

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6929371号
(P6929371)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月12日(2021.8.12)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K	6/887	(2020.01)
A 6 1 K	6/831	(2020.01)
A 6 1 K	6/836	(2020.01)
	A 6 1 K	6/887
	A 6 1 K	6/831
	A 6 1 K	6/836

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2019-540761 (P2019-540761)	(73) 特許権者	515279946 株式会社ジーシー 静岡県駿東郡小山町中日向584番1
(86) (22) 出願日	平成30年5月14日(2018.5.14)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/018546	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(87) 国際公開番号	W02019/049426	(72) 発明者	高田 大輔 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会 社ジーシー内
(87) 国際公開日	平成31年3月14日(2019.3.14)	(72) 発明者	荻谷 周司 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会 社ジーシー内
審査請求日	令和2年2月18日(2020.2.18)	審査官	佐々木 大輔
(31) 優先権主張番号	特願2017-171877 (P2017-171877)		
(32) 優先日	平成29年9月7日(2017.9.7)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

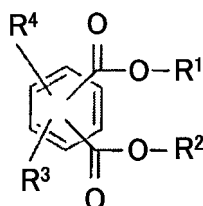
(54) 【発明の名称】 歯科用光重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリレート化合物と、
フィラーと、
光重合開始剤と、
フタル酸誘導体及びノ又はチオフェン誘導体と、を含み、
前記フタル酸誘導体が、一般式

【化1】



(式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、アルキル基であり、R3は、水素原子、アミノ基又は水酸基であり、R4は、アミノ基又は水酸基である。)

で表されるフタル酸エステル類であり、

前記チオフェン誘導体が、ベンゾオキサゾール - 2 - イル基を有するチオフェン類であり、

前記フタル酸誘導体及び / 又はチオフェン誘導体の含有量が 0 . 0 9 質量 % 以上 0 . 2 5 質量 % 以下である、 歯科用光重合性組成物。

【請求項 2】

前記 (メタ) アクリレート化合物の含有量が 6 0 質量 % 以上 9 5 質量 % 以下である、 請求項 1 に記載の歯科用光重合性組成物。

【請求項 3】

前記フィラーの含有量が 1 質量 % 以上 4 0 質量 % 以下である、 請求項 1 又は 2 に記載の歯科用光重合性組成物。

10

【請求項 4】

前記フィラーは、メジアン径が 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下のフィラーと、メジアン径が 1 μ m 以上 1 0 μ m 以下のフィラーを併用したものである、 請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の歯科用光重合性組成物。

【請求項 5】

歯科用補綴物の三次元造形に用いられる、請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の 歯科用光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、歯科用光重合性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、オブジェクトを三次元造形（積層造形）する技術が発展しており、歯科分野においても、従来よりも精度が高い歯科用補綴物を三次元造形する技術の開発が進められている。

【0003】

これに伴い、歯科用補綴物の三次元造形に用いられる光重合性組成物の開発が進められている（例えば、特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2 0 1 6 - 5 0 5 5 2 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、歯科用補綴物の三次元造形の精度をさらに向上させることが望まれている。

【0006】

40

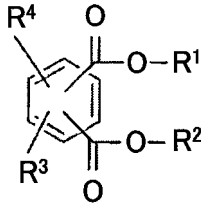
そこで、本発明の一態様は、歯科用補綴物の三次元造形の精度を向上させることが可能な歯科用光重合性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

(メタ) アクリレート化合物と、フィラーと、光重合開始剤と、フタル酸誘導体及び / 又はチオフェン誘導体と、を含み、前記フタル酸誘導体が、一般式

【化 1】



10

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、アルキル基であり、R³は、水素原子、アミノ基又は水酸基であり、R⁴は、アミノ基又は水酸基である。)

で表されるフタル酸エステル類であり、前記チオフェン誘導体が、ベンゾオキサゾール-2-イル基を有するチオフェン類であり、前記フタル酸誘導体及び/又はチオフェン誘導体の含有量が0.09質量%以上0.25質量%以下である、歯科用光重合性組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一態様によれば、歯科用補綴物の三次元造形の精度を向上させることが可能な歯科用光重合性組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

