

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6793241号
(P6793241)

(45) 発行日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(24) 登録日 令和2年11月11日(2020.11.11)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 6/887 (2020.01) A 6 1 K 6/887
A 6 1 K 6/831 (2020.01) A 6 1 K 6/831
A 6 1 K 6/17 (2020.01) A 6 1 K 6/17

請求項の数 3 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-501061 (P2019-501061) (86) (22) 出願日 平成29年12月6日 (2017.12.6) (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/043871 (87) 国際公開番号 W02018/154911 (87) 国際公開日 平成30年8月30日 (2018.8.30) 審査請求日 令和1年8月14日 (2019.8.14) (31) 優先権主張番号 特願2017-35297 (P2017-35297) (32) 優先日 平成29年2月27日 (2017.2.27) (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p>	<p>(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 (74) 代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重 (74) 代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦 (72) 発明者 村田 享之 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会 社ジーシー内 (72) 発明者 木村 拓雅 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会 社ジーシー内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

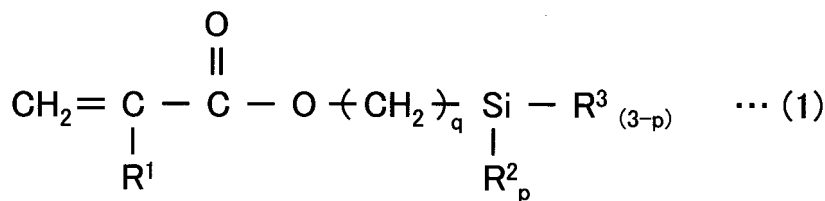
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル酸エステルと、無機粒子(A1)と、無機粒子(A2)と、無機粒子(B)を含み、

前記無機粒子(A1)は、一般式

【化1】



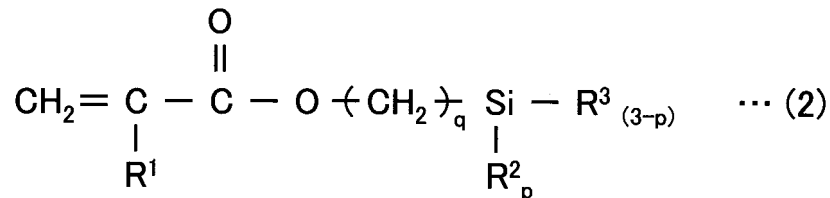
(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、R²は、加水分解することが可能な基で 20

あり、 R^3 は、炭素数が 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、 p は 2 又は 3 であり、 q は 6 以上 13 以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記無機粒子 (A2) は、一般式

【化 2】



10

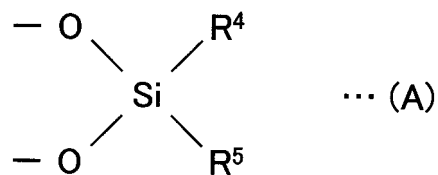
(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、 p は 2 又は 3 であり、 q は 1 以上 5 以下の整数である。)

20

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記無機粒子 (B) は、一般式

【化 3】



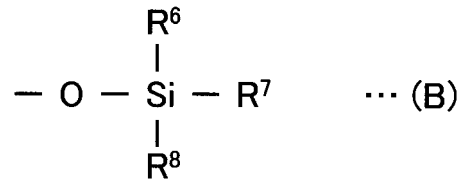
30

(式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)

40

で表される基が表面に存在している粒子、一般式

【化4】

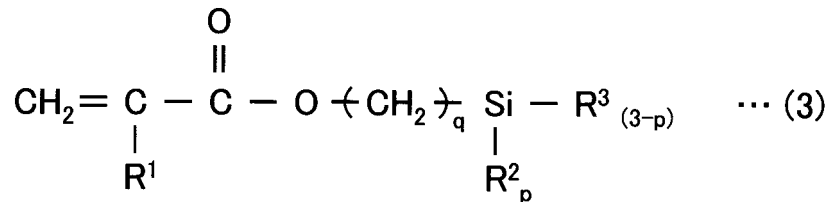


10

(式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)
 で表される基が表面に存在している粒子、及び/又は、一般式

【化5】

20



30

(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は1以上6以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されている粒子であり、平均一次粒径が5 nm以上50 nm以下であり、

前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記(メタ)アクリル酸エステルの質量の比が0.1以上1.5以下であり、

前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(B)の質量の比が0.001以上0.015以下であり、

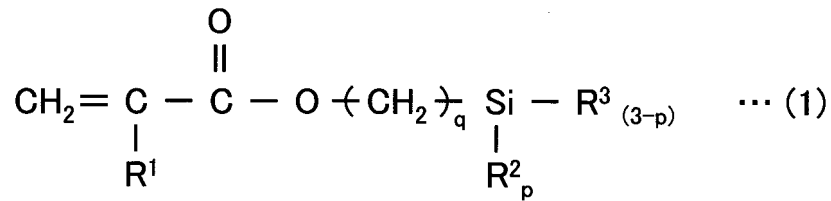
前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(A1)の質量の比が0.2以上であることを特徴とする歯科用硬化性組成物。

40

【請求項2】

(メタ)アクリル酸エステルと、無機粒子(A1)と、無機粒子(B)を含み、
 前記無機粒子(A1)は、一般式

【化 1】



10

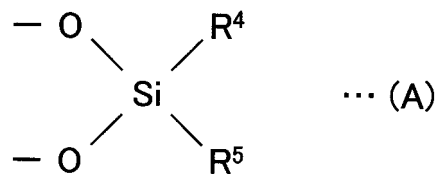
(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、 p は 2 又は 3 であり、 q は 6 以上 13 以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記無機粒子 (B) は、一般式

20

【化 3】

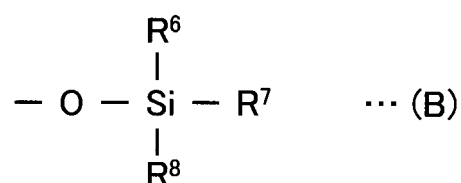


30

(式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)

