

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529349

(P2017-529349A)

(43) 公表日 平成29年10月5日(2017.10.5)

| (51) Int.Cl.            | F I            | テーマコード(参考) |
|-------------------------|----------------|------------|
| A 6 1 K 6/06 (2006.01)  | A 6 1 K 6/06 Z | 4 C 0 8 1  |
| A 6 1 K 6/02 (2006.01)  | A 6 1 K 6/02   | 4 C 0 8 9  |
| A 6 1 K 6/027 (2006.01) | A 6 1 K 6/027  | 4 G 1 1 2  |
| A 6 1 K 6/00 (2006.01)  | A 6 1 K 6/00 Z |            |
| A 6 1 L 27/02 (2006.01) | A 6 1 L 27/02  |            |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-514675 (P2017-514675)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月15日(2015.9.15)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月6日(2017.4.6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/009675  
 (87) 国際公開番号 W02016/043500  
 (87) 国際公開日 平成28年3月24日(2016.3.24)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0122694  
 (32) 優先日 平成26年9月16日(2014.9.16)  
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

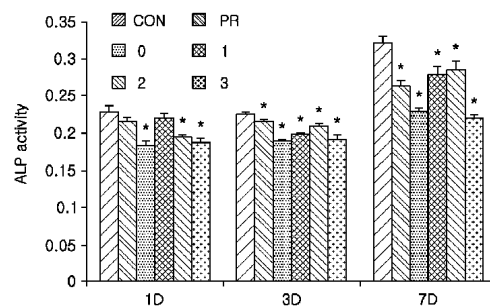
(71) 出願人 514298760  
 マルチ  
 MARUCHI  
 大韓民国 220-962 カンウォン  
 ド ウォンジュেশ テジャンゴندان  
 ギル 42-10 ナンバー2-208  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100142907  
 弁理士 本田 淳  
 (74) 代理人 100152489  
 弁理士 中村 美樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超速硬水硬性バインダー組成物

(57) 【要約】

本発明は、超速硬水硬性バインダー組成物に関するもので、より詳細には、アルミン酸三カルシウム(tricalcium aluminate; C3A)とC12A7エレクトライド(dodecacalcium heptaaluminate; C12A7)を含む非常に迅速に硬化されるだけでなく、硬化時間の調整が容易で、生体に優しいことを特徴とする水硬性バインダー組成物に関するものである。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミン酸三カルシウム (C 3 A)、C 1 2 A 7 エレクトライド (C 1 2 A 7)、および

水酸化カルシウムを含む超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 2】

前記 C 1 2 A 7 の含有量は、重量基準で前記 C 3 A の含有量の 1 . 5 倍であるか、それ未満である請求項 1 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 3】

8 0 0 乃至 1 2 5 0 の温度下で低温焼成されたポートルランドセメント 前記ポートルランドセメントは、アルミン酸三カルシウム (C 3 A) と C 1 2 A 7 エレクトライド (C 1 2 A 7) を含む を含む超速硬水硬性バインダー組成物。

10

## 【請求項 4】

水酸化カルシウムをさらに含む請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 5】

前記水酸化カルシウムは、平均粒径が 1 5 μ m 以下である請求項 1 又は請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 6】

前記水酸化カルシウムは、平均粒径が 1 5 μ m 以下であり、重量基準で前記ポートルランドセメントの 3 % 以上 7 % 以下で含まれる請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

20

## 【請求項 7】

硫酸カルシウムの無水物や水和物をさらに含む請求項 1 又は請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 8】

前記硫酸カルシウムの前記水和物は硫酸カルシウム半水和物、または硫酸カルシウム二水和物である請求項 7 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 9】

硫酸カルシウム半水和物をさらに含み、前記硫酸カルシウム半水和物は、前記ポートルランドセメントから溶出されたものである請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

30

## 【請求項 10】

ボゾラン物質をさらに含む請求項 1 又は請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 11】

前記ボゾラン物質は火山ガラス、粘土質ボゾラン物質、シリカ質ボゾラン物質、ナノアルミナ粒子およびナノシリカ粒子のうち少なくとも一つを含む請求項 10 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 12】

前記ボゾラン物質は、ナノアルミナ粒子であり、前記ナノアルミナ粒子は、重量基準で 2 % 以下で含まれる請求項 11 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

40

## 【請求項 13】

前記ボゾラン物質は、ナノシリカ粒子であり、前記ナノシリカ粒子は、重量基準で 3 % 以下で含まれる請求項 11 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 14】

炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、および硫酸アルミニウムからなる群から選択された少なくとも一つの凝結促進剤をさらに含む請求項 1 又は請求項 3 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

