

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3683861号
(P3683861)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

A

A 6 1 C 5/08

A 6 1 C 5/08

A 6 1 C 13/003

A 6 1 C 13/087

A 6 1 C 13/087

A 6 1 K 6/00

A

A 6 1 K 6/00

A 6 1 K 6/027

請求項の数 41 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-43996 (P2002-43996)
 (22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)
 (65) 公開番号 特開2002-256010 (P2002-256010A)
 (43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)
 審査請求日 平成14年4月15日 (2002.4.15)
 (31) 優先権主張番号 10108261.4
 (32) 優先日 平成13年2月21日 (2001.2.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 501151539
 イフォクレール ヴィヴァデント アクチ
 エンゲゼルシャフト
 I v o c l a r V i v a d e n t A G
 リヒテンシュタイン公国 シャーアン エ
 フエルー9494 ペンデレルストラッセ
 2
 B e n d e r e r s t r . 2 F L - 9 4
 9 4 S c h a a n L i e c h t e n s
 t e i n
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子複合材に基づくフィラー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合により硬化可能な有機結合剤および無機フィラーを含む混合物を硬化することによって調製される粒子複合材料であって、20～50 μ mの平均粒径を有し、そして10 μ mより小さいサイズを有する最大10重量%の粒子を含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項2】

請求項1に記載の粒子複合材料であって、70 μ mの最大粒径を有することを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項3】

請求項1または2に記載の粒子複合材料であって、10～80重量%の重合により硬化可能な有機結合剤を含む混合物を硬化することによって調製され、該有機結合剤の重量%は、硬化されていない該混合物の全重量に関する、粒子複合材料。

【請求項4】

請求項1または2に記載の粒子複合材料であって、0.01～5重量%の重合開始剤を含む混合物を硬化することによって調製され、該重合開始剤の重量%は、硬化されていない該混合物の全重量に関する、粒子複合材料。

【請求項5】

請求項1または2に記載の粒子複合材料であって、20～90重量%の無機フィラーを含む混合物を硬化することによって調製され、該無機フィラーの重量%は、硬化されてい

ない該混合物の全重量に関する、粒子複合材料。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載の粒子複合材料であって、以下：

(a) 10 ～ 30 重量%の重合により硬化可能な有機結合剤；

(b) 0.01 ～ 5 重量%の重合開始剤；

(c) 60 ～ 88 重量%の無機フィラー、の混合物を硬化することによって調製され、

(a) から (c) の各々の重量%は、硬化されていない該混合物の全重量に関する、粒子複合材料。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の粒子複合材料であって、前記混合物が 10 ～ 30 重量%の重合により硬化可能な有機結合剤を含むことを特徴とする、粒子複合材料。 10

【請求項 8】

請求項 4 に記載の粒子複合材料であって、前記混合物が 0.5 ～ 2 重量%の重合開始剤を含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の粒子複合材料であって、前記混合物が 60 ～ 88 重量%の無機フィラーを含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 10】

請求項 3 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の粒子複合材料であって、フィラーとして、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする、粒子複合材料。 20

【請求項 11】

請求項 10 に記載の粒子複合材料であって、ガラス粉末を含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の粒子複合材料であって、バリウムガラス粉末および／またはストロンチウムガラス粉末を含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 13】

請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の粒子複合材料であって、前記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が、0.4 ～ 1.5 μm の平均粒径を有することを特徴とする、粒子複合材料。 30

【請求項 14】

請求項 13 に記載の粒子複合材料であって、前記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が、0.7 ～ 1.0 μm の平均粒径を有することを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 15】

請求項 3 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の粒子複合材料であって、10 ～ 50 重量%の X 線不透明フィラーを含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の粒子複合材料であって、20 ～ 30 重量%の X 線不透明フィラーを含むことを特徴とする、粒子複合材料。 40

【請求項 17】

請求項 15 または 16 に記載の粒子複合材料であって、フッ化イッテルビウムを含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 18】

請求項 3 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の粒子複合材料であって、沈殿混合酸化物を含むことを特徴とする、粒子複合材料。

【請求項 19】

重合により硬化可能な有機結合剤、少なくとも 1 つの重合開始剤、および少なくとも 1 つの請求項 1 ～ 18 に記載の粒子複合材料を含む、組成物。 50

【請求項 20】

請求項 19 に記載の組成物であって、該組成物が、10～80 重量%の重合により硬化可能な有機結合剤を含むことを特徴とし、該有機結合剤の重量%は、該組成物の全質量に関する、組成物。

【請求項 21】

請求項 19 に記載の組成物であって、該組成物が、0.01～5 重量%の重合開始剤を含むことを特徴とし、該重合開始剤の重量%は、該組成物の全質量に関する、組成物。

【請求項 22】

請求項 19 に記載の組成物であって、該組成物が、20～90 重量%の請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の粒子複合フィラーを含むことを特徴とし、該重合開始剤の重量%は、該組成物の全質量に関する、組成物。

10

【請求項 23】

請求項 19 に記載の組成物であって、該組成物が、以下：

(i) 10～30 重量%の重合により硬化可能な有機結合剤；

(i i) 0.01～5 重量%の重合開始剤；

(i i i) 25～70 重量%の請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の粒子複合フィラー、を含むことを特徴とし、(i)～(i i i)の各々の重量%は、該組成物の全質量に関する、組成物。