で表される基が表面に存在している粒子、一般式

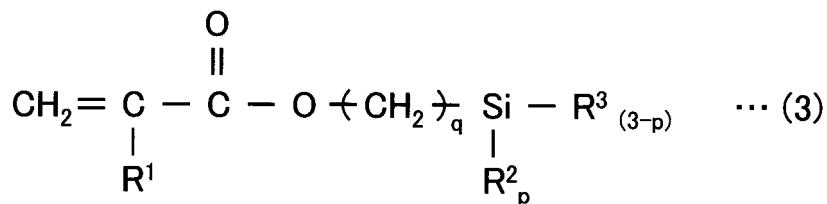
【化 4】



40

50

(式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。) で表される基が表面に存在している粒子、及び/又は、一般式【化5】



10

(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は1以上6以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されている粒子であり、平均一次粒径が5 nm以上50 nm以下であり、

20

前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記(メタ)アクリル酸エステルの質量の比が0.1以上1.5以下であり、

前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(B)の質量の比が0.001以上0.015以下であり、

前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(A1)の質量の比が0.2以上であることを特徴とする歯科用硬化性組成物。

【請求項3】

フロアブルコンポジットレジンであることを特徴とする請求項1又は2に記載の歯科用硬化性組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、歯科用硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フロアブルコンポジットレジンは、一般に、重合性単量体及び無機フィラーを含み、歯の欠損部やう蝕を充填修復するための材料として、多用されている。

【0003】

従来、研磨性、耐摩耗性、付形性・操作性及び曲げ強度を満足させることが可能なフロアブルコンポジットレジンが望まれていた。

40

【0004】

特許文献1には、重合性単量体、無機粒子(A)及び無機粒子(B)を含む歯科用硬化性組成物が開示されている。ここで、無機粒子(A)は、一般式(1)で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が0.1 µm以上0.9 µm以下である。また、無機粒子(B)は、一般式(A)で表される基、及び/又は、一般式(B)で表される基が表面に存在しており、平均一次粒径が5 nm以上50 nm以下である。さらに、無機粒子(A)及び無機粒子(B)の総質量に対する無機粒子(B)の質量の比が0.02以上0.05以下である。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2016/152659号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、フロアブルコンポジットレジンの糸引きを小さくすると共に、液分離を抑制することが望まれている。フロアブルコンポジットレジンの糸引きが大きいと、窩洞の周辺部に糸を引いたフロアブルコンポジットレジンが付着して接着不良の原因になる。

【0007】

本発明の一態様は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、糸引きが小さく、液分離を抑制し、研磨性、耐摩耗性、付形性・操作性及び曲げ強度を満足させることが可能なフロアブルコンポジットレジンを提供することを目的とする。

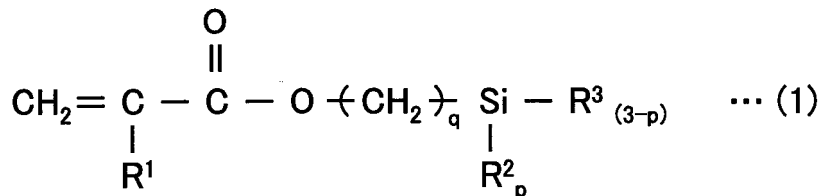
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、歯科用硬化性組成物において、(メタ)アクリル酸エステルと、無機粒子(A1)と、無機粒子(A2)と、無機粒子(B)を含み、前記無機粒子(A1)は、一般式

【0009】

【化1】



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は6以上13以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、前記無機粒子(A2)は、一般式

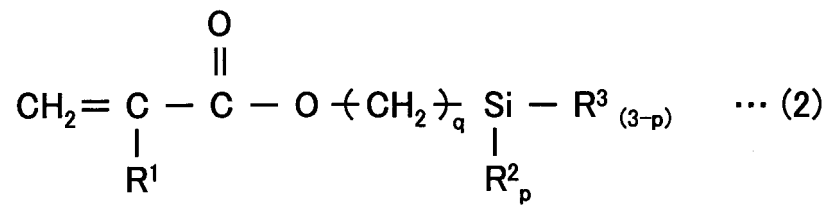
【0010】

10

20

30

【化2】



10

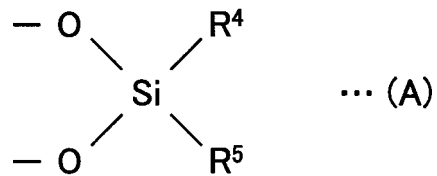
(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は1以上5以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、前記無機粒子(B)は、一般式

【0011】

20

【化3】



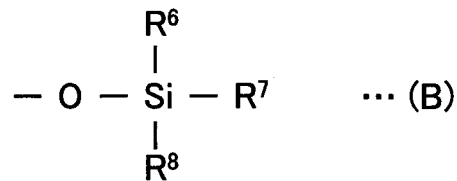
30

(式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)

で表される基が表面に存在している粒子、一般式

【0012】

【化4】



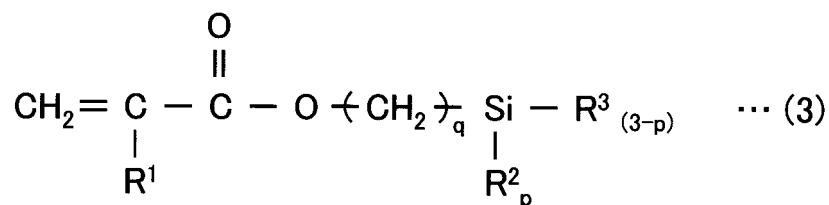
10

(式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)
 で表される基が表面に存在している粒子、及び/又は、一般式

【0013】

【化5】

20



30

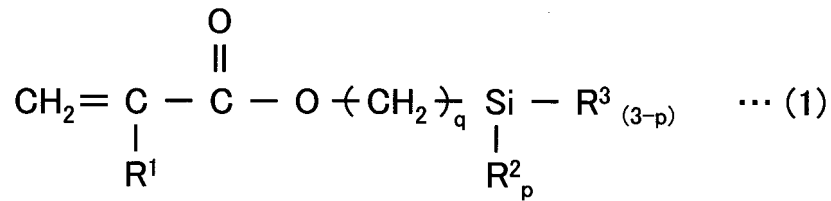
(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は1以上6以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されている粒子であり、平均一次粒径が5 nm以上50 nm以下であり、前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記(メタ)アクリル酸エステルの質量の比が0.1以上1.5以下であり、前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(B)の質量の比が0.001以上0.015以下であり、前記無機粒子(A1)、前記無機粒子(A2)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(A1)の質量の比が0.2以上である。

