した。

#### 【0210】

ブラケットを、アルミニウム箔で覆われた白色紙カードの枠の上に置き、7 5 W Q T H のリテマアストラルデンタルライトガン (75W QTH Litema Astral Dental Light gun) (I R 反射フィルターを取り外したもの) を紙カードの枠の一端にあるブラケット上部から 1 mm 離れた位置に保持した。アビオ (Avio) 热探知カメラ (T V S - 8 5 0 2 、近接レンズ付) をブラケットのベースから約 7 . 5 cm 離れた位置に、ライトガンからの偶発的な直射光を避けるため、法線方向の角度で保持した。記録した温度は、サンプルの放射率が均一であると仮定した場合の見かけ温度であった。ライトガンの電源を入れた後、ブラケットのベースにある接着剤内部での温度上昇を監視した。画像を約 5 秒ごとに記録した。ブラケットのベースにある接着剤の温度を時間に対してプロットし、硬化した実施例

10

20

30

40

50

2の接着剤(ITO含有)は、20秒後に約140まで達し、コントロールの接着剤(ITOを含有せず)は、20秒後に約60までしか到達しないことが示された。

【0211】

これらのデータは、プラケットを通して、ITO存在下でPCLのような半結晶性ポリマーの $T_m$ まで硬化した接着剤を迅速に加熱することができる事を示す。この局所的な加熱によって、半結晶性ポリマーの $T_m$ よりも少し上の温度で溶融が起こり、剥離する。さらに、ITOの吸収スペクトルに合わないQTH源の使用は、NIRレセプターの吸収に合うNIR LED又は半導体レーザのような他のエネルギー源を使用可能であることを示唆する。

【0212】

10

評価C

PCL及び/又はPCL/ITOを含有する硬化した接着剤組成物(実施例4及び5)の結合強度評価

(ガラス表面からプラケットの剥離)

実施例4のサンプル(PCLの樹脂B分散液)及び実施例5のサンプル(PCL及びITOの樹脂B分散液)を使用し、評価Bに記載されるようにガラススライドに歯科矯正用プラケットを付着させた。10個のプラケットを各接着剤を用いて付着させた。

【0213】

本明細書に記載され、75W QTHのリテマアストラルデンタルライトガン(75W QTH Litema Astral Dental Light gun)(二色鏡を取り外したもの)を用いた照射を含むガラスの試験方法Aでの剪断結合強度を用いて、剪断結合強度を決定した。結果を表2に示し、NIR吸収剤ITO存在下で、剥離がきわめて容易である(すなわち結合強度が低い)ことが示された。NIR線に20秒間曝露したサンプルの概算温度は、実施例4では60未満であり、実施例5では100を超えていた。

20

【0214】

【表3】

表2. ガラス表面からセラミックプラケットの剥離。  
NIR線に20秒間曝露した後の剪断結合強度(MPa)。

30

| 実行   | 実施例4の接着剤<br>(PCL添加剤) | 実施例5の接着剤<br>(PCL+ITO添加剤) |
|------|----------------------|--------------------------|
| 1    | 5.74                 | 3.70                     |
| 2    | 4.90                 | 1.64                     |
| 3    | 4.59                 | 2.60                     |
| 4    | 4.85                 | 2.73                     |
| 5    | 4.98                 | 2.51                     |
| 6    | 4.14                 | 1.85                     |
| 7    | 3.49                 | 2.56                     |
| 8    | 4.19                 | 1.41                     |
| 9    | 4.96                 | 1.84                     |
| 10   | 5.91                 | 2.07                     |
| 平均値: | 4.77                 | 2.29                     |

40

【0215】

新しい硬化した接着剤サンプルのセットを用いて上述の評価を繰り返し、接着時のエイジングの効果を決定した。上述のように剥離する前に、ガラスプラケットに対する付着を

50

室温で2.5日間、室内灯のもとで維持した。結果を表3に示し、ここでもNIR吸収剤ITO存在下で、剥離がきわめて容易であることが示された。これらのデータは上述の評価よりも変動が大きいが、平均値はほぼ同じである。ITO含有サンプルの結合強度が低いことは、プラケットを通るNIR線によって生じる温度が、ITOを含有しないサンプルと比較してかなり高いことに起因している。

【0216】

【表4】

表3. 室温で2.5日間エイジングした後の、ガラス表面からセラミックプラケットの剥離  
NIR線に20秒間曝露した後の剪断結合強度 (MPa)。

| 実行   | 実施例4の接着剤<br>(PCL添加剤) | 実施例5の接着剤<br>(PCL+ITO添加剤) |
|------|----------------------|--------------------------|
| 1    | 4.55                 | 2.72                     |
| 2    | 5.96                 | 2.50                     |
| 3    | 6.28                 | 1.89                     |
| 4    | 3.53                 | 0.92                     |
| 5    | 3.17                 | 1.54                     |
| 6    | 5.02                 | 1.85                     |
| 7    | 5.60                 | 2.20                     |
| 8    | 2.54                 | 1.61                     |
| 9    | 6.10                 | 1.70                     |
| 10   | 4.84                 | 試験せず                     |
| 平均値: | 4.76                 | 1.88                     |

10

20

30

【0217】

評価D

ITO及び/又はPCL/ITOを含有する硬化した接着剤組成物(実施例6及び7)の結合強度評価

(ウシの歯表面からクラリティ(CLARITY) プラケットの剥離)

実施例6のサンプル(ITOのAPCプラス(APC PLUS)接着剤分散液)及び実施例7のサンプル(PCL及びITOのAPCプラス(APC PLUS)接着剤分散液)及び添加剤を含まないAPCプラス(APC PLUS)接着剤(コントロール)を使用し、ウシの歯に歯科矯正用プラケットを付着させた。5個のプラケットを各接着剤で付着させた。

【0218】

シラン処理されたクラリティ(CLARITY) プラケットをウシの歯に付着したもの用いて、本明細書に記載され、二色鏡を取り外したオルトラックス(ORTHOLUX) X T光源(3Mユニテック(3M Unitek))を用いたNIR照射を含む歯の試験方法Bでの剪断結合強度を用いて、剪断結合強度を決定した。さらに、実施例6、実施例7のサンプル及びコントロールサンプルの結合強度を、NIR照射を省く以外は同じ試験方法で、ほぼ室温で測定した。結果を表4に示し、NIR吸収剤ITO存在下で結合強度が低くなる傾向が示され、さらにPCL存在下で結合強度が低くなる傾向が示された。

