

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202945 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 6/77 (2020.01) A61K 6/836 (2020.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007908
- (22) 国際出願日: 2024年3月1日(01.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-056115 2023年3月30日(30.03.2023) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 株式会社ジーシー (GC CORPORATION) [JP/JP]; 〒4101307 静岡県駿東郡小山町中日向584番1 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 今里 聡 (IMAZATO, Satoshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 北川 晴朗 (KITAGAWA, Haruaki); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 山下 美樹 (YAMASHITA, Miki); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP). 庄司 拓末 (SHOJI, Takumi); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP). 秋山 絢香 (AKIYAMA, Ayaka); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP). 神野 友樹 (KONO, Tomoki); 〒1748585 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITOH, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DENTAL COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING DENTAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 歯科用組成物、及び歯科用組成物の製造方法

(57) Abstract: This dental composition contains a glass powder composite, the glass powder composite including a first glass powder and a second glass powder having solubility different from that of the first glass powder by pH, both the first glass powder and the second glass powder having ion sustained release properties.

(57) 要約: ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物であって、前記ガラス粉末複合体は、第1のガラス粉末と、前記第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末と、を含有し、前記第1のガラス粉末及び前記第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する、歯科用組成物。



WO 2024/202945 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用組成物、及び歯科用組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用組成物、及び歯科用組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 歯科分野において、機能性イオンを徐放するイオン徐放性ガラスを用いる技術が知られている。例えば、特許文献1には、1～4価のイオンのうち一種以上を徐放するイオン徐放性ガラスを含有するデオドラント組成物が開示されている。また、特許文献2には、フッ化物イオンを徐放するイオン徐放性ガラスを含む歯科用水硬性仮封材組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/189851号

特許文献2：特開2018-95573号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] イオン徐放性ガラスを用いた歯科用組成物は、酸性度（pH）が一定でない口腔内の環境で用いられるため、口腔内で酸性度が変化するとイオンを徐放する機能が得られない場合がある。

[0005] 本願発明の課題は、口腔内の環境に応じてイオンを徐放する歯科用組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様に係る歯科用組成物は、ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物であって、前記ガラス粉末複合体は、第1のガラス粉末と、前記第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末と、を含有し、前記第1のガラス粉末及び前記第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、口腔内の環境に応じてイオンを徐放する歯科用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本実施形態に係る歯科用組成物は、ガラス粉末複合体を含有する。本明細書において、歯科用組成物とは、歯科分野で用いられる組成物を示す。ガラス粉末複合体は、少なくとも2種類のガラスを含むガラス粉末を示す。

[0009] 歯科用組成物に含まれるガラス粉末複合体は、第1のガラス粉末と、該第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末とを含有し、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する。

[0010] 本明細書において、「ガラス」には、非結晶質のもの他、結晶質のものも含まれ、その一部にガラスを含む、ガラスセラミックも含まれる。ガラス粉末は、粉末状のガラスを示す。なお、粉末のサイズは、メジアン径で0.02 μ m以上100 μ m以下であることが好ましく、0.02 μ m以上30 μ m以下であることがより好ましい。

[0011] 本明細書において、pHによって溶解性が異なるガラスは、酸性度によって水に対する溶けやすさが、第1のガラス粉末と第2のガラス粉末とで異なることを示す。イオン徐放性は、ガラスに含まれる成分が溶解してイオンの状態で徐々に放出される性質を示す。

[0012] 第1のガラス粉末の成分は、特に限定されない。第1のガラス粉末としては、好ましくはケイ酸塩ガラスの粉末が用いられる。ケイ酸塩ガラスは、中性(pH6.5超pH8未満)よりも酸性(pH6.5以下)で溶解しやすくイオンを徐放しやすいガラスである。

[0013] ケイ酸塩ガラスは、ケイ素(Si)を含有し、さらにナトリウム(Na)及び/又はカリウム(K)を含有する。ここで、ケイ素は、歯科用組成物に含まれるガラス中で網目形成の役割を果たす。

- [0014] ケイ酸塩ガラス中のケイ素の含有量は、特に限定されないが、酸化ケイ素 (SiO_2) に換算した量で15質量%以上70質量%以下であることが好ましく、15質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましい。ケイ酸塩ガラス中の酸化ケイ素の含有量が15質量%以上であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなり、70質量%以下であることにより、熔融温度が高くなりすぎないガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。
- [0015] ケイ酸塩ガラス中のナトリウム及び／又はカリウムの含有量は、特に限定されないが、酸化ナトリウム (Na_2O) 及び／又は酸化カリウム (K_2O) に換算した量で0質量%以上15質量%以下であることが好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0016] ケイ酸塩ガラスがナトリウム及び／又はカリウムを含有することにより、歯科用組成物に含まれるガラスの熔融温度を下げ、さらにガラスの溶解性を高めることができる。また、ケイ酸塩ガラス中の酸化ナトリウム及び／又は酸化カリウムの含有量が15質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスとして水への溶解性が高すぎないガラスが得られやすくなる。
- [0017] ケイ酸塩ガラスの具体例としては、ソーダ石灰ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス等が挙げられる。これらの中でも、イオン徐放性が高い点で、ソーダ石灰ガラス、アルミノケイ酸塩ガラスが好ましい。
- [0018] ケイ酸塩ガラスの粉末である第1のガラス粉末は、ケイ素 (Si)、ナトリウム (Na)、及びカリウム (K) 以外の元素を少なくとも1種含有する。このガラスに含まれる元素は、ガラスから徐放されるイオン（以下、徐放性イオンという）を形成する元素である。
- [0019] 第1のガラス粉末に含まれる元素は、特に限定されないが、例えば、 Li 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、 Cu

、Ag、Zn、B、Al、Ga、Si、Sn、P、Fなどが挙げられる。これらの元素は、1種又は2種以上含まれ得る。これらの中でも、Li、Ca、Sr、Cu、Ag、Zn、B、Ga、Fが好ましい。

