

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6777554号  
(P6777554)

(45) 発行日 令和2年10月28日 (2020. 10. 28)

(24) 登録日 令和2年10月12日 (2020. 10. 12)

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl.            | F 1           |
| A 6 1 K 6/851 (2020. 01) | A 6 1 K 6/851 |
| A 6 1 K 6/853 (2020. 01) | A 6 1 K 6/853 |
| A 6 1 K 6/878 (2020. 01) | A 6 1 K 6/878 |
| A 6 1 C 5/00 (2017. 01)  | A 6 1 C 5/00  |

請求項の数 4 (全 8 頁)

|           |                               |           |                  |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2017-3788 (P2017-3788)      | (73) 特許権者 | 000000240        |
| (22) 出願日  | 平成29年1月13日 (2017. 1. 13)      |           | 太平洋セメント株式会社      |
| (65) 公開番号 | 特開2018-111664 (P2018-111664A) |           | 東京都文京区小石川一丁目1番1号 |
| (43) 公開日  | 平成30年7月19日 (2018. 7. 19)      | (74) 代理人  | 110000084        |
| 審査請求日     | 令和1年9月24日 (2019. 9. 24)       |           | 特許業務法人アルガ特許事務所   |
|           |                               | (74) 代理人  | 100077562        |
|           |                               |           | 弁理士 高野 登志雄       |
|           |                               | (74) 代理人  | 100096736        |
|           |                               |           | 弁理士 中嶋 俊夫        |
|           |                               | (74) 代理人  | 100117156        |
|           |                               |           | 弁理士 村田 正樹        |
|           |                               | (74) 代理人  | 100111028        |
|           |                               |           | 弁理士 山本 博人        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末状歯科用セメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分 (A) 及び (B) を含有する粉末状歯科用セメント組成物。

(A) CaO 60～73質量%、SiO<sub>2</sub> 18～31質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5～6.0質量%及びSO<sub>3</sub> 0.5～10.0質量%を含有するポルトランドセメント粉末、

(B) ケイ酸カルシウム水和物 粉末状歯科用セメント組成物全体に対して0.5～15質量%

【請求項 2】

さらに、造影剤粉末を成分 (A) 90～50質量部に対して10～50質量部含有する  
請求項 1 記載の粉末状歯科用セメント組成物。 10

【請求項 3】

造影剤が、Zr、Ba、Bi、Sn、Ta及びZnから選ばれる金属の酸化物、硫酸塩及び炭酸塩から選ばれる1種以上である請求項 2 記載の粉末状歯科用セメント組成物。

【請求項 4】

成分 (A) が、セメントクリンカ及び石膏の粉碎混合物である請求項 2 又は 3 記載の粉末状歯科用セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用のセメント組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

歯の根管治療過程においてセメントが用いられており、当該セメントとしては、歯科用  
グラスアイオノマーセメントが広く用いられている（特許文献1）。これに対し、グラス  
アイオノマーセメントに代えてポルトランドセメントを主成分とする歯科用セメントを用  
いる方法が知られている（特許文献2）。ポルトランドセメントを主成分とするセメント  
は、歯科用グラスアイオノマーセメントとは異なり、接着性や強度のために歯質からの除  
去が困難になることがなく、水硬性であるため水分の多い環境下でも安定して硬化する  
という特長を持っている。また、特許文献2では、セメント組成物の白色度を維持するため  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.5質量%以下にしている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開昭63-225567号公報

【特許文献2】米国特許第7892342号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献2に記載のような歯科用セメントでは、口腔内に設置したセメ  
ントペーストからのCaイオン溶出量が少なく、硬組織誘導能が低く、初期強度が十分で  
なく、耐久性の点でも十分満足できるものではなかった。

20

従って、本発明の課題は、セメントペーストからのCaイオン溶出量が増加して硬組織  
誘導能が高く、短時間で初期強度の高い歯科セメント硬化体を形成できる組織物を提供す  
ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで本発明者は、有機化合物や重金属を添加することなく、硬組織誘導能を向上させ  
るべく種々検討した結果、特定の化学組織を有するポルトランドセメントに加えて、少量  
のケイ酸カルシウム水和物を添加すれば、硬組織誘導能が向上し、短時間で硬化し、初期  
強度の高い歯科用セメント硬化体が形成できることを見出し、本発明を完成した。