【0219】

40

【表5】

| 表4. ウシの歯表面からクラリティ(CLARITY) ブラケットの剥離。<br>NIR線を60秒曝露した後、又はNIR線を曝露しない場合の剪断結合強度(MPa) |               |                      |      |                          |      |
|--|---------------|----------------------|------|--------------------------|------|
| 実行   | コントロール<br>接着剤 | 実施例6の接着剤<br>(ITO添加剤) |      | 実施例7の接着剤<br>(PCL+ITO添加剤) |      |
|  | NIRなし         | NIRなし                | NIR  | NIRなし                    | NIR  |
| 1  | 37.1          | 13.5                 | 22.4 | 9.8                      | 5.3  |
| 2  | 18.8          | 18.8                 | 10.2 | 16.3                     | 9.4  |
| 3  | 15.1          | 20.8                 | 8.2  | 16.7                     | 10.6 |
| 4  | 28.2          | 17.5                 | 16.7 | 11.0                     | 9.8  |
| 5  | 28.6          | 13.9                 | 22.8 | 17.1                     | 13.1 |
| 平均値：   | 25.5          | 16.9                 | 16.1 | 14.2                     | 9.6  |

## 【0220】

## 評価E

ITO又はPCL/ITOの層を含有する硬化した接着剤組成物(実施例8及び9)の  
結合強度評価

## (ウシの歯表面からクラリティ(CLARITY) ブラケットの剥離)

APCプラス(APC PLUS)接着剤でコーティングされ、シラン処理されたクラリティ(CLARITY) ブラケットを、評価D(及び歯の試験方法Bでの剪断結合強度)に記載されるように調製し、TRB SH7080ペーストでスタンプ加工し、ITO層を形成するか(実施例8)、又はトーン(TONE)P767ペースト粉末でスタンプ加工し、次いでTRB SH7080ペーストでスタンプ加工し、PCL及びITOの層を形成した(実施例9)。得られた層状のブラケットを37で24時間保存し、上述の評価D(及び歯の試験方法Bでの剪断結合強度)で記載されるように剥離した。PCLの層化は、おそらく粒径が比較的大きいために困難であることがわかっており、結果として、いくつかのPCLが層化したサンプルは結合プロセス中に失敗に終わったことを注記しておく。

## 【0221】

この結果を表5に示し、ITO及び/又はPCL材料を用いて層化することによって境界面で選択的な破壊を誘発させることが可能であることが示された。境界面にのみITOが存在することは、過剰な熱量の発生を抑えるという観点から有益である。

## 【0222】

10

20

30

## 【表6】

| 表5. ウシの歯表面からクラリティ(CLARITY) ブラケットの剥離。<br>NIR線を60秒曝露した後、又はNIR線を曝露しない場合の剪断結合強度(MPa) |                    |      |                        |      |
|--|--------------------|------|------------------------|------|
| 実行   | 実施例8の接着剤<br>(ITO層) |      | 実施例9の接着剤<br>(PCL+ITO層) |      |
|  | NIRなし              | NIR  | NIRなし                  | NIR  |
| 1  | 17.1               | 19.2 | 14.3                   | 5.7  |
| 2  | 13.5               | 17.5 | 2.0                    | 3.7  |
| 3  | 11.8               | 6.1  | 16.3                   | 試験せず |
| 4  | 40.0               | 2.9  | 15.9                   | 試験せず |
| 5  | 20.8               | 5.7  | 試験せず                   | 試験せず |
| 平均値：   | 20.6               | 10.3 | 12.1                   | 4.7  |

## 【0223】

## 実施例10及び比較例1(CE-1)

## 硬化した接着剤表面に層形成されたPCL繊維

接着剤(樹脂C; HEMA-89.6重量%、ビスGMA-9.5重量%、及びイルガキュア(IRGACURE)819-0.9%)1滴(約10mg)を、PCL繊維が堆積しているか又は堆積していない2つのITOコーティングされたガラススライド(固有抵抗は約600オーム/スクエア、ミシガン州ホランドのオプテラ社(Optera Inc.)から入手可能)にそれぞれ置いた。(出発物質の調製を参照すること。)接着剤は、PCL繊維を含まないスライドの表面に玉状にとどまっているが、PCLが堆積したスライドではすぐに濡れる。両方の場合で、別の接着剤の液滴を上述の液滴に添加し、歯科矯正用ブラケット(トランセンド(TRANSCEND)6000、3Mユニテック(3M Unitek))を各スライドの接着剤の液滴に配置した。この手順でPCL繊維はかなり濡れた。

## 【0224】

スーパースポットマックス(Super Spot Max)光ファイバー100W Hg-Xe光源(レスコ(Lesco)、カリフォルニア州トーランス)で30秒間照射し、ブラケットから39mm離れた位置に保持することによって、ブラケットを硬化させ、スライドに付着させた。得られたブラケットの集合体は、実施例10(PCL繊維あり)及び比較例1(CE-1)(PCL繊維なし)と指定された。

## 【0225】

## 実施例11及び比較例2(CE-2)

## 硬化した接着剤表面に層形成されたPCL繊維

実施例11(PCL繊維あり)及び比較例2(CE-2)(PCL繊維なし)を、樹脂Cの最初の1滴を添加した直後にブラケットを配置する以外は、実施例10及びCE-1に記載のとおり調製した。その結果、接着剤がPCL表面に広がる時間はなく、別の接着剤の液滴は必要でもないし、使用することもない。ブラケットを硬化させ、実施例10に記載されるようなスライドに付着させた。

## 【0226】

## 評価F

PCL繊維表面に層形成された、硬化した接着剤組成物(実施例10及び11)の結合強度評価

(ITO処理されたガラス表面からブラケット(トランセンド(TRANSCEND)6000)の剥離)

1000gのおもりをブラケットからつるし、250ワットIRランプ(ゼネラル・エ

10

20

30

40

50

レクトリック (General Electric) ) をフルパワーで操作してガラススライドの裏側を同時に加熱した。破壊するまでの時間および破壊時の温度を記録した。全プラケットについて破壊モードも記録した。ランプからガラススライドの裏側までの距離は 5 cm であった。纖維紡糸時間 (ガラススライド表面の P C L 繊維の性質を反映する) 、 550 nm でのトランス ( % ) ( P C で駆動する H P U V - J V i s ケムステーションソフトウェア ( PC running HP UV-JVis ChemStation software ) と接続したヒューレット・パッカード ( Hewlett Packard ) 8452 A 分光光度計で測定される) 、破壊時間、破壊時の温度、及び破壊モードを含む得られたデータを表 6 に示す。

