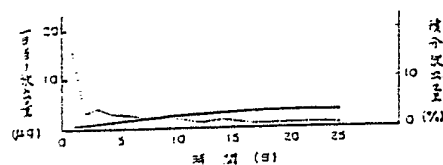
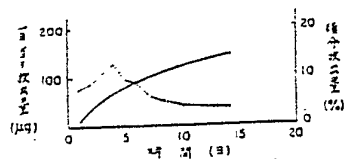
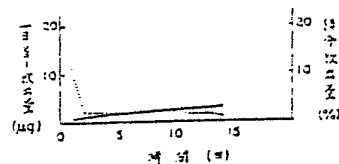
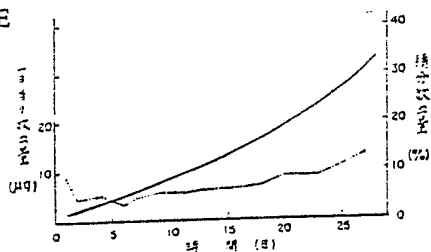




特許協力条約に基づいて公開された国際出願

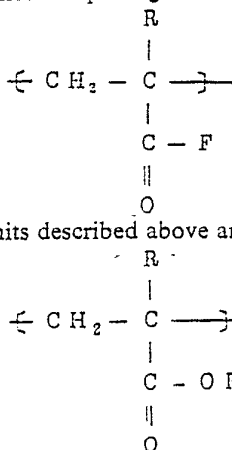
(51) 国際特許分類 ³ C08F 20/02; A61C 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 82/ 01708 (43) 国際公開日 1982年5月27日 (27. 05. 82)
(21) 国際出願番号 PCT/JP81/00337 (22) 国際出願日 1981年11月18日 (18. 11. 81) (31) 優先権主張番号 特願昭55-162782 (32) 優先日 1980年11月19日 (19. 11. 80) (33) 優先権主張国 JP (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (すべての指定国について) 増原 英一 (MASUHARA, Eiichi) [JP/JP] 〒113 東京都文京区本駒込2丁目5-10 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 門真義則 (KADOMA, Yoshinori) [JP/JP] 〒281 千葉県千葉市稲毛海岸1丁目4-2-504 Chiba, (JP) 今井淑夫 (IMAI, Yoshio) [JP/JP] 〒135 東京都江東区越中島1丁目3-17-310 Tokyo, (JP) 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP] 〒992 山形県米沢東2丁目7番147号 Yamagata, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (AOYAMA, Tamotsu), 外 〒541 大阪府大阪市東区本町2丁目10番 本町ビル内 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, US. 添付公開書類 国際調査報告書	添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲について修正をするための期間が満了して いない。また、修正が受理された場合には、再公開さ れる。	

(54) Title: (METH)ACRYLOYL FLUORIDE-CONTAINING POLYMER AND DENTAL MATERIAL CONTAINING THE SAME

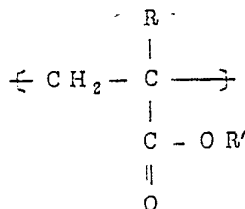


(57) Abstract

A (meth)acryloyl fluoride-containing polymer comprising monomer units represented by the following formula:



wherein R represents H or CH₃, or monomer units described above and monomer units represented by the following formula:



wherein R represents H or CH₃, and R' represents a C₁ to C₈ lower alkyl group, and a dental material containing the above-described polymer capable of gradually releasing fluoride ion.

(54) 発明の名称 (メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマーおよびそれを含む歯科材料

(57) 要約

式：

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{F} \\ | \\ \text{F} \end{array}$$
 (式中、RはHまたはCH₃を表わす。)で示されるモノマーユニット、または前記モノマーユニットと

式：

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{OR}' \\ | \\ \text{F} \end{array}$$
 (式中、RはHまたはCH₃を表わし、R'はC₁~C₈の高級アルキル基を表わす。)で示されるモノマーユニットを含んで成る(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマーおよび前記ポリマーを含んで成るフッ素イオン徐放性歯科材料。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴ	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノールウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソヴィエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TC	トーゴ
JP	日本	US	米国

明 細 書

発 明 の 名 称

(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマー
およびそれを含む歯科材料

5 技 術 分 野

本発明は(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有
ポリマー及びその用途、更に詳しくは、(メタ)アク
リル酸フルオライドのホモポリマー、または(メタ)
アクリル酸フルオライドと(メタ)アクリル酸低級ア
10 ルキルエステルとのコポリマーおよびそれを用いた歯
科材料に関する。

本明細書において用いられる用語「(メタ)アクリ
ル酸」は、それ自体もしくはより大なる基の一部とし
てのいずれであつても、アクリル酸およびメタクリル
15 酸を包含する。

また、明細書において用いられる用語「アルキル」
は、それ自体もしくはより大なる基の一部としてのい
ずれであつても、炭素数1～8の基を包含する。

本発明に係る前記ポリマーは、高分子量の合成樹脂
20 質の材料であつて、水中においてフッ素イオンを徐々
に放出する性質をもっている。従つて、この特性を利



用して種々の用途に向けることができるが、その最も重要なものは、歯科領域において用いる各種の歯科材料である。

以下、本発明を、歯科領域への利用を中心に説明する。

背景技術

フッ素が歯質に作用してこれを強化することはよく知られており、う蝕の予防にこれが利用されている。しかし、水道水にフッ素化合物を添加することは、歯科の見地からの効果は認められるものの、全身的な作用が十分解明されていないため、実施が控えられている。歯面にフッ素化合物を塗布する利用法は、作用が一過性であつて効果が短期間に失なわれるため、たびたび塗布をくり返さなければならないというわずらわしさがある。