40

本発明の他の一態様は、歯科用硬化性組成物において、(メタ)アクリル酸エステルと、無機粒子(A1)と、無機粒子(B)を含み、前記無機粒子(A1)は、一般式

【化1】



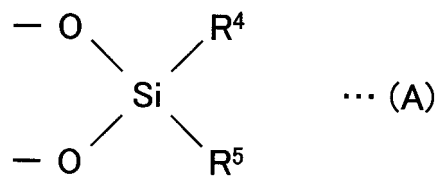
10

(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は6以上13以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されており、体積中位粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、前記無機粒子(B)は、一般式

【化3】

20

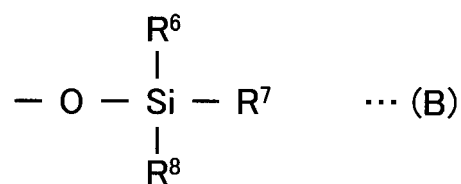


30

(式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)

で表される基が表面に存在している粒子、一般式

【化4】

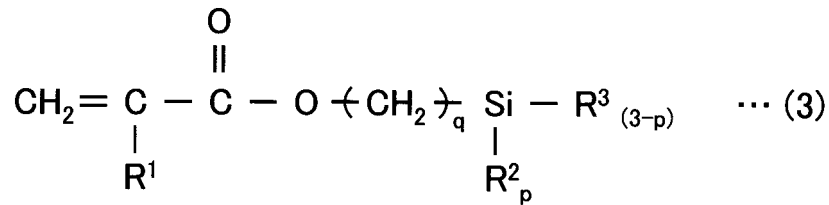


40

(式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基である。)

50

で表される基が表面に存在している粒子、及び/又は、一般式
【化5】



10

(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、加水分解することが可能な基であり、 R^3 は、炭素数が1以上6以下の炭化水素基であり、 p は2又は3であり、 q は1以上6以下の整数である。)

で表される化合物により表面処理されている粒子であり、平均一次粒径が5 nm以上50 nm以下であり、前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記(メタ)アクリル酸エステルの質量の比が0.1以上1.5以下であり、前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(B)の質量の比が0.001以上0.015以下であり、前記無機粒子(A1)及び前記無機粒子(B)の総質量に対する前記無機粒子(A1)の質量の比が0.2以上である。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明の一態様によれば、糸引きが小さく、液分離を抑制し、研磨性、耐摩耗性、付形性・操作性及び曲げ強度を満足させることが可能なフロアブルコンポジットレジンを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0015】

次に、本発明を実施するための形態を説明する。

【0016】

本実施形態の歯科用硬化性組成物は、重合性単量体、無機粒子(A1)及び/又は無機粒子(A2)(ただし、無機粒子(A2)を除く。)と、無機粒子(B)を含む。

【0017】

無機粒子(A1)は、一般式(1)で表される化合物により表面処理されている。このため、フロアブルコンポジットレジンの曲げ強度、耐摩耗性及び研磨性を両立させることができる。

【0018】

40

無機粒子(A1)の体積中位粒径は、0.1~0.9 μm であり、0.15~0.7 μm であることが好ましい。無機粒子(A1)の体積中位粒径が0.1 μm 未満であると、フロアブルコンポジットレジンの曲げ強度が低下し、0.9 μm を超えると、フロアブルコンポジットレジンの曲げ強度、耐摩耗性及び研磨性が低下する。

【0019】

無機粒子(A2)は、一般式(2)で表される化合物により表面処理されている。このため、フロアブルコンポジットレジンの付形性・操作性を向上させることができる。

【0020】

無機粒子(A2)の体積中位粒径は、0.1~0.9 μm であり、0.15~0.7 μm であることが好ましい。無機粒子(A2)の体積中位粒径が0.1 μm 以上であること

50

により、フロアブルコンポジットレジンの曲げ強度を向上させることができ、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、フロアブルコンポジットレジンの曲げ強度、耐摩耗性及び研磨性を向上させることができる。

【0021】

なお、無機粒子(A1)及び無機粒子(A2)の体積中位粒径は、レーザー回折散乱法により、測定することができる。

【0022】

無機粒子(B)は、一般式(A)で表される基が表面に存在している粒子、一般式(B)で表される基が表面に存在している粒子、及び/又は、一般式(3)で表される化合物により表面処理されている粒子である。このため、フロアブルコンポジットレジンの液分離を抑制することができる。

10

【0023】

無機粒子(B)の平均一次粒径は、 $5\sim 50\ \text{nm}$ であり、 $5\sim 20\ \text{nm}$ であることが好ましい。無機粒子(B)の平均一次粒径が $5\ \text{nm}$ 未満であると、製造が困難になり、 $50\ \text{nm}$ を超えると、フロアブルコンポジットレジンの液分離しやすくなる。

【0024】

なお、無機粒子(B)の平均一次粒径は、電子顕微鏡写真を撮影し、無作為に選択した100個の無機粒子(B)の一次粒径の平均値である。

【0025】

無機粒子(A1)、無機粒子(A2)及び無機粒子(B)の総質量に対する無機粒子(B)の質量の比は、 $0.001\sim 0.015$ であり、 $0.001\sim 0.010$ であることが好ましい。無機粒子(A1)、無機粒子(A2)及び無機粒子(B)の総質量に対する無機粒子(B)の質量の比が 0.001 未満であると、フロアブルコンポジットレジンの液分離が発生しやすくなり、 0.015 を超えると、フロアブルコンポジットレジンの糸引きが大きくなる。