【 0227 】

【表7】

表6：実施例10～11及び比較例1～2（CE-1及びCE-2）の結果

| 実施例／<br>実行 | 繊維紡糸時間 | 550 nmでの<br>トランス（%） | 破壊時間<br>(分:秒) | 温度（℃）<br>破壊時 | 破壊モード                |
|------------|--------|---------------------|---------------|--------------|----------------------|
| CE-1／実行1   | コントロール | 79.2                | 8:45          | 130          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| CE-1／実行2   | コントロール | 79.4                | 10:00         | 121          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行3     | 5秒     | 39.6                | 5:44          | 119          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行4     | 5秒     | 41.9                | 1:43          | 84           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行5     | 10秒    | 23.2                | 3:49          | 116          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行6     | 10秒    | 22.5                | 2:43          | 112          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行7     | 15秒    | 16.1                | 5:27          | 133          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 10／実行8     | 15秒    | 13.4                | 7:04          | 142          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| CE-2／実行9   | コントロール | 79.7                | 2:18          | 100          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| CE-2／実行10  | コントロール | 79.5                | 3:22          | 113          | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| CE-2／実行11  | コントロール | 80                  | 3:15          | 100          | ガラス表面に70%残った<br>凝集破壊 |
| 11／実行12    | 5秒     | 51.2                | 1:27          | 81           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行13    | 5秒     | 45.5                | 1:18          | 96           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行14    | 5秒     | 55.5                | 0:45          | 60           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行15    | 10秒    | 26.9                | 0:52          | 69           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行16    | 10秒    | 23.9                | 1:27          | 81           | プラケットでの接着剤破壊         |
| 11／実行17    | 10秒    | 22.6                | 1:05          | 75           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行18    | 15秒    | 18.5                | 0:44          | 69           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行19    | 15秒    | 17.5                | 1:07          | 87           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行20    | 15秒    | 20.2                | 1:12          | 91           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行21    | 20秒    | 15.4                | 1:33          | 90           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行22    | 20秒    | 16.4                | 1:11          | 91           | ガラス表面での接着剤の破壊        |
| 11／実行23    | 20秒    | 17.1                | 1:23          | 81           | ガラス表面での接着剤の破壊        |

## 【0228】

プラケットを加熱すると、PCLは、目で明らかに識別できるほど溶融した。PCLは溶融すると、濁った白色から透明になった。プラケットの破壊は、目で識別できる明らかなクリープは起こらず、突然であることが観察された。表6に示される破壊時の温度は、プラケットの上（ランプに近いところ）の短い距離で測定され、PCL-プラケット境界面の温度を示すものではないことを指摘されるべきである。

## 【0229】

10

20

30

40

50

実施例 10 の結果は、PCL 存在下で予想よりも接着性の低下を示しているが、ガラススライド表面の PCL 繊維濃度が高くなると破壊するまでの時間が顕著に短くなるという明らかなパターンは存在しない。このデータにも大きな変動が存在する。

#### 【0230】

実施例 11（過剰な接着剤の使用を避けた）の結果は、変動が少なく、PCL 層の溶融時に接着性が下がるという一貫性のあるパターンを示す。破壊時の測定温度は、PCL（トーン（TONE）P767）の融点が材料の熱履歴に依存して 57 ~ 64 の範囲であることから、合理的なものであると考えられる。

#### 【0231】

実施例 11 のデータは、境界面に熱可塑性材料の繊維（好ましくはナノ繊維）を配置することによる剥離の概念と整合性がある。表 6 から、非常に粗いPCL 繊維層でさえ、剥離時間に十分影響を与えていることは明らかである（例えば、実施例 11 / 実行 12 ~ 13 の繊維紡糸時間「5秒」を参照）。これらの結果は、結合境界面のわずかな改変であっても信頼性のある有効な剥離をもたらすことを示唆している。熱可塑性プラスチック（例えば PCL 繊維）を歯 - 接着剤境界面に使用することによって、要求に応じて熱を適用して剥離することができるはずである。

#### 【0232】

##### 実施例 12 A ~ B 及び比較例 3

ITO ナノ粒子を含有し、硬化した接着剤表面に層形成した PCL 繊維

ガラスバイアルに、電界紡糸溶液 A（トーン（TONE）P76720% MEK 溶液）のサンプル（10.0 g）及び TRB SH7080（0.30 g）を入れた。この混合物を木製の棒を使って手で攪拌すると濁った青色溶液が得られ、これを 60 mL 使い捨てシリンジに移し、電界紡糸を行なった。出発物質の調製に記載されるように、流速を 10.2 mL / 時間に設定して電界紡糸を行なった。透過率の測定値を利用して、ITO 粒子を含有しないものとよく似た密度を得るのを促すように、ガラススライド表面の繊維密度を監視した。これらの条件を用いて調製した繊維の走査電子顕微鏡法は、ほとんどが 1 ミクロン未満の繊維がランダムにもつれたものであり、いくつかの繊維は 10 ミクロンまでの直径を有していることを示す。図 10 a ~ 10 b の顕微鏡写真に示されるように、繊維のいくつかは大きな玉で存在する。PCL 及び ITO 繊維のもつれたものを実施例 12 A と称した。対応する PCL (ITO なし) 繊維のもつれたものも調製した。

#### 【0233】

接着剤（樹脂 D、出発物質の調製を参照）1滴（約 10 mg）を、PCL / ITO 繊維のもつれたもの（実施例 12 A）又は PPC のみの繊維のもつれたもののいずれかを有するガラススライドに置いた。すぐに、歯科矯正用ブラケット（トランセンド（TRANSCEND）6000、3M ユニテック（3M Unitek））を各ガラススライド表面にある各接着剤の液滴の上に置いた。光ファイバーの先端がブラケット表面にわずかに残るように配置されたキュアリングライト（Curing Light）2500（3M E S P E）で 20 秒間照射することによって、ブラケットをすぐに硬化させ、スライドに付着させた。得られたブラケットの集合体を実施例 12 B（PCL / ITO を含む繊維）及び比較例 3（CE-3）（PCL のみの繊維）と称した。

#### 【0234】

##### 実施例 13 A ~ B 及び比較例 4

ITO ナノ粒子を含有し、硬化した接着剤表面に層形成した PPC 繊維

ガラスバイアルに、電界紡糸溶液 B（20%、MEK 中 QPAC-40 10 g）のサンプル（10 g）、TRB SH7080（0.60 g）及び DBU（0.09 g）を入れた。（ポリカーボネートは、塩基感受性を有することが示されており、それ故に、分解温度の低下に影響を与えるために、ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン（DBU）を濃度 1% で紡糸処方物に添加した。ITO ナノ粒子を含有する処方物については、QPAC-40 溶液及び TRB SH7080 をガラスバイアルに入れ、手で攪拌して混合した後、DBU を添加し、手で攪拌した。

