

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-155210

(P2022-155210A)

(43)公開日 令和4年10月13日(2022.10.13)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)
A 6 1 K	6/836(2020.01)	A 6 1 K	6/836	4 C 0 8 9
A 6 1 K	6/887(2020.01)	A 6 1 K	6/887	
A 6 1 K	6/876(2020.01)	A 6 1 K	6/876	
A 6 1 K	6/849(2020.01)	A 6 1 K	6/849	
A 6 1 K	6/871(2020.01)	A 6 1 K	6/871	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全26頁)

(21)出願番号	特願2021-58605(P2021-58605)	(71)出願人	515279946 株式会社ジーシー 静岡県駿東郡小山町中日向584番1
(22)出願日	令和3年3月30日(2021.3.30)	(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	長野 靖之 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	志田 円造 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	田中 宏治 東京都板橋区蓮沼町76番地1号 株式会社ジーシー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン徐放性複合粒子、及びイオン徐放性複合粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】酸反応性が抑制され、イオン徐放性も良好なイオン徐放性複合粒子を提供する。

【解決手段】イオン徐放性複合粒子は、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含む、イオン徐放性複合粒子であって、前記高分子化合物が、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含む、イオン徐放性複合粒子であって、前記高分子化合物が、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含む、イオン徐放性複合粒子。

【請求項 2】

前記イオン徐放性ガラスが、亜鉛、カルシウム、ランタン、及びストロンチウムの少なくとも 1 種を含有するガラスである、請求項 1 に記載のイオン徐放性複合粒子。

10

【請求項 3】

前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物の共重合体は、二官能（メタ）アクリレート化合物のモノマー単位を、含む、請求項 1 又は 2 に記載のイオン徐放性複合粒子。

【請求項 4】

イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含むイオン徐放性複合粒子の製造方法であって、前記イオン徐放性ガラス、及び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を含む混合物を重合硬化させる工程、を含む、イオン徐放性複合粒子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン徐放性複合粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン徐放性ガラスとして例えばフルオロアルミノシリケートガラスが知られている。フルオロアルミノシリケートガラスを歯科用組成物に配合することで、歯科用組成物からフッ素イオンが徐放され、歯質の改善が期待できる。このような歯科用組成物としては、例えば、ガラスアイオノマーセメントがある。

30

【0003】

また、他のイオン徐放性ガラスとして、出願人は、亜鉛、ケイ素及びフッ素を含む歯科用ガラス粉末及び該ガラス粉末を含む組成物を創作している（例えば、特許文献 1～4 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 6783852 号公報

【特許文献 2】特許第 6744399 号公報

【特許文献 3】特許第 6633750 号公報

【特許文献 4】特許第 6687731 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、フルオロアルミノシリケートガラスや亜鉛を含むガラス等のイオン徐放性ガラスは、酸に対する反応性が高いことから、歯科用組成物に配合する際に保存性の問題や硬化時間の問題を生じやすい。

【0006】

本発明の課題は、酸反応性が抑制され、イオン徐放性も良好なイオン徐放性複合粒子を提供することができる。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様に係るイオン徐放性複合粒子は、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含む、イオン徐放性複合粒子であって、前記高分子化合物が、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含む。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一態様によれば、酸反応性が抑制され、イオン徐放性も良好なイオン徐放性複合粒子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【0010】

<イオン徐放性複合粒子>

本実施形態に係るイオン徐放性複合粒子は、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含む。本明細書において、イオン徐放性とは、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。複合粒子は、イオン徐放性ガラスの粒子が、高分子と複合化された粒子である。

【0011】

イオン徐放性複合粒子に含まれるイオン徐放性ガラスは、亜鉛、カルシウム、ランタン及びストロンチウムの少なくとも1種を含有するガラスであることが好ましい。

【0012】

イオン徐放性ガラス中の亜鉛の含有量は、特に限定されないが、例えば、酸化物換算で酸化亜鉛（ ZnO ）の含有量が3質量%以上60質量%以下であり、好ましくは5質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上40質量%以下である。