【請求項 24】

請求項 19～23 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、さらなる成分として無機フィラーを含むことを特徴とする、組成物。

20

【請求項 25】

請求項 24 に記載の組成物であって、無機フィラーとして、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の組成物であって、ガラス粉末を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 27】

請求項 26 に記載の組成物であって、バリウムガラス粉末および／またはストロンチウムガラス粉末を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 28】

請求項 25～27 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、前記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が、0.4～2 μm の平均粒径を有することを特徴とする、組成物。

30

【請求項 29】

請求項 24～28 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、25～70 重量%の石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 30】

請求項 29 に記載の組成物であって、30～50 重量%の石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 31】

請求項 24～30 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、さらなる成分として X 線不透明フィラーを含むことを特徴とする、組成物。

40

【請求項 32】

請求項 31 に記載の組成物であって、フッ化イッテルビウムを含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 33】

請求項 31 または 32 に記載の組成物であって、1～10 重量%の X 線不透明フィラーを含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 34】

請求項 24～33 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、さらなる成分として層状シ

50

リケートを含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 35】

請求項 34 に記載の組成物であって、0.05～5 重量%の層状シリケートを含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 36】

請求項 19～35 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、沈殿混合酸化物をさらに含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 37】

請求項 36 に記載の組成物であって、 $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ 混合酸化物を含むことを特徴とする、組成物。

10

【請求項 38】

請求項 36 または 37 に記載の組成物であって、前記混合酸化物が、200～300 nm の粒径を有することを特徴とする、組成物。

【請求項 39】

請求項 36～38 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、20～70 重量%の混合酸化物を含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 40】

請求項 19～39 のいずれか 1 項に記載の組成物であって、0.01～2 重量%の添加剤をさらに含むことを特徴とする、組成物。

【請求項 41】

20

歯科材料、特に、歯科用充填材料、インレーまたはアンレーのための材料、歯科用セメント、歯冠およびブリッジのための前装材料、義歯のための材料として使用するための、請求項 19～40 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子形状の複合材料に基づくフィラーに関し、これは規定された粒径分布を有し、そして小さな割合の微粒子のみを含む。

【0002】

一般的に、現在の歯科材料は、必須成分として、モノマーまたはモノマー混合物の形態の液体の重合可能な結合剤を含む。このような結合剤の重合の間、通常、より激しいかまたはそれほど激しくない著しい容量の収縮が起こることが知られている (R. R. S a d h i r, R. M. L l u c k, E x p a n d i n g M o n o m e r s - S y n t h e s i s, C h a r a c t e r i z a t i o n a n d A p p l i c a t i o n; C R C P r e s s, B o c a R a t o n 1992, 3 f f 頁を参照のこと)。この収縮は、重合の間にモノマー分子間の共有結合が生成し、これにより分子間の距離が減少することに起因する。重合されていない状態において、分子はファンデアワールス力によって大部分が結合され、このことはより大きな分子間距離を生じる。

30

【0003】

予備成形された部分の予備調製の間、重合収縮は、成形体の寸法安定性および機械的性質に対して非常に不利な影響を有する。接着剤および接着化合物の場合、重合収縮は、接着特性および結合強度に悪影響を与え、このことは修復材料と歯科材料の本来の歯の物質との間の接着を低下させる。二次う食の発生を促進するひび割れが形成される。

40

【0004】

歯科材料の重合収縮を減少させるために、高分子量モノマーまたはプレポリマーの使用、開環重合により重合され得るモノマーの使用、不活性な多孔性フィラーもしくは膨張フィラーの添加、または気体放出システムが記載された。

【0005】

適切な充填材料を選択する場合、粒径は特定の重要性を呈する。大きな粒子直径は、乏しい研磨性 (p o l i s h a b i l i t y) および受容不可能な摩耗を有する材料を生成し

50

、一方、小さな粒径を有するフィラー材料は強い肥厚効果を示し、その結果モノマーの必要性が増大し、この結果として重合収縮が増大する。さらにフィラーの組み込みは、高粘性によってより困難になり、そしてフィラーの最大量は制限される。

【0006】

【従来の技術】

歯科用充填組成物は、DE-OS 14 92 040から公知であり、これはフィラーとして、5～100 μm の範囲の粒径を有するガラスビーズを含む。ガラスファイバは、中間の空間を充填するためにさらに使用される。これらの球形状のため、このビーズは、最適な破壊強度および低い摩耗硬化を保証すると記載されている。組成物の色は、硬化の際、本来の歯の物質の色と自動的に一致すると記載されている。

10

【0007】

DE 24 03 211 A1は、歯科材料を開示し、ここで二酸化ケイ素に基づく微細な無機フィラー（マイクロフィラー）が独占的に使用され、この粒径は700 nmより小さい。特に好ましいバージョンによると、少なくとも50重量%のフィラーは、10～400 nmの粒径を有する。驚くべきことに、良好な透明度および研磨性、ならびに優れた物理特性を有するフィラー量が得られる。