20

【0026】

無機粒子(A1)、無機粒子(A2)及び無機粒子(B)の総質量に対する無機粒子(A1)の質量の比は、 0.2 以上であることが好ましい。これにより、フロアブルコンポジットレジンの付形性・操作性を向上させることができる。

【0027】

次に、重合性単量体、無機粒子(A1)、無機粒子(A2)及び無機粒子(B)について説明する。

30

【0028】

重合性単量体の重合体の屈折率は、通常、 $1.52\sim 1.58$ であり、 $1.53\sim 1.58$ であることが好ましい。

【0029】

なお、屈折率とは、 25° の環境下で、アッペ屈折計を用いて測定される屈折率を意味する。

【0030】

重合性単量体は、ラジカル重合性単量体であることが好ましい。

40

【0031】

重合性単量体としては、特に限定されないが、 α -シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -ハロアクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸などのエステル類、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミド誘導体が好ましく、(メタ)アクリル酸エステルがさらに好ましい。

【0032】

一官能性の(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メ

50

タ) アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2, 3 - ジブロモプロピル(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、6 - ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10 - ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレート、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N - (ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

10

【0033】

二官能性の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、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、プロピレングリコールジ(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, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2 - ビス[4 - (3 - (メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、1, 2 - ビス[3 - (メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、[2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンビス(2 - カルバモイルオキシエチル)]ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0034】

三官能性以上の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、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、テトラ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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N, N' - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン)ビス[2 - (アミノカルボキシ)プロパン - 1, 3 - ジオール]テトラメタアクリレート、1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタン等が挙げられる。

30

【0035】

無機粒子(A1)、無機粒子(A2)及び無機粒子(B)の総質量に対する重合性単量体の質量比は、通常、0.1 ~ 1.5であり、0.25 ~ 0.65であることが好ましい。

【0036】

無機粒子(A1)は、球状であってもよいが、不定形であることが好ましい。これにより、無機粒子(A1)の比表面積が増大するため、重合性単量体との結合性が強くなり、曲げ強度を向上させることができる。

【0037】

一般式(1)における R^2 としては、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、塩素原子、イソシアネート基等が挙げられる。

40

【0038】

一般式(1)における R^3 としては、特に限定されないが、炭素数が1 ~ 6のアルキル基、炭素数が2 ~ 6のアルケニル基、炭素数が2 ~ 6のアルキニル基等が挙げられる。

【0039】

炭素数が1 ~ 6のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよいが、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

50

【0040】

炭素数が2～6のアルケニル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよいが、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0041】

炭素数が2～6のアルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよいが、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-エチル-2-プロピニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-3-ブチニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、1-エチル-2-ブチニル基、3-ヘキシニル基、1-メチル-2-ペンチニル基、1-メチル-3-ペンチニル基、4-メチル-1-ペンチニル基、3-メチル-1-ペンチニル基、5-ヘキシニル基、1-エチル-3-ブチニル基等が挙げられる。

【0042】

一般式(1)におけるqは、6以上13以下の整数であるが、8以上13以下の整数であることがより好ましい。

【0043】

一般式(1)で表される化合物としては、特に限定されないが、6-メタクリロイルオキシヘキシルトリメトキシシラン、7-メタクリロイルオキシヘプチルトリメトキシシラン、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、8-アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、8-メタクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン、9-メタクリロイルオキシノニルトリメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルジクロロメチルシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリクロロシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルジメトキシメチルシラン、12-メタクリロイルオキシドデシルトリメトキシシラン、13-メタクリロイルオキシトリデシルトリメトキシシラン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、9-メタクリロイルオキシノニルトリメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシランが好ましい。

【0044】

無機粒子(A1)における表面処理方法としては、特に限定されないが、表面処理される前の無機粒子(A1)を混合槽で攪拌しながら、一般式(1)で表される化合物を溶媒で希釈した溶液を噴霧し、攪拌を続けながら槽内で一定時間加熱乾燥させる方法、表面処理される前の無機粒子(A1)及び一般式(1)で表される化合物を溶媒中で攪拌混合させた後、加熱乾燥させる方法等が挙げられる。

【0045】

表面処理される前の無機粒子(A1)に対する一般式(1)で表される化合物の質量比は、通常、0.005～0.15であり、0.01～0.13であることが好ましい。

【0046】

無機粒子(A1)の屈折率は、通常、1.52～1.58であり、1.53～1.58であることが好ましい。

【0047】

重合性単量体の重合体の屈折率と無機粒子(A1)の屈折率の差は、通常、0.03以下である。

【0048】

表面処理される前の無機粒子(A1)を構成する材料としては、特に限定されないが、シリカを主成分とし、必要に応じて、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有す

10

20

30

40

50

る各種ガラス類（例えば、Eガラス、バリウムガラス、ランタンガラスセラミックス）、各種セラミック類、複合酸化物（例えば、シリカ-チタニア複合酸化物、シリカ-ジルコニア複合酸化物）、カオリン、粘土鉱物（例えば、モンモリロナイト）、マイカ、フッ化イッテルビウム、フッ化イットリウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0049】

表面処理される前の無機粒子（A1）の市販品としては、G018-053、GM27884、8235、GM31684（以上、ショット社製）、E2000、E3000（以上、ESSTECH社製）等が挙げられる。

【0050】

無機粒子（A2）は、一般式（2）で表される化合物により表面処理されている以外は、無機粒子（A1）と同様である。

10

【0051】

一般式（2）で表される化合物は、qが1以上5以下の整数である以外は、一般式（1）で表される化合物と同様である。

【0052】

一般式（2）におけるqは、1以上3以下の整数であることがより好ましい。

【0053】

一般式（2）で表される化合物としては、特に限定されないが、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン、4-メタクリロイルオキシブチルトリメトキシシラン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

20

【0054】

無機粒子（B）は、球状であってもよいし、不定形であってもよい。また、無機粒子（B）は、凝集していない一次粒子であってもよいし、一次粒子が凝集している二次粒子であってもよい。