[0020] また、第1のガラス粉末に含まれる元素は、徐放性イオンが耐酸性を向上させる点で、Ca、Srが好ましく、酸の生成を抑制する点で、Znが好ましい。また、徐放性イオンが歯質の脱灰抑制効果を有する点で、Ca、Zn、Fが好ましく、骨形成を促進する点で、Ca、Srが好ましい。さらに、徐放性イオンが抗菌効果を有する点で、Cu、Ag、Zn、B、Ga、Fが好ましく、徐放性イオンが抗炎症性作用を有する点で、Liが好ましい。

[0021] 第1のガラス粉末に含まれるLiの含有量は、特に限定されないが、酸化リチウム(LiO₂)に換算した量で0質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がLiを含有することにより抗炎症作用を付与することができ、10質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスとして水への溶解性が高すぎないガラスが得られやすくなる。

[0022] 第1のガラス粉末に含まれるCaの含有量は、特に限定されないが、酸化カルシウム(CaO)に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がCaを含有することにより、耐酸性効果、歯質の脱灰抑制効果、骨形成促進作用を付与することができ、40質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスが得られやすくなる。

[0023] 第1のガラス粉末に含まれるSrの含有量は、特に限定されないが、酸化ストロンチウム(SrO)に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がSrを含有することにより、耐酸性効果、骨形成促進作用を付与することができ、40質量%以下であることにより、熔融温度が高くなりすぎないガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。

[0024] 第1のガラス粉末に含まれるCuの含有量は、特に限定されないが、酸化

銅 (CuO) に換算した量で0質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上5質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がCuを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、10質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0025] 第1のガラス粉末に含まれるAgの含有量は、特に限定されないが、酸化銀 (Ag_2O) に換算した量で0質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上3質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がAgを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、5質量%以下とすることで、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0026] 第1のガラス粉末に含まれるZnの含有量は、特に限定されないが、酸化亜鉛 (ZnO) に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がZnを含有することにより、酸生成抑制効果、歯質の脱灰抑制効果、抗菌効果を付与することができ、40質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0027] 第1のガラス粉末に含まれるBの含有量は、特に限定されないが、酸化ホウ素 (B_2O_3) に換算した量で0質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がBを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、10質量%以下であることにより、分相が抑制されたガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。

[0028] 第1のガラス粉末に含まれるGaの含有量は、特に限定されないが、酸化ガリウム (Ga_2O_3) に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がGaを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、40質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが

得られやすくなる。

- [0029] 第1のガラス粉末に含まれるFの含有量は、特に限定されないが、0質量%以上25質量%以下であることが好ましく、1質量%以上22質量%以下であることがさらに好ましい。第1のガラス粉末がFを含有することにより、歯質の脱灰抑制効果、抗菌効果を付与することができ、25質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。
- [0030] 第2のガラス粉末の成分は、特に限定されない。第2のガラス粉末としては、好ましくは、リン酸塩ガラスの粉末が用いられる。リン酸塩ガラスの粉末は、中性（pH6.5超pH8未満）よりも酸性（pH6.5以下）で溶解しやすくイオンを徐放しやすいガラスの場合、及び酸性（pH6.5以下）よりも中性（pH6.5超pH8未満）で溶解しやすくイオンを徐放しやすいガラスの場合がある。
- [0031] リン酸塩ガラスは、リン酸（ P_2O_5 ）を含有し、ナトリウム（Na）及び／又はカリウム（K）を含有する。ここで、リン酸は、歯科用組成物に含まれるガラス中で網目形成の役割を果たす。
- [0032] リン酸塩ガラス中のリン酸の含有量は、特に限定されないが、40質量%以上80質量%以下であることが好ましく、40質量%以上70質量%以下であることがさらに好ましい。リン酸塩ガラス中のリン酸の含有量が40質量%以上であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなり、80質量%以下であることにより、水への溶解性が高すぎないガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。
- [0033] リン酸塩ガラス中のナトリウム及び／又はカリウムの含有量は、特に限定されないが、酸化ナトリウム（ Na_2O ）及び酸化カリウム（ K_2O ）に換算した量で5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、5質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0034] リン酸塩ガラス中のナトリウム及び／又はカリウムの含有量が5質量%以上であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスの熔融温度を下げ、さらにガラスの溶解性を高めることができる。また、リン酸塩ガラス中のナト

リウム及び／又はカリウムの含有量が30質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスとして水への溶解性が高すぎないガラスが得られやすくなる。

[0035] リン酸塩ガラスの粉末である第2のガラス粉末は、リン(P)、ナトリウム(Na)、及びカリウム(K)以外の元素を少なくとも1種含有する。このガラスに含まれる元素は、徐放性イオンを形成する元素である。

[0036] 第2のガラス粉末に含まれる元素は、特に限定されないが、例えば、Li、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Ta、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、Si、Sn、P、Fなどが挙げられる。これらの元素は、1種又は2種以上含まれ得る。これらの中でも、Li、Ca、Sr、Cu、Ag、Zn、B、Ga、Fが好ましい。

[0037] また、第2のガラス粉末に含まれる元素は、徐放性イオンが耐酸性を向上させる点で、Ca、Srが好ましく、酸の生成を抑制する点で、Znが好ましい。また、徐放性イオンが歯質の脱灰抑制効果を有する点で、Ca、Zn、Fが好ましく、骨形成を促進する点で、Ca、Srが好ましい。さらに、徐放性イオンが抗菌効果を有する点で、Cu、Ag、Zn、B、Ga、Fが好ましく、徐放性イオンが抗炎症性作用を有する点で、Liが好ましい。

[0038] 第2のガラス粉末に含まれるLiの含有量は、特に限定されないが、酸化リチウム(LiO₂)に換算した量で0質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がLiを含有することにより抗炎症作用を付与することができ、20質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスとして水への溶解性が高すぎないガラスが得られやすくなる。

[0039] 第2のガラス粉末に含まれるCaの含有量は、特に限定されないが、酸化カルシウム(CaO)に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がCaを含有することにより、耐酸性効果、歯質の脱灰抑