【0008】

DE 27 05 220 A1は、高い圧縮強度を有する透明な歯科材料を提案し、ここで、70～95%の粒子が0.7～25 μm の粒径を有し、そして5～30%の粒子が0.2～0.7 μm の粒径を有するような粒子分布を有する微粒子フィラーが使用される。さらに、このフィラーは、0.2 μm より小さい直径を有する粒子を、5重量%までの量で含み得る。微粒子フィラーの平均粒径は、1～5 μm と規定される。例によると、原料のままの α 石英が加熱され、そして特定の方法を使用して粒子化される。

20

【0009】

EP 0 475 239 A2は、歯科材料を開示し、これはフィラーとして、二酸化ケイ素および20モル%までの周期表のI、II, IIIおよびIV属の少なくとも1つの元素の酸化物の非晶質球形粒子（1.50～1.58の屈折率、および0.1～1.0 μm の平均一時粒径を有する）と、石英、ガラスセラミック、もしくはガラス粉末、またはそれらの混合物（1.50～1.58の屈折率および0.5～5.0 μm の平均粒径を有する）との混合物を含む。この材料は、高い透明度および良好な研磨性によって特徴付けられる。

30

【0010】

US 5,356,951は、歯科材料を開示し、これはフィラーとして、5～50 μm の平均粒径を有する有機-無機複合フィラー、10 μm の最大粒径および0.1～5 μm の平均粒径を有するガラス粉末、ならびに0.01～0.04 μm の粒径を有する微粒子フィラーの混合物を含む。複合フィラーは、それ自体は10 μm の最大粒径および0.1～5 μm の平均粒径を有するガラス粉末で充填される。この材料は、滑らかな表面、小さい重合収縮および改良された物理特性によって特徴付けられることが記載されている。

【0011】

DE 198 23 530 A1は、歯科材料を開示し、これはフィラーとして、有機-無機複合材料を含み得、この複合材料は、5～50 μm の平均粒径を有し、そしてそれ自体は、0.01～0.04 μm の平均粒径を有する超微細な無機フィラーで充填される。この歯科材料は、圧力および熱を付与して重合され、次いでミリングによって歯科用修復物にさらに加工される。これらは、良好な機械特性および重合されていないモノマーを含まないことによって特徴付けられると記載されている。

40

【0012】

EP 0 983 762 A1は、歯科材料を開示し、これはフィラーとして、5～50 μm の平均粒径を有する有機-無機複合フィラー、20 nm以下の平均粒径を有する特定のフィラー、および必要に応じて、5 μm の最大粒径および0.5～2 μm の平均粒径を有するガラス粉末の混合物を含む。この複合フィラーは、20 nm以下の平均粒径を有

50

する特定のフィラー、および60 c P以上の粘度を有するメタクリル酸モノマーまたはアクリル酸モノマーの混合物を硬化し、そしてこの硬化した混合物を粉碎することによって調製される。この材料は、良好な研磨性および良好な機械特性によって特徴付けられ、そして本来の歯に相当する滑らかさおよび透明度を有する。

【0013】

従来技術において記載される多数の歯科材料にもかかわらず、そして特定の材料特性に関して達成された時折の有意な改良にもかかわらず、従来の歯科材料はほとんど、2.3〜2.8%の重合収縮を未だ有する。従って、他の特性に悪影響を与えることなく、歯科材料の重合収縮をさらに減少する必要性がなお存在する。

【0014】

10

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、小さい重合収縮および良好な他の特性（例えば、透明度および研磨性）を有する重合可能組成物を調製することである。

【0015】

本発明の目的は、重合可能な組成物により達成される。この組成物は、粒子複合材料を基礎とする新規の型のフィラーを含む。この複合材料フィラーは、20〜50 μmの平均粒径を有し、そして10 μm未満の粒径を有する粒子を最大10重量%含む。この割合は、複合材料フィラーの質量に関係する。複合材料とは、重合可能な有機結合剤および無機フィラーを基礎とする材料を意味する。

【0016】

20

【課題を解決するための手段】

本発明は、粒子複合材料であって、20〜50 μmの平均粒径を有し、そして10 μmより小さいサイズを有する最大10重量%の粒子を含むことを特徴とする、粒子複合材料である。このことにより上記目的が達成される。

【0017】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、70 μmの最大粒径を有する。

【0018】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、(a) 10〜80重量%の有機結合剤；(b) 0.01〜5重量%の重合開始剤；(c) 20〜90重量%の無機フィラー、の混合物を硬化することによって調製され、(a)から(c)の各々の重量%は、硬化されていない混合物の全重量に関する。

30

【0019】

好適な実施形態においては、上記混合物は10〜30重量%の有機結合剤を含む。

【0020】

好適な実施形態においては、上記混合物は0.5〜2重量%の重合開始剤を含む。

【0021】

好適な実施形態においては、上記混合物は60〜88重量%の無機フィラーを含む。

【0022】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、フィラーとして、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、またはそれらの混合物を含む。

40

【0023】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、ガラス粉末を含む。

【0024】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、バリウムガラス粉末および／またはストロンチウムガラス粉末を含む。

【0025】

好適な実施形態においては、上記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が、0.4〜1.5 μmの平均粒径を有する。

【0026】

好適な実施形態においては、上記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が

50

、0.7～1.0 μmの平均粒径を有する。

【0027】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、10～50重量%のX線不透明フィラーを含む。