30

【0006】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔4〕を提供するものである。

【0007】

〔1〕次の成分（A）及び（B）を含有する粉末状歯科用セメント組成物。

（A）CaO 60～73質量%、 $\text{SiO}_2$  18～31質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5～  
6.0質量%及び $\text{SO}_3$  0.5～10.0質量%を含有するポルトランドセメント粉末  
、

（B）ケイ酸カルシウム水和物 粉末状歯科用セメント組成物全体に対して0.5～1  
5質量%

40

〔2〕さらに、造影剤粉末を成分（A）90～50質量部に対して10～50質量部含有  
する〔1〕記載の粉末状歯科用セメント組成物。

〔3〕造影剤が、Zr、Ba、Bi、Sn、Ta及びZnから選ばれる金属の酸化物、硫酸  
塩及び炭酸塩から選ばれる1種以上である〔2〕記載の粉末状歯科用セメント組成物。

〔4〕成分（A）が、セメントクリンカ及び石膏の粉碎混合物である〔2〕又は〔3〕記  
載の粉末状歯科用セメント組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物を用いれば、セメントペーストからのCaイオン  
溶出量が増加して硬組織誘導能が高く、短時間で初期強度の高い歯科用セメント硬化体を

50

形成できる。また、有機化合物や重金属を使用しないので、人体に対する安全性も高い。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物に用いられる成分(A)は、 $\text{CaO}$  60～73質量%、 $\text{SiO}_2$  18～31質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5～6.0質量%及び $\text{SO}_3$  0.5～10.0質量%を含有するポルトランドセメント粉末である。ポルトランドセメント粉末の化学組織は、速硬性、充填操作性、操作時間及び白さの点から、上記範囲であるのが好ましい。

$\text{CaO}$ の含有量は、60～73であり、61～72質量%がより好ましく、62～71質量%がさらに好ましく、63～71質量%がさらに好ましい。 $\text{CaO}$ の含有量が60質量%未満では、セメントペースト硬化体の初期強度が低下し、73質量%を超えるとセメントクリンカが難焼成となり合成が困難となる。 $\text{SiO}_2$ の含有量は、18～31質量%であり、20～31質量%が好ましく、20～28質量%がより好ましい。 $\text{SiO}_2$ の含有量が18質量%未満ではセメントクリンカが難焼成となり合成が困難であり、31質量%を超えるとセメントペーストの初期強度が低下する。

10

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、0.5～6.0質量%であり、0.5～5.5質量%が好ましく、0.5～5.0質量%がより好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が0.5質量%未満ではセメントクリンカが難焼成となり合成が困難であり、6.0質量%を超えると $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が多く生成され、セメントペーストのこわばりが顕著になる。

$\text{SO}_3$ の含有量は、0.5～10.0質量%であり、0.5～7.5質量%が好ましく、0.5～5.0質量%がより好ましい。 $\text{SO}_3$ の含有量が0.5質量%未満ではセメントペーストのこわばりが顕著であり、10.0質量%を超えるとセメントペースト硬化体の初期強度が低下する。

20

【0010】

(A)ポルトランドセメント粉末の粉末度(ブレン比表面積)は、セメントペーストの強度の点から、 $3000 \sim 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましく、 $3500 \sim 8500 \text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $4000 \sim 6500 \text{ cm}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。粉末度は、ブレン空気透過装置(JIS R 5201)により測定することができる。また、(A)ポルトランドセメント粉末には、Cd, Pb, As, Hg, Ni, Cr, V, Se, Co, Tl等の重金属は含有しないのが好ましい。

30

【0011】

このような組成を有する(A)ポルトランドセメントは、セメントクリンカ、又はセメントクリンカ及び石膏の粉碎混合物であるのが好ましく、セメントクリンカ及び石膏の粉碎混合物であるのがより好ましい。

セメントクリンカと石膏は別々に粉碎した後混合してもよく、両者を混合して粉碎してもよい。

【0012】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物は、(B)ケイ酸カルシウム水和物を含有する。

(B)ケイ酸カルシウム水和物の添加により、セメントペーストから溶出するCaイオン濃度が増えるため硬組織誘導能が高くなる。また、ケイ酸カルシウム水和物が種結晶となるため、セメントペーストが緻密な硬化体を形成し、耐久性が向上する。