制効果、骨形成促進作用を付与することができ、40質量%以下であることにより、歯科用組成物が含まれるガラスが得られやすくなる。

[0040] 第2のガラス粉末に含まれるSrの含有量は、特に限定されないが、酸化ストロンチウム (SrO) に換算した量で0質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がSrを含有することにより、耐酸性効果、骨形成促進作用を付与することができ、40質量%以下であることにより、熔融温度が高くなりすぎないガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。

[0041] 第2のガラス粉末に含まれるCuの含有量は、特に限定されないが、酸化銅 (CuO) に換算した量で0質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上5質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がCuを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、10質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0042] 第2のガラス粉末に含まれるAgの含有量は、特に限定されないが、酸化銀 (Ag_2O) に換算した量で0質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上3質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がAgを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、5質量%以下とすることで、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0043] 第2のガラス粉末に含まれるZnの含有量は、特に限定されないが、酸化亜鉛 (ZnO) に換算した量で0質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がZnを含有することにより、酸生成抑制効果、歯質の脱灰抑制効果、抗菌効果を付与することができ、20質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0044] 第2のガラス粉末に含まれるBの含有量は、特に限定されないが、酸化ホウ素 (B_2O_3) に換算した量で0質量%以上10質量%以下であることが好

ましく、1質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がBを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、10質量%以下であることにより、分相が抑制されたガラスを含む歯科用組成物が得られやすくなる。

[0045] 第2のガラス粉末に含まれるGaの含有量は、特に限定されないが、酸化ガリウム(Ga_2O_3)に換算した量で0質量%以上25質量%以下であることが好ましく、1質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がGaを含有することにより、抗菌効果を付与することができ、25質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0046] 第2のガラス粉末に含まれるFの含有量は、特に限定されないが、0質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがさらに好ましい。第2のガラス粉末がFを含有することにより、歯質の脱灰抑制効果、抗菌効果を付与することができ、20質量%以下であることにより、歯科用組成物に含まれるガラスが得られやすくなる。

[0047] ガラス粉末複合体に配合される第1のガラス粉末と第2のガラス粉末との質量比は、特に限定されないが、例えば、10:1~1:10であり、好ましくは7:1~1:7であり、より好ましくは5:1~1:5である。ガラス粉末複合体に配合される第1のガラス粉末と第2のガラス粉末との質量比が10:1~1:10であると、酸性度の変化に応じて徐放性イオンの徐放量の変化を制御することができる。

[0048] なお、本実施形態の歯科用組成物は、本発明の目的を損なわない限り、その他の成分を任意に含有してもよい。その他の成分としては、例えば、ポリアクリル酸等の高分子、塩酸塩、硫酸塩等の硬化促進剤、炭化水素類、高級脂肪酸類、エステル類等の油性成分、各種の無機あるいは有機の着色剤、抗菌材、香料等を含有してもよい。

[0049] 本実施形態の歯科用組成物では、第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つと同一で

あってもよい。例えば、第1のガラス粉末に亜鉛（Zn）が含まれている場合は、第2のガラス粉末にも亜鉛（Zn）が含まれている。

[0050] 本実施形態の歯科用組成物では、第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第2のガラス粉末に含まれる元素と異なり、かつ、第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第1のガラス粉末に含まれる元素と異なってもよい。例えば、第1のガラス粉末に亜鉛（Zn）は含まれているが、ストロンチウム（Sr）は含まれていない場合は、第2のガラス粉末には亜鉛（Zn）は含まれていないが、ストロンチウム（Sr）は含まれている。

[0051] 本実施形態の歯科用組成物では、第2のガラス粉末の中性域における溶解率が酸性域における溶解率より大きいものであることが好ましい。

[0052] 溶解率は、ガラスを酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液に浸漬させ、下記の式に従って算出する。

$$\text{溶解率 (\%)} = [(\text{液浸漬前の重量}) - (\text{液浸漬後の重量}) / \text{液浸漬前の重量}] \times 100$$

[0053] 本実施形態では、上述のように、歯科用組成物に含まれるガラス粉末複合体が、pHによって溶解性が異なる第1のガラス粉末と第2のガラス粉末とを含有し、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末が何れもイオン徐放性を有する。これにより、口腔内での酸性度の変化に応じて徐放性イオンの徐放量を変化させることができる。

[0054] 例えば、歯科用組成物は、ガラス粉末複合体として、第1のガラス粉末が亜鉛イオン（Zn²⁺）を徐放するケイ酸塩ガラスの粉末であり、第2のガラス粉末が亜鉛イオン（Zn²⁺）を徐放するリン酸塩ガラスの粉末であるガラス粉末複合体を含有する。この場合、口腔内の酸性度が変化しても、その変化に応じて歯科用組成物から放出される徐放性イオンの量を維持又は制御することができる。

[0055] 具体的には、この歯科用組成物では、口腔内の酸性度が酸性（例えば、pH 4.5）の場合は、ガラス粉末複合体に含まれる第1のガラス粉末から亜

鉛イオン (Zn^{2+}) が徐放されやすいが、中性 (例えば、 $pH 7.5$) の場合は亜鉛イオン (Zn^{2+}) が徐放されにくい。一方、口腔内の酸性度が酸性 (例えば、 $pH 4.5$) の場合及び中性域 (例えば、 $pH 7.5$) の場合の何れでも、ガラス粉末複合体に含まれる第2のガラス粉末から亜鉛イオン (Zn^{2+}) が徐放されやすい。

[0056] その結果、口腔内の酸性度が酸性又は中性の何れの場合も、歯科用組成物から徐放性イオンとして亜鉛イオン (Zn^{2+}) が放出され、口腔内の徐放性イオンの徐放量が維持される。そのため、口腔内の酸性度が変化しても、口腔内では亜鉛イオン (Zn^{2+}) による抗菌効果、酸生成抑制効果、歯質の脱灰抑制効果を維持することができる。