【0013】

イオン徐放性ガラス中の ZnO の含有量を3質量%以上とすることで、イオン徐放性ガラスにおける亜鉛イオンの徐放性を高めることができ、歯質脱灰抑制効果を向上させることができる。また、イオン徐放性ガラス中の ZnO の含有量を60質量%以下とすることで、イオン徐放性ガラスの粘性が低くなり、イオン徐放性複合粒子を歯科用組成物に用いた場合の操作性を向上させることができる。

【0014】

イオン徐放性ガラスに含まれるカルシウムの含有量は、特に限定されないが、例えば、イオン徐放性ガラス中のカルシウムは、酸化物換算で酸化カルシウム（ CaO ）の含有量が1質量%以上25質量%以下であり、好ましくは3質量%以上20質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上15質量%以下である。

【0015】

イオン徐放性ガラス中の CaO の含有量を1質量%以上とすることで、イオン徐放性ガラスにおけるカルシウムイオンの徐放性を高めることができ、歯質脱灰抑制効果を向上させることができる。また、イオン徐放性ガラス中の CaO の含有量を25質量%以下とすることで、イオン徐放性ガラスの粘性が低くなり、イオン徐放性複合粒子を歯科用組成物に用いた場合の操作性を向上させることができる。

【0016】

イオン徐放性ガラス中のランタンの含有量は、特に限定されないが、例えば、酸化物換算で酸化ランタン（ La_2O_3 ）の含有量が5質量%以上60質量%以下であり、好ましくは15質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上40質量%以下である。

【0017】

イオン徐放性ガラス中の La_2O_3 の含有量を5質量%以上とすることで、ガラスの耐酸性が向上し、60質量%以下とすることで、イオン徐放性ガラスの粉末を製造しやすく

10

20

30

40

50

なる。

【0018】

イオン徐放性ガラス中のストロンチウムの含有量は、特に限定されないが、例えば、酸化物換算で酸化ストロンチウム (SrO) の含有量が5質量%以上55質量%以下であり、好ましくは10質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは20質量%以上45質量%以下である。

【0019】

イオン徐放性ガラス中の SrO の含有量を5質量%以上とすることで、イオン徐放性ガラスにおけるストロンチウムイオンの徐放性を高めることができ、歯質脱灰抑制効果を向上させることができる。また、イオン徐放性ガラス中の SrO の含有量を55質量%以下

10

【0020】

イオン徐放性ガラスには、その他の成分として、アルミニウム、ケイ素、フッ素が含まれていてもよい。

【0021】

イオン徐放性ガラス中のアルミニウムの含有量は、特に限定されないが、例えば、酸化物換算で酸化アルミニウム (Al_2O_3) の含有量が0.1質量%以上30質量%以下であり、好ましくは0.3質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上20質量%以下である。

20

【0022】

イオン徐放性ガラス中の Al_2O_3 の含有量を0.1質量%以上であることにより、硬化体の機械的強度が向上し、30質量%以下とすることで、イオン徐放性ガラスの粉末を製造しやすくなる。

【0023】

また、イオン徐放性ガラス中のケイ素 (Si) の含有量は、特に限定されず、例えば、イオン徐放性ガラス中のケイ素は、酸化物換算で酸化ケイ素 (SiO_2) の含有量が好ましくは1質量%以上65質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上60質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上55質量%以下である。

【0024】

イオン徐放性ガラス中の SiO_2 の含有量を1質量%以上とすることで、透明性の高いガラスが得られやすくなり、65質量%以下とすることで、適度な硬化性を有する組成物が得られやすくなる。

30

【0025】

イオン徐放性ガラス中のフッ素 (F) の含有量は、特に限定されない。イオン徐放性ガラス中のフッ素の含有量が1質量%以上30質量%以下であり、好ましくは3質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは4質量%以上20質量%以下である。

【0026】

イオン徐放性ガラス中の F の含有量を1質量%以上とすることで、歯科用組成物におけるフッ化物イオンの徐放性が高められ、歯質脱灰抑制効果を向上させることができ、齲蝕予防効果を付与することができる。また、イオン徐放性ガラス中の F の含有量を30質量%以下とすることで、イオン徐放性ガラスの粘性の調整が容易になる。