10

20

30

40

50

## 【0235】

上に記載されるように(出発物質の調製を参照)、流速を2.0mL/時間に設定し、持続時間を約120秒に設定して、電界紡糸を行なった。透過率の測定値を利用してガラススライド表面の纖維密度を監視し、多くの場合、コントロールスライド(ITO粒子を含有しないもの)に近い透過率を得るためにさらなる電界紡糸を必要とした。電界紡糸プロセス中に、液滴をアルミニウムグラウンド面及びガラススライド表面に堆積させ、それ故に、電界紡糸溶液B(5g、Q P A C - 4 0 2 0 % M E K 溶液)、T R B S H 7 0 8 0 (0.30g)及びD B U (0.05g)を含有する新しい紡糸处方物を調製した。最後の2つのスライド(実施例14/実行23~24)は、この新しい紡糸处方物でコーティングしたものである。これらの条件を用いて調製した纖維の走査電子顕微鏡法(図1 1 a~11 b)は、600nm~1000nmの非常に均一な纖維直径分布を有する纖維のもつれたものであることを示していた。P P C / D B U 及び I T O 繊維のもつれたものを実施例13 Aと指定した。対応するP P C / D B U ( I T O なし) 繊維のもつれたものも調製した。

## 【0236】

接着剤(樹脂D、出発物質の調製を参照)1滴(約10mg)を、P P C / D B U / I T O 繊維のもつれたもの(実施例13 A)又はP P C / D B U のみの纖維のもつれたもののいずれかを有するガラススライドに置いた。すぐに、歯科矯正用プラケット(トランセンド(TRANSCEND)6000、3Mユニテック(3M Unitek))を各ガラススライド表面にある各接着剤の液滴の上に置いた。光ファイバーの先端がプラケット表面にわずかに残るよう配置されたキュアリングライト(Curing Light)2500(3M E S P E)で20秒間照射することによって、プラケットをすぐに硬化させ、スライドに付着させた。得られたプラケットの集合体を実施例13 B(P P C / D B U / I T O を含む纖維)及び比較例4(C E - 4)(P C L / D B U のみの纖維)と指定した。

## 【0237】

## 実施例14 A~14 B及び比較例5

N I R(近I R)吸収性色素を含有し、硬化した接着剤表面に層形成されたP C L 繊維ガラスバイアルに、電界紡糸溶液A(トーン(TONE)P 7 6 7 2 0 % M E K 溶液)のサンプル(10.0g)及びエポライト(EPOLIGHT)2057色素(0.033g)を入れた。この混合物を木製の棒を使って手で攪拌すると緑色溶液が得られ、これを60mL使い捨てシリンジに移し、電界紡糸を行なった。出発物質の調製に記載されるように、流速を2.0mL/時間に設定して電界紡糸を行なった。透過率の測定値を利用して、色素を含有しないものとよく似た密度を得るのを促すように、ガラススライド表面の纖維密度を監視した。これらの条件を用いて調製した纖維の走査電子顕微鏡法は、ほとんどが1ミクロン未満の纖維がランダムにもつれたものであり、いくつかの纖維(5%未満)は10ミクロンまでの直径を有していることを示す。図12 a~12 bの顕微鏡写真に示されるように、纖維のいくつかは大きな玉で存在する。P C L 及び色素を有する纖維のもつれたものを実施例14 Aと指定した。対応するP C L(色素なし)纖維のもつれたものも調製した。

## 【0238】

接着剤(樹脂D)を使用して、実施例12 Bに示されるように、ガラススライドにプラケットを付着させた。得られたプラケットの集合体を実施例14 B(P C L / 色素を含む纖維)及び比較例5(C E - 5)(P C L のみの纖維)と指定した。

## 【0239】

## 評価 G

P C L / I T O 、 P P C / D B U / I T O 及び P C L / 色素の纖維のもつれたものが層形成された、硬化した接着剤組成物(実施例12 B、13 B及び14 B)の結合強度評価(ガラス表面からプラケット(トランセンド(TRANSCEND)6000)の剥離)

1500gのおもりをプラケットからつるし、同時に、I R反射フィルターが取り外された75W Q T H白色ガン(リテマアストラルデンタルライトガン(Litema Astral De

10

20

30

40

50

ntal Light gun) ) でガラススライドの裏側を照射した。光ファイバーの末端がガラススライドに接するように、ライトガンを付着したブラケットの背後に直接配置した。破壊するまでの時間および破壊時の温度を記録した。全ブラケットについて破壊モードも記録した。550 nmでの透過率(%) (PCで駆動するHP UV-JVisケムステーションソフトウェア(PC running HP UV-JVis ChemStation software)と接続したヒューレット・パッカード(Hewlett Packard)8452A分光光度計で測定される)、破壊時間及び破壊モードを含む得られたデータを表7に示す。

【0240】

【表8】

10

表7：実施例12B、13B、14B及び比較例3～5(CE-3、CE-4及びCE-5)の結果

| 実施例  | 実行 | 550 nmでのトランス(%) | 破壊時間(分:秒) | 破壊モード         |
|------|----|-----------------|-----------|---------------|
| CE-3 | 1  | 1.005           | >3:00     | なし            |
|      | 2  | 1.739           | >3:00     | なし            |
|      | 3  | 1.976           | 2:06      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 4  | 1.106           | 2:12      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 5  | 2.481           | >3:00     | なし            |
| 12B  | 6  | 4.02            | 1:10      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 7  | 1.697           | 0:52      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 8  | 3.447           | 1:25      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 9  | 0.679           | 0:55      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 10 | 0.713           | 1:15      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
| CE-4 | 11 | 4.284           | >3:00     | なし            |
|      | 12 | 2.086           | 2:50      | 混合            |
|      | 13 | 2.118           | >3:00     | なし            |
|      | 14 | 5.135           | >3:00     | なし            |
|      | 15 | 5.495           | >3:00     | なし            |
| 13B  | 16 | 2.418           | 1:28      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 17 | 4.551           | 0:17      | 混合            |
|      | 18 | 5.549           | 0:22      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 19 | 4.596           | 1:33      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 20 | 4.634           | >3:00     | なし            |
| CE-5 | 21 | 4.251           | 1:36      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 22 | 4.122           | 0:04      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 23 | 3.838           | 0:58      | ガラス表面での接着剤の破壊 |
|      | 24 | 3.889           | 1:39      | ガラス表面での接着剤の破壊 |