次に、本発明を実施するための形態を説明する。

【0010】

本実施形態の歯科用光重合性組成物は、(メタ)アクリレート化合物と、フィラーと、光重合開始剤と、フタル酸誘導体及び/又はチオフェン誘導体とを含む。

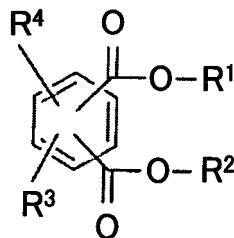
【0011】

フタル酸誘導体は、フタル酸エステル類であることが好ましく、一般式

【0012】

【化 1】

30



40

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、アルキル基であり、R³は、水素原子、アミノ基又は水酸基であり、R⁴は、アミノ基又は水酸基である。)

で表される化合物であることがより好ましい。

【0013】

R¹及びR²におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピ

50

ル基、イソプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基がより好ましい。

【0014】

フタル酸エステル類としては、例えば、ジメチル - 2, 5 - ジヒドロキシテレフタレート、ジエチル - 2, 5 - ジヒドロキシテレフタレート、ジメチルアミノテレフタレート、ジエチルアミノテレフタレート等が挙げられる。

【0015】

フタル酸エステル類以外のフタル酸誘導体としては、例えば、o - フタルアルデヒド等が挙げられる。

【0016】

なお、フタル酸誘導体は、単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。

【0017】

チオフェン誘導体は、ベンゾオキサゾール - 2 - イル基を有するチオフェン類であることが好ましく、2 位及び 5 位がベンゾオキサゾール - 2 - イル基で置換されているチオフェン類であることがさらに好ましい。

【0018】

なお、ベンゾオキサゾール - 2 - イル基は、アルキル基で置換されていてもよい。

【0019】

チオフェン誘導体としては、例えば、2, 5 - ビス(5 - tert - ブチル - 2 - ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5 - ビス(6, 6' - ビス(tert - ブチル) - ベンゾオキサゾール - 2 - イル)チオフェン)等が挙げられる。

【0020】

なお、チオフェン誘導体は、単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。

【0021】

本実施形態の歯科用光重合性組成物中のフタル酸誘導体及び/又はチオフェン誘導体の含有量は、0.05 質量%以上 0.25 質量%以下であり、0.09 質量%以上 0.21 質量%以下であることが好ましい。歯科用光重合性組成物中のフタル酸誘導体及び/又はチオフェン誘導体の含有量が 0.05 質量%未満であると、歯科用補綴物の三次元造形の精度が低くなり、0.25 質量%を超えると、歯科用補綴物を三次元造形することができなくなったり、歯科用補綴物の一部が層間剥離したりする。

【0022】

(メタ)アクリレート化合物としては、メタクリロイルオキシ基及び/又はアクリロイルオキシ基を有する、モノマー、オリゴマー、プレポリマー等の化合物を用いることができる。

【0023】

メタクリロイルオキシ基及び/又はアクリロイルオキシ基を有するモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)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、グリシジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

50

トリメチロールメタントリ(メタ)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、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】

また、上記以外の(メタ)アクリレート化合物として、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートを用いてもよい。

【0025】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、1,3,5-トリス[1,3-ビス{(メタ)アクリロイルオキシ}-2-プロポキシカルボニルアミノヘキサン]-1,3,5-(1H,3H,5H)トリアジン-2,4,6-トリオン等が挙げられる。

10

【0026】

上記以外のウレタン結合を有する(メタ)アクリレートとして、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンと2-オキシパノンとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させることにより得られるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させることにより得られるウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレートを用いてもよい。

20

【0027】

なお、(メタ)アクリレート化合物は、単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。

【0028】

本実施形態の歯科用光重合性組成物中の(メタ)アクリレート化合物の含有量は、35質量%以上99質量%以下であることが好ましく、60質量%以上95質量%以下であることがより好ましい。

【0029】

フィラーを構成する材料としては、例えば、シリカガラス、バリウムガラス、アルミナガラス、カリウムガラス、フルオロアルミノシリケートガラス等のガラス類、合成ゼオライト、リン酸カルシウム、長石、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム、石英、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム等の酸化物等が挙げられる。

30

【0030】

ここで、上記のフィラーの代わりに、又は、上記のフィラーと共に、上記のフィラーを予め(メタ)アクリレート化合物と混合して硬化させた後、粉碎して作製した有機無機複合フィラーを使用することができる。