40

【0013】

(B)ケイ酸カルシウム水和物としては、トバモライト系が好ましく、 $\text{CSH(I)}$ 及び $\text{CSH(II)}$ がより好ましい。ケイ酸カルシウム水和物は、セメントを水和させ、硬化体を粉碎する方法、水、非晶質シリカ及び水酸化カルシウムを混合し、ろ過、乾燥する方法によって製造することができる。

【0014】

用いる(B)ケイ酸カルシウム水和物の粉末度(ブレン比表面積)は、セメントペーストの強度の点から、 $3000 \sim 25000 \text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましく、 $3500 \sim 20000 \text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $4000 \sim 20000 \text{ cm}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

50

## 【0015】

(B) ケイ酸カルシウム水和物は、粉末状歯科用セメント組成物全体に対して0.5～1.5質量%含有する。0.5質量%未満では、Caイオン濃度の増加効果が十分でなく、硬化時間も長く、十分な初期強度が得られない。一方、1.5質量%を超えると、Caイオン濃度の増加効果も低下し、初期強度及び長期強度も低下する。(B) ケイ酸カルシウム水和物の好ましい含有量は、1～1.5質量%であり、より好ましくは3～1.5質量%であり、さらに好ましくは5～1.0質量%である。

## 【0016】

(B) ケイ酸カルシウム水和物の添加は、セメントクリンカの粉碎工程又はセメントクリンカ及び石膏の混合粉碎工程において行うのが、粉末度を統一させ、均質な製造物が得られる点から好ましい。

10

## 【0017】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物は、さらに(C)造影剤粉末を含有するのが、歯科用セメントとして使用する点で好ましい。

(C) 造影剤粉末としては、Zr、Ba、Bi、Sn、Ta及びZnから選ばれる金属の酸化物、硫酸塩及び炭酸塩から選ばれる1種以上が挙げられる。このうち、白色度を高くする点から、ZrO<sub>2</sub>及びBaSO<sub>4</sub>から選ばれる1種以上がより好ましい。

(C) 造影剤粉末の粉末度(ブレン比表面積)は、セメントとの混合性の点から3000～10000 cm<sup>2</sup>/gが好ましく、3500～9000 cm<sup>2</sup>/gがより好ましく、4000～8000 cm<sup>2</sup>/gがさらに好ましい。

20

## 【0018】

(C) 造影剤粉末の含有量は、セメントペースト硬化体のレントゲン撮影の鮮明度の点から、成分(A) 90～50質量部に対して10～50質量部が好ましい。(C) 造影剤粉末の含有量は、成分(A) 90～60質量部に対して10～40質量部が好ましく、成分(A) 85～70質量部に対して15～30質量部がより好ましい。

## 【0019】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物は、前記成分(A)、(B)及び(C)以外に、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>、シリカフュームを含有していてもよい。

## 【0020】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物は、全体が粉末状であり、予め混合しておいてもよいし、各成分を歯科領域に供給し、用時所定量を混合して製造してもよい。本発明の歯科用セメント組成物の粉末度(ブレン比表面積)は3000～10000 cm<sup>2</sup>/gが好ましく、3500～9000 cm<sup>2</sup>/gがより好ましく、4000～7500 cm<sup>2</sup>/gがさらに好ましい。

30

## 【0021】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物は、前記のように成分(A)、(B)及び(C)をそれぞれ製造した後、混合してもよいが、粉末度を一致させるため、次の方法で製造するのが好ましい。また、セメント硬化体の白色度及び圧縮強度を高めるため冷却速度を管理するのが好ましい。

(i) 原料を調合する原料調合工程。

40

(ii) 調合工程で得られた調合原料を焼成して、セメントクリンカを得る焼成工程。

(iii) 焼成工程で得られたセメントクリンカを900℃以上で、炉外強制風冷、水没、不活性ガス冷却のいずれかの方法により冷却する冷却工程。

(iv) セメントクリンカ、石膏、ケイ酸カルシウム水和物、必要により造影剤を粉碎しながら、混合する歯科用セメントの調合工程。

## 【0022】

原料を粉碎、調合するときの粉碎機、混合機は、Mg、Fe、Tiなどの成分の混入がないものを使用する。例えば、ボールミルの場合、アルミナ製、ジルコニア製などのセラミックスのものを使用する。セメントクリンカと石膏とケイ酸カルシウム水和物を粉碎・混合するとき、セメント組成物と造影剤を混合するときも、粉碎機、混合機については、