## 【請求項 15】

前記凝結促進剤は、炭酸ナトリウムであり、前記 C 1 2 A 7 の 1 0 0 重量部当たり 7 重

50

量部以下で含まれる請求項 14 に記載の超速硬水硬性バインダー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超速硬水硬性バインダー組成物に関するものである。より詳細には、アルミン酸三カルシウム (tricalcium aluminate; C3A) と C12A7 エレクトライド (dodecacalcium heptaaluminate; C12A7) を含み、非常に迅速に硬化されるだけでなく、硬化時間の調整が容易で、生体に優しいことを特徴とする水硬性バインダー組成物に関するものである。本発明は、医療用に、特に歯科用として有用である。

10

【背景技術】

【0002】

応用分野に応じて、歯科用 MTA (Mineral Trioxide Aggregate) や産業用ショットクリート (shotcrete) のように硬化時間が短い水硬性バインダーが有用な場合がある。この中で歯科用 MTA は、トラビンジェド (Torbinejad) 等によりポルトランドセメントと放射線不透過性物質が混合された形で紹介されたことがある。これらの MTA の構成については、特許文献 1 および特許文献 2 を参照することができる (本公報の内容は、本出願の明細書にその全体として、編入されるものとみなされるべきである)。

20

【0003】

MTA は、主に根管充填、歯髄覆罩、歯根穿孔部位の修復などに利用されて、その主な成分であるポルトランドセメントは、ケイ酸三カルシウム (e-raito, tricalcium silicate, C3S)、ケイ酸二カルシウム (bi-raito, dicalcium silicate; C2S)、鉄アルミン酸四石灰 (fweraito, tetracalcium aluminoferrite; C4AF) などを含んでいる。このような MTA の場合、硫酸カルシウム (calcium sulphate) を添加して、初期のアルミン酸三カルシウムの急激な水和反応を抑制することもある。

【0004】

MTA は体液、唾液、その他の液体などが存在する部位で作用するものであるので、安定的に硬化されて密閉性を持つために、迅速に硬化されることが不可欠である。しかし、残念ながら、既存のポルトランドセメントを用いて作成された MTA は、3 時間前後の長い硬化時間を有し、耐洗浄性 (washout resistance) の不足により操作性が低下する欠点があった。

30

【0005】

よって、塩化カルシウムをポルトランドセメントに添加して硬化時間を 57 分ほど減らした MTA が紹介されたことがある。これについては特許文献 3 を参照することができる (本公報の内容は、本出願の明細書にその全体として編入されているものとみなされるべきである)。しかし、前記のような硬化時間もまた臨床的な側面では、依然として長いのが事実である。特に、歯牙再移植 (tooth reimplantation) を行う場合のように、施術時間を 11 分以内に短縮する必要がある場合には、MTA の急速な硬化がさらに重要になる。また、直接歯髄覆罩などのような生活の歯髄治療の場合にも、10 分以下の短い硬化時間は施術回数や患者の来院回数の減少、且つ、手術の利便性を最大化する必要があるという観点から、要望される。

40

【0006】

これによって、アルミン酸三カルシウムを利用することについて考えられる。アルミン酸三カルシウムをポルトランドセメント重量比 40 ~ 60 % 程度添加すると硬化時間を 15 分前後に短縮できると知られている。これについては特許文献 4 を参照することができる (本公報の内容は、本出願の明細書にその全体として編入されているものとみなされるべきである)。しかし、このようにアルミン酸三カルシウムを多量に添加する

50

と、M T Aからの水酸化カルシウムの生成量が少なくなって、前記水酸化カルシウムによる抗菌作用と組織再生作用が阻害される。

【0007】

従って、アルミン酸三カルシウムを過度に添加せず、短い硬化時間や硬化時間の調整性能、密閉性と併に、抗菌性および生体に優しいことを達成する、新しい超速硬水硬性バインダー組成物が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0263036号明細書 10

【特許文献2】米国特許第5,415,547号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2007/0009858号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2005/0263036号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前述した従来技術の問題点をすべて解決することをその目的とする。

特に、本発明は、10分以内に硬化し、歯・医学分野に使用するのに便利で、使用時に体液や唾液の浸透を効果的に抑制し、三次象牙質、歯槽硬線、水酸化アパタイト(hydroxyapatite)などの生体組織の構成物の再生を促進し、生体に優しい水硬性バインダー組成物を提供することをその目的とする。 20

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するための本発明の代表的な構成は下記の通りである。

本発明の一態様によれば、アルミン酸三カルシウム(C3A)、C12A7エレクトライド(C12A7)、および水酸化カルシウムを含む超速硬水硬性バインダー組成物が提供される。

【0011】

本発明の他の態様によれば、800乃至1250の温度下で低温焼成されたポートルランドセメント 前記ポートルランドセメントは、アルミン酸三カルシウム(C3A)とC12A7エレクトライド(C12A7)を含む を含む超速硬水硬性バインダー組成物が提供される。 30