一方、シリケートセメント（アルミニウムホウケイ酸ガラスと正リン酸液との混合物）は基剤にフッ素化合物を含有しており、これからフッ素イオンが徐々に溶出して周辺の歯質を強化するため、該充填物の窩洞辺縁からの二次う蝕がほとんど発生しないという事実が報告されている。しかし、シリケートセメントは口



腔内で唾液に溶解することと、同時に溶出するリン酸が生活歯髄を侵す為害性があるので、最近ではほとんど実用されていない。

現在実用されている無機質フィラーを配合したコン
5 ポジットレジン、すなわちメタクリル酸メチルやビス
フェノール A ジグリシジルメタクリレートに無機質の
充填剤を加えて常温で重合硬化させて使用するものに
、無機フッ素化合物たとえばフッ化ナトリウムを配合
する試みもある。このフッ素化合物は短期間で溶出し
10 てしまい、かつその後はレジン自体の機械的性質が著
しく低下するという欠点がある。

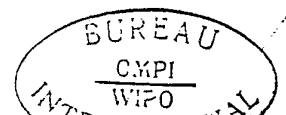
発明の開示

本発明は、このような問題を解決し、コントロール
された速度で長期にわたって水中でフッ素イオンを徐
15 々に放出する材料を提供することを目的とする。

また、本発明の他の目的は、長期にわたってフッ素
イオンを徐々に放出し、かつ口腔内に使用しても弊害
を伴わない材料を提供することである。

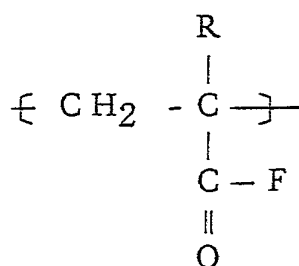
本発明のさらに他の目的は、前記の材料を含んで成
20 る歯科材料を提供することである。

本発明の（メタ）アクリル酸フルオリド成分含有



ポリマーには、

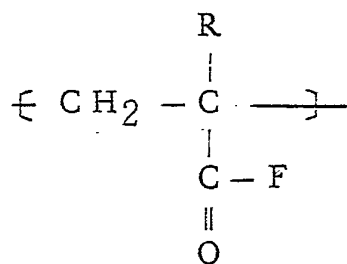
式：



5

〔式中、RはHまたはCH₃を表わす。〕で示されるモノマーユニットを含んで成るホモポリマー若しくはコポリマー、及び

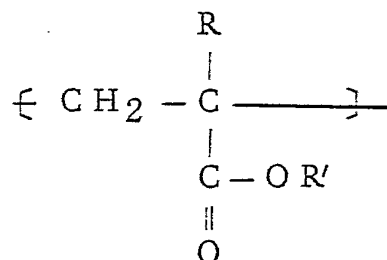
式：



10

〔式中、RはHまたはCH₃を表わす〕で示されるモノマーユニットと、

15 式：



〔式中、RはH又はCH₃を表わし、R'はC₁～C₈の低級アルキル基を表わす。〕で示されるモノマーユニットを含んで成るコポリマーが包含される。

20

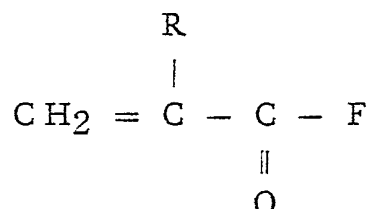
本発明者らは、協力して研究の結果、アクリル酸またはメタクリル酸の酸フルオライド成分を含有する新規なポリマーが、水中に浸漬したとき徐々にフッ素イオンを放出すること、その放出速度が長期にわたって
5 ほぼ一定に保たれていること、しかもかなりの程度にコントロールが可能なことを見出して、これが上記の要望にこたえ得る材料であることを確認した。すなわち、本材料をう蝕予防用シーラント、歯科用充填材、
10 歯科用接着剤などに配合して使用すると、その周辺の歯質を強化する作用をし、う蝕の進行抑制やう蝕の発生防止に役立つものである。

上記のホモポリマーおよびコポリマーの生成は容易に理解されたとおりラジカル重合反応により行なうことができ、溶媒の存在下または不存在下に、適宜の開始剤、例えば、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル
15 のような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなフリーラジカルを生じやすい物質を加えて加熱し重合条件を与えることにより、容易に実現できる。重合は通常、常圧下、40～80℃の温度で1～48
20 時間、好ましくは2～5時間反応させて行うことができる。得られる高分子量の生成物は、いうまでもなく

- b -

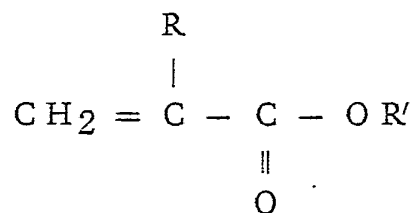
熱可塑性樹脂である。重合反応のコントロールおよび生成物の取得は、(メタ)アクリル酸の誘導体のポリマーの製造において確立された技術に従えばよい。

前記ホモポリマーおよびコポリマーを製造するためのモノマーには、下式の(メタ)アクリル酸フルオリド



[式中、RはHまたはCH₃をあらわす。]