50

同様とする。

焼成するときに不純物が混合しない炉を使用する。例えば、焼成中に密閉できる箱型電気炉などを使用する。

冷却は、焼成して得られたセメントクリンカの温度が900℃以上で、炉外強制風冷、水没、不活性ガス冷却のいずれかの方法により冷却するのが好ましい。冷却開始温度が900℃以上であると、セメントの白色度が向上する。炉外強制風冷とは、セメントクリンカに送風機で風を吹き付けて冷却する。水没とは、セメントクリンカを水中に落として冷却する。不活性ガス冷却とは、セメントクリンカに窒素ガス等を吹き付けて冷却する。

#### 【0023】

セメントクリンカ、石膏、ケイ酸カルシウム水和物、必要により造影剤を粉砕しながら、混合する工程は、以下の方法のいずれでもよい。

ア．セメントクリンカ、石膏、ケイ酸カルシウム水和物、必要により造影剤を粉砕しながら、混合する方法

イ．セメントクリンカ、石膏、ケイ酸カルシウム水和物、必要により造影剤をそれぞれ別々に粉砕した粉末を、粉砕しながら混合する方法。

ウ．セメントクリンカと石膏とケイ酸カルシウム水和物を粉砕しながら混合したセメント組成物、必要により造影剤を粉砕しながら、混合する方法。

#### 【0024】

本発明の粉末状歯科用セメント組成物を用いて、歯科用セメントを製造するには、粉末状セメント組成物に所定量の水を加えて混練すればよい。得られたペーストを、必要な歯や型に充填して硬化させればよい。このとき水／セメント比は操作性、セメントペーストの強度の点から20～40％が好ましく、25～40％がより好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0025】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0026】

(1) 使用した原料（ポルトランドセメント粉末）

- ・二酸化けい素（石英型）（特級）
- ・炭酸カルシウム（特級）
- ・酸化アルミニウム（α型）（特級）
- ・二水石膏（特級）
- ・半水石膏（特級）

#### 【0027】

(2) セメントの原料調合方法～焼成方法

上記、原料試薬を調合・混合した後、ハンドプレス機でペレット化し、ペレットを箱型電気炉で1000℃で1時間、1450℃で1時間焼成した。電気炉の温度が1100℃になったら、取り出し、炉外強制風冷を行い、セメントクリンカを得た。

(3) 添加したケイ酸カルシウム水和物は、歯科用セメントを硬化させ、平均粒径が10μmとなるように粉砕したものを用了。

#### 【0028】

(4) 造影剤について

- ・酸化ビスマス（特級）
- ・硫酸バリウム（特級）
- ・酸化ジルコニウム（特級）

#### 【0029】

(5) 粉砕混合の方法

セメントクリンカに所定量の二水石膏、半水石膏を添加し5Lアルミナポットミルでプレーン比表面積3000cm<sup>2</sup>/gまで粉砕し、ポルトランドセメント粉末A及びBを作製した。ポルトランドセメント粉末Aは、CaOが64.7質量%、SiO<sub>2</sub>が22.6質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が4.4質量%及びSO<sub>3</sub>が2.6質量%であった。ポルトランドセメ

10

20

30

40

50

ント粉末Bは、CaOが71.0質量%、SiO<sub>2</sub>が26.0質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.4質量%及びSO<sub>3</sub>が1.0質量%をであった。

ポルトランドセメント粉末とケイ酸カルシウム水和物を添加し5Lアルミナポットミルでブレン比表面積5000cm<sup>2</sup>/gまで粉碎し、歯科用セメント組成物を作製した。

実施例8～13及び比較例4は、表2に示す割合で、歯科用セメント組成物と造影剤を添加して同ミルでブレン比表面積5000cm<sup>2</sup>/gまで微粉碎した。

#### 【0030】

Caイオン濃度の測定は、歯科用セメント組成物、水を計量（歯科用セメント組成物150g、水54gで実施）し、2分間練り混ぜる（歯科用セメント組成物に水を注水しきった時間を0とする）。10分後に遠心分離を行い、上澄み水のCa濃度をICP分析で測定する。