【0028】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、20～30重量%のX線不透明フィラーを含む。

【0029】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、フッ化イッテルビウムを含む。

【0030】

好適な実施形態においては、上記粒子複合材料は、沈殿混合酸化物を含む。

【0031】

本発明はまた、少なくとも1つの重合可能モノマーおよび／またはプレポリマー、少なくとも1つの重合開始剤、および少なくとも1つの請求項1～15に記載の粒子複合材料を含む、組成物である。

【0032】

好適な実施形態においては、上記組成物は、(i) 10～80重量%の有機結合剤；(ii) 0.01～5重量%の重合開始剤；(iii) 20～90重量%の請求項1～15のいずれか1項に記載の粒子複合フィラー、を含むことを特徴とし、(i)～(iii)の各々の重量%は、組成物の全質量に関する。

【0033】

好適な実施形態においては、上記組成物は、さらなる成分として無機フィラーを含む。

【0034】

好適な実施形態においては、上記組成物は、無機フィラーとして、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、またはそれらの混合物を含む。

【0035】

好適な実施形態においては、上記組成物は、ガラス粉末を含む。

【0036】

好適な実施形態においては、上記組成物は、バリウムガラス粉末および／またはストロンチウムガラス粉末を含む。

【0037】

好適な実施形態においては、上記石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末が、0.4～2 μmの平均粒径を有する。

【0038】

好適な実施形態においては、上記組成物は、25～70重量%の石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末を含む。

【0039】

好適な実施形態においては、上記組成物は、30～50重量%の石英、ガラスセラミック、および／またはガラス粉末を含む。

【0040】

好適な実施形態においては、上記組成物は、さらなる成分としてX線不透明フィラーを含む。

【0041】

好適な実施形態においては、上記組成物は、フッ化イッテルビウムを含む。

【0042】

好適な実施形態においては、上記組成物は、1～10重量%のX線不透明フィラーを含む。

【0043】

好適な実施形態においては、上記組成物は、さらなる成分として層状シリケートを含む。

【0044】

10

20

30

40

50

好適な実施形態においては、上記組成物は、0.05～5重量%の層状シリケートを含む。

【0045】

好適な実施形態においては、上記組成物は、沈殿混合酸化物をさらに含む。

【0046】

好適な実施形態においては、上記組成物は、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 混合酸化物を含む。

【0047】

好適な実施形態においては、上記混合酸化物が、200～300nmの粒径を有する。

【0048】

好適な実施形態においては、上記組成物は、20～70重量%の混合酸化物を含む。

10

【0049】

好適な実施形態においては、上記組成物は、0.01～2重量%の添加剤をさらに含む。

【0050】

好適な実施形態においては、上記組成物は、歯科材料、特に、歯科用充填材料、インレーまたはアンレーのための材料、歯科用セメント、歯冠およびブリッジのための前装材料、義歯のための材料として使用される。

【0051】

【発明の実施の形態】

驚くべきことに、重合可能な組成物の重合収縮は、上記の粒径分布を有する複合材料フィラーを用いることにより明かに減少され得ることが見出された。さらに、この組成物は、それらの比較的高い粗粒子フィラーの含有量をもともしない、硬化後の、良好な研磨性、表面の滑らかさおよび磨耗性により特徴付けられる。

20

【0052】

基本的には、可能な限り低い微粒子材料の比率、詳細には最大8重量%、および特に好ましくは最大6重量%の10 μm 未満のサイズを有する粒子を含む、複合材料フィラーが好ましい。30～40 μm の平均粒径を有する複合材料フィラーがさらに好ましい。複合材料フィラーの最大粒径は、好ましくは70 μm 、すなわち、材料は5重量%未満、特に好ましくは1重量%未満の70 μm を超えるサイズを有する粒子を含む。

【0053】

平均粒径とは、他に述べない限り、数平均を意味する。これは選別後の頻度分布に起因する。

30

【0054】

本発明に従って、複合材料フィラーに適切な粒子複合材料は、例えば、有機結合剤と、フィラーと、必要に応じて重合開始剤とを混合し、硬化させ、次いで混合物を粉砕することにより調製され得る。粉砕された生成物 (ground product) は、必要な場合、所望の粒径分布を有するフィラーを得るために選別される。

【0055】

ミリングは、従来のもル (例えば、ボールミル、エアジェットミル (air-jet mill)、インパクトミル、またはバイブレーションミル (vibration mill)) で行われ得る。複合材料は、実際の粉砕の前に、例えば、コニカルクラッシャー (conical crusher) で前もって破壊され得る。

40

【0056】

実施形態は、10 μm 未満の粒子直径を有する微粒子材料のかなりの比率が、複合材料の通常の粉砕の間に形成されることを示す。これは、本発明に従って、例えば、選別 (例えば、フローソーティング (flow sorting)、篩分け (screening)、ウィンドシフティング (wind-shifting)、必要に応じて、静電処理 (electrostatic process)、フロテーション、沈殿、静電分離 (electrostatic separation) もしくは磁気分離 (magnetic separation)、または篩と組合せる) により分離される。適切な処理は、Ullmanns Encyklopedie der Technischen Ch