あるいは、上記の(メタ)アクリル酸フルオリドと下式の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル



[式中、R'はC₁~C₈のアルキル基を表わす。]

が含まれる。C₁~C₈のアルキル基には、メチル、エチル、ブチル、イソブチル、ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチルなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

本発明の材料が水中でフッ素イオンを徐々に放出す



る性質を示すのは、前記の式であらわされるポリマー中の $-C(O)-F$ の部分がゆるやかに加水分解されて $-C(O)-OH$ に変わり、 HF が遊離するためと解される。

- 5 放出されるフッ素イオンの全量は、当然に、前記の式の中の $-C(O)-F$ を含むモノマーユニットの割合が大きいほど、つまり、 $-C(O)-F$ を含むユニットの数 m と $-C(O)-OR'$ を含むユニットの数 n との比 m/n が大きい程多い。放出速度も、一般に m/n の
- 10 比が大きい方が高い。後記する実施例によれば、放出速度が経時的に変化することがあり、 m/n の比が最大（ $100/0$ すなわちホモポリマー）の場合には時間とともに漸増し、 m/n の比が小さい（ $10/90$ ）場合には漸減する傾向がある。その間に、ほぼ一定の
- 15 放出速度を示すモノマー量比が存在するはずである。上記の傾向と、歯科材料に使用して有効な程度にフッ素イオンを放出する材料を得るためには、一般に、コポリマー中の（メタ）アクリル酸フルオリドモノマー単位が少なくとも 10 モル％、好ましくは、 $20 \sim$
- 20 80 モル％を占めるように、（メタ）アクリル酸低級アルキルエステルモノマーとの比率を与えるべきであ

る。これは 10% 未満ではフッ素イオン放出速度が遅く、しかも全放出量が少なくなるからである。また、前記ポリマーの分子量は 15,000 ~ 250,000、好ましくは、50,000 ~ 150,000 とするのが良い。コポリマーは通常線状のランダム共重合体である。

一方、よく行なわれるように、このポリマーをメタクリル酸メチルモノマーに溶解して使用するのであれば、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル成分が多いコポリマーの方が溶解が容易で好都合である。ホモポリマーは、このモノマーには、あまりよく溶けない。

実際の使用に当つては、フッ素イオンの放出される量とその速度とは、本発明の材料の生成条件(モノマー比、重合条件、分子量など)だけでなく、その使用状態(つまり、フィルムで使用するか、粉末にするか、またフィルムなら厚さはいくらか、粉末の粒度はどうか)、さらにはこれと組み合わせる他の成分との配合の態様(他の成分の種類、組成比)によつて、大いに異なる。もちろん、水分との接触のあり方によつても左右される。従つて、それぞれの場合に最適の条件を求めなければならない。そのような条件は、多少の

実験を行なうことにより、当業者は容易に見出せるであらう。

本発明のフッ素イオン徐放性材料は、開発の端緒が
そうであつたとおり、歯質のフッ素化による強化をも
5 たらす材料として好適であり、もちろんこれに限定するわけではないが、下記のような歯科領域における各種の治療剤、処置剤に大きな用途をもつ。

○ う蝕予防用小窩裂溝封鎖材

基剤としてポリメチルメタクリレート粉体とメチル
10 メタクリレートモノマーを用い、これに適量の上記材料の粉末を配合する。さらに常温重合開始剤として、過酸化物と第3アミン、トリ- α -アルキルボラン、 p -トルエンスルフィン酸などを用いた組成物は、とくに乳歯や萌出直後の幼若な歯質に適用したとき効果
15 的にこれを強化する。また、常温重合開始剤の代わりに、紫外線あるいは可視光線を照射して重合させてもよい。

○ 歯科用充填材

本発明の材料と、ポリメチルメタクリレート粉末お
20 よび前記の如き常温重合開始剤を含む高分子充填材料をムシ歯のう窩に充填すると、放出されたフッ素イオ

ンが窩洞辺縁の歯質をフッ素化して、窩縁からの二次
う蝕の発生を抑制し、適切合理的な修復治療ができる。

○ 歯科用セメントと接着剤

高分子物質の歯科用セメントまたは歯科用接着剤に
5 上記材料を配合したもので、金属製または陶材製のイ
ンレー、クラウン、ブラケットなどを接着すると窩縁
や窩壁にフッ素イオンが浸出して歯質を強化し、やは
り二次う蝕の防止に有効である。いずれの場合もフッ
素イオンの微量ずつの放出が長期にわたって継続する
10 から、歯質強化の効果が持続的に得られる。フッ素イ
オンを放出した後の材料は樹脂としての物理的性質が
ほとんど変わらないから、歯科材料としての他の機能に
は何の影響もない。

図面の簡単な説明

15 第1図、第2図、第3図および第4図はいずれも本
発明のフッ素イオン徐放性材料の例についてフッ素溶
出試験を行なった結果を示すグラフである。図中横軸
は時間を、また縦軸は1日あたりの溶出フッ素量（点
線）および積分溶出フッ素量（実線）をそれぞれあら
20 わす。

-11-

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

内容積 20 ml の重合用ガラス封管中に、メタクリル
酸フルオライド 1 1.3 g を秤り取り、重合開始剤のア
5 ザビスイソブチロニトリル 1 1 mg を加えて溶解させた
後に、脱気して熔封した。60℃の恒温水槽中に10
時間静置して重合させた。得られたポリマーを200
ml の乾燥したアセトンに溶解させ、不溶物を除いてか
ら、1 l の乾燥エーテル中に、ポリマー溶液を注ぎ、
10 沈殿したポリマーを分別し、減圧下に乾燥した。5.6
0.9 の白色のポリメタクリル酸フルオライドが得られ
た。(収率 49.6%)。