20

30

40

【0241】

50

プラケットに20秒間照射した後に、PCL繊維（実施例12B及びCE-3）の溶融は目で識別できるほど明らかであった。PCLは溶融すると、濁った白色から透明になった。プラケットの破壊は、目で識別できる明らかなクリープは起こらず、突然であると観察された。表7のデータは、PCLのみを含む繊維がもつれたものを有する結合したプラケット（CE-3）は、75ワットQTH電球で照射しても接着剤の強度はほとんど変化しないか、又は全く変化せず、一方、ITO含有PCLナノ繊維を有するサンプル（実施例12B）に照射すると、接着剤の強度が顕著に低下することを示す。

#### 【0242】

プラケットに30秒間照射した後に、PPC繊維（実施例13及びCE-4）の溶融及び分解は目で識別できるほど明らかであった。濁った繊維のもつれたものが、結合したプラケット周囲で透明な環に変化した。プラケットの破壊は、目で識別できる明らかなクリープは起こらず、突然であると観察された。コントロールサンプルの1つ（実行12）は、混合した破壊モードを示した。これは、接着剤／ガラス境界面での完全な接着剤の破壊がプラケットの背後で直接観察されたが、接着剤の凝集破壊がプラケットの上部の縁で観察され、プラケットの縁で接着剤の鋭い破壊が見られたことを意味する。いくつかの接着剤は、プラケットの上のガラス基板表面に残ったが、プラケットの下の接着剤は除去された。表7のデータは、PPC/DBUのみを含む繊維がもつれたものを有する結合したプラケット（CE-4）は、75ワットQTH電球で照射しても接着剤の強度はほとんど変化しないか、又は全く変化せず、一方、ITO含有PPC/DBUナノ繊維を有するサンプル（実施例13B）に照射すると、接着剤の強度が顕著に低下することを示す。

10

#### 【0243】

プラケットに20秒間照射した後に、PCL繊維（実施例14B及びCE-5）の溶融は目で識別できるほど明らかであった。PCLは溶融すると、濁った白色から透明になった。プラケットの破壊は、目で識別できる明らかなクリープは起こらず、突然であると観察された。表7のデータは、エポライト（EPOLIGHT）色素を含有するPCLナノ繊維を75ワットQTH電球で照射した場合、接着強度の低下を示す。

20

#### 【0244】

##### （実施例15）

接着剤樹脂に分散したBHA/HEMA-IEM粒子及びITO樹脂A（71.2重量%）、BHA/HEMA-IEM粒子（24.3重量%、出発物質の調製を参照）及びTRB-SH7080（4.5重量%）を混合し、スピードミキサー（モデルDAC-150-FVZ）を3000rpmで60秒間×3サイクル混合し、ITOの有効濃度が1.8重量%の分散液（実施例15）を得ることによって、熱感応性材料及びITOの接着剤樹脂分散液を調製した。

30

#### 【0245】

##### 評価H

BHA/HEMA-IEM粒子を含有する硬化した接着剤組成物（実施例15）の結合強度評価

ウシの歯表面からトランセンド（TRANSCEND）6000プラケットの剥離

実施例15のサンプルを使用して、歯科矯正用プラケットをウシの歯に付着させた。5個のプラケットを、使用する2つのそれぞれの手順で付着させた。

40

#### 【0246】

一般的に、デンタルハロゲンランプモデル2500（3M E S P E）を20秒間使用してプラケットを歯に付着させる以外は、本明細書に記載の歯の試験方法Aでの剪断結合強度を用い、ウシの歯に付着したトランセンド（TRANSCEND）6000プラケットを用いた剪断結合強度を決定した。手順Aでは、歯の試験方法Aに記載されるようなインストロン（Instron）R5500でプラケットを剪断剥離した。手順Bでは、プラケットをインストロン（Instron）装置に入れ、金コーティングされた楕円形のリフレクタ（モデルL6408-G、ギルウェイサイエンティフィック（Gilway Scientific）、マサチューセッツ州ウォバーン）及びNIRを伝達する光ファイバー（ニューポートオリエル（Newpor

50

t Oriel)、スタンフォード、コネティカット州)を有する石英 - タングステン - ハロゲンランプを取りつけたクーダ (Cuda) 光ファイバー光源 (モデル I - 100、スノプティックテクノロジーズ (Sunoptic Technologies)、ジャクソンビル、フロリダ州) で 10 秒間照射した。NIR を 10 秒間曝露した直後にインストロン (Instron) ロードフレームを動かした。結果を表 8 に示し、NIR を曝露していないサンプルと比較して、10 秒間 NIR を曝露した後のサンプルの結合強度が顕著に下がっていることを示す。

【0247】

【表 9】

表 8. ウシの歯表面からトランセンド (TRANSCEND) ブラケットの剥離  
剪断結合強度 (MPa)

| 実行    | 実施例 15        | 実施例 15           |
|-------|---------------|------------------|
|       | 手順 A (NIR なし) | 手順 B (NIR 10 秒間) |
| 1     | 8.39          | 3.20             |
| 2     | 9.83          | 4.45             |
| 3     | 9.85          | 3.72             |
| 4     | 6.86          | 3.56             |
| 5     | 6.98          | 2.32             |
| 平均値 : | 8.38          | 3.45             |

10

20

【0248】

(実施例 16)

t - BOC DMA / HEMA / イルガキュア (IRGACURE) / スルホニウム塩 / NIR 吸收剤を含有する接着剤を用いる、歯の表面での光結合及び光と熱による剥離

t - BOC DMA を含有する接着剤の光結合性能及び光と熱による剥離性能を示すために、t - BOC DMA を含有する接着剤コーティングを調製し、光化学的に硬化して歯科矯正用ブラケットをウシの歯表面に付着させた。付着したブラケットに順に UV A 光及び熱 (接着剤中に存在する近赤外 (NIR) 吸收剤に白色光を照射することによって発生する) を加え、剪断結合強度を決定した。これらの手順を以下のように行った。

【0249】

HEMA (51.1%)、t - BOC DMA (5.7%)、Ar<sub>3</sub>S<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (50% プロピレンカーボネート溶液 5.4%)、イルガキュア (IRGACURE) 819 (0.5%)、TRB SH7080 NIR 吸收剤 (2.1%) 及び SO - E 2 シリカ粉末充填剤 (35.2%) からなる接着剤处方物 (実施例 16) を、ブランソンモデル (Branson Model) 2510 超音波槽 (ブランソン (Branson)、コネティカット州ダンベリー) 中で成分を 20 分間混合することによって調製した。