【0055】

なお、無機粒子（B）が不定形である場合、一次粒径は、無機粒子（B）の長径と短径の平均値である。

30

【0056】

無機粒子（B）における表面処理方法としては、特に限定されないが、表面処理される前の無機粒子（B）を混合槽で攪拌しながら、シランカップリング剤又は一般式（3）で表される化合物を溶媒で希釈した溶液を噴霧し、攪拌を続けながら槽内で一定時間加熱乾燥させる方法、表面処理される前の無機粒子（B）と、シランカップリング剤又は一般式（3）で表される化合物を溶媒中で攪拌混合させた後、加熱乾燥させる方法等が挙げられる。

【0057】

シランカップリング剤としては、化学式（A）で表される基、及び/又は、化学式（B）で表される基を表面に導入することが可能であれば特に限定されないが、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

40

【0058】

一般式（3）で表される化合物は、qが1以上6以下の整数である以外は、一般式（1）で表される化合物と同様である。

【0059】

一般式（3）におけるqは、1以上3以下の整数であることがより好ましい。

【0060】

一般式（3）で表される化合物としては、特に限定されないが、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシブ

50

ロピルジメトキシシラン、4 - メタクリロイルオキシブチルトリメトキシシラン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0061】

表面処理される前の無機粒子(B)を構成する材料としては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物、複合酸化物、リン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、フッ化イットリウム、フッ化イッテルビウム、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム等が挙げられる。中でも、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ - アルミナ複合酸化物、シリカ - ジルコニア複合酸化物が好ましい。

【0062】

表面処理される前の無機粒子(B)の市販品としては、アエロジル200、OX-50(以上、日本アエロジル社製)等が挙げられる。

【0063】

無機粒子(B)の市販品としては、アエロジルR812、R972、RX-50(以上、日本アエロジル社製)等が挙げられる。

【0064】

無機粒子(B)の屈折率は、通常、1.43~1.50であり、1.43~1.46であることが好ましい。

【0065】

重合性単量体の重合体の屈折率と無機粒子(B)の屈折率の差は、通常、0.05以上である。

【0066】

本実施形態の歯科用硬化性組成物は、重合開始剤をさらに含んでいてもよい。

【0067】

本実施形態の歯科用硬化性組成物を常温で硬化させる場合、レドックス系の重合開始剤を用いることができる。

【0068】

レドックス系の重合開始剤としては、特に限定されないが、有機過酸化物/アミン系、有機過酸化物/アミン/スルフィン酸(又はその塩)系等が挙げられる。

【0069】

なお、レドックス系の重合開始剤を使用する場合、酸化剤と還元剤が別々に包装された包装形態をとり、使用する直前に両者を混合する必要がある。

【0070】

酸化剤としては、特に限定されないが、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、パーオキシカーボネート類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類等の有機過酸化物が挙げられる。

【0071】

ジアシルパーオキサイド類としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2,4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m - トルオイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0072】

パーオキシエステル類としては、例えば、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等が挙げられる。

【0073】

パーオキシカーボネート類としては、例えば、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0074】

ジアルキルパーオキサイド類としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサ

10

20

30

40

50

ン等が挙げられる。

【0075】

パーオキシケタール類としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0076】

ケトンパーオキサイド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド等が挙げられる。

【0077】

ヒドロパーオキサイド類としては、例えば、t-ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

10

【0078】

還元剤としては、特に限定されないが、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、N,N-ジエチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-4-エチルアニリン、N,N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジメチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,4-ジメチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジイソプロピルアニリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-メタクリロイルオキシエチル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

20

30

【0079】

上記以外のレドックス系の重合開始剤として、クメンヒドロパーオキサイド/チオ尿素系、アスコルビン酸/Cu²⁺塩系、有機スルフィン酸(又はその塩)/アミン/無機過酸化物系等の酸化-還元系開始剤、トリブチルボラン、有機スルフィン酸等を用いてもよい。

【0080】

本実施形態の歯科用硬化性組成物に可視光線を照射して硬化させる場合、光重合開始剤を用いることができる。

【0081】

光重合開始剤としては、特に限定されないが、-ジケトン/還元剤、ケタール/還元剤、チオキサントン/還元剤等の酸化-還元系開始剤が挙げられる。

40

【0082】

-ジケトンとしては、例えば、カンファーキノン、ベンジル、2,3-ペンタンジオン等が挙げられる。

【0083】

ケタールとしては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

【0084】

チオキサントンとしては、例えば、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオ

50

キサントン等が挙げられる。

【0085】

還元剤としては、例えば、ミヒラーケトン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N,N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、ジメチルアミノフェナントール等の第三級アミン；シトロネラル、ラウリルアルデヒド、フタルジアルデヒド、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド類；2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、4-メルカプトアセトフェノン、チオサリチル酸、チオ安息香酸等のチオール基を有する化合物等が挙げられる。

10

【0086】

なお、酸化-還元系開始剤に有機過酸化物を添加してもよい。

【0087】

本実施形態の歯科用硬化性組成物に紫外線を照射して硬化させる場合、光重合開始剤を用いることができる。

【0088】

光重合開始剤としては、特に限定されないが、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、アシルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド等が挙げられる。

20

【0089】

アシルホスフィンオキシドとしては、例えば、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、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0090】

ビスアシルホスフィンオキシドとしては、例えば、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

30

【0091】

なお、(ビス)アシルホスフィンオキシドは、水溶性の置換基により置換されていてもよい。

40

【0092】

また、(ビス)アシルホスフィンオキシドは、アミン類、アルデヒド類、メルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用してもよい。

【0093】

重合性単量体に対する重合開始剤の質量比は、通常、0.001~0.1であり、0.002~0.05であることが好ましい。

【0094】

本実施形態の歯科用硬化性組成物は、重合禁止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、顔料等をさらに含んでもよい。

50

【0095】

重合禁止剤としては、特に限定されないが、3, 5 - ジブチル - 4 - ヒドロキシトルエン、ヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 6 - t - ブチルフェノール、4 - メトキシフェノール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

【0096】

なお、本実施形態の歯科用硬化性組成物は、重合性単量体中に、無機粒子(A1)及び/又は無機粒子(A2)と、無機粒子(B)が分散しているペーストとして使用してもよいし、硬化している重合性単量体中に、重合性単量体と、無機粒子(A1)及び/又は無機粒子(A2)と、無機粒子(B)が分散している成型体として使用してもよい。