50

emie、第2巻(1988)、Unit Operationsに記載される。

【0057】

粒子複合材の調製のために有機結合剤として適切なものは、重合により硬化可能な全ての結合剤、特に、エチレン性(ethylenically)の不飽和の重合可能な結合剤(例えば、単独でまたは混合物で使用され得る単官能性メタクリレートまたは多官能性メタクリレートのようなモノマー)である。これらの化合物の好ましい例としては、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、デカンジオールジメタクリレート、ドデカンジオールジメタクリレート、ビスフェノール-A-ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2-ビス-[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロポキシ)-フェニル]-プロパン(ビス-GMA)、ならびにイソシアネート類の反応生成物、特にジイソシアネート類および/またはトリイソシアネート類ならびにOH基含有メタクリレートである。これらの例は、1molのヘキサメチレンジイソシアネートと2molの2-ヒドロキシエチレンメタクリレートとの反応生成物、1molのトリ-(6-イソシアネートヘキシル)ピウレットと3molの2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、および1molの2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2molの2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物であり、これらを、以下でウレタンジメタクリレートと呼ぶ。結合剤含有量は、複合材材料の質量に対して、10重量%と80重量%との間、好ましくは10~30重量%で変化する。

【0058】

ウレタンジメタクリレート(UDMA)、すなわち、1molの2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2molの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A-ジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール-A-ジメタクリレート、およびこれらのモノマーとの反応生成物は、特に好ましいモノマーである。

【0059】

重合を開始させるために、混合物は、重合開始剤(例えば、ラジカル重合のための開始剤)を含む。用いられる開始剤の型に依存して、この混合物は、低温重合、光重合、または好ましくは熱重合され得る。

【0060】

公知の過酸化物(例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、またはtert-ブチルペルベンゾエート)は、熱重合のための開始剤として用いられ得るが、 α 、 α' -アゾビス(イソブチロエチルエステル)、ベンゾピナコール、および2, 2'-ジメチルベンゾピナコールもまた、適している。

【0061】

光重合のための開始剤として、例えば、ベンゾフェノンおよびその誘導体、ならびにベンゾインおよびその誘導体が、用いられ得る。さらに好ましい光開始剤は、 α -ジケトン類(例えば、9, 10-フェナントレンキノン、ジアセチル、フリル、アニシル、4, 4'-ジクロロベンジル、および4, 4'-ジアルコキシベンジル)である。カンファーキノンは、特に好んで用いられる。

【0062】

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドは、UV光により開始される重合のための開始剤として特に適している。UV光開始剤は、単独、可視光のための開始剤、低温硬化のための開始剤、および/または熱硬化のための開始剤と組合せて、用いられ得る。

【0063】

10

20

30

40

50

光開始剤は、好ましくは還元剤と共に用いられる。還元剤の例は、アミン類（例えば、シアノエチルメチルアニリン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルアニリン、N-メチルジフェニルアミン、N，N-ジメチルー-sym-キシリジン、およびN，N-3，5-テトラメチルアニリン、ならびに4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル）である。

【0064】

ラジカル送達系（例えば、アミン類（例えば、N，N-ジメチルー-sym-キシリジンもしくはN，N-ジメチルー-p-トルイジン）を伴う、ベンゾイルペルオキシドまたはラウロイルペルオキシド）は、低温重合のための開始剤として用いられる。二重硬化（dual-curing）系もまた、触媒作用（例えば、アミン類およびペルオキシド類を有する光開始剤）のために用いられ得る。

10

【0065】

開始剤は、通常、混合物の総質量に対して、0.01～5重量%の量で用いられる。

【0066】

無機フィラーとして適切な物は、詳細には、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、またはこれらの混合物（好ましくは、ガラス粉末）、および極めて特に好ましくは、バリウムガラス粉末、および/またはストロンチウムガラス粉末であり、これらの粉末の平均粒径は、好ましくは、0.4～1.5 μmの範囲内であり、そして詳細には、0.7～1.0 μmの範囲内である。石英、ガラスセラミック、および/またはガラス粉末は、混合物の総質量に対して、好ましくは、10～80重量%、詳細には、40～85重量%の量で用いられる。

20

【0067】

さらに、複合材料フィラーは、増加したX線不透明度を達成するためのフィラーを含み得る。X線不透明フィラーの平均粒径は、好ましくは、100～300 nm、詳細には、180～300 nmの範囲内である。X線不透明フィラーとして適切なものは、例えば、DE 35 02 594 A1に記載される希土類金属のフッ化物、すなわち、57～71番元素の三フッ化物である。特に好ましく用いられるフィラーは、フッ化イッテルビウム、詳細には、約300 nmの平均粒径を有する三フッ化イッテルビウムである。X線不透明フィラーの量は、好ましくは、10～50重量%、特に好ましくは、20～30重量%である。

30

【0068】

さらに、沈殿混合酸化物（precipitated mixed oxide）（例えば、ZrO₂/SiO₂）が、フィラーとして用いられ得る。200～300 nmの粒径、詳細には、約200 nmを有する混合酸化物が好ましい。混合酸化物粒子は、好ましくは、球形であり、そして均一のサイズを有する。混合酸化物は、好ましくは、1.52～1.55の屈折率を有する。混合酸化物は、単独のフィラーとして、または他のフィラーとの組み合わせで用いられ得る。沈殿混合酸化物は、好ましくは、20～90重量%、特に好ましくは、25～75重量%、非常に特に好ましくは、40～75重量%の量で用いられる。