【0250】

13 個のウシの歯をポリ (メチルメタクリレート) ベースの中に置き、アドパー プロンプト L - ポップ (ADPER PROMPT L-Pop) セルフエッチング接着剤 (3M E-S-P-E、ミネソタ州セントポール) を用いて 30 分間エッチングし、下塗りし、空気流を流して過剰の接着剤を除去した。接着剤組成物約 10 mg (1 滴) を、処置した歯表面に置いた。トランセンド (TRANSCEND) 6000 セラミックブラケット (品番 59543 - 01、3M ユニテック (3M Unitek)) を接着剤处方物の液滴の中に注意深く置き、420 nm 超過分を通すフィルター (GG420、エスコプロダクツ (Esco Products)) を取り付けたレスコスーパー スポットマックス (Lesco Super Spot Max) 光源で全 13 ブラケットを照射することによって結合させた。30 秒間隔で 15 秒間の照射を 2 回行なった。

【0251】

剥離実験では、結合したブラケットのうち 7 個 (試験サンプル) に、同じレスコスーパー

30

40

50

ースポットマックス (LESCO Super Spot Max) 光源 (GG 420 フィルターなし) を用いて UVA 光に  $6 \times 10$  秒間曝露することによって照射した。所与の歯の加熱しすぎを防ぐため、各照射時間には 30 秒間のインターバルを入れた。結合したプラケットのうち 6 個 (コントロール) に、同じレスコスーパー・スポットマックス (LESCO Super Spot Max) 光源 (420 nm 超過分を通す GG 420 フィルターを取り付け、これにより UVA 活性化工程中に光源から発生する熱を模倣し、UVA 光は存在しない) を用いて、30 秒間隔で 10 秒間  $\times$  6 サイクル曝露することによって照射した。結合したプラケットサンプルのうち 7 個に、同じレスコスーパー・スポットマックス (LESCO Super Spot Max) 光源 (フィルターなし) を用いて UVA 光に 30 秒間隔で  $6 \times 10$  秒間曝露することによって照射した。次いで、本明細書に記載の歯の試験方法 C での剪断結合強度によって、結合強度を決定した。

【0252】

結果を表 9 に示した。UV を照射しないで 6 回、UV を 60 秒照射して 7 回実行し、それぞれの一連の実行の平均を示している。

【0253】

【表 10】

表 9 ガラス表面からセラミックプラケットの剥離。

100°Cでの剪断データ (MPA)

| 実行   | UVなし | UV 60 秒 |
|------|------|---------|
| 1    | 4.78 | 1.09    |
| 2    | 5.24 | 0.62    |
| 3    | 3.77 | 0.78    |
| 4    | 9.09 | 0.98    |
| 5    | 8.67 | 1.37    |
| 6    | 3.29 | 1.13    |
| 7    | —    | 1.11    |
| 平均値： | 5.81 | 1.01    |

10

20

30

【0254】

表 9 のデータから、UVA を照射していないコントロールサンプルと比較して、UVA 光を照射したプラケットサンプルの接着は、約 100 % で顕著に破壊することがわかる。

【0255】

(実施例 17)

CHDVEDMA / HEMA / イルガキュア (IRGACURE) / スルホニウム塩 / NIR 吸收剤を含有する接着剤を用いる、歯の表面での光結合及び光と熱による剥離

CHDVEDMA を含有する接着剤の光結合性能及び光と熱による剥離性能を示すために、CHDVEDMA を含有し、シリカで充填された歯科矯正用コーティングを調製し、光化学的に硬化して歯科矯正用プラケットをウシの歯表面に付着させた。付着したプラケットに順に UVA 光及び熱 (接着剤中に存在する近赤外 (NIR) 吸收剤に白色光を照射することによって発生する) を加え、剪断結合強度を決定した。これらの手順を以下のように行なった。

【0256】

CHDVEDMA (26.5 重量 %)、HEMA (26.5 重量 %)、Ar<sub>3</sub>S<sup>+</sup>P F<sub>6</sub><sup>-</sup> (3.3 重量 %)、イルガキュア (IRGACURE) 819 (0.6 重量 %)、SO-E2 充填剤 (39.9 重量 %) 及び TRB-SH7080 (3.3 重量 %) の液体接着剤処方物 (実施例 17) を、D A C - 150 スピードミキサー (SpeedMixer) (ドイツのハムの

40

50

ドイツホースチャイルド社 (Hauschild & Co) で製造、サウスカロライナ州ランドラム (Landrum) のフラックテック社 (FlackTek, Inc) によって販売) 中で、合わせた成分を室温で 3 × 1 分間混合することによって調製した。

【 0 2 5 7 】

9 個のウシの歯をポリ (メチルメタクリレート) ベースの中に置き、乾燥空気流で乾燥し、アドパー プロンプト L - ポップ (ADPER PROMPT L-Pop) セルフエッチング接着剤 (3 M E S P E、ミネソタ州セントポール) を用いて 10 秒間エッチングし、下塗りし、空気流を流して過剰の接着剤を除去した。歯科矯正用接着剤組成物約 10 mg を、処置した歯表面に置いた。トランセンド (TRANSCEND) 6000 セラミック ブラケット (品番 5 10 9543-01、3 M ユニテック (3M Unitek) ) を接着剤处方物の液滴の中に注意深く置き、420 nm 超過分を通すフィルター (GG420、エスコ プロダクツ (Esco Products) ) を取り付けたレスコ スーパースポットマックス (Lesco Super Spot Max) 光源で全 9 ブラケットを照射することによって結合させた。30 秒間隔で 15 秒間の照射を 2 回行なった。

【 0 2 5 8 】

剥離実験では、結合したブラケットのうち 4 個 (試験サンプル) に、同じレスコ スーパースポットマックス (LESCO Super Spot Max) 光源 (フィルターなし) を用いて UVA 光に 6 × 10 秒間曝露することによって照射した。所与の歯の加熱しすぎを防ぐため、各照射時間には 30 秒間のインターバルを入れた。結合したブラケットのうち 5 個 (コントロール) に、同じレスコ スーパースポットマックス (LESCO Super Spot Max) 光源 (420 nm 超過分を通す GG420 フィルターを取り付け、これにより UVA 活性化工程中に光源から発生する熱を模倣し、UVA 光は存在しない) を用いて、10 秒間 × 6 回曝露することによって照射した。結果として、4 個の結合したブラケットを UV で活性化させ、5 個の結合したブラケットは UV で活性化させなかった。次いで、本明細書に記載の歯の試験方法 C での剪断結合強度によって、結合強度を決定した。

【 0 2 5 9 】

2 つの異なるレベルの UVA 照射で (すなわち、UVA なし、及び UVA に 6 × 10 秒間曝露) 4 ~ 5 回繰り返した結果と、各レベルの平均値を表 10 に示す。

【 0 2 6 0 】

【表 11】

30

表 10 歯の表面からセラミック ブラケットの剥離。  
約 100 °C で曝露した後の結合強度 (MPa)

| 実行    | UVA なし | UVA 6 × 10 秒間 |
|-------|--------|---------------|
| 1     | 5.58   | 2.51          |
| 2     | 5.36   | 2.59          |
| 3     | 3.82   | 3.71          |
| 4     | 7.67   | 3.85          |
| 5     | 6.94   | —             |
| 平均値 : | 5.87   | 3.16          |