10

【0097】

例えば、重合性単量体中に、無機粒子(A1)及び/又は無機粒子(A2)と、無機粒子(B)が分散しているペーストを口腔内の窩洞に直接充填することができる。また、重合性単量体中に、無機粒子(A1)及び/又は無機粒子(A2)と、無機粒子(B)が分散しているペーストを口腔外で硬化させて成型した後、歯科用接着剤を用いて、成型体を口腔内に装着することができる。

【0098】

ここで、本実施形態の歯科用硬化性組成物が化学重合性(及び光重合性)を有する場合は、酸化剤を含む組成物と還元剤を含む組成物が別々に包装されている包装形態をとり、歯科用硬化性組成物を使用する直前に両者を混合する必要がある。

20

【0099】

本実施形態の歯科用硬化性組成物は、フロアブルコンポジットレジンであることが好ましい。このとき、フロアブルコンポジットレジンは、1剤型であってもよいし、2剤型であってもよい。

【0100】

フロアブルコンポジットレジンの押し出し強さは、通常、10kgf以下である。これにより、フロアブルコンポジットレジンの付形性・操作性を向上させることができる。

【0101】

フロアブルコンポジットレジンは、例えば、フロアブルコンポジットレジンが充填されているシリンジと、シリンジの後端側からシリンジに嵌め込まれているプランジャーと、シリンジの先端部に装着されるニードルチップを有するパッケージとして提供される。

30

【0102】

ニードルチップが有するニードルの内径は、通常、0.3~0.9mmである。

【0103】

フロアブルコンポジットレジンが2剤型である場合、パッケージは、例えば、並列に連結されている2つのシリンジ及び並列に連結されている2つのプランジャーを有し、両方のシリンジの先端部に、スタティックミキサーが備えられていてもよい。

【実施例】

【0104】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例に限定されない。なお、部は、質量部を意味する。

40

【0105】

[無機粒子(A1-1)の製造]

体積中位粒径が0.18µmの不定形のバリウムガラス粒子GM27884NanoFine180(ショット社製)を、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシランで表面処理し、体積中位粒径が0.18µmの無機粒子(A1-1)を得た。

【0106】

[無機粒子(A1-2)の製造]

体積中位粒径が0.18µmの不定形のバリウムガラス粒子GM27884NanoFine180(ショット社製)の代わりに、体積中位粒径が0.40µmのバリウムガラ

50

ス粒子GM27884 Ultra Fine 0.4 (ショット社製)を用いた以外は、無機粒子(A1-1)と同様にして、体積中位粒径が0.4 μmの無機粒子(A1-2)を得た。

【0107】

[無機粒子(A1-3)の製造]

体積中位粒径が0.18 μmの不定形のバリウムガラス粒子GM27884 Nano Fine 180 (ショット社製)の代わりに、体積中位粒径が0.70 μmのバリウムガラス粒子GM27884 Ultra Fine 0.7 (ショット社製)を用いた以外は、無機粒子(A1-1)と同様にして、体積中位粒径が0.7 μmの無機粒子(A1-3)を得た。

10

【0108】

[無機粒子(A1-4)の製造]

体積中位粒径が0.18 μmの不定形のバリウムガラス粒子GM27884 Nano Fine 180 (ショット社製)の代わりに、体積中位粒径が1.0 μmの不定形のバリウムガラス粒子GM27884 Ultra Fine 2.0 (ショット社製)を用いた以外は、無機粒子(A1-1)と同様にして、体積中位粒径が1.0 μmの無機粒子(A1-4)を得た。

【0109】

[無機粒子(A2-1)の製造]

8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシランの代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、無機粒子(A1-1)と同様にして、体積中位粒径が0.18 μmの無機粒子(A2-1)を得た。

20

【0110】

[無機粒子(A2-2)の製造]

8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシランの代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、無機粒子(A1-2)と同様にして、体積中位粒径が0.4 μmの無機粒子(A2-2)を得た。

【0111】

[無機粒子(A2-3)の製造]

8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシランの代わりに、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、無機粒子(A1-3)と同様にして、体積中位粒径が0.7 μmの無機粒子(A2-3)を得た。

30

【0112】

表1に、無機粒子(A1)及び(A2)の特性を示す。

【0113】

【表 1】

無機粒子	体積中位 粒径 [μm]	表面処理剤
A1-1	0.18	8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン
A1-2	0.40	8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン
A1-3	0.70	8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン
A1-4	1.0	8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン
A2-1	0.18	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
A2-2	0.40	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
A2-3	0.70	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

10

20

30

〔無機粒子（A1）及び（A2）の体積中位粒径〕

0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液20mLに無機粒子（A1）（又は無機粒子（A2））15mgを添加した後、超音波分散機を用いて、30分間分散させて、無機粒子（A1）（又は無機粒子（A2））の分散液を得た。次に、レーザー回折式粒子径分布測定装置LA-950（堀場製作所社製）を用いて、無機粒子（A1）（又は無機

40

【0114】

〔無機粒子（B-1）〕

平均一次粒径が7nmのヘキサメチルジシラザンにより表面処理されているシリカ粒子アエロジルR812（日本アエロジル社製）を無機粒子（B-1）として用いた。

【0115】

〔無機粒子（B-2）〕

平均一次粒径が16nmのジメチルジクロロシランにより表面処理されているシリカ粒子アエロジルR972（日本アエロジル社製）を無機粒子（B-2）として用いた。

【0116】

50

〔無機粒子（B-3）の製造〕

平均一次粒径が40nmのシリカ粒子アエロジルOX-50（日本アエロジル社製）を3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで表面処理し、平均一次粒径が40nmの無機粒子（B-3）を得た。

【0117】

表2に、無機粒子（B）の特性を示す。

【0118】

【表2】

無機粒子	平均一次粒径 [nm]	表面処理剤
B-1	7	ヘキサメチルジシラザン
B-2	16	ジメチルジクロロシラン
B-3	40	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