【0012】

この他にも、本発明を実施するための他の組成物がさらに提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、10分以内に硬化される生体に優しい超速硬水硬性バインダー組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施例に基づいて行われた実験のグラフである。

【図2】本発明の一実施例に基づいて行われた実験の結果の画像である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

後述する本発明の詳細な説明は、本発明が実施できる特定の実施例を例示として示す添付図面を参照する。このような実施例は、当業者が本発明を実施できるように、十分詳細に説明されている。本発明の様々な実施例は、互いに異なるが、相互に排他的である必要はないことが理解されるべきである。例えば、本明細書に記載されている特定の形状、構造、および特性は、本発明の精神と範囲から外れず、一実施例から他の実施例に変更され、実施されることができる。また、それぞれの実施例内の個々の構成要素の位置または配 50

置も、本発明の精神と範囲から外れず、変更されることを理解されるべきである。したがって、後述する詳細な説明は、限定的な意味として行われるものではなく、本発明の範囲は、特許請求の範囲の請求項が請求する範囲とそれに均等なすべての範囲を網羅することで受け入れなければならない。図面において同様の参照符号は、いくつかの側面に亘って同一または類似の構成要素を示す。

【0016】

以下では、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が本発明を容易に実施できるようにするために、本発明のいくつかの好ましい実施形態について添付された図面を参照して詳細に説明する。

【0017】

[本発明の好ましい実施例]

本発明の実施例に係る生体に優しい超速硬水硬性バインダー組成物を製造する基本的な方法は、下記の通りである。

【0018】

-製造法I

C3Aは、一般的に（白色）ポルトランドセメントに多く含まれている。これらのポルトランドセメント（粉末化されたものもある）にC12A7（粉末化されたものもある）を添加して、必要に応じて、水酸化カルシウム（粉末化されたものもある）を添加して、本発明の組成物を製造することができる。

【0019】

-製造法II

ポルトランドセメントは、セメント製造用クリンカー（clinker）を焼成して加工することで生成されることができると、すでに知られている。ただし、本製造法によると、セメント製造用クリンカーをすべてC3Aに変換される前の温度で焼成して、これによるポルトランドセメントの内部にC3AとC12A7がそれぞれ少量存在するように造ることができる。つまり、一般的なポルトランドセメントのための完全焼成温度は、1450であるが、800乃至1250の温度下で焼成することから、生成されるポルトランドセメントの内部にC3AとC12A7が共存するようにつくることができる。必要に応じて、これ（粉末化されたものもある）に水酸化カルシウム（粉末化されたものもある）を添加して、本発明の組成物を製造できる。

【0020】

下記では、前述したような製造法に基づいて製造される本発明の組成物が、基本的に、または選択的に含むことができるいくつかの成分について詳しく説明する。

- C3AとC12A7

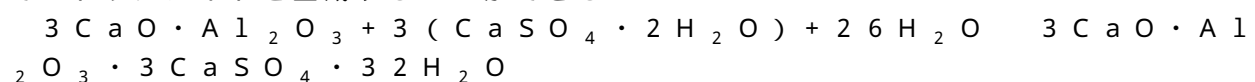
アルミン酸三カルシウムは、酸化カルシウム（CaO）とアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の連続固溶体として組成比に応じて、様々な鉱物特性を有する。酸化カルシウムはCで、アルミナはAでよく表されたりもする（本明細書でもこのような表現に相当部分において従った）。ポルトランドセメントに存在するC3Aやその他のアルミン酸三カルシウム（CA、CA2、C12A7など）は、エトリングサイト（Ettringite；3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3CaSO<sub>4</sub>・32H<sub>2</sub>O）という水和鉱物を生成して早強性を示すことができる。

【0021】

具体的には、アルミン酸三カルシウムは、水やポルトランドセメントで溶出された石膏成分と激しく反応して針状のエトリングサイト結晶を生成するが、このエトリングサイト結晶がセメントや骨材の粒子を結合することから、急速な凝結特性を示す。

【0022】

たとえば、C3A（3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の場合、下記のような反応式の反応によってエトリングサイトを生成することができる：



10

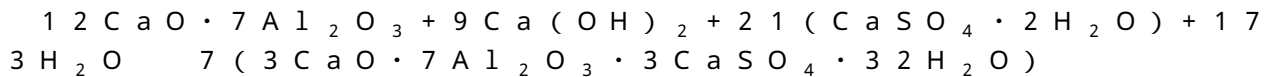
20

30

40

50

また、例えば、 $C_{12}A_7(12CaO \cdot 7Al_2O_3)$  の場合、エトリンガイト生成反応式は下記のようになりえる：



ここで、石膏成分が不足した場合には、比較的短い結晶形態を有するモノサルフェート(monosulfate)水和物( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )が生成されることもある。