40

【0027】

イオン徐放性ガラスは、さらにリンを実質的に含まないガラス、又はリンを含んでも少量であるガラスであることが好ましい。本明細書において、「実質的に含まない」とは、リン等の対象成分を意図的に配合しないことを意味する。

【0028】

なお、「実質的に含まない」の対象成分は、不可避免的に混入する不純物として含んでもよい。また、不可避不純物として含まれている場合の対象成分の含有量は、好ましくは2質量%未満である。また、少量のリンを含む場合は、酸化物換算でリン酸 (P_2O_5

50

)の含有量が5質量%以下であることが好ましい。

【0029】

本実施形態では、イオン徐放性ガラスがリンを実質的に含まないことにより、徐放した亜鉛イオンやカルシウムイオン等のカチオンがリン酸イオンにトラップされることがないため、亜鉛イオンやカルシウムイオン等のカチオンの徐放性を向上させることができる。

【0030】

イオン徐放性ガラスは、さらにナトリウムを実質的に含まないガラスであることがより好ましい。本実施形態では、イオン徐放性ガラスがナトリウムを実質的に含まないことにより、徐放した亜鉛イオンやカルシウムイオン等のカチオンがナトリウムにトラップされることがないため、亜鉛イオンやカルシウムイオン等のカチオンの徐放性を向上させることができる。

10

【0031】

イオン徐放性複合粒子中のイオン徐放性ガラスの配合量は、例えば、40質量%以上90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以上80質量%以下、さらに好ましくは60質量%以上70質量%以下である。

【0032】

イオン徐放性複合粒子中のイオン徐放性ガラスの配合量が40質量%以上とすることで、イオン徐放性複合粒子を含む組成物からのイオン徐放効果が得られやすくなり、90質量%以下であると、イオン徐放性複合粒子を製造しやすくなる。

【0033】

イオン徐放性ガラスの形態は、粉末(又は粉体)であることが好ましい。イオン徐放性ガラスの形態が粉末であることにより、イオン徐放性ガラスが歯科用組成物に配合しやすくなる。

20

【0034】

イオン徐放性ガラスの粒度は、メジアン径で0.02 μ m以上30 μ m以下であり、より好ましくは0.02 μ m以上20 μ m以下、さらに好ましくは0.02 μ m以上20 μ m以下である。ここで、粒度は、メジアン径で定義される平均粒径を意味する。

【0035】

イオン徐放性ガラスの粒度が0.02 μ m以上であると、イオン徐放性ガラスの粉末を歯科用組成物用のガラス粉末として使用した際に、イオン徐放性複合粒子を歯科用組成物に用いた場合の操作性が改善される。また、イオン徐放性ガラスの粒度が30 μ m以下であると、歯科用組成物の硬化体の耐摩耗性が向上する。

30

【0036】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物は、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含む。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アクリレートから選ばれる少なくとも一方を示す。

【0037】

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。

40

【0038】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体が含まれることにより、イオン徐放性ガラスの酸反応性を抑制しながら、イオン徐放性を良好に保つことが可能となる。これにより、イオン徐放性複合粒子を歯科用組成物に用いた場合に、イオン徐放性ガラスの良好なイオン徐放性を維持しながら、歯科用組成物の硬化時間が短くなるのを抑制することができる。

【0039】

ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)、グリセリンジメタアクリレート(GDMA)、ビスフェ

50

ノール A ジグリシジルメタクリレート (B i s - G M A) 等が例示される。これらのヒドロキシル基を有する (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。

【 0 0 4 0 】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物に占めるヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体の含有量は、特に限定されず、例えば、高分子化合物中に 5 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下にすることができ、好ましくは 6 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下、より好ましくは 7 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下である。

【 0 0 4 1 】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物に占めるヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体の含有量を 5 0 質量 % 以上にすることで、イオン徐放性ガラスの酸反応性を十分に抑制することができる。