10

20

〔無機粒子（B）の平均一次粒径〕

画像解析ソフトWinROOF（三谷商事社製）を用いて、無機粒子（B）100個の電子顕微鏡写真を画像解析した後、体積平均粒径として、無機粒子（B）の平均一次粒径を算出した。

【0119】

〔重合性組成物の作製〕

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（UDMA）30部、2,2-ビス〔4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕プロパン（Bis-MEPP）50部、トリエチレングリコールジメタクリレート（3G）10部及びトリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPT）10部を混合し、重合性単量体の混合物を得た。

【0120】

重合性単量体の混合物に、カンファーキノン（CQ）1部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル2部、ジエチル-2,5-ジヒドロキシテレフタレート（LZ）0.2部及び2,5-ビス（5'-t-ブチルベンゾオキサゾリル-2'）チオフェン（TF）0.2部を添加し、重合性組成物を得た。

30

40

【0121】

〔実施例1〕

重合性組成物50.0部に、無機粒子（A1-1）99.9部及び無機粒子（B-1）0.1部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

【0122】

〔実施例2〕

無機粒子（A1-1）99.9部を、無機粒子（A1-1）70.0部及び無機粒子（A1-2）29.9部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ペースト状のフロアブ

50

ルコンポジットレジンを得た。

【0123】

[実施例3]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-1)30.0部、無機粒子(A1-2)30.0部、無機粒子(A1-3)38.5部及び無機粒子(B-2)1.5部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

【0124】

[実施例4]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-1)20.0部、無機粒子(A2-2)79.5部及び無機粒子(B-3)0.5部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

10

【0125】

[実施例5]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-1)15.0部、無機粒子(A1-2)20.0部、無機粒子(A1-3)20.0部、無機粒子(A1-1)10.0部、無機粒子(A2-2)14.0部、無機粒子(A2-3)20.0部、無機粒子(B-1)0.5部及び無機粒子(B-2)0.5部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

【0126】

[実施例6]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-2)59.0部、無機粒子(A2-2)40.0部及び無機粒子(B-3)1.0部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

20

【0127】

[実施例7]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-3)98.5部及び無機粒子(B-3)1.5部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

【0128】

[比較例1]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-2)100.0部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

30

【0129】

[比較例2]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-4)99.0部及び無機粒子(B-1)1.0部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

【0130】

[比較例3]

重合性組成物50.0部に、無機粒子(A1-1)80.0部、無機粒子(A2-1)18.0部及び無機粒子(B-1)2.0部を添加し、混合練和して均一にした後、真空脱泡し、ペースト状のフロアブルコンポジットレジンを得た。

40

【0131】

表3に、実施例及び比較例のフロアブルコンポジットレジンの特性を示す。

【0132】

【表3】

	無機粒子A1		無機粒子A2		無機粒子B		押し出し強さ [kgf]
	種類	添加量 [部]	種類	添加量 [部]	種類	添加量 [部]	
実施例1	A1-1	99.9	-	-	B-1	0.1	6
実施例2	A1-1	99.9	-	-	B-1	0.1	5
	A1-2						
実施例3	A1-1	98.5	-	-	B-2	1.5	3
	A1-2						
	A1-3						
実施例4	A1-1	20.0	A2-2	79.5	B-3	0.5	8
実施例5	A1-1	55.0	A2-1	44.0	B-1	1.0	4
	A1-2		B-2				
	A1-3						
実施例6	A1-2	59.0	A2-2	40.0	B-3	1.0	6
実施例7	A1-3	98.5	-	-	B-3	1.5	2
比較例1	A1-2	100.0	-	-	-	-	6
比較例2	A1-4	99.0	-	-	B-1	1.0	2
比較例3	A1-1	80.0	A2-1	18.0	B-1	2.0	10

ポリオレフィン系樹脂製の円筒状のシリンジ（内径7.7 mm、長さ78.6 mmのM I フィル用容器）と、シリンジの後端側からシリンジに嵌め込まれている円筒状のプランジャー及びシリンジの先端部に装着されるニードルチップ（20 G）を用いて、押し出し強さを評価した。ここで、ニードルチップが有するニードルは、内径が0.65 mm、長さが13 mmであり、先端から7.5 mmの位置で50°に屈曲している。また、シリンジ及びプランジャーは、環境光非透過性の材料で構成されている。

【0133】

まず、シリンジにフロアブルコンポジットレジン2.0 mLを充填した後、シリンジの先端部にニードルチップを装着し、プランジャーを押すことにより、ニードルチップの先端からフロアブルコンポジットレジンを押し出した。このとき、万能試験機AG-IS（島津製作所社製）を用いて、25 で押し出し強さを測定した。具体的には、収納容器を鉛直方向に保持しながら、圧縮強度試験用の治具を装着したクロスヘッドを10 mm/minで降下させて、フロアブルコンポジットレジんに荷重負荷を印加しながら押し出し、そのときの最大荷重を押し出し強さとした。

10

【0134】

次に、フロアブルコンポジットレジンの糸引き、曲げ強度、耐摩耗性、研磨性、付形性・操作性及び液分離を評価した。

【0135】

[糸引き]

内径10 mm、厚さ2 mmの亚克力樹脂製のリングに、フロアブルコンポジットレジンを満たし、その中心部に直径5 mmのプラスチック製の円柱棒を1 mm沈めた。万能試験機AG-IS（島津製作所社製）を用いて、円柱棒を50 mm/minの速度で引き上げ、ペーストが切れた距離を測定し、糸引き長さとした。なお、糸引き長さが30 mm以下である場合を合格とした。

20

【0136】

[曲げ強度]

2 mm × 2 mm × 25 mmのステンレス鋼製の金型にフロアブルコンポジットレジンを充填した後、上下をスライドガラスで圧接した。次に、GライトプリマII（ジーシー社製）を用いて、1点あたり10秒間、片面を9点ずつ、上下両面に可視光線を照射して、フロアブルコンポジットレジンを硬化させた。さらに、金型から硬化物を取り出した後、37 の蒸留水中で24時間保管し、試験片を得た。このとき、試験片を5個作製した。