10

初期強度は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」11. 強さ試験に準拠して測定。1日材齢時点での強度を初期強度とした。

硬化時間は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」9. 凝結試験に準拠して測定。凝結終結時間を硬化時間とした。

#### 【0031】

得られた歯科用セメント組成物のCa濃度は、初期強度及び硬化時間を表1及び表2に示す。

#### 【0032】

#### 【表1】

20

物性測定結果

|      | ポルトランド<br>セメント粉末 | 配合割合(質量部)            |                     | Ca 濃度<br>(ppm) | 初期強度<br>(N/mm <sup>2</sup> , 1day) | 硬化時間<br>(min) |
|------|------------------|----------------------|---------------------|----------------|------------------------------------|---------------|
|      |                  | ポルトラン<br>ドセメント<br>粉末 | ケイ酸カ<br>ルシウム<br>水和物 |                |                                    |               |
| 比較例1 | A                | 100                  | 0                   | 2400           | 21.4                               | 220           |
| 実施例1 | A                | 99                   | 1                   | 2500           | 22.9                               | 200           |
| 実施例2 | A                | 97                   | 3                   | 2800           | 27.6                               | 200           |
| 実施例3 | A                | 95                   | 5                   | 3200           | 42.4                               | 180           |
| 実施例4 | A                | 90                   | 10                  | 3300           | 42.2                               | 160           |
| 実施例5 | A                | 85                   | 15                  | 3250           | 22.4                               | 180           |
| 比較例2 | A                | 80                   | 20                  | 3200           | 16.0                               | 200           |
| 比較例3 | B                | 100                  | 0                   | 2500           | 22.0                               | 220           |
| 実施例6 | B                | 99.5                 | 0.5                 | 2700           | 23.0                               | 210           |
| 実施例7 | B                | 95                   | 5                   | 3300           | 43.0                               | 160           |

30

A: CaO 64.7質量%、SiO<sub>2</sub> 22.6質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.4質量%及びSO<sub>3</sub> 2.6質量%を含有するポルトランドセメント粉末

B: CaO 71.0質量%、SiO<sub>2</sub> 26.0質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4質量%及びSO<sub>3</sub> 1.0質量%を含有するポルトランドセメント粉末

40

#### 【0033】

【表 2】

物性測定結果(造影剤添加)

|       | 歯科用セメント組成物 |              | 造影剤                            |              | 初期強度<br>(N/mm <sup>2</sup> , 1day) | 硬化時間<br>(min) |
|-------|------------|--------------|--------------------------------|--------------|------------------------------------|---------------|
|       | 種類(No.)    | 添加量<br>(質量%) | 化合物                            | 添加量<br>(質量%) |                                    |               |
| 比較例4  | 比較例1       | 80           | ZrO <sub>2</sub>               | 20           | 17.1                               | 240           |
| 実施例8  | 実施例2       | 80           | ZrO <sub>2</sub>               | 20           | 33.9                               | 200           |
| 実施例9  | 実施例2       | 80           | BaSO <sub>4</sub>              | 20           | 34.4                               | 195           |
| 実施例10 | 実施例2       | 80           | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20           | 31.2                               | 220           |
| 実施例11 | 実施例2       | 90           | ZrO <sub>2</sub>               | 10           | 38.2                               | 190           |
| 実施例12 | 実施例2       | 70           | ZrO <sub>2</sub>               | 30           | 29.7                               | 230           |
| 実施例13 | 実施例2       | 50           | ZrO <sub>2</sub>               | 50           | 21.2                               | 240           |

用いたポルトランドセメント粉末の種類はすべてAである

## 【0034】

表1及び表2より、ケイ酸カルシウム水和物を0.5～1.5質量%配合した歯科用セメント組成物は、Ca濃度が増加し、短時間で初期強度の高い硬化体を形成できることがわかる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 野中 恭子  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 一坪 幸輝  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 増田 賢太  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

審査官 鳥居 福代

- (56)参考文献 特表2011-518823 (JP, A)  
米国特許第7892342 (US, B2)  
特開2009-203145 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A61K 6/00-6/90  
A61C 5/00  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)  
CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)