10

【 0 0 4 2 】

ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物の共重合体は、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物以外の、その他の (メタ) アクリレート化合物のモノマー単位を含んでもよい。

【 0 0 4 3 】

ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート以外の、モノマー単位として含まれるその他の (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、多官能 (メタ) アクリレート化合物が挙げられ、中でも二官能 (メタ) アクリレート化合物が好ましく、エトキシ化ビスフェノール A 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 (U D M A) 、 トリエチレングリコールジメタクリレート (T E G D M A) 等が挙げられる。これらの二官能 (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。

20

【 0 0 4 4 】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物中の、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物の共重合体にモノマー単位として含まれる二官能 (メタ) アクリレート化合物の含有量は、特に限定されず、例えば、高分子化合物中に 1 質量 % 以上 4 0 質量 % 以下にすることができ、好ましくは 5 質量 % 以上 3 5 質量 % 以下、より好ましくは 1 0 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下である。

30

【 0 0 4 5 】

イオン徐放性複合粒子に含まれる高分子化合物に、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物以外の、その他の二官能 (メタ) アクリレートがモノマー単位として含まれることにより、イオン徐放性複合粒子の機械的強度を維持しながら可撓性を付与することができる。

【 0 0 4 6 】

イオン徐放性複合粒子中のヒドロキシル基を有する (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、1 0 質量 % 以上 4 5 質量 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 5 質量 % 以上 4 0 質量 % 以下、さらに好ましくは 2 0 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下である。

40

【 0 0 4 7 】

イオン徐放性複合粒子中のヒドロキシル基を有する (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が 1 0 質量 % 以上であると、イオン徐放性複合粒子の酸反応性を抑制する効果が向上し、4 5 質量 % 以下であると、イオン徐放性複合粒子からのイオン徐放性が向上する。

【 0 0 4 8 】

なお、本実施形態のイオン徐放性複合粒子は、本発明の目的を損なわない限り、その他の成分を含有してもよい。イオン徐放性複合粒子に含まれるその他の成分としては、例えば、フィラー、重合開始剤、重合禁止剤が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

50

フィラーの成分は、特に限定されないが、無機フィラーが好ましく、例えば、コロイダルシリカ、表面が疎水化処理された微粒子シリカ、酸化アルミニウム（イオン徐放性ガラス中の酸化アルミニウムを除く）等が挙げられる。これらのフィラーは、1種を用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

【0050】

イオン徐放性複合粒子中のフィラーの配合量は、例えば、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上20質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以上10質量%以下である。

【0051】

イオン徐放性複合粒子中のフィラーの配合量が0.01質量%以上であると、イオン徐放性ガラスの歯科用組成物中への分散性が向上し、30質量%以下であると、イオン徐放性ガラスの配合量を増やすことができる。

10

【0052】

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等が挙げられる。

【0053】

イオン徐放性複合粒子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3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1質量%以下である。イオン徐放性複合粒子中の重合開始剤の含有量が0.01質量%以上3質量%以下であると、イオン徐放性ガラスの酸反応性を抑制する効果が安定し、イオン徐放性ガラスのイオン徐放性が安定する。

20

【0054】

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

【0055】

イオン徐放性複合粒子中の重合禁止剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01質量%以上5質量%以下であり、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上2質量%以下である。イオン徐放性複合粒子中の重合禁止剤の含有量が0.01質量%以上5質量%以下であると、イオン徐放性ガラスの酸反応性を抑制する効果が安定し、イオン徐放性ガラスのイオン徐放性が安定する。

30

【0056】

本実施形態のイオン徐放性複合粒子の用途は、特に限定されないが、例えば、各種歯科材料に用いることができる。ここで、歯科材料としては、例えば、歯科用セメント、歯科用接着剤、歯科用仮封材、歯科用プライマー、歯科用コート材、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。これらの中でも、歯科用仮封材に好適に用いられる。