元素分析値% (カッコ内はポリメタクリル酸フルオ
ライドに対応する理論値%)
15 C : 54.62 (54.55)、H : 5.50 (5.72)、
F : 21.28 (21.57)、

分子量 : 15,000、

赤外吸収スペクトル $-\text{CO}\cdot\text{F} : 1835\text{ cm}^{-1}$ 。

実施例 2

20 内容積 20 ml の重合用ガラス封管中にメタクリル酸
フルオライド 0.90 g とメタクリル酸メチル 4.30 g



-12-

を入れ溶媒として 5 ml のベンゼンを加えて、重合開始剤のアゾビスイソブチロニトリル 25 mg を溶解させたのち、脱気して熔封する。60℃の恒温槽中で85分間重合させた後 500 ml の乾燥したエーテル中に内容物を注ぎ、沈殿したポリマーを減圧乾燥した。収量 0.813 g (収率: 15.6%)、メタクリル酸フルオリド含有量、22.5モル%。

元素分析値(実測値%) C: 59.19、H: 7.30、F: 4.39。

分子量: 230,000

赤外吸収スペクトル $-\text{CO}\cdot\text{F}$: 1830 cm^{-1} 、 $-\text{CO}\cdot\text{O}-$: 1735 cm^{-1} 。

実施例 3

実施例 2 と同様の方法にて、メタクリル酸フルオリド 1.89 g とメタクリル酸メチル 3.18 g を 5 ml のベンゼンに溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル 25 mg を加えて熔封の後、60℃の恒温水槽中で90分間重合させた。内容物をエーテル中に注ぎ、乾燥後 0.590 g のポリマーを得た。重合収率 11.6%、ポリマー中のメタクリル酸フルオリドの含有量 36.8モル%、



-13-

元素分析値（実測値％） C : 58.19、H : 7.2
6、F : 7.31、

分子量 : 74,000、

赤外吸収スペクトル $-\text{CO}\cdot\text{F} : 1830\text{ cm}^{-1}$ 、
5 $-\text{CO}\cdot\text{O}- : 1735\text{ cm}^{-1}$ 。

実施例 4

実施例 2 と同様の方法にて、メタクリル酸フルオラ
イド 2.87 g とメタクリル酸メチル 2.16 g を 5 ml の
ベンゼンに溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル 2
10 5 mg を加えて熔封の後、60℃の恒温水槽中で 155
分間重合させた。内容物をエーテル中に注いで、乾燥
後、0.894 g のポリマーを得た。重合収率 17.8 %、
ポリマー中のメタクリル酸フルオライド含有量 49.4
モル %

15 元素分析値 C : 57.03、H : 6.70、F : 9.9
7、

分子量 : 57,000、

赤外吸収スペクトル $-\text{CO}\cdot\text{F} : 1830\text{ cm}^{-1}$ 、
 $-\text{CO}\cdot\text{O}- : 1735\text{ cm}^{-1}$ 。

20 実施例 5

内容積 20 ml の重合用ガラス封管にメタクリル酸フ

-14-

ルオライド 10 g を入れ、アゾビスイソブチロニトリル 8 mg を加えて溶解し、管内の空間を窒素ガスで置換したのち熔封した。この封管を 60 °C の恒温水槽に静置して重合させた。

5 10 時間の重合後、封管内容物を N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解し、溶液を水中に注いで重合体を沈でんさせた。白色の沈でん物を分別し、乾燥してからアセトンに再溶解して溶液をガラス板上に注ぎ、溶媒の蒸発をまつて自然乾燥すると厚さ 11 μ の無色透明
10 なポリメタクリル酸フルオライドのフィルムが得られた。

このフィルムから 30 × 14 mm の試験片を切り出し、10 ml の蒸留水中に浸漬し、37 °C に放置して 1 日後のフッ素溶出量をしらべた。定量は、オキシ塩化ジル
15 コニウム - アリザリンスルホン酸ナトリウムで発色させ紫外分光光度計で測定することにより行なつた。蒸留水は測定のたびごとに新しいものと換え、25 日以上にわたつて測定をくり返した。

1 日あたりの溶出フッ素量（絶対量 μ g）と積分溶出
20 量（試験片中に含まれている全フッ素量に対する溶出フッ素量の割合、%）とを第 1 図に示す。



実施例 6

内容積 10 ml の重合用ガラス封管にメタクリル酸フルオライド 2.5 g とメタクリル酸メチル 2.5 g とを入れ、アゾビスイソブチロニトリル 4 ㍑を加えて溶解し、
5 窒素ガス置換ののち、恒温水槽内で 60℃ で 48 時間、さらに 65℃ で 6 時間重合させた。

ガラス管をこわして、直径 15 mm の丸棒状のコポリマーを取り出し、カッターで切つて、厚さ 287 μ の円板状の試料（重量 61.7 ㍑）をつくり、実施例 5 と
10 同様にしてフッ素の溶出試験を行なつた。その結果を第 2 図に示す。