#### 【0023】

前記で説明されたような $C_3A$ と $C_{12}A_7$ の水和は、本発明の組成物から生成される硬化体の強度発現(特に、硬化体の初期強度の発現)に重要である。

一方、前記で記述したエトリンガイトは、1分子当たり水を32モルも含有する水和物として、本発明の組成物の周囲の水が急速に固定され、ゲル化されるようにしてポルトランドセメント粒子を被覆することなく、針形の結晶に架橋を形成するため、後続するポルトランドセメント粒子の水和反応を妨害しないという利点を有する。

#### 【0024】

さらに、エトリンガイトは、建物の鉄骨に例えることができる構造を持つので、時間が経過するにつれて、本発明の組成物に含めることができるエーライト(Aelite;  $C_3S$ )がカルシウムシリケート水和物(C-S-H)になり、エトリンガイト間の空隙を埋めていく中、より緻密な硬化体に形成されるようにできる。一方、このような硬化体は、水中で分解したり、溶けない耐水性を持つため、長期的に溶脱現象のない恒久的な硬化体とみなされる。

#### 【0025】

前記のように、 $C_{12}A_7$ は $C_3A$ と共にエトリンガイトを生成して、必要な硬化を達成する。これらの $C_{12}A_7$ についてもっと調べてみることにする。

$C_{12}A_7$ は、水と急速に反応して、高い熱を発生させながら $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ のような水和物と水酸化アルミニウムゲルを生成したりもする。水酸化アルミニウムは、水酸化カルシウムに比べて抗酸性が優れているため、より有利なものである。

#### 【0026】

これらの $C_{12}A_7$ は、自然の状態では、無機物マイエナイト(mineral Mayenite)としてまれに発見される。また、これは場合によっては天然セメントにも存在する。しかし、前述したように、 $C_{12}A_7$ はポルトランドセメントの低温焼成によって生成されるのが好ましい。

#### 【0027】

水酸化カルシウムの存在下では、 $C_{12}A_7$ の含有量が増加するほど硬化時間が急速に減少する。ただし、適用前の組成物の中で、 $C_{12}A_7$ が $C_3A$ よりあまりにも多く存在すると、硬化時間が短すぎて、操作性が低下することがある。したがって、施術者は、組成物を施術に使用する際に $C_{12}A_7$ の $C_3A$ に対する重量比(または、類似な性質の他の比率)を調節することにより、結果的に硬化時間を適切に調節するように勧められる。本発明者の実験によると、適用前の組成物の中で、 $C_{12}A_7$ は重量を基準にする際に $C_3A$ の1.5倍、またはそれ未満で存在することができる。好ましくは、 $C_{12}A_7$ は $C_3A$ の1倍やそれ未満で存在することができる。より好ましくは、 $C_{12}A_7$ は $C_3A$ の0.5倍から1倍で存在できる。最も好ましくは、 $C_{12}A_7$ が $C_3A$ と同量で存在できる。

#### 【0028】

##### -水酸化カルシウム

本発明の好ましい実施例によれば、高速硬化のために、本発明の組成物に水酸化カルシウムが含まれることが必要になることがある。一般的には、水酸化カルシウムの比表面積が大きければ大きいほど硬化促進の効果は高くなる。このような観点から、水酸化カルシウムの平均粒径は15ミクロン以下であることが望ましい。平均粒径が10ミクロン以下であればさらに好ましい。平均粒径が5ミクロン以下であれば最も好ましい。

## 【0029】

水酸化カルシウムは、初期水和反応時に水和反応物の濃度を高め、アルミン酸三カルシウムがエトリンガイトを生成する速度を高めることによって硬化時間が短くなる作用をすることができる。

## 【0030】

このような水酸化カルシウムは、実際に長い間、歯科保存学で脚光を浴びてきた有用な材料である。水酸化カルシウムのみを用いてう蝕（齲蝕、虫歯）を治療したり、事故により露出された歯髄を保護することもできるほどである。全般的に見たとき、不溶性の安定した化合物の中に水酸化カルシウムを維持させることが施術の安全性と効率を高め得る。