[0057] 本実施形態では、このような酸性度の変化に応じて徐放性イオンの徐放量を変化させる効果は、歯科用組成物に含まれるガラス粉末複合体において、第1のガラス粉末にケイ酸塩ガラスの粉末を用い、第2のガラス粉末にリン酸塩ガラスの粉末を用いることで、顕著に得られる。

[0058] 本実施形態では、上述のように、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末は、何れも Li 、 Ca 、 Sr 、 Ga 、 Cu 、 Zn 、 B 、 F から選ばれる少なくとも1つの元素を含有する。これにより、本実施形態では、 Li の場合、徐放性イオンが抗炎症性作用を有することができる。 Ca の場合、歯質の脱灰抑制効果が得られ、耐酸性を向上させ、骨形成を促進することができる。 Sr の場合、耐酸性を向上させ、骨形成を促進することができる。

[0059] また、本実施形態では、 Cu 、 Ag の場合、歯科用組成物に抗菌効果を付与することができる。 Zn の場合、抗菌効果、酸の生成を抑制する効果、歯質の脱灰抑制効果を歯科用組成物に付与することができる。 B 、 Ga の場合、抗菌効果が得られ、 F の場合、抗菌効果、歯質の脱灰抑制効果が得られる。

[0060] 本実施形態の歯科用組成物では、上述のように、第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つと同一であることで、口腔内の酸性度が変化しても、口腔内で同一の

徐放性イオンを徐放することができる、その徐放量を維持することができる。

- [0061] 例えば、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末の何れにも亜鉛（Zn）が含まれている場合に、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）が徐放される環境が酸性域から中性域に変化しても亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）の徐放量を維持又は増減させることができる。
- [0062] 本実施形態では、上述のように、第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第2のガラス粉末に含まれる元素と異なり、かつ、第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、第1のガラス粉末に含まれる元素と異なることで、口腔内で酸性度の変化に応じて異なる徐放性イオンを徐放することができる。
- [0063] 本実施形態の歯科用組成物では、上述のように、第2のガラス粉末の中性域における溶解率が酸性域における溶解率より大きい。これにより、本実施形態では、第1のガラス粉末の中性域における溶解率が酸性域における溶解率より小さい場合でも、中性域で第2のガラス粉末から徐放性イオンが徐放されるため、酸性度が酸性から中性に変化しても徐放性イオンの徐放量を維持することができる。
- [0064] 本実施形態の歯科用組成物は、上述した効果が得られることを利用して、各種歯科材料に用いることができる。本実施形態の歯科用組成物の用途は、特に限定されないが、例えば、歯科用セメント、歯科用接着剤（歯科用ボンディング材）、歯科用仮封材、歯科用仮着材、歯科用プライマー、歯科用コート剤、根面被覆材、歯科用コンポジットレジン、歯科用硬質レジン、歯科切削加工用レジン材料、歯科用暫間修復材、歯科用充填剤、歯磨剤などが挙げられる。
- [0065] 本実施形態の歯科用組成物は、用途に応じて、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、高分子、重合開始剤、重合禁止剤等が挙げられる。例えば、ポリアクリル酸等の高分子をガラス粉末複合体と混合することで、アイオノマーセメントを構成することができる。

- [0066] 高分子は、重合性単量体で構成されているものを用いることができる。重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体が挙げられる。本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも一方を示す。
- [0067] 本明細書において、単一重合体は、ある重合成分の構成単位を主体とする重合体を意味する。共重合体は、ある重合成分構成単位とその他の重合成分の構成単位とを共重合した重合体を意味する。なお、単一重合体及び共重合体は、不可避免的に混入する他の重合成分を含んでいてもよい。
- [0068] (メタ)アクリレート化合物としては、例えば、グリセリンジメタクリレート(GDMA)、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート(Bis-GMA)、ウレタンジメタクリレート(UDMA、ジ-2-メタ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)、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン(Bis-MEPP)、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(DCP)、トリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート(NPG)等が例示される。これらの(メタ)アクリレート化合物は、1種を用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。
- [0069] 本実施形態の歯科用組成物に含まれる(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体の配合量は、例えば、3質量%以上45質量%以下であることが好ましく、より好ましくは4質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上30質量%以下である。
- [0070] 重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、カンファーキノン(CQ)、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル(EPA)、(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サイド(TPO)、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。
- [0071] 歯科用組成物中の重合開始剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、

0.01以上5質量%以下であり、好ましくは0.03質量%以上2質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上2質量%以下である。

[0072] 重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

[0073] 歯科用組成物中の重合禁止剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.005質量%以上5質量%以下であり、好ましくは0.01質量%以上3質量%以下、より好ましくは0.03質量%以上1質量%以下である。

[0074] 本実施形態に係る歯科用組成物の製造方法は、上述のガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物を実質的に製造する方法である。具体的には、pHによって溶解性が異なる第1のガラス粉末と第2のガラス粉末とを混合する工程を有し、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する。

[0075] なお、歯科用組成物に高分子を配合する場合は、高分子を構成する重合性単体を重合開始剤、重合禁止剤等と混合したモノマー液を調製する。

[0076] 本実施形態に係る歯科用組成物の製造方法における、第1のガラス粉末と第2のガラス粉末とを混合する工程では、上述のガラス粉末複合体に含まれる第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末が用いられる。そのため、本実施形態に係る製造方法で得られたガラス粉末複合体は、上述のガラス粉末複合体の効果が得られる。

[0077] すなわち、得られる歯科用組成物は、歯科用組成物に含まれるガラス粉末複合体が、pHによって溶解性が異なる第1のガラス粉末と第2のガラス粉末とを含有し、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末が、何れもイオン徐放性を有する歯科用組成物である。そのため、本実施形態に係る製造方法によれば、口腔内で酸性度の変化に応じて徐放性イオンの徐放量が変化し得る歯科用組成物を得ることができる。