40

【 0 2 6 1 】

表 10 のデータから、UVA を照射していないコントロール ブラケットと比較して、UVA 光を照射した試験 ブラケットの接着は、(可視光による加熱後に) 顕著に破壊することがわかる。全 ブラケット (コントロール ブラケット 及び 試験 ブラケット) の破壊モードは凝集性であった

(実施例 18 ~ 19 )

50

接着剤樹脂に分散したR F吸収性磁気セラミック粉末及びP C L樹脂B(20重量%)、トーン(TONE)P 7 6 7(5.0重量%)、充填剤E(70.0重量%)及びN i Z nフェライト粉末(5.0重量%)を混合し、スピードミキサー(D A C - 1 5 0 - F V Z)で3 0 6 0 r p mで4×30秒間操作して混合して組成物(実施例18)を得ることによって、P C L、N i Z nフェライト及び充填剤が接着剤樹脂に分散した組成物を調製した。

## 【0262】

P C L及びM g - M n - Z n混合フェライトの樹脂B組成物(実施例19)を、N i Z nフェライトをM g - M n - Z n混合フェライトに変える以外は、実施例18と同じ様式で調製する。

10

## 【0263】

ウシの歯(prophyed bovine teeth)をトランスボンド(Transbond)S E P及び接着剤として上述の組成物(実施例18及び19)を用いたP M M Aの中に置き、これにトランセンド(Transcend)6 0 0 0 ブラケットを結合させた。結合したブラケットを3 7 の水中に24時間保存し、歯の試験方法Cでの剪断結合強度を用い、以下のように変更して、インストロン(Instron)で剥離した:リテマアストラル(Litema Astral)光源を1 0 0 k H zで作動するR F源と交換する。ブラケットにR Fを10秒間照射し、R F照射直後にインストロン(Instron)ロードフレームを動かす。コントロールサンプル(実施例18及び19と同じであるが、組成物中にフェライトを含まない)を同様に剥離する。

20

## 【0264】

本発明の範囲及び精神を逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明白であろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図し、本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0265】

【図1】本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物をベース表面に有する歯科矯正装具の斜視図。

30

## 【図2】図1の歯科矯正装具の側面図。

【図3】本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物をベース表面に有する歯科矯正装具がパッケージ内にあり、カバーが部分的に開いている、パッケージ化された物品の斜視図。

【図4】ベース表面に複数の層を有する歯科矯正装具の側面図であり、この複数の層の少なくとも一層が、本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物。

【図5】ベース表面に複数の層を有する歯科矯正装具の側面図であり、この複数の層の少なくとも一層が、本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物。