## 【0031】

しかし、水酸化カルシウムが必要以上に多くなると、反応速度が過度に速くなり、操作性が低下して、特に強度の側面からも不利になることがある。

したがって、水酸化カルシウムは、本発明の組成物中での重量を基準にする際にポルトランドセメントの3%以上7%以下で含まれることが好ましい。

## 【0032】

-石膏成分（主に、硫酸カルシウムの無水物、半水和物または二水和物）

前述したように、本発明において、石膏成分がエトリンガイトの生成等に関して重要である。これらの石膏成分は、通常、硫酸カルシウムの無水物、半水和物、または二水和物である。本発明の一実施例に基づいて、これらの石膏成分が焼成過程を経て形成されたポルトランドセメントから溶出されるのであれば、石膏成分は、主に硫酸カルシウム半水和物（すなわち、焼石膏）で表示されることができる。より好ましい実施形態に基づいて、石膏成分が、本発明の組成物に人為的に添加されたものであれば、これは硫酸カルシウムの無水物や二水和物で表示されることができる。いずれの場合でも、石膏成分は、本発明の組成物の中で重量を基準にする際に、アルミナ成分に対して15~200%で含まれることが好ましい。なぜなら、石膏成分のアルミナ成分に対する重量比が15%未満になると、エトリンガイト生成速度が低くなって、その生成量も、あまりにも少なくなり、 $SO_4^{2-}$ イオンの量が絶対的に不足になり、生成されたエトリンガイトもモノサルフェートに分解される過程で、硬化体の強度も低くなるからである。一方、石膏成分のアルミナ成分に対する重量比が200%を超えると、過剰な石膏含有量から二水石膏への再結晶化現象や、相対的に少ないアルミナ成分の量により硬化体の強度発現が遅延されることになる。

## 【0033】

したがって、石膏成分が、本発明の組成物内に前記のような程度で含まれるようにすることから、本発明の硬化反応に必須のエトリンガイトの生成が効果的に行われるようにして、それに応じてエトリンガイトの層がC3Aの粒子の表面に形成されるようにして、C3Aの次の水和が遅れている間、ポルトランドセメント内の他の成分であるカルシウムシリケート成分など（すなわち、C3S、C2Sなど）もやはり水和させて硬化するようにして（つまり、C-S-Hゲルが生成されるようにして）、モノサルフェート水和物のように硬化に不利なものが生成されることを最大限に防止することができる。

## 【0034】

-凝結促進剤

一実施例によれば、本発明の組成物に水和反応を促進するための凝結促進剤がさらに含まれることができる。凝結促進剤として使用できるのは、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどである。これら物質からなるグループから少なくとも一つの凝結促進剤が選択されることがあるが、特に、炭酸ナトリウムが好ましい凝結促進剤である。本発明の一実施例によれば、凝結促進剤の含量は、C12A7 100重量部当り7重量部以下であることが望ましい（凝結促進剤が、炭酸ナトリウムである場合）。7重量部を超えた場合、硬化体の耐久性が落ちる欠点がある。

## 【0035】

-ポゾラン物質

10

20

30

40

50

本発明の一実施例によれば、本発明の組成物にポゾラン物質が含まれるのが必要になることがある。ポゾラン物質とは、水酸化カルシウムと反応して、公知のポゾラン反応を引き起こせる物質（例えば、火山灰、凝灰岩、ケイ酸白土、珪藻土等からの天然ポゾラン物質やフライアッシュ、焼成粘土、シリカゲル、シリカヒューム等からの人工ポゾラン物質が有り得る）を通称するものである。

#### 【0036】

ポゾラン反応について、下記で詳しく説明する。

まず、ポゾラン反応のメカニズムを簡単に見ると、ポゾラン物質で溶出する $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの成分がポルトランドセメントを構成する化合物である $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ などが水和する際に生成される水酸化カルシウムと徐々に反応して不溶性カルシウムシリケート水和物（すなわち、 $\text{C-S-H}$ ゲル）やアルミン酸三カルシウム水和物（すなわち、 $\text{C-A-H}$ ゲル）を生成することになる。これらが硬化体の組織をより緻密にするものである。

10

#### 【0037】

このようなポゾラン反応は、特に短い硬化時間を持つことが特徴である、本発明の組成物について、アルミン酸三カルシウムの急結による熱の発生を抑制することに寄与できる。また、ポゾラン反応によって生成される不溶性の微少硬化体は、本発明の組成物によって形成される硬化体の長期強度を増加させ、前記硬化体の空隙をぎっしり詰めて密閉性が良くなるようにして、細菌の侵入などを抑制することに寄与する。そして、これは耐化学性、耐塩性などが優れて、口腔環境に特に適している。

20

#### 【0038】

前述したように、ポゾラン物質は多様に採用されるが、このうち特記できるようなものを、下記でさらに説明する。下記のもは重複して採用されたりもする。

##### (1) 火山ガラス（黒曜石）

シリカ、アルミナなどを含む火山ガラスは、火山の噴火によって噴出されたマグマが大気中に急冷して非晶質の表面積が広い多孔性構造を持つようになったガラスである。このような構造は、火山ガラスが高いポゾラン反応性を持つ要因になる。