実施例 7

重合すべきモノマーとしてメタクリル酸フルオライド 1.5 g とメタクリル酸メチル 3.5 g との混合物を用い実施例 6 と同じ重合操作を行なつた。コポリマーの
15 丸棒から厚さ 87 μ、重量 17.7 ㍑の円板状試料を切り出し、それについて溶出試験を行なつた。結果は第 3 図に示すとおりである。

実施例 8

20 内容積 20 ml の重合用ガラス封管にメタクリル酸フルオライドとメタクリル酸メチル 9 g とを入れ、アゾ

-16-

ビスイソブチロニトリル 8 mg を加え、実施例 6 と同じ条件で重合させた。得られた直径 22 mm の丸棒状のコポリマーから、厚さ 203 μ 、重量 71.3 mg の円板状試験片を切り出し、溶出試験を行なった。第 4 図にその結果を示す。

実施例 9

実施例 3 で得られたフッ素イオン徐放性のポリマーを機械的に粉碎して、粒度 250 ~ 350 メッシュの粉末とした。下記の組成で基剤に配合し、歯科用シーラントを製造した。

- 1) 粉 : フッ素イオン徐放性ポリマー粉末 30 mg
市販のポリメタクリル酸メチル
(懸濁重合により製造) 粉末 70 mg
- 2) 液 : メタクリル酸メチル
(ハイドロキノン 100 ppm 含有) 75 mg
- 3) 硬化剤 : トリーローブチルポラン酸化物 9 mg

液に硬化剤を加え、さらに粉を混ぜて、餅状にしてセロハンに包んで室温で硬化させた。無色透明な重合体を得られた。硬化時間 : 8 分。

実施例 10

アルキル化したシリカゲルをトリメチロールプロパ



-17-

ントリメタクリレートで硬化して得られた粉体 49 mg
と、実施例 4 で製造したポリマー 21 mg の混合粉体に、
過酸化ベンゾイルを 0.5 重量% 配合しておいた。次に、
メタクリル酸メチルとビスフェノール A ジグリシジル
5 メタクリレートと同重量混合し、さらに第三アミンの
ジエタノール p - トルイジンを 0.5 重量% 添加し、コ
モノマー溶液とした。

上記混合粉末 70 mg とモノマー溶液 50 mg を混合
したペーストを、歯科用充填剤として使用した。硬化
10 時間 8 分で白色の硬化物が得られた。

実施例 1 1

実施例 3 のポリマーを含有するつぎの組成の歯科用
セメントを試作した。

- 1) 粉 : フッ素イオン徐放性ポリマー粉末 100 mg
15 2) 液 : メタクリル酸メチル
(ハイドロキノン 100 ppm 含有) 70 mg
3) 硬化剤 : トリーローブチルボラン酸化物 9 mg

硬化剤を液に加え、さらに粉末と混合して餅状にし
セロハンに包んで室温で硬化させた、硬化時間 12 分
20 で無色透明な硬化物が得られた。

実施例 1 2



-18-

内容積 20 ml の重合用ガラス封管中にメタクリル酸
フルオライド 1.15 g と、メタクリル酸メチル 4.30
g を入れ、溶媒として 3 ml のベンゼンを加えて、重合
開始剤のアゾビスイソブチロニトリル 15 mg を溶解さ
5 せたのち、管内の空間を窒素ガスで置換し、熔封した。
60℃の恒温槽中で10時間重合させた後、300 ml
のエーテル中に内容物を注ぎ、沈殿したポリマーを減
圧乾燥した。収量 1.5 g (収率: 50.0%)、メタク
リル酸フルオライド含有量: 46.4 モル%。

10 元素分析値 (実測値%) C: 63.93、H: 8.5
4、F: 7.53

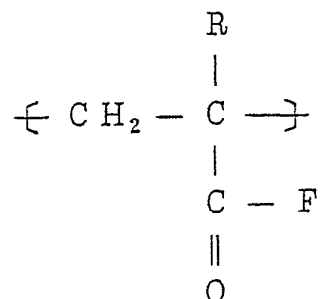
赤外吸収スペクトル $-\text{CO}\cdot\text{F}$: 1830 cm^{-1} 、
 $-\text{CO}\cdot\text{O}-$: 1730 cm^{-1} 。

得たポリマーから実施例 5 と同様にしてフィルムを
15 作り、 $30 \times 14\text{ mm}$ の試験片を 10 ml の蒸留水中に浸
漬し、37℃で放置したところ、 $0.18\%/\text{day}$ のフ
ッ素イオンの溶出が認められた。

-19-

請 求 の 範 囲

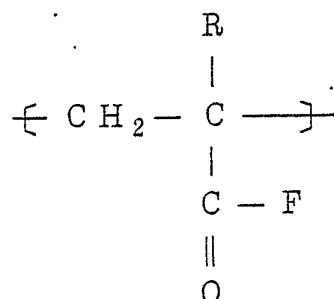
1. 式：



5

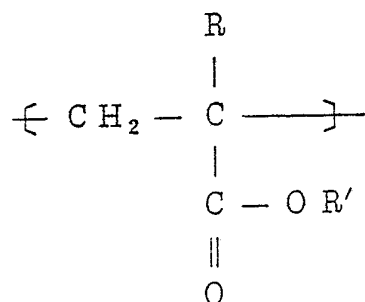
[式中、R は H または CH₃ を表わす。] で示されるモノマーユニットを含んで成る（メタ）アクリル酸フルオリド成分含有ポリマー。