実施例

[0078] 以下、本発明について、さらに実施例を用いて説明する。なお、各種の試

験及び評価は、下記の方法に従う。

[0079] <ケイ酸塩ガラス>

ケイ酸塩ガラスの原料を秤量し、乳鉢で10分混合し、白金るつぼに入れ、1350℃で1時間熔融し、融液を水冷してガラス化した。得られたガラスを回収して、110℃で5時間乾燥し、遊星ミル（15mmのアルミナボール、150rpm）で30分～1時間粉碎して、ガラス成分S1～S5を得た。また、市販品の石英ガラスフィラー（以下、QGという）を用いた。

[0080] <リン酸塩ガラス>

リン酸塩ガラスの原料を秤量し、乳鉢で10分混合し、白金るつぼに入れ、1100℃で1時間熔融し、融液をアイロンプレスにより冷却した。これをボールミルで30分粉碎し（エタノール湿式粉碎、40mmアルミナボール、100rpm）、ボールミルで30分粉碎した（エタノール湿式粉碎、5mmアルミナボール、100rpm）。その後、遠心分離によりガラス粉末を回収し、残ったエタノールを飛ばすため減圧乾燥して（-0.1MPa、40℃）、ガラス成分PN1、PN2、PA1、PA2を得た。

[0081] <ガラス組成>

蛍光X線分析装置（リガク社製、ZSX Primus IV）を用いて、ガラス粉末（塩ビリングで成形）を分析し、ガラス粉末の組成を求めた。表1及び表2に、ガラス粉末の組成（単位：質量%）の評価結果を示す。

[0082] <粒度分布>

レーザー回折／散乱型粒度分布計（堀場製作所社製、Particla LA-960V2）を用いて、ケイ酸塩ガラスは蒸留水中で分散させて測定し、リン酸塩ガラスはエタノール中に分散させて測定した。なお、表1～4に示すガラスの粒径は何れもD50（メジアン径）で $10 \pm 2 \mu\text{m}$ であることを確認した。

[0083] <溶解量（ガラス単体）>

10mlのpH4.5酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液、及びpH7.5のヒドロキシエチルピペラジンエタンスルホン酸（HEPES）緩衝液にガラス

粉末0.1gを投入し、10rpmで攪拌しながら37℃で1日保存した。その後、ガラスろ紙でろ過し残渣の重量から下記式を用いて溶解率を算出した。

溶解率 (%) = [(液浸漬前の重量) - (液浸漬後の重量) / 液浸漬前の重量] × 100

[0084] 表1にケイ酸塩ガラス（ガラス成分S1～S5、QG）のガラス組成と溶解率を示し、表2にリン酸塩ガラス（ガラス成分PN1、PN2、PA1、PA2）のガラス組成と溶解率を示す。

[0085]

[表1]

ガラス組成/質量%		S1	S2	S3	S4	S5	QG	
P ₂ O ₅		-	-	-	6.2	8.2	-	
Na ₂ O		6.7	6.6	6.5	5.6	9.4	-	
CaO		9.7	3.5	-	9.8	9.0	-	
SiO ₂		38.7	24.5	24.3	24.7	24.9	100	
SrO		-	-	-	-	-	-	
Al ₂ O ₃		7.2	-	-	31.8	27.8	-	
ZnO		34.4	30.3	35.0	-	-	-	
Ga ₂ O ₃		-	-	-	-	-	-	
La ₂ O ₃		-	31.8	31.2	-	-	-	
F		3.3	3.3	3.0	21.9	20.7	-	
pH 4.5	溶解率 (%)	11	21	24	12.4	4.9	0	
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	533	564	567	-	-	-
		Ca ²⁺	-	-	-	113	57	-
		Sr ²⁺	-	-	-	-	-	-
		Ga ²⁺	-	-	-	-	-	-
		F ⁻	66	2	2	111	111	-
pH 7.5	溶解率 (%)	5	6	4	4.6	4.2	0	
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	8	10	10	-	-	-
		Ca ²⁺	-	-	-	10	11	-
		Sr ²⁺	-	-	-	-	-	-
		Ga ³⁺	-	-	-	-	-	-
		F ⁻	7	3	2	12	20	-

[0086]

[表2]

ガラス組成/質量%		PN1	PN2	PA1	PA2	
P ₂ O ₅		65.1	55.7	54.8	54.6	
Na ₂ O		14.8	9.5	7.8	6.6	
CaO		–	–	–	–	
SiO ₂		–	–	–	–	
SrO		–	34.8	33.9	33.3	
Al ₂ O ₃		3.9	–	3.5	5.5	
ZnO		–	–	–	–	
Ga ₂ O ₃		16.2	–	–	–	
La ₂ O ₃		–	–	–	–	
F		–	–	–	–	
pH 4.5	溶解率 (%)	29	45	15	17	
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	–	–	–	–
		Ca ²⁺	–	–	–	–
		Sr ²⁺	–	958	464	373
		Ga ²⁺	185	–	–	–
		F [–]	–	–	–	–
pH 7.5	溶解率 (%)	40	61	5	6	
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	–	–	–	–
		Ca ²⁺	–	–	–	–
		Sr ²⁺	–	1684	66	53
		Ga ³⁺	427	–	–	–
		F [–]	–	–	–	–
溶解率が大きいpH領域		酸性<中性	酸性<中性	酸性>中性	酸性>中性	

[0087] <ガラス単体のイオン溶出量>

10mlのpH4.5酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、及びpH7.5のHEPES緩衝液にガラス粉末0.1gを投入し、10rpmで攪拌しながら

37℃で1日保存した。その後、2000rpmで10分遠心分離を2回繰り返した後、0.2μmのメンブレンフィルターでろ過した液について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES：Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry）（Thermo Fisher社製、iCAP 7200 Duo）を用い、Zn²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Ga³⁺の各濃度を測定し、フッ素電極を用いてF⁻の濃度を測定した。表1にケイ酸塩ガラスのイオン溶出量を示し、表2にリン酸塩ガラスのイオン溶出量を示す。