#### 【0039】

##### (2) 粘土質ポゾラン物質

火山ガラスはポゾラン性質を強化させるための別途の熱処理をせずに使用することができるが、粘土質ポゾラン物質は、熱処理をして粘土鉱物の結晶構造を破壊しないとポゾラン反応性が低いため、うまく硬化されない。したがって、粘土質ポゾラン物質を600~900程度の温度下で焼かせて非晶質構造を形成させたり、シリカ構造やアルミナ構造を不規則に形成させたものも使用できる。これらは焼成粘土と言える。

30

#### 【0040】

##### (3) シリカ質ポゾラン物質

シリカヒュームはシリカ質ポゾラン物質の代表格であり、約30%以上の球状の粒子で構成されている。粒子の大きさは、ほとんどが1ミクロン以下で、その平均は約0.1ミクロン程度である。これらは、90%以上の非晶質シリカで構成されて、粉末度が非常に高く、シリカの量が多いので、非常に効果的にポゾラン反応を引き起こす。

40

#### 【0041】

##### (4) ナノ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子とナノ $\text{SiO}_2$ 粒子

ナノ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子（すなわち、ナノアルミナ粒子）を添加する理由は、 $\text{C-A-H}$ ゲルを形成するためである。このために非晶質やガラス質であるアルミナを使用することができる。これらのアルミナは、ポゾラン反応性を高める。本発明の組成物の物理的な性質を改善するためには、ナノ $\text{Al}_2\text{O}_3$ として99.9%の高純度と高いブレン粉末度（*Blaine fineness value*）（例えば、 $60\text{m}^2/\text{g}$ ）を有するものを使用することができる。これは、本発明の組成物に対して約2%程度の重量比を示すまで添加できる。1%程度の重量比を示すまで添加するだけでも、かなりの強度増進効果を示すが、2%を超えると、操作性が悪くなる欠点がある。

50

## 【0042】

ナノSiO<sub>2</sub>（すなわち、ナノシリカ）は、シリカヒュームよりもさらに強力なボゾラン物質であり、組成物に対し3%以下の重量比の少量でも十分な効果が見られる。当然のことながら、該当物質の粒子の大きさが小さいほど強度増進効果はさらにはっきりする。

## 【0043】

一方、本発明の組成物には、当業者の判断に応じて、公知の放射線不透過性物質を、具体的な用途に応じて適切な量で添加することができる。

下記では、本発明の組成物を様々な方法で製造した後、それぞれの製造された組成物の硬化時間を比較する実験を行ったことについて記述することにする。

## 【0044】

本発明者は、下記のような成分あるいは組成を使用して水硬性バインダー組成物を製造した。

場合0：白色ポルトランドセメント単独

場合1：白色ポルトランドセメント9重量部、C12A7 1重量部、水酸化カルシウム0.5重量部

場合2：白色ポルトランドセメント9.5重量部、C12A7 0.5重量部、水酸化カルシウム0.5重量部

場合3：白色ポルトランドセメント36重量部、C12A7 4重量部、水酸化カルシウム1重量部、硫酸カルシウム2重量部（石膏0.5重量部）

製造された組成物で実験した結果、場合0乃至3の組成物の硬化時間は、順番に4時間、2分、3分および5分であった。

## 【0045】

また、下記では、本発明の組成物を様々な方法で製造した後、それぞれの製造された組成物の生体にやさしいことを比較する実験を行ったものについても記述することにする。

本実験では、前記の場合、0乃至3の水硬性バインダー組成物の生体にやさしいアルカリホスファターゼの活性度と石灰化（*mineralization*）関連遺伝子の発現程度を観察して確認した。一方、対照群獲得のために何の処理もしていない場合（CON）の生体にやさしいことを一緒に確認し、従来技術との比較のために、従来の有名組成物であるプロルートMTA（*Dentsply*、米国オクラホマ州タルサ市所在）を使用した場合（PR）の生体にやさしいことを一緒に確認した。

## 【0046】

（1）アルカリホスファターゼの活性度

場合0乃至3、そして場合CONおよびPRの各組成物を蒸留水と混合した後、1mm×5mmのモールドに入れて硬化させ、各試験片を一個あたり10mlのMEM- に3日間保管した後、材料抽出液を得た。24ウェル培養プレートに不滅化された人間の歯髄細胞 $2 \times 10^4$ 個を分取（*aliquot*）してから、37 °Cの温度と5%の二酸化炭素下で培養した。1日間の細胞接着期間を与えた後に前記材料抽出液に交換してから、1日、3日および7日の間、さらに培養した。各培養が終わった後にアルカリホスファターゼ活性度を測定して、一元配置分散分析法とチューキー検定法を用いて統計分析を行った（ $p = 0.05$ ）。その結果のグラフである図1を参照すると、本発明に係る組成物（すなわち、場合1乃至3の組成物）の場合CON、PRおよび0の組成物に比べて優れているか、対等な生体適合性（すなわち、同等または低いアルカリホスファターゼ活性度）を示した。