10 2. 式：



15 [式中、R は H または CH₃ を表わす。] で示されるモノマーユニットと、

式：



20

[式中、R は H 又は CH₃ を表わし、R' は C₁ ~ C₈ の

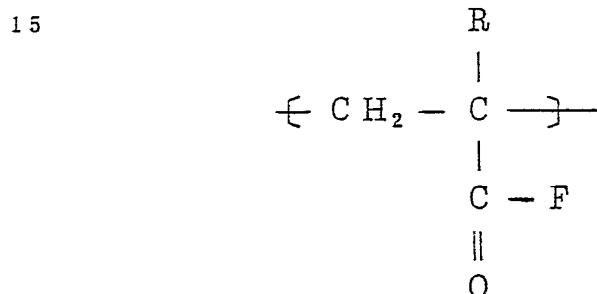
-20-

低級アルキル基を表わす。〕で示されるモノマーユニットを含んで成るコポリマーである(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマー。

3. 少なくとも10モル%の(メタ)アクリル酸フルオライドモノマーユニットを含有する請求の範囲第2項記載の(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマー。

4. (メタ)アクリル酸フルオライドのホモポリマーまたは(メタ)アクリル酸フルオライドと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとのコポリマーである(メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマーを本質的成分とするフッ素イオン徐放性歯科材料。

5. (メタ)アクリル酸フルオライド成分含有ポリマーが式：



〔式中、RはH又はCH₃を表わす。〕で示されるモノマーユニットを少なくとも10モル%含有する請求の範囲第4項記載のフッ素イオン徐放性歯科材料。

-21-

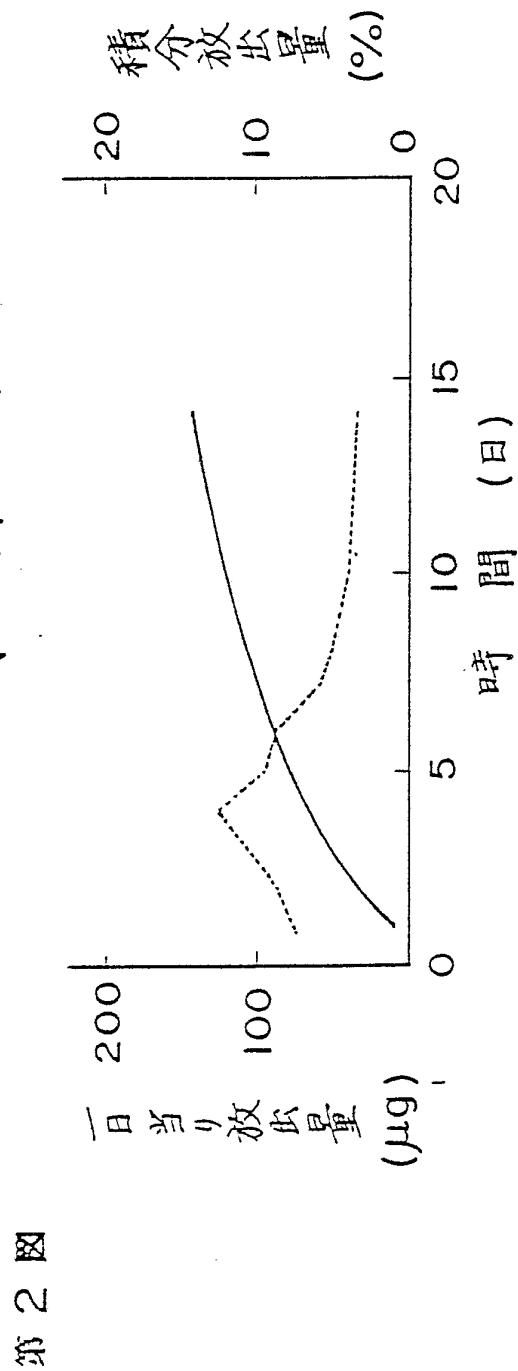
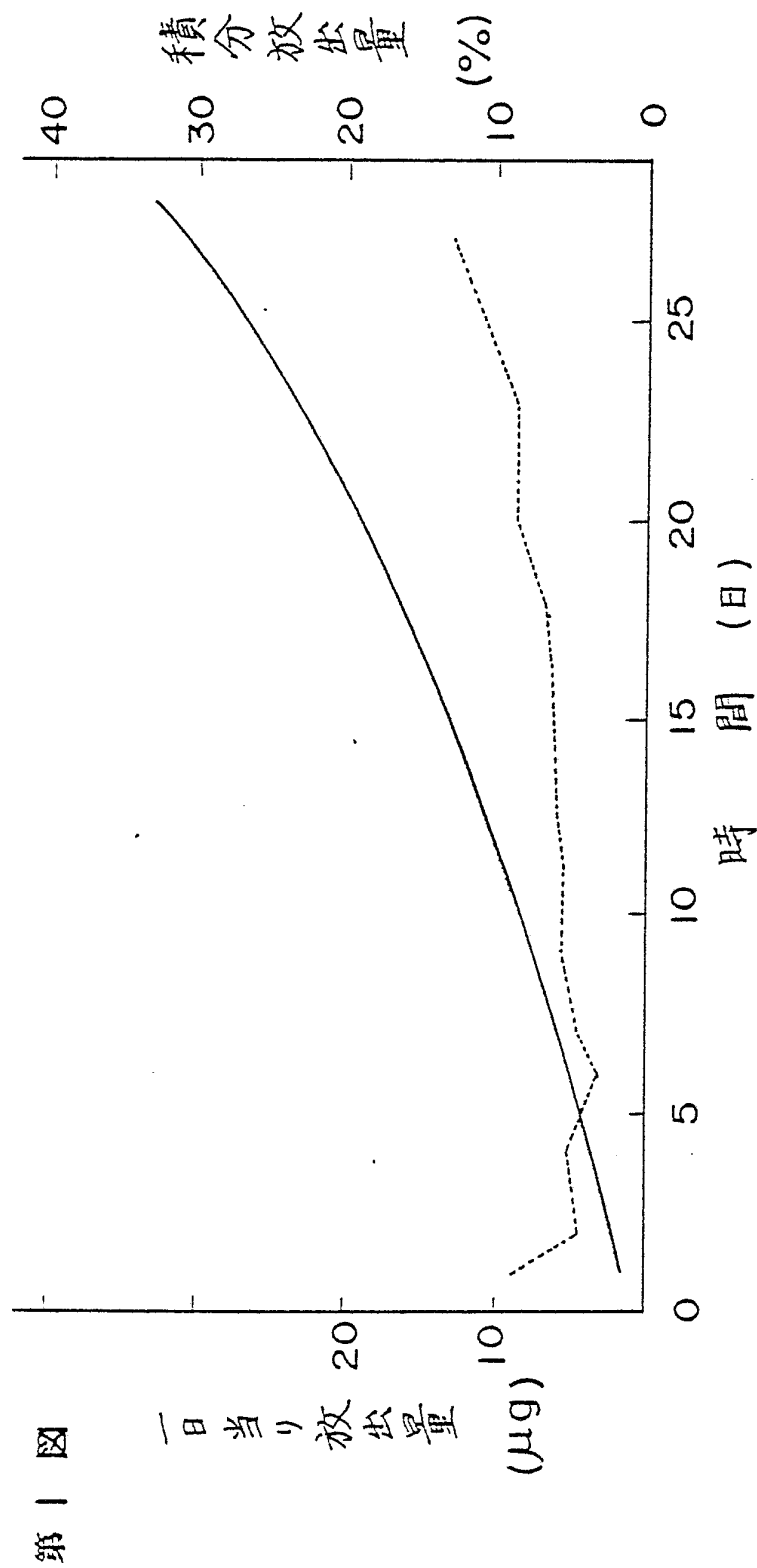
6. (メタ)アクリル酸フルオリドのホモポリマーまたは(メタ)アクリル酸フルオリドと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとのコポリマーである(メタ)アクリル酸フルオリド成分含有ポリマー