【図6】ベース表面に複数の層を有する歯科矯正装具の側面図であり、この複数の層の少なくとも一層が、本発明の硬化性歯科用組成物及び硬化歯科用組成物。

【図7】本明細書に記載される三級-ブチルオキシカルボニル-2-ヒドロキシエチルジメタクリレート(t-B O C D M A)を調製するための代表的な方法の略図。

40

【図8】本明細書に記載されるシクロヘキシルジビニルエーテルジメタクリレート(C H D V E D M A)を調製するための代表的な方法の略図。

## 【図9a】ポリ(カプロラクトン)(P C L)ナノ纖維の走査電子顕微鏡写真。

## 【図9b】図9aで示されるナノ纖維のさらに高倍率の拡大図。

【図10a】インジウム-スズ酸化物(I T O)粒子を含むポリ(カプロラクトン)(P C L)ナノ纖維の走査電子顕微鏡写真。

## 【図10b】図10aで示されるナノ纖維のさらに高倍率の拡大図。

【図11a】ポリ(プロピレンカーボネート)(P P C)ナノ纖維の走査電子顕微鏡写真を示す。

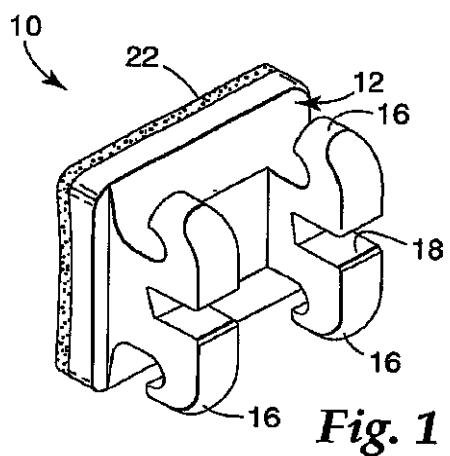
50

【図11b】図11aで示されるナノ纖維のさらに高倍率の拡大図。

【図12a】近赤外（NIR）吸収性色素を含むポリ（カプロラクトン）（PCL）ナノ纖維の走査電子顕微鏡写真。

【図12b】図12aで示されるナノ纖維のさらに高倍率の拡大図。

【図1】



【図2】

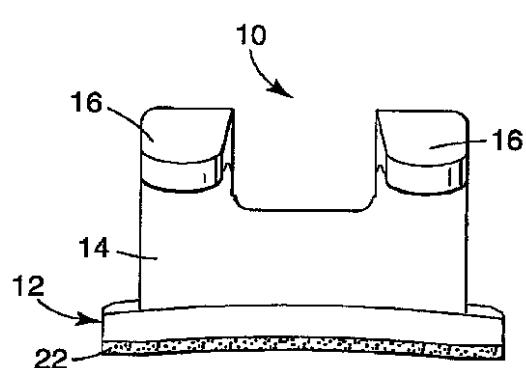


Fig. 2

【図3】

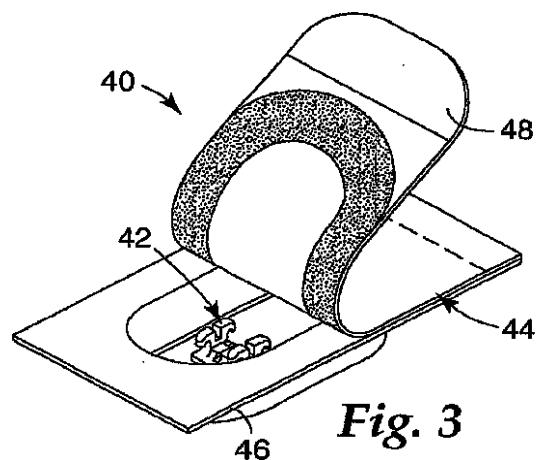


Fig. 3

【図4】

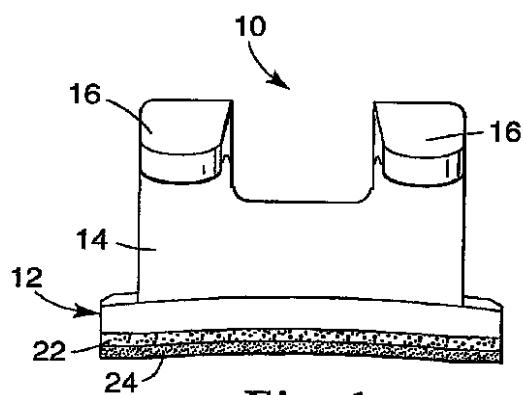


Fig. 4

【図5】

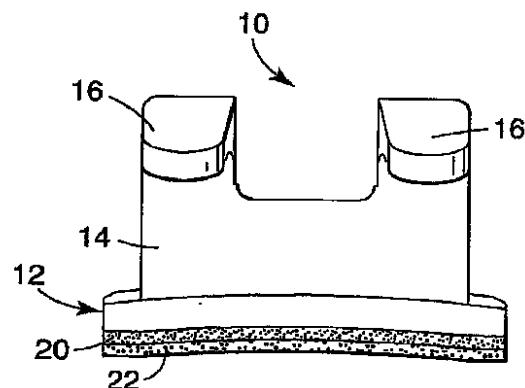


Fig. 5

【図6】

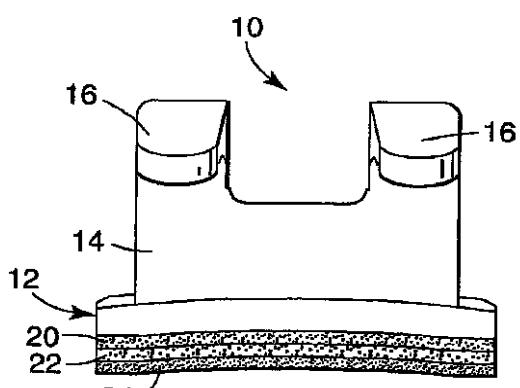


Fig. 6

【図7】

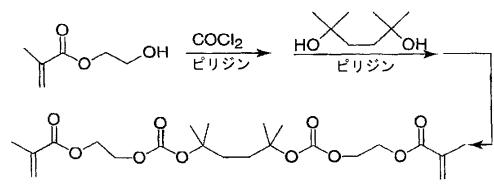


Fig. 7

【図9 a】

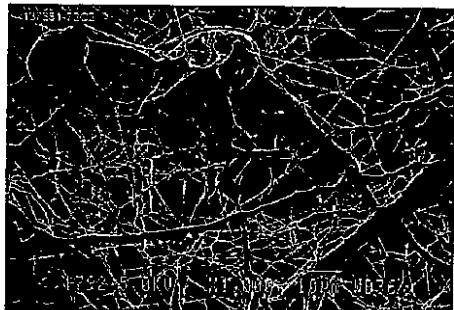


Fig. 9a

【図8】

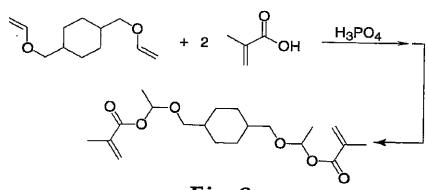


Fig. 8

【図9 b】

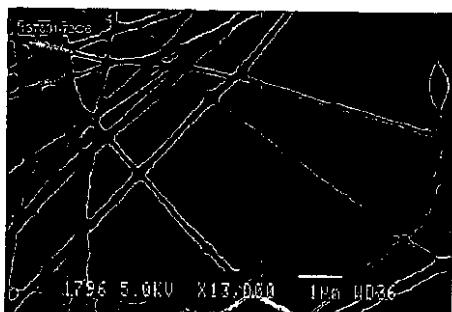


Fig. 9b

【図10 b】

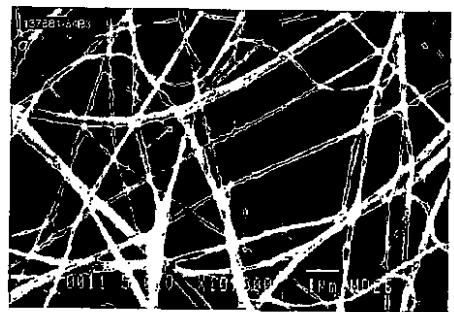


Fig. 10b

【図10 a】

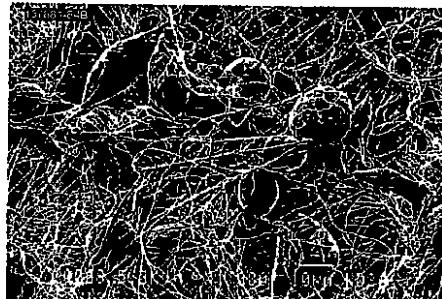


Fig. 10a

【図11 a】

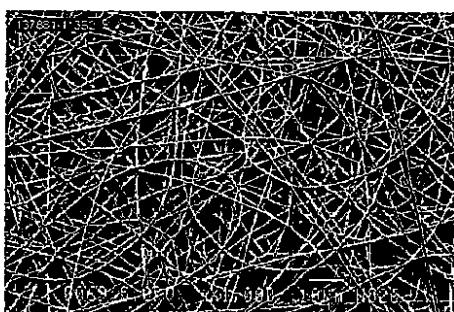


Fig. 11a

【図 1 1 b】



Fig. 11b

【図 1 2 a】



Fig. 12a

【図 1 2 b】

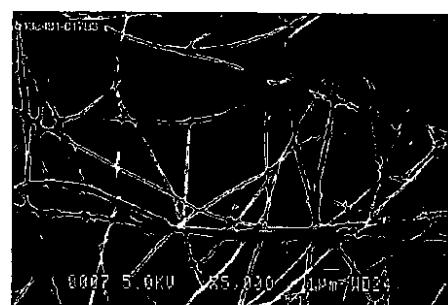


Fig. 12b

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093665  
弁理士 蛯谷 厚志

(74)代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 ブレナン, ジョアン ブイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 カルガトカー, ラジディープ エス .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ペレス, マリオ エー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 マホニー, ウェイン エス .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 スターク, ピーター エー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55016, コテージ グローブ, ジョセリン コート サウス 7  
125

(72)発明者 オクスマン, ジョエル ディー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ジェイムズ, ダレル エス .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

審査官 川島 徹

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0070627(US, A1)  
米国特許出願公開第2005/0136370(US, A1)  
特開2002-341519(JP, A)  
特表2004-510796(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61C 7/14  
A61K 6/00