【0057】

<イオン徐放性複合粒子の製造方法>

本実施形態に係るイオン徐放性複合粒子の製造方法は、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含むイオン徐放性複合粒子の製造方法であって、イオン徐放性ガラス、及び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を含む混合物を重合硬化させる工程、を含む。本実施形態に係るイオン徐放性複合粒子の製造方法は、実質的に、上述した本実施形態のイオン徐放性複合粒子を製造する方法である。

40

【0058】

本実施形態に係るイオン徐放性複合粒子の製造方法に用いられるイオン徐放性ガラス、及び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物である高分子化合物には、上述した本実施形態のイオン徐放性複合粒子に含まれるイオン徐放性ガラス、及び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を用いることができる。

【0059】

本実施形態に係るイオン徐放性複合粒子の製造方法において、イオン徐放性ガラス、及

50

び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物を含む混合物（以下、混合物という）を重合硬化させる工程（以下、重合工程という）では、該混合物が、さらに重合開始剤を含むことが好ましい。

【0060】

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等が挙げられる。

【0061】

混合物は、さらに重合禁止剤を含むことが好ましい。

【0062】

重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、2、6 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール等が挙げられる。 10

【0063】

本実施形態のイオン徐放性複合粒子の製造方法は、さらにシラン処理工程を含むことが好ましい。シラン処理工程は、イオン徐放性複合粒子に含まれるイオン徐放性ガラスをシラン処理剤でシラン処理する工程である。

【0064】

シラン処理剤としては、特に限定されないが、例えば、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0065】

本実施形態のイオン徐放性複合粒子の製造方法では、重合工程により混合物が重合硬化され硬化体（以下、重合硬化体という）が得られる。この重合硬化体は、イオン徐放性ガラス、及び、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含む。重合硬化体は、粉砕することにより、イオン徐放性複合粒子となる。 20

【0066】

粉砕方法としては、特に限定されず、例えば、スタンプミル、遊星ミル等を使用することができる。

【0067】

粉砕された重合硬化体（粉砕物）は、篩に通すことにより、所望の粒度に調整されたイオン徐放性複合粒子を得ることができる。

【0068】

調整するイオン徐放性ガラスの粒度は、特に限定されないが、例えば、メジアン径で $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。 30

【実施例】

【0069】

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、以下において、単位の無い数値又は「%」は、特に断りのない限り、質量基準（質量%）である。

【0070】

<イオン徐放性ガラス>

表1に示した組成のガラス例1～6を調製し、各ガラスを粉砕して、メジアン径 $0.4 \mu\text{m}$ のガラス粉末とした。 40

【0071】

【表 1】

	ガラス例1	ガラス例2	ガラス例3	ガラス例4	ガラス例5	ガラス例6
Al ₂ O ₃	0.5	14.3	12.8	17.4	19.8	19.2
ZnO	24.0	32.1	25.0	15.1	0.0	0.0
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	27.0	35.6
CaO	6.8	9.0	9.0	12.3	0.0	0.1
La ₂ O ₃	35.1	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0
SiO ₂	29.0	39.0	47.1	50.4	29.8	25.7
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	4.1
F	4.3	5.6	6.1	4.8	11.0	14.1
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	1.2

10

20

【0072】

< シラン処理ガラス粉末 >

ガラス粉末を400 で2時間アニーリングした後、4%の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シラン処理し、110 で3時間乾燥し、シラン処理ガラス粉末（ガラス例1～6）とした。

30

【0073】

[実施例1～10、及び比較例1～12]

表2、3に示した組成で、シラン処理ガラス粉末（ガラス例1～6）及びその他成分（元液及びR812）を混合し、2000rpm、10kPaの条件で脱泡した後、シリコン型に流し出し、90 で3時間加熱し重合した。なお、表2中のR812で示される成分は、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）R812）である。得られた重合物（重合硬化体）を、スタンプミルで2分間、遊星ミルで150rpm、60分間粉碎し、200メッシュの篩を通過させて、実施例1～10、及び比較例1～12の複合粉末（複合粒子）を得た。なお、比較例2、4、6、8、10、12は高分子化合物との複合化を行わず、それぞれガラス例1～6をそのまま用いた場合である。