30

【0137】

次に、万能試験機AG-IS（島津製作所社製）を用いて、支点間の距離を20 mm、クロスヘッドのスピードを1 mm/minとして、5個の試験片の三点曲げ強さを測定した後、平均値を算出し、曲げ強度とした。なお、曲げ強度が160 MPa以上である場合を合格とした。

【0138】

[耐摩耗性]

専用の金型にフロアブルコンポジットレジンを充填した後、上下をスライドガラスで圧接した。次に、GライトプリマII（ジーシー社製）を用いて10秒間上下両面に可視光線を照射してフロアブルコンポジットレジンを硬化させた。さらに、金型から硬化物を取り出した後、37 の蒸留水中で24時間保管し、試験片を得た。

40

【0139】

次に、それぞれの試験片を咬摩耗試験装置（東京技研社製）に取り付け、#1000研磨紙で未重合層を研磨した後、試験前の試験片の全長を測定した。グリセリン及びアクリコンAC（三菱レイヨン社製）をそれぞれ等量ずつ混練したスラリーを咬摩耗試験装置に敷き、PMM A板に対して上下左右10万回の咬合を想定した試験を実施した後、試験後の試験片の全長を測定した。このとき、試験前後の差を摩耗量とし、耐摩耗性を評価した。なお、摩耗量が10 μm以下である場合を合格とした。

【0140】

50

〔研磨性〕

直径15mm、厚さ1.5mmの金型にフロアブルコンポジットレジンを充填した後、上下をスライドガラスで圧接した。次に、GライトプリマII（ジーシー社製）を用いて、1点当たり10秒間、片面を9点ずつ、上下両面に可視光線を照射して、フロアブルコンポジットレジンを硬化させた。さらに、金型から硬化物を取り出し、試験片を得た。次に、#600研磨紙を用いて、乾燥条件下で試験片の平滑面を研磨した。さらに、マイクロモーターLM-II（ジーシー社製）を用いて、注水条件下、プレシャイン（ジーシー社製）を用いて、回転速度約10000rpmで10秒間研磨した後、ダイヤシャイン（ジーシー社製）を用いて、回転速度約10000rpmで10秒間研磨した。次に、光沢度計VG-2000（日本電色社製）を用いて、測定角度を60°として、研磨面の光沢度を測定し、鏡を100とした時の割合を光沢度とし、研磨性を評価した。なお、光沢度が60%以上である場合を合格とした。

10

【0141】

〔付形性・操作性〕

白色練和紙上に、前述のシリンジ、プランジャー及びニードルチップを用いて、フロアブルコンポジットレジンを0.03gを押し出し、付形性・操作性を評価した。なお、以下の基準で付形性・操作性を判定した。

【0142】

A：フロアブルコンポジットレジンの粘度が適当であり、非常に容易に築盛及び形態修正を実施することができる場合

20

B：フロアブルコンポジットレジンの粘度が適当であり、容易に築盛及び形態修正を実施することができる場合

C：フロアブルコンポジットレジンの粘度が高く、形態修正を実施することができない場合、又は、フロアブルコンポジットレジンの粘度が低く、築盛を実施することができない場合

〔液分離〕

まず、前述のシリンジにフロアブルコンポジットレジンを2.0mLを充填した後、760gで2時間遠心分離した。次に、シリンジの先端と後端から、フロアブルコンポジットレジンをろつばに、それぞれ0.5g量り取った後、700℃で焼却した。このとき、焼却後の重量を測定して、シリンジの先端と後端の無機粒子の含有量の差を算出し、液分離を評価した。なお、以下の基準で液分離を判定した。

30

【0143】

A：シリンジの先端と後端の無機粒子の含有量の差が1重量%未満である場合

B：シリンジの先端と後端の無機粒子の含有量の差が1重量%以上である場合

表4に、フロアブルコンポジットレジンの糸引き、曲げ強度、耐摩耗性、研磨性、付形性・操作性及び液分離の評価結果を示す。

【0144】

【表 4】

	系引き長さ [mm]	曲げ強度 [MPa]	摩耗量 [μ m]	光沢度 [%]	付形性・ 操作性	液分離
実施例1	20	161	3	73	B	A
実施例2	22	168	3	70	B	A
実施例3	26	162	7	64	B	A
実施例4	22	174	4	67	A	A
実施例5	23	169	7	63	A	A
実施例6	23	163	5	65	A	A
実施例7	26	163	9	61	B	A
比較例1	21	167	5	65	B	B
比較例2	21	138	32	32	B	A
比較例3	51	162	3	72	B	A

表 4 から、実施例 1 ~ 7 のフロアブルコンポジットレジンは、系引きが小さく、液分離を抑制し、曲げ強度、耐摩耗性、押し出し強さ、研磨性及び付形性・操作性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 5 】

これに対して、比較例 1 のフロアブルコンポジットレジンは、無機粒子 (B) を含まないため、液分離が発生しやすくなる。

【 0 1 4 6 】

比較例 2 のフロアブルコンポジットレジンは、体積中位粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の無機粒子 (A 1 - 4) を含むため、曲げ強度、耐摩耗性及び研磨性が低下する。

【 0 1 4 7 】

比較例 3 のフロアブルコンポジットレジンは、無機粒子 (A 1 - 1)、無機粒子 (A 2 - 1) 及び無機粒子 (B - 1) の総質量に対する無機粒子 (B - 1) の質量の比が 0 . 0 2 であるため、糸引きが大きくなる。

10

【 0 1 4 8 】

本国際出願は、2017年2月27日に出願された日本国特許出願 2017 - 035297 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 - 035297 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

- (72)発明者 鄭 優意
東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内
- (72)発明者 宮川 あずさ
東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内

審査官 佐々木 大輔

- (56)参考文献 国際公開第2016/152659(WO, A1)
国際公開第2008/093596(WO, A1)
特開2017-014111(JP, A)
国際公開第2014/050634(WO, A1)
国際公開第02/005752(WO, A1)
特開平02-134307(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00 - 6/90
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS(STN)
REGISTRY(STN)