[0088] <ガラス粉末複合体のイオン溶出量>

10mlのpH4.5酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、及びpH7.5のHEPES緩衝液に2種類のガラス粉末（量は任意）を投入し、10rpmで攪拌しながら37℃で1日保存した。その後、2000rpmで10分遠心分離を2回繰り返した後、0.2μmのメンブレンフィルターでろ過した液について、ICP-OESを用いてZn²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Ga³⁺の各濃度を測定し、フッ素電極を用いてF⁻の濃度を測定した。

[0089] 表3に実施例1～5のガラス粉末複合体の配合とイオン溶出量を示し、表4に比較例1～5のガラス粉末複合体の配合とイオン溶出量を示す。

[0090]

[表3]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
配合 (g)	ケイ酸 塩系 ガラス	S1	-	0.1	-	-	-	
		S2	-	-	0.1	-	-	
		S3	0.1	-	-	-	-	
		S4	-	-	-	0.1	-	
		S5	-	-	-	-	0.1	
	非溶出性 ガラス	QG	-	-	-	-	-	
	リン酸 塩系 ガラス	PN1	0.5	0.1	-	0.1	-	
		PN2	-	-	0.1	-	0.1	
		PA1	-	-	-	-	-	
		PA2	-	-	-	-	-	
	イオン 溶出量 (ppm)	pH 4.5	Zn ²⁺	625	431	497	-	-
			Ca ²⁺	-	95	56	124	33
Sr ²⁺			-	-	40	-	81	
Ga ³⁺			0	1	-	0	-	
F ⁻			8	48	2	146	61	
pH 7.5		Zn ²⁺	281	66	110	-	-	
		Ca ²⁺	-	13	14	12	9	
		Sr ²⁺	-	-	525	-	1228	
		Ga ³⁺	166	43	-	367	-	
		F ⁻	17	14	18	12	14	

[0091]

[表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
配合 (g)	ケイ酸 塩系 ガラス	S1	-	-	-	-	-	
		S2	-	-	-	-	-	
		S3	-	0.1	-	-	-	
		S4	-	-	-	-	-	
		S5	-	-	0.1	-	-	
	非溶出性 ガラス	QG	-	-	-	-	0.1	
	リン酸 塩系 ガラス	PN1	-	-	-	-	-	
		PN2	0.1	-	-	0.1	0.1	
		PA1	0.1	-	0.1	-	-	
		PA2	-	0.9	-	0.1	-	
	イオン 溶出量 (ppm)	pH 4.5	Zn ²⁺	-	445	-	-	-
			Ca ²⁺	-	225	134	-	-
Sr ²⁺			305	-	53	832	950	
Ga ³⁺			72	-	-	-	-	
F ⁻			-	-	132	-	-	
pH 7.5		Zn ²⁺	-	14	-	-	-	
		Ca ²⁺	-	33	66	-	-	
		Sr ²⁺	540	-	15	1759	1681	
		Ga ³⁺	214	-	-	-	-	
		F ⁻	-	-	7	-	-	

[0092] <ボンディング材・コンポジットレジン>

本発明に係る歯科用組成物の一例としてボンディング材及びコンポジットレジン を想定したガラス単体及びガラス粉末複合体を、上述した方法により

調製した。表5にケイ酸塩ガラス（ガラス成分S6、及び市販品微粒子シリカRX50）のガラス組成と溶解率を示し、表6にリン酸塩ガラス（ガラス成分PA3、PA4）のガラス組成と溶解率を示す。

[0093] [表5]

ガラス組成/質量%		S6	RX50	
P ₂ O ₅		-	-	
Na ₂ O		6.2	-	
SiO ₂		21.1	100	
SrO		-	-	
Al ₂ O ₃		-	-	
ZnO		39.4	-	
Ga ₂ O ₃		-	-	
La ₂ O ₃		29.6	-	
F		3.7	-	
メジアン径 (μm)		0.3	-	
pH 4.5	溶解率 (%)		18	0
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	677	-
		Sr ²⁺	-	-
		Ga ²⁺	-	-
		F ⁻	2	-
pH 7.5	溶解率 (%)		5	0
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	12	-
		Sr ²⁺	-	-
		Ga ²⁺	-	-
		F ⁻	7	-

[0094]

[表6]

ガラス組成/質量%		PN3	PN4	
P ₂ O ₅		55.7	65.1	
Na ₂ O		9.5	14.8	
SiO ₂		-	-	
SrO		34.8	-	
Al ₂ O ₃		-	3.9	
ZnO		-	-	
Ga ₂ O ₃		-	16.2	
La ₂ O ₃		-	-	
F		-	-	
メジアン径 (μm)		8.8	3.4	
pH 4.5	溶解率 (%)		45	58
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	-	-
		Sr ²⁺	958	-
		Ga ²⁺	-	471
		F ⁻	-	-
pH 7.5	溶解率 (%)		61	84
	イオン 溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	-	-
		Sr ²⁺	1684	-
		Ga ²⁺	-	753
		F ⁻	-	-
溶解率が大きいpH領域		酸性<中性	酸性<中性	

[0095] <ボンディング材・コンポジットレジンのイオン溶出量>

ボンディング材及びコンポジットレジンを想定して調製したガラス粉末複合体を、Φ10mm、厚さ2mmのリングに充填し、光照射器（ジーシー社

製、G-ライトプライムIIプラス)を用いて、各9点、10秒間ずつ表裏に光照射し、組成物を硬化させた。得られた硬化体について、表面を#1200-SiC耐水研磨紙を用いて試験面を研磨した。硬化体を3mLのpH4.5酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、及びpH7.5のHEPES緩衝液に浸漬させ、10rpmで攪拌しながら37℃で1日保存した。0.2μmのメンブレンフィルターでろ過した液について、ICP-OESを用いてZn²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Ga³⁺の各濃度を測定し、フッ素電極を用いてF⁻の濃度を測定した。