40

【0074】

50

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
ガラス例1	73%	73%	73%	73%	73%	74%	100%
ガラス例2							
ガラス例3							
ガラス例4							
ガラス例5							
ガラス例6							
元液	24%	24%	24%	24%	24%	25%	-
R812	3%	3%	3%	3%	3%	1%	-

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%	-	79.33%	59.49%	99.16%	-	-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%	79.33%	-	39.66%	-	-	-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (m+n=30)	19.83%	19.83%	19.83%	-	-	-	-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (m+n=2.6)	-	-	-	-	-	49.58%	-
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マート (UDMA)	-	-	-	-	-	9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)	-	-	-	-	-	39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソプロピロニトリル	0.74%	0.74%	0.74%	0.74%	0.74%	0.74%	-

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

【表 4】

	実施例6	比較例3	比較例4
ガラス例1			
ガラス例2	73%	74%	100%
ガラス例3			
ガラス例4			
ガラス例5			
ガラス例6			
元液	24%	25%	-
R812	3%	1%	-

10

20

【 0 0 7 7 】

30

40

50

【表 5】

	実施例6	比較例3	比較例4
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%		-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=30$)	19.83%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=2.6$)		49.58%	
ジ-2-メタクリロイルオキシエチル2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバマート (UDMA)		9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)		39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソブチロニトリル	0.74%	0.74%	-

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 6】

	実施例7	比較例5	比較例6
ガラス例1			
ガラス例2			
ガラス例3	73%	74%	100%
ガラス例4			
ガラス例5			
ガラス例6			
元液	24%	25%	-
R812	3%	1%	-

10

20

【 0 0 7 9 】

30

40

50

【表 7】

	実施例7	比較例5	比較例6
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%		-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=30$)	19.83%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=2.6$)		49.58%	
ジ-2-メタクリロイルオキシエチル2,4-トリメチルヘキサメチレンジカルバマート (UDMA)		9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)		39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソブチロニトリル	0.74%	0.74%	-

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 8】

	実施例8	比較例7	比較例8
ガラス例1			
ガラス例2			
ガラス例3			
ガラス例4	73%	74%	100%
ガラス例5			
ガラス例6			
元液	24%	25%	-
R812	3%	1%	-

10

20

【 0 0 8 1 】

30

40

50

【表 9】

	実施例8	比較例7	比較例8
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%		-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=30$)	19.83%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=2.6$)		49.58%	
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マート (UDMA)		9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)		39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソブチロニトリル	0.74%	0.74%	-

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

【表 1 0】

	実施例9	比較例9	比較例10
ガラス例1			
ガラス例2			
ガラス例3			
ガラス例4			
ガラス例5	73%	74%	100%
ガラス例6			
元液	24%	25%	-
R812	3%	1%	-

10

20

【 0 0 8 3】

30

40

50

【表 1 1】

	実施例9	比較例9	比較例10
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%		-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=30$)	19.83%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=2.6$)		49.58%	
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)		9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)		39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソブチロニトリル	0.74%	0.74%	-

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

【表 1 2】

	実施例10	比較例11	比較例12
ガラス例1			
ガラス例2			
ガラス例3			
ガラス例4			
ガラス例5			
ガラス例6	73%	74%	100%
元液	24%	25%	-
R812	3%	1%	-

10

20

【 0 0 8 5 】

30

40

50

【表 1 3】

	実施例10	比較例11	比較例12
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	49.58%		-
2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン (GDMA)	29.75%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=30$)	19.83%		-
エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート ($m+n=2.6$)		49.58%	
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)		9.92%	-
トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)		39.66%	-
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.10%	0.10%	-
アゾビスイソブチロニトリル	0.74%	0.74%	-