## 【0047】

（2）石灰化関連遺伝子の発現程度

場合0乃至3そして場合CONおよびPRの各組成物を蒸留水と混合した後、1mm×5mmのモールドに入れて硬化させ、各試験片を一個あたり10mlのMEM- に3日間保管してから、材料抽出液を得た。24ウェル培養プレートに不滅化された人間の歯髄細胞 $2 \times 10^4$ 個を分取してから、37 °Cの温度と5%の二酸化炭素下で培養した。1日間の細胞接着期間を与えた後に前記材料抽出液に交換してから、3日間、さらに培養した

10

20

30

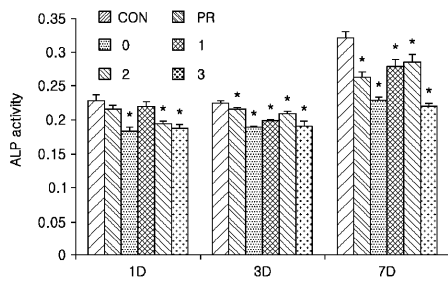
40

50

。各培養が終わった後、リアルタイムPCRを用いて石灰化関連遺伝子など（すなわち、ON, OC, OP, DMP-1とGAPDH）の発現程度を調べた。図2は、その結果を示す画像である。これによると、前記の材料抽出液の違いにもかかわらず、石灰化関連遺伝子などの発現程度の差は観察されなかった。

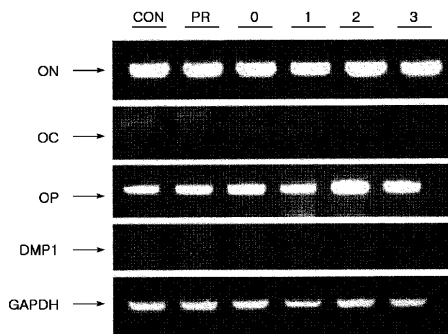
【 図 1 】

[5-1]




【 図 2 】

[5-2]



## 【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International application No.<br><b>PCT/KR2015/009675</b>                                 |
|--|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>A61K 6/04(2006.01)i, A61K 6/02(2006.01)i</i><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>A61K 6/04; B01F 13/00; A61K 6/02; A61K 6/06; A61C 5/00; A61K 6/08; A61P 19/00; A61K 35/02<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above<br>Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: tricalcium aluminate, dodecacalcium heptaaluminate, calcium hydroxide, binder   |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X  | JP 2006-502106 A (DOXA AB.) 19 January 2006<br>See abstract; paragraphs [0016]-[0018].  | 1-15  |
| A  | KR 10-1359073 B1 (JANG, Sung Wook) 05 February 2014<br>See the entire document.   | 1-15  |
| A  | KR 10-2013-0041804 A (SEPTODONT OU SEPTODONT SAS OU SPECIALITES SEPTODONT) 25 April 2013<br>See the entire document.                | 1-15  |
| A  | KR 10-1220535 B1 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 10 January 2013<br>See the entire document. | 1-15  |
| A  | KR 10-2009-0098783 A (OGURO, Toshiki) 17 September 2009<br>See the entire document.   | 1-15  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published 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<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>07 JANUARY 2016 (07.01.2016)</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>15 JANUARY 2016 (15.01.2016)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><br>Korea Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-ro, Daejeon 302-701,<br>Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140  |   | Authorized officer<br><br><br>Telephone No.   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/009675**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| JP 2006-502106 A                       | 19/01/2006       | EP 1536750 A1        | 08/06/2005       |
|  |                  | EP 1539086 A1        | 15/06/2005       |
|  |                  | US 2006-0102053 A1   | 18/05/2006       |
|  |                  | US 2006-0167148 A1   | 27/07/2006       |
|  |                  | WO 04-000241 A1      | 31/12/2003       |
| KR 10-1359073 B1                       | 05/02/2014       | EP 2829262 A1        | 28/01/2015       |
|  |                  | JP 2015-515460 A     | 28/05/2015       |
|  |                  | KR 10-2013-0118842 A | 30/10/2013       |
|  |                  | US 2015-0047531 A1   | 19/02/2015       |
|  |                  | WO 2013-141579 A1    | 26/09/2013       |
| KR 10-2013-0041804 A                   | 25/04/2013       | EP 2555740 A1        | 13/02/2013       |
|  |                  | US 2013-0025498 A1   | 31/01/2013       |
|  |                  | US 8974586 B2        | 10/03/2015       |
|  |                  | WO 2011-124841 A1    | 13/10/2011       |
| KR 10-1220535 B1                       | 10/01/2013       | KR 10-2012-0016432 A | 24/02/2012       |
| KR 10-2009-0098783 A                   | 17/09/2009       | EP 2070541 A1        | 17/06/2009       |
|  |                  | JP 2012-116844 A     | 21/06/2012       |
|  |                  | US 2010-0143488 A1   | 10/06/2010       |
|  |                  | WO 2008-035816 A1    | 27/03/2008       |