【0069】

フィラーを、好ましくは、シラン処理して、フィラーと無機マトリクスとの間の接着を改善する。α-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランは、接着促進剤として特に適切である。用いられる接着促進剤の量は、フィラーの型およびBET表面に依存する。

40

【0070】

既に列挙した物質に加えて、混合物は、添加剤（例えば、安定剤および重合阻害剤）を含み得る。これらは、好ましくは、0.01～2重量%の量で用いられる。

【0071】

無機フィラーの総量は、複合材料フィラーの総質量に対して、好ましくは、20～90重量%、詳細には、60～88重量%の範囲内である。

【0072】

50

複合材料フィラーの調製のために好ましい混合物は、従って、以下の組成を有する：

- (a) 10～80重量%、好ましくは、10～30重量%の有機結合剤；
- (b) 0.01～5重量%、好ましくは、0.03～5重量%、および詳細には、0.5～2重量%の重合開始剤；
- (c) 20～90重量%、好ましくは、60～88重量%の無機フィラー。

【0073】

フィラー(c)の場合、混合物は、好ましくは、以下を含む：

- (c1) 必要に応じて、10～80重量%、好ましくは、40～65重量%のガラス粉末；および/または、
- (c2) 必要に応じて、10～50重量%、好ましくは、20～30重量%のX線不透明フィラー；および/または、
- (c3) 必要に応じて、20～90重量%、好ましくは、25～75重量%、特に好ましくは、40～75重量%の沈殿混合酸化物。

【0074】

全ての図は、混合物の総質量の各々の場合に関係する。組成は、成分(c1)、(c2)、もしくは(c3)、またはそれらの混合物の1つをフィラーとして含み得る。組成は、(c1)型のフィラーを、単独か、または特に好ましくは、(c2)～(c3)の成分の1つとの組合せで含むことが好ましい。

【0075】

硬化、粉碎、そして選別の後、複合材粒子は、好ましくは、適切な接着促進剤と処理される。これは、複合材料を粉碎する場合に、暴露される複合材材料のフィラーの自由表面と反応し、これによりフィラーと有機マトリクスとの間の接着を改善する。上記のシランは、接着促進剤として好ましい。

【0076】

本発明に従う粒子複合材材料は、フィラーとして、重合可能な組成物（すなわち、粒子複合材材料と共に、少なくとも1つの重合可能なモノマーおよび/またはプレポリマー、ならびに少なくとも1つの重合開始剤を含む組成物）に特に適切である。粒子複合材材料の比率は、好ましくは、20～90重量%、特に好ましくは、25～70重量%、そして非常に特に好ましくは、30～50重量%の範囲である。有機結合剤の量は、好ましくは、10～80重量%、特に好ましくは、10～30重量%であり、開始剤の量は、0.01～5重量%、詳細には、0.1～1重量%である。

【0077】

重合可能な組成物の調製のために、 $1.5 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 、詳細には、 $1.8 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する複合材料フィラーが好ましい。比較的低い密度は、重合可能な組成物中に高いフィラー容積比を必要とし、そして重合収縮のさらなる減少をもたらす。

【0078】

複合材料フィラーと共に、重合可能な組成物は、好ましくは、さらなる粒子無機フィラー、詳細には、石英、ガラスセラミック、ガラス粉末、もしくはこれらの混合物、特に好ましくは、ガラス粉末、非常に特に好ましくは、バリウムガラス粉末および/またはストロンチウムガラス粉末をさらに含む。石英、ガラスセラミック、および/またはガラス粉末の平均粒径は、好ましくは、 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは、 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、そして非常に特に好ましくは、 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲内である。石英、ガラスセラミック、および/またはガラス粉末の比率は、組成物の総質量に対して、好ましくは、20～70重量%、特に好ましくは、25～50重量%、そして非常に特に好ましくは、30～40重量%である。

【0079】

組成物は、さらに、上記に列挙した沈殿混合酸化物の1つおよび/またはX線不透明度を増加させるための上記に列挙したフィラーの1つ（例えば、三フッ化イッテルビウム）を含み得る。混合酸化物は、好ましくは、20～70重量%の量で用いられ、X線不透明フ

ィラーの比率は、好ましくは、1～10重量%、特に好ましくは、1～5重量%の範囲内である。X線不透明フィラーの粒径は、好ましくは、100～300nm、詳細には、180～300nmの範囲内である。好ましい混合酸化物は、沈殿SiO₂/ZrO₂混合酸化物であり、これは、好ましくは、200～300nm、および詳細には、約200nmの粒径を有する。

【0080】

さらに、これらの組成物は、流動性挙動の確立のために、有機的に改変された層状シリケートを含み得る。この層状シリケートは、好ましくは0.05～5重量%、特に好ましくは0.1～1重量%の量で使用される。X線不透明フィラーおよび層状シリケートの割合の合計は、好ましくは最大5重量%である。