10

20

30

【0086】

得られた複合粉末（実施例1～10、比較例1～12）のイオン徐放性、酸反応性を評価した。なお、各種の試験及び評価は、下記の方法に従う。

40

【0087】

< 複合粉末のイオン溶出試験 >

複合粉末0.01gをガラスバイアル瓶に入れ、0.2mol/L乳酸-乳酸ナトリウム緩衝液とメタノールを1:1で混合した溶液（pH4.5）10mLを加え24時間攪拌した後、3000rpmで10分間遠心分離した。0.20μmのフィルターでろ過したる液について誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（Thermo Fisher社製）を用いて、イオン量を測定した。測定したイオン種は、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 La^{3+} 、 Sr^{2+} である。

【0088】

50

< イオン徐放性 >

複合粉末のイオン溶出試験にて、亜鉛イオン (Zn^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+})、ランタンイオン (La^{3+})、ストロンチウムイオン (Sr^{2+}) の少なくとも 1 種のイオンの検出量を測定した。測定したイオン検出量に関して、実施例 1 ~ 5 及び比較例 2 については、比較例 1 のイオン検出量を基準に増加した割合を算出した。実施例 6 ~ 10 及び比較例 4、6、8、10、12 については、それぞれ比較例 3、5、7、9、11 を基準に増加した割合を算出した。評価基準を以下の通りにすることでイオン徐放性を評価した。なお、比較例 1、3、5、7、9、11 は不可と評価した。結果を表 4 に示す。

良：10%以上である場合

10

不可：10%未満である場合

【0089】

< 酸反応性 >

温度 23、湿度 50% の恒温室内にて、複合粉末及びイオン放出型充填用材料（ジーシー社製、ケアダイン（登録商標）レストア液）を粉液比 1 : 1 にて混合後、30 秒間練和し練和物を得た。練和物を直径 8 mm、高さ 2 mm のリングに充填し、赤外放射発熱計で練和物の発熱ピークを観測した。

良：ピーク温度が比較例 2、4、6、8、10 又は 12（同一のガラス例で高分子化合物との複合化を行わなかった場合）の 50% 未満

不可：ピーク温度が比較例 2、4、6、8、10 又は 12（同一のガラス例で高分子化合物との複合化を行わなかった場合）の 50% 以上

20

【0090】

30

40

50

【表 1 4】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
イオン徐放性	良	良	良	良	良	不可	良
酸反応性	良	良	良	良	良	良	不可

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

【表 1 5】

	実施例6	比較例3	比較例4
イオン徐放性	良	不可	良
酸反応性	良	良	不可

10

【0 0 9 2】

【表 1 6】

	実施例7	比較例5	比較例6
イオン徐放性	良	不可	良
酸反応性	良	良	不可

20

【0 0 9 3】

【表 1 7】

	実施例8	比較例7	比較例8
イオン徐放性	良	不可	良
酸反応性	良	良	不可

30

【0 0 9 4】

【表 1 8】

	実施例9	比較例9	比較例10
イオン徐放性	良	不可	良
酸反応性	良	良	不可

40

【0 0 9 5】

50

【表 19】

	実施例10	比較例11	比較例12
イオン徐放性	良	不可	良
酸反応性	良	良	不可

10

【0096】

表4より、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含み、該高分子化合物が、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物を含む複合粒子は、イオン徐放性、酸反応性が何れも良であった(実施例1~10)。

【0097】

これに対して、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物を含み、該高分子化合物が、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物を含まない複合粒子は、イオン徐放性が不可であった(比較例1、3、5、7、9、11)。

【0098】

また、高分子化合物との複合化を行わなかったイオン徐放性ガラスは、酸反応性が不可であった(比較例2、4、6、8、10、12)。

20

【0099】

これらの結果から、イオン徐放性ガラス、及び、高分子化合物としてヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物の単一重合体又は共重合体を含むイオン徐放性複合粒子は、酸反応性が抑制され、イオン徐放性が維持されることが判った。

【0100】

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。

30

40

50

フロントページの続き

会社ジーシー内

(72)発明者 森 大三郎

東京都板橋区蓮沼町7 6 番地1号 株式会社ジーシー内

Fターム(参考) 4C089 AA06 BA01 BA02 BA03 BA04 BA07 BA11 BA13 BA15 BC03
BC07 BD03 BE03 CA02