국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2015/009675**

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌   | 공개일  |
|-----------------------|------------|--|--|
| JP 2006-502106 A      | 2006/01/19 | EP 1536750 A1<br>EP 1539086 A1<br>US 2006-0102053 A1<br>US 2006-0167148 A1<br>WO 04-000241 A1        | 2005/06/08<br>2005/06/15<br>2006/05/18<br>2006/07/27<br>2003/12/31 |
| KR 10-1359073 B1      | 2014/02/05 | EP 2829262 A1<br>JP 2015-515460 A<br>KR 10-2013-0118842 A<br>US 2015-0047531 A1<br>WO 2013-141579 A1 | 2015/01/28<br>2015/05/28<br>2013/10/30<br>2015/02/19<br>2013/09/26 |
| KR 10-2013-0041804 A  | 2013/04/25 | EP 2555740 A1<br>US 2013-0025498 A1<br>US 8974586 B2<br>WO 2011-124841 A1                            | 2013/02/13<br>2013/01/31<br>2015/03/10<br>2011/10/13               |
| KR 10-1220535 B1      | 2013/01/10 | KR 10-2012-0016432 A   | 2012/02/24   |
| KR 10-2009-0098783 A  | 2009/09/17 | EP 2070541 A1<br>JP 2012-116844 A<br>US 2010-0143488 A1<br>WO 2008-035816 A1                         | 2009/06/17<br>2012/06/21<br>2010/06/10<br>2008/03/27               |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

## フロントページの続き

| (51)Int.Cl.              | F I            | テーマコード(参考) |
|--------------------------|----------------|------------|
| A 6 1 L 27/42 (2006.01)  | A 6 1 L 27/42  |            |
| A 6 1 L 27/50 (2006.01)  | A 6 1 L 27/50  |            |
| A 6 1 L 27/36 (2006.01)  | A 6 1 L 27/36  | 4 2 0      |
| A 6 1 L 27/10 (2006.01)  | A 6 1 L 27/10  |            |
| C 0 4 B 28/04 (2006.01)  | A 6 1 L 27/36  | 3 0 0      |
| C 0 4 B 22/08 (2006.01)  | C 0 4 B 28/04  |            |
| C 0 4 B 22/06 (2006.01)  | C 0 4 B 22/08  | Z          |
| C 0 4 B 22/14 (2006.01)  | C 0 4 B 22/06  | Z          |
| C 0 4 B 14/14 (2006.01)  | C 0 4 B 22/14  | B          |
| C 0 4 B 14/30 (2006.01)  | C 0 4 B 14/14  |            |
| C 0 4 B 14/04 (2006.01)  | C 0 4 B 14/30  |            |
| C 0 4 B 14/26 (2006.01)  | C 0 4 B 14/04  | C          |
| C 0 4 B 103/14 (2006.01) | C 0 4 B 14/26  |            |
|                          | C 0 4 B 103:14 |            |

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

(72)発明者 チャン、サン ウク  
大韓民国 0 1 1 9 7 ソウル カンプク - グ サムヤン - ロ 2 7 - ギル 9 5 ナンバー 2 0 5 - 1 2 0 1

(72)発明者 チョ、ゲ ホン  
大韓民国 0 8 7 1 5 ソウル クァナク - グ ウンチョン - ロ 9 3 ナンバー 1 0 7 - 1 5 0 5

(72)発明者 チョ、ジン サン  
大韓民国 2 7 1 4 2 チュンチョンブク - ド チェチョン - シ ネット - ロ 6 5 - ギル 1 7 ナンバー 1 0 1 - 4 0 2

(72)発明者 チェ、ムン グァン  
大韓民国 2 7 0 1 3 チュンチョンブク - ド タニャン - グン タニャン - ウップ サンジン 2 - ロ 1 7 ナンバー 1 0 2 - 1 8 0 4

(72)発明者 ムン、ギ ヨン  
大韓民国 2 7 3 5 1 チュンチョンブク - ド チュンジュ - シ トンス 1 1 - ギル 2 4 ナンバー カ - 3 0 5

Fターム(参考) 4C081 AB06 BA12 BB02 BB08 CF132 CF151 CF152 CF21 CF22 CF26  
DB02 DC13  
4C089 AA06 BA03 BA04 BA08 BA13 BA14 BA18 BA20  
4G112 MA01 MB06 MB12 MB23 MB24 PA03 PA10 PB03 PB04 PB08  
PB10 PB11 PC06