10

【0081】

重合可能組成物のさらなる無機フィラーの総量は、好ましくは0.05～85重量%の範囲、特に0.1～56重量%の範囲である。特に好ましい見解（version）に従って、重合可能組成物は、本質的に100nm未満の粒径を有するフィラーを含まない。無機フィラーは、好ましくは接着促進剤で処理され、従って例えばシラン処理される。

【0082】

さらに、重合可能組成物は、通常の添加剤およびアジュバントを、好ましくは0.01～2重量%の量で含み得る。

【0083】

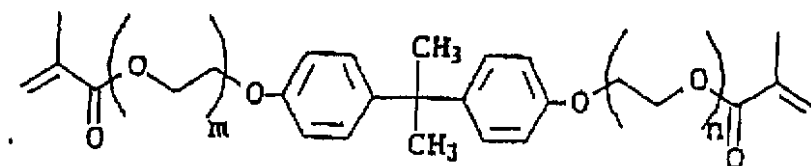
複合フィラーの成分としての上記の物質は、有機結合剤、重合開始剤、さらなるフィラーおよび添加剤として適切である。重合可能組成物の調製のための好ましいモノマーは、ベンジルメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールA-ジメタクリレート、テトラヒドロフリルメタクリレートであり、そして特にビスフェノールA-ジメタクリレート、式(1)（n=1およびm=2）に従うエトキシ化ビスフェノールA-ジメタクリレート、および2molのヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）と1molのヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物である。

20

【0084】

【化1】

30



式 (1)

急結剤、色素、染料、UV吸収剤、蛍光増白剤（optical whitener）および潤滑剤は、上記の名前を挙げた材料に加えて添加剤とみなされる。光開始剤（photoinitiator）を含む組成物が好ましい。

40

【0085】

本発明に従う重合可能組成物は、好ましくは以下の組成を有する：

- (i) 10～80重量%、好ましくは10～30重量%の有機結合剤；
- (ii) 0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%の重合開始剤；
- (iii) 20～90重量%、好ましくは25～75重量%の複合フィラー；および
- (iv) 必要に応じて20～70重量%、好ましくは25～50重量%の石英、ガラスセラミック、ガラス粉末またはこれらの混合物；
- (v) 必要に応じて1～10重量%、好ましくは1～5重量%のX線不透明な特定のフィ

50

ラー；

(v i) 必要に応じて20～70重量%の沈殿混合酸化物；

(v i i) 必要に応じて0.05～5重量%、好ましくは0.1～1重量%の層状シリケート；

(v i i i) 必要に応じて0.01～2重量%のさらなる添加剤。

【0086】

重合可能組成物は、特に歯科材料として適切である。用語歯科材料は、歯の充填材料、インレーまたはアンレー、歯のセメント、歯冠およびブリッジ用の仕上げ材、義歯用材料または補綴学、保存(p r e s e r v a t i v e) 歯科および予防歯科のための他の材料を意味するとみなされる。

10

【0087】

本発明に従う歯科材料は、好ましくは歯の充填材として役立つ。歯の充填材はまた、混合後に常温で(c o l d) 硬化する2成分材料として調製される。この組成物は、光硬化材料と同様であるが、光触媒の代わりに、例えば、過酸化ベンゾイルは一方のペーストに入れられ、そして例えば、N, N-ジメチル-p-トルイジンが他方のペースト中に入れられる。およそ等量部のこれら2つのペーストの混合の結果は、数分で完全に硬化する歯の充填材料である。

【0088】

アミンが直前で名前を挙げた材料から除かれ、そして例えば過酸化ベンゾイルのみが触媒として使用される場合、インレーまたは義歯の調製のために使用され得る熱硬化歯科材料が得られる。インレーの調製については、患者の口内の窩洞の型穴がとられ、そして焼石膏モールドが調製される。このペーストは、焼石膏模型の窩洞に導入され、そして全体が圧力ポット中で加熱下で重合される。このインレーは、取り出され、後処理され、次いで患者の口内の窩洞中に接着される。

20

【0089】

本発明は、歯科材料だけでなく、これから調製される完成部品(例えば、義歯、外皮(s h e l l)、インレーなど)にも関連する。

【0090】

本発明は、実施例を用いて以下により詳細に説明される。

【0091】

30

【実施例】

(実施例1)

(粒子複合材料(複合フィラー)の調製)

粒子複合材料の調製のために、以下の成分を記述された量と一緒に混合し、そしてその混合物を100℃で24時間硬化させ、次いで粗くこな粉々に分解し、次いで最後にボールミルで粉砕した。平均粒径は21μmであった。細かい(10μm未満)粒および粗い(70μmより大きい)粒を、篩い分けにより除去した。篩い分けの結果として、平均粒径は、37μmにシフトした。篩い分け前の粒径分布を図1に示し、篩い分け後の粒径分布を図2に示す。次いで材料の半分を水中5重量%のメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび2重量%でシラン処理した。

40

【0092】

(複合フィラーの調製のためのモノマー混合物)

1, 10-デカンジオール-ジメタクリレート	30重量%
ビスフェノール-A-ジメタクリレート	39.95重量%
ウレタンジメタクリレート(UDMA)	27重量%
過酸化ベンゾイル(50%)	3重量%
2, 6-ジ-tert-ブチル-パラクレゾール	0.05重量%
(複合フィラー)	
モノマー混合物	20.5重量%
バリウムガラス粉末	54.5重量%