5 を基剤に用い、または配合してなる歯科材料。

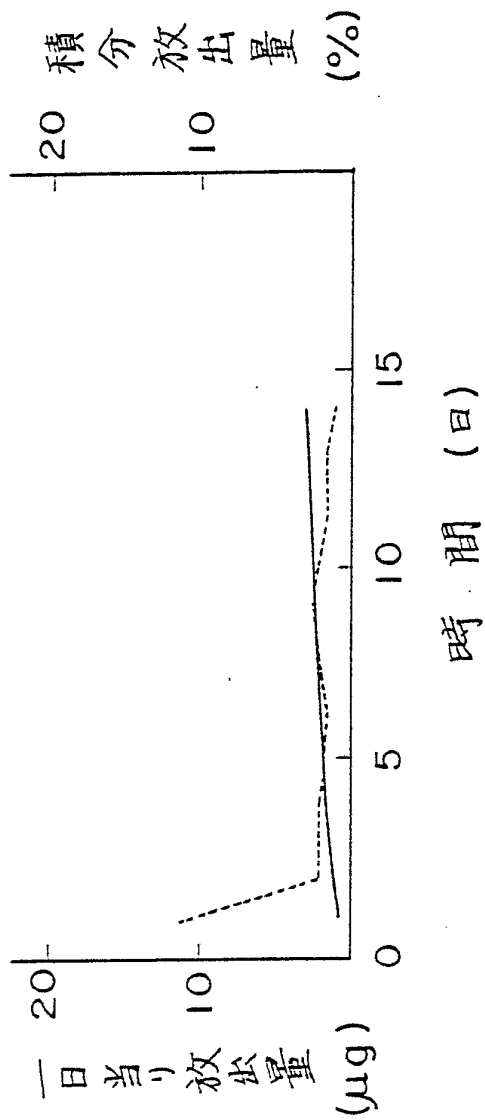
7. う蝕予防用小窩裂溝封鎖材(シーラント)である特許請求の範囲第6項の歯科材料。