[0096] 表7にボンディング材の配合(実施例1-1、1-2、及び比較例1-1、1-2)とイオン溶出量を示し、表8にコンポジットレジンの配合(実施例2-1~2-4、及び比較例2-1)とイオン溶出量を示す。

[0097]

[表7]

形態		実施例1-1	実施例1-2	比較例1-1	比較例1-2
		ボンディング材			
モノマー液	Bis-GMA	11.3	11.3	14.3	11.3
	UDMA	23.7	23.7	29.6	23.7
	GDMA	35.1	35.1	43.8	35.1
	Bis-MEPP	-	-	-	-
	DCP	-	-	-	-
	TEGDMA	-	-	-	-
	NPG	-	-	-	-
	CQ	0.9	0.9	1.1	0.9
	EPA	1.7	1.7	2.2	1.7
	TPO	2.7	2.7	3.3	2.7
重合開始剤	チヌピンP	-	-	-	-
	IA	-	-	-	-
	BHT	0.5	0.5	0.6	0.5
	RX50	4.1	4.1	5.1	4.1
重合禁止剤	SO-C2	-	-	-	-
	S6	10	10	-	-
シリカ	PN3	10	-	-	20
	PN4	-	10	-	-
ケイ酸塩系 ガラス	Zn ²⁺	2.9	5.0	-	-
	Ga ³⁺	-	0.0	-	-
	Sr ²⁺	3.0	-	-	5.6
	F ⁻	0.4	0.5	-	-
リン酸塩系 ガラス	Zn ²⁺	1.6	1.1	-	-
	Ga ³⁺	-	1.6	-	-
pH 4.5	Sr ²⁺	4.3	-	-	8.5
	F ⁻	0.5	0.5	-	-
その他の 充填材					
イオン徐放性 ガラス					
イオン溶出量 (ppm)					

[0098]

[表8]

形態		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	比較例2-1
コンポジットレジン						
モノマー液	Bis-GMA	-	-	-	-	-
	UDMA	-	-	7.8	6.8	-
	GDMA	-	-	-	-	-
	Bis-MEPP	27.0	27.0	27.4	24	27.0
	DCP	6.6	6.6	-	-	6.6
	TEGDMA	-	-	3.9	3.4	-
	NPG	5.0	5.0	-	-	5.0
	CQ	0.15	0.15	0.2	0.17	0.15
	EPA	0.28	0.28	0.4	0.34	0.28
	TPO	0.46	0.46	0.04	0.04	0.46
重合開始剤	チヌピンP	0.2	0.2	0.13	0.12	0.2
	IA	0.04	0.04	0.13	0.13	0.04
	BHT	0.27	0.27	-	-	0.27
	RX50	-	-	-	-	-
	SO-C2	-	-	-	-	60
シリカ	ケイ酸塩系ガラス	30	30	30	32.5	-
	リン酸塩系ガラス	30	-	-	-	-
イオン徐放性ガラス	PN4	-	30	30	32.5	-
	Zn ²⁺	47.2	43.5	45.8	62.5	-
	Ga ³⁺	-	0.7	0.0	0.0	-
	Sr ²⁺	48.1	-	-	-	-
	F ⁻	1.2	0.9	1.0	1.1	-
イオン溶出量 (ppm)	Zn ²⁺	11.5	9.0	9.9	10.6	-
	Ga ³⁺	-	9.6	8.5	10.3	-
	Sr ²⁺	32.0	-	-	-	-
	F ⁻	1.5	1.3	1.7	2.2	-

[0099] なお、表7、8における略号は、以下の通りである。

[0100] Bis-GMA : ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

UDMA : ウレタンジメタクリレート [ジ-2-メタ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]

GDMA : グリセリンジメタクリレート

Bis-MEPP : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン

DCP : トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート

NPG : ネオペンチルグリコールジメタクリレート

CQ : カンファークノン

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

TPO : (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サイド

チヌビンP : 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール (BASF製、Tinuvin (登録商標) P)

IA : 6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール

BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

RX50 : ヘキサメチルジシラザンで表面処理された微粒子シリカ (日本アエロジル社製、アエロジル (登録商標) RX50)

SO-C2 : シリカ (アドマテックス社製、アドマファイン (登録商標) SO-C2)

[0101] 表1、表2、表3より、実施例1～5では、少なくとも1種以上のイオン溶出量の大小が酸性と中性で異なり、酸性度 (pH) 応答性を示す。これに対して、表1、表2、表4より、比較例1～5では、全てのイオンの溶出量が酸性より中性で大きいか、酸性より中性で小さくなり、酸性度 (pH) 応答性を示さない。

[0102] また、表5～表8より、ボンディング材の実施例 (実施例1-1、1-2) 及びコンポジットレジンの実施例 (実施例2-1～2-4) では、少なくとも1種以上のイオン溶出量の大小が酸性と中性で異なり、酸性度 (pH) 応答性を示す。これに対して、ボンディング材の比較例 (比較例1-1～1

－ 3) 及びコンポジットレジンと比較例 (比較例 2 - 1) では、全てのイオンの溶出量が酸性より中性で大きいか、酸性より中性で小さくなり、酸性度 (pH) 応答性を示さない。

[0103] これらの結果から、歯科用組成物に含まれるガラス粉末複合体が、 pH によって溶解性が異なる第 1 のガラス粉末と第 2 のガラス粉末とを含有し、第 1 のガラス粉末及び第 2 のガラス粉末が何れもイオン徐放性を有することで、口腔内における酸性度の変化に応じて徐放性イオンの徐放量を変化させることができることが分かった。

[0104] 以上に開示された実施形態は、例えば、以下の態様を含む。

[0105] (付記 1)

ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物であって、
前記ガラス粉末複合体は、
第 1 のガラス粉末と、
前記第 1 のガラス粉末とは pH によって溶解性が異なる第 2 のガラス粉末と、を含有し、
前記第 1 のガラス粉末及び前記第 2 のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する、
歯科用組成物。

[0106] (付記 2)