50

(平均粒径 1.0 μm)

フッ化イッテルビウム 25.0 重量%

(実施例 2)

(複合フィラーに基づく光硬化歯科材料 (コンポジット))

実施例 1 に従う 39.5 重量%の粒子複合材料を、1.5 μm の平均粒径を有する 39.5 重量%のバリウムガラス粉末、以下に述べる組成を有する 15.5 重量%のモノマー混合物および 2.5 重量%のベントナイトペーストを含む均一なペーストに混合した。このベントナイトペーストは、12.5 重量%のベントナイト (層状シリケート) および 87.5 重量%のモノマー混合物を含む。膨張計を使用して重合収縮を測定するために、0.1 g のペーストを、小さいガラスプレートに固定し、水銀でコーティングし、そして距離記録計を水銀上に浮かせて配置した。このペーストを、光重合装置 (500 mW / cm^2) で小ガラスプレートを通して 60 秒間光照射した。1.6%の重合収縮を測定した。

【0093】

(歯科材料の調製のためのモノマー混合物)

重合可能モノマー:

UDMA 45 重量%

ビスフェノール A - ジメタクリレート 33.32 重量%

エトキシ化ビスフェノール A

ジメタクリレート 20 重量%

開始材混合物 / 安定化剤:

カンファーキノン DL (光開始剤) 0.33 重量%

4 - ジメチルアミノ - 安息香酸 -

エチルエステル (急結剤) 0.6 重量%

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル -

ホスフィンオキシド

(共開始剤 (coinitiator)) 0.4 重量%

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン

- N - オキシド 0.012 重量%

添加剤:

青色蛍光色素 0.04 重量%

(Lumilux Flu blue)

2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) -

ベンゾトリアゾール (UV 安定剤) 0.3 重量%

コンポジット:

モノマー混合物 15.5 重量%

バリウムガラス粉末 39.5 重量%

(平均粒径 1.5 μm)

複合フィラー 39.5 重量%

層状シリケートペースト 2.5 重量%

(モノマー混合物中 12.5 重量%分散)

三フッ化イッテルビウム 3.0 重量%

(実施例 3)

実施例 1 に従うフィラーに基づく光硬化歯科材料を、実施例 2 と同様に調製したが、このフィラーは、篩い分けによって細かい粒子および粗い粒子を除かれなかった。同じバッチのフィラーを使用した。重合収縮は 1.9%であった。

【0094】

本発明は、20 ~ 50 μm の平均粒径、および 10 μm 未満のサイズを有する粒子の 10 重量%の最大含有量を有する粒子複合材料、ならびに歯科材料を調製するためのその使用を提供する。

【0095】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明によれば、小さい重合収縮および良好な他の特性（例えば、透明度および研磨性）を有する重合可能組成物が得られる。

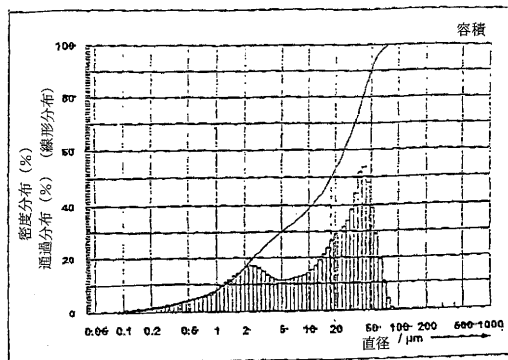
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、ふるい分け前の実施例 1 の複合フィラーの粒径分布である。

【図 2】 図 2 は、ふるい分け後の実施例 1 の複合フィラーの粒径分布である。

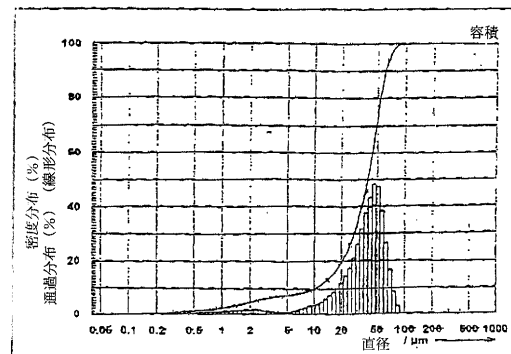
【図 1】

ふるい分け前の実施例 1 の複合フィラーの粒子サイズ分布



【図 2】

ふるい分け後の実施例 1 の複合フィラーの粒子サイズ分布



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
A 6 1 K 6/027 A 6 1 C 13/00 E

(72)発明者 カーリン フォーゲル
リヒテンシュタイン国 エフエルー 9 4 9 3 マオレン, アム グッフェンビューエル 5 7 5

(72)発明者 ローランド ノイベルト
オーストリア国 アー 6 8 0 6 フェルドキルヒートステルス, イム ブリュール 2 9

(72)発明者 ウルリッヒ ザルツ
ドイツ国 8 8 1 3 1 リンダオ, グシュトイドヴェーグ 5 5

(72)発明者 フォルカー ラインベルガー
リヒテンシュタイン国 エフエルー 9 4 9 0 ヴァドゥツ, マーレーシュトラーセ 3 4

審査官 ▲吉▼澤 英一

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F299/00-299/08

A61K 6/00-6/10