歯科充填用レジンである特許請求の範囲第6項の歯科材料。

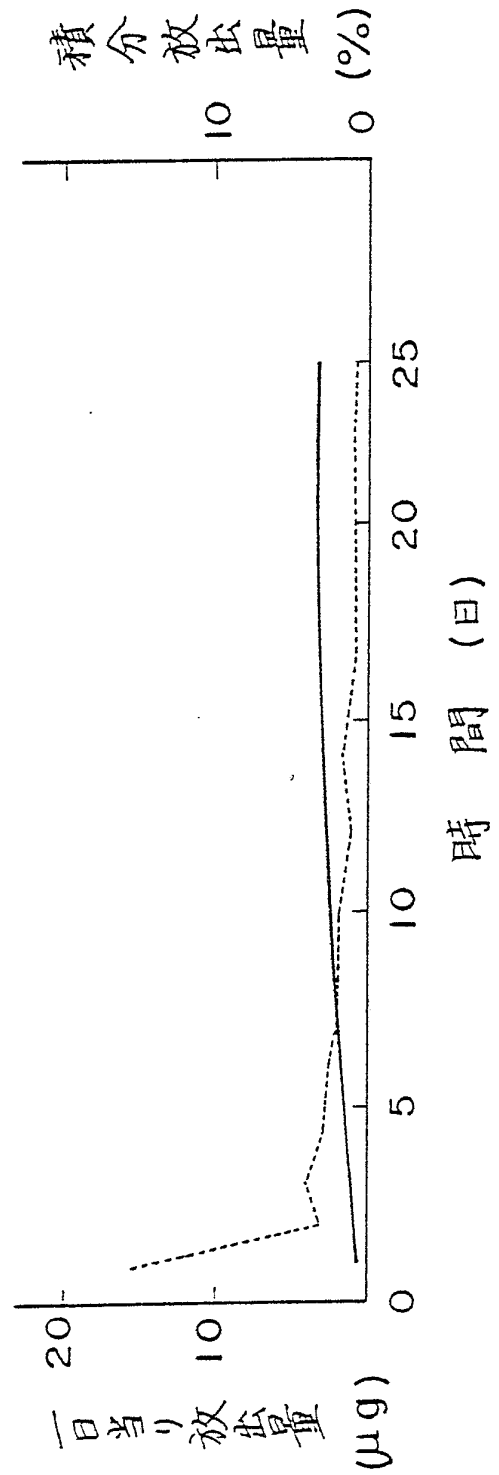
10 8. 歯科用接着剤またはセメントである特許請求の範囲第6項の歯科材料。



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP81/00337

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ¹ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC C08F 20/02, A61C 5/00											
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; padding: 10px;">I P C</td> <td style="padding: 10px;">C08F 20/02, A61C 5/00, C08F 120/02, C07C 57/04, C08F 220/02</td> </tr> </tbody> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵ Macromolecular Chemistry and Physics, Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim.			Classification System	Classification Symbols	I P C	C08F 20/02, A61C 5/00, C08F 120/02, C07C 57/04, C08F 220/02					
Classification System	Classification Symbols										
I P C	C08F 20/02, A61C 5/00, C08F 120/02, C07C 57/04, C08F 220/02										
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category *</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁵</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">P</td> <td style="padding: 10px;"> Macromolecular Chemistry and Physics Vol. 182 No. 1 Page 273-7 16. January, 1981 (16.1.81) Masuhara Eiichi "Controlled release of fluoride ions from methacryloyl fluoride-methyl methacrylate copolymers" </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1 - 8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;"> Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim. Vol. 20 No. 6 Page 1030-7, 79 Glebova L.A. "Rotational isomerism and restrained internal rotation in a methacryloyl fluoride molecule" "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁵	P	Macromolecular Chemistry and Physics Vol. 182 No. 1 Page 273-7 16. January, 1981 (16.1.81) Masuhara Eiichi "Controlled release of fluoride ions from methacryloyl fluoride-methyl methacrylate copolymers"	1 - 8	A	Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim. Vol. 20 No. 6 Page 1030-7, 79 Glebova L.A. "Rotational isomerism and restrained internal rotation in a methacryloyl fluoride molecule" "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	1
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁵									
P	Macromolecular Chemistry and Physics Vol. 182 No. 1 Page 273-7 16. January, 1981 (16.1.81) Masuhara Eiichi "Controlled release of fluoride ions from methacryloyl fluoride-methyl methacrylate copolymers"	1 - 8									
A	Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim. Vol. 20 No. 6 Page 1030-7, 79 Glebova L.A. "Rotational isomerism and restrained internal rotation in a methacryloyl fluoride molecule" "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	1									
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance											
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ¹ February 15, 1982 (15.02.82) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² March 15, 1982 (15.03.82) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ¹ February 15, 1982 (15.02.82)	Date of Mailing of this International Search Report ² March 15, 1982 (15.03.82)	International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰					
Date of the Actual Completion of the International Search ¹ February 15, 1982 (15.02.82)	Date of Mailing of this International Search Report ² March 15, 1982 (15.03.82)										
International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰										

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
C 0 8 F 2 0 / 0 2 , A 6 1 C 5 / 0 0		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分 類 記 号	
I P C	C 0 8 F 2 0 / 0 2 , A 6 1 C 5 / 0 0 , C 0 8 F 1 2 0 / 0 2 , C 0 7 C 5 7 / 0 4 , C 0 8 F 2 2 0 / 0 2	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
Macromolecular Chemistry and Physics, Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim.		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
P	Macromolecular Chemistry and Physics Vol. 182 m1 Page 273-7 16 1月 1981(16 1 81) 増 原 英 一 [Controlled release of fluoride ions from methacryloyl fluoride-methyl methacrylate copolymers]	1 ~ 8
A	Zstka (0044-4634) Zh. Strukt. Khim. Vol. 20 m 6 Page 1030-7, 79 Glebova L.A [Rotational isomerism and restrained internal rotation in a methacryloyl fluoride molecule]	1
※ [P] 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 ※ [A] 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
*引用文献のカテゴリー 「A」 一般的技術水準を示す文献 「E」 先行文献ではあるが国際出願日以後に公表されたもの 「L」 他のカテゴリーに該当しない文献 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
1 5 0 2 8 2	1 5.03.82	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 7 3 0 8
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 板 橋 一 隆	