前記第 1 のガラス粉末がケイ酸塩ガラスの粉末であり、
前記第 2 のガラス粉末がリン酸塩ガラスである、
付記 1 に記載の歯科用組成物。

[0107] (付記 3)

前記第 1 のガラス粉末、及び前記第 2 のガラス粉末は、何れも Li、Ca、Sr、Cu、Ag、Zn、B、Ga、F から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含有する、
付記 1 又は 2 に記載の歯科用組成物。

[0108] (付記 4)

前記第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つと同一である、

付記1乃至3の何れか1項に記載の、歯科用組成物。

[0109] (付記5)

前記第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第2のガラス粉末に含まれる元素と異なり、かつ、

前記第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第1のガラス粉末に含まれる元素と異なる、

付記1乃至4の何れか1項に記載の、歯科用組成物。

[0110] (付記6)

前記第2のガラス粉末は、中性域における溶解率が酸性域における溶解率より大きい、

付記5に記載の、歯科用組成物。

[0111] (付記7)

ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物の製造方法であって、

第1のガラス粉末と、前記第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末と、を混合する工程を有し、

前記第1のガラス粉末及び前記第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する、

歯科用組成物の製造方法。

[0112] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0113] 本出願は、2023年3月30日に出願された日本国特許出願2023-056115号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物であって、
前記ガラス粉末複合体は、
第1のガラス粉末と、
前記第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末と、を含有し、
前記第1のガラス粉末及び前記第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する、
歯科用組成物。
- [請求項2] 前記第1のガラス粉末がケイ酸塩ガラスの粉末であり、
前記第2のガラス粉末がリン酸塩ガラスである、
請求項1に記載の歯科用組成物。
- [請求項3] 前記第1のガラス粉末、及び前記第2のガラス粉末は、何れもLi、Ca、Sr、Cu、Ag、Zn、B、Ga、Fから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する、
請求項1に記載の歯科用組成物。
- [請求項4] 前記第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つと同一である、
請求項1に記載の歯科用組成物。
- [請求項5] 前記第1のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第2のガラス粉末に含まれる元素と異なり、かつ、
前記第2のガラス粉末に含まれる元素の少なくとも1つが、前記第1のガラス粉末に含まれる元素と異なる、
請求項1乃至4の何れか1項に記載の、歯科用組成物。
- [請求項6] 前記第2のガラス粉末は、中性域における溶解率が酸性域における溶解率より大きい、
請求項5に記載の歯科用組成物。
- [請求項7] ガラス粉末複合体を含有する歯科用組成物の製造方法であって、

第1のガラス粉末と、前記第1のガラス粉末とはpHによって溶解性が異なる第2のガラス粉末と、を混合する工程を有し、

前記第1のガラス粉末及び前記第2のガラス粉末は、何れもイオン徐放性を有する、

歯科用組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>A61K 6/77</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/836</i> (2020.01)i FI: A61K6/77; A61K6/836		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K6/77; A61K6/836		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/069564 A1 (GC CORP.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims 1, 2, paragraphs [0007]-[0012], [0020], [0027]-[0028], [0042], [0055], [0075], table 1, examples 1-4	1-7
Y	WO 2018/012352 A1 (GC CORP.) 18 January 2018 (2018-01-18) claims 1, 2, paragraphs [0006]-[0016], [0035]-[0036], [0042]-[0043], [0059]-[0064], [0067], table 1, examples 1-8	1-7
P, X	JP 2023-97144 A (OSAKA UNIVERSITY) 07 July 2023 (2023-07-07) claims 1-7, paragraphs [0058]-[0065]	1-7
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 May 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/007908

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/069564	A1	11 April 2019	US 2020/0276089 A1 claims 1, 2, paragraphs [0008]-[0014], [0022], [0029]-[0031], [0045]-[0046], [0059], [0089]-[0090], table 1, examples 1-4	
WO	2018/012352	A1	18 January 2018	US 2019/0151204 A1 claims 1, 2, paragraphs [0008]-[0020], [0038]-[0039], [0045]-[0047], [0063]-[0073], [0076], table 1, examples 1-8 US 2021/0070651 A1 EP 3485868 A1 JP 2020-152730 A	
JP	2023-97144	A	07 July 2023	US 2023/0202909 A1 claims 1-7, paragraphs [0063]-[0070] EP 4201899 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/77(2020.01)i; A61K 6/836(2020.01)i FI: A61K6/77; A61K6/836		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K6/77; A61K6/836 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
Y	WO 2019/069564 A1 (株式会社ジーシー) 11.04.2019 (2019-04-11) 請求項1, 2, 段落[0007]-[0012], [0020], [0027]-[0028], [0042], [0055], [0075], 表1, 実施例1-4	1-7
Y	WO 2018/012352 A1 (株式会社ジーシー) 18.01.2018 (2018-01-18) 請求項1, 2, 段落[0006]-[0016], [0035]-[0036], [0042]-[0043], [0059]-[0064], [0067], 表1, 実施例1-8	1-7
P, X	JP 2023-97144 A (国立大学法人大阪大学) 07.07.2023 (2023-07-07) 請求項1-7, 段落[0058]-[0065]	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “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の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、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であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 02.05.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田澤 俊樹 4C 3836 電話番号 03-3581-1101 内線 3452	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007908

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/069564 A1	11.04.2019	US 2020/0276089 A1 請求項1, 2, 段落[0008]- [0014], [0022], [0029]- [0031], [0045]-[0046], [0059], [0089]-[0090], 表 1, 実施例1-4	
WO 2018/012352 A1	18.01.2018	US 2019/0151204 A1 請求項1, 2, 段落[0008]- [0020], [0038]-[0039], [0045]-[0047], [0063]- [0073], [0076], 表1, 実施 例1-8 US 2021/0070651 A1 EP 3485868 A1 JP 2020-152730 A	
JP 2023-97144 A	07.07.2023	US 2023/0202909 A1 請求項1-7, 段落[0063]- [0070] EP 4201899 A1	