【0031】

なお、フィラーは、単独で使用してもよいし、二種以上併用してもよい。

40

【0032】

フィラーのメジアン径は、1nm以上10 μ m以下であることが好ましく、10nm以上5 μ m以下であることがより好ましい。このとき、メジアン径が1nm以上100nm以下のフィラーと、メジアン径が1 μ m以上10 μ m以下のフィラーを併用してもよい。

【0033】

なお、フィラーのメジアン径は、レーザー回折・散乱法によって求められる個数基準の粒度分布において、積算値が50%となる粒径を意味する。

【0034】

なお、フィラーは、シランカップリング剤により、疎水化処理されていてもよい。

【0035】

50

種以上併用してもよい。

【0043】

本実施形態の歯科用光重合性組成物中の重合禁止剤の含有量は、0.001質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上2質量%以下であることがより好ましい。

【0044】

顔料としては、例えば、二酸化チタン（白色）、酸化鉄（黄色・赤色）、四酸化三鉄（黒色）等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0045】

本実施形態の歯科用光重合性組成物中の顔料の含有量は、0.001質量%以上1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.5質量%以下であることがより好ましい。

10

【0046】

保存安定剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0047】

本実施形態の歯科用光重合性組成物中の保存安定剤の含有量は、0.01質量%以上2質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上1質量%以下であることがより好ましい。

【0048】

20

本実施形態の歯科用光重合性組成物は、歯科用補綴物の三次元造形に適用することができるが、歯科用模型等の三次元造形に適用してもよい。

【0049】

歯科用補綴物としては、例えば、インレー、クラウン、ブリッジ、義歯、インプラントの上部構造等が挙げられる。

【実施例】

【0050】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

【0051】

<実施例1～4、比較例1～3>

30

表1に示す配合[質量部]で、各成分を混合し、光重合性組成物を調製した。

【0052】

<フルブリッジの三次元造形>

口腔内の石膏模型を作製した後、石膏模型を光学スキャナでスキャンし、デジタルデータ(モデル)を作成した。次に、CADを用いて、デジタルデータに適合するフルブリッジ(歯科用補綴物)を設計した後、3Dプリンター及び歯科用光重合性組成物を用いて、フルブリッジを三次元造形した。

【0053】

次に、フルブリッジの表面性状及び三次元造形の精度を評価した。

【0054】

40

<表面性状>

フルブリッジを目視で確認し、表面性状を評価した。なお、表面性状の判定基準は、以下の通りである。

【0055】

「良い」：フルブリッジが問題なく三次元造形されている場合

「悪い」：フルブリッジの一部が層間剥離している場合

「非常に悪い」：フルブリッジが三次元造形されていない場合

<三次元造形の精度>

フルブリッジを石膏模型に適合させ、三次元造形の精度を評価した。なお、三次元造形の精度の判定基準は、以下の通りである。

50

【 0 0 5 6 】

「良い」：フルブリッジが石膏模型にフィットしている場合

「悪い」：フルブリッジが石膏模型にフィットしていない場合

表 1 に、フルブリッジの表面性状及び三次元造形の精度の評価結果を示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	1	2	3	
フタル酸誘導体	0.1	0.2	0.25			0.5	0.3	
チオフェン誘導体				0.2				
(メタ)アクリレート化合物	55	45	40	50	55	45	40	
ファイバー	5	10	20	5	5	10	20	
光重合開始剤	15	20	20	20	15	20	20	
光重合促進剤	20	19	12	16	20	19	12	
重合禁止剤	2	3	5	6	2	3	5	
顔料	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
表面性状	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
三次元造形の精度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
	良い	良い	良い	良い	良い	非常に悪い	悪い	
	良い	良い	良い	良い	悪い	-	良い	

表 1 から、実施例 1 ~ 4 の光重合性組成物は、フルブリッジの三次元造形の精度が高い

10

20

30

40

50

ことがわかる。

【0058】

これに対して、比較例1の光重合性組成物は、フタル酸誘導体又はチオフェン誘導体を含まないため、フルブリッジの三次元造形の精度が低い。

【0059】

比較例2の光重合性組成物は、ジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート含有量が0.5質量%であるため、フルブリッジを三次元造形することができない。

【0060】

比較例3の光重合性組成物は、ジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート含有量が0.3質量%であるため、フルブリッジの一部が層間剥離する。

10

【0061】

本国際出願は、2017年9月7日に出願された日本国特許出願2017-171877に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願2017-171877の全内容を本国際出願に援用する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-015408(JP,A)
特表2016-505525(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00 - 6/90

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)