

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6501189号
(P6501189)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl. F 1
A 6 1 K 6/06 (2006.01) A 6 1 K 6/06 A

請求項の数 13 (全 26 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-511869 (P2016-511869) (86) (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015.3.30) (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/059863 (87) 国際公開番号 W02015/152129 (87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8) 審査請求日 平成29年12月12日 (2017.12.12) (31) 優先権主張番号 特願2014-73050 (P2014-73050) (32) 優先日 平成26年3月31日 (2014.3.31) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 301069384 クラレノリタケデンタル株式会社 岡山県倉敷市酒津1621番地 (74) 代理人 100113181 弁理士 中務 茂樹 (74) 代理人 100180600 弁理士 伊藤 俊一郎 (72) 発明者 石原 周明 新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレノ リタケデンタル株式会社内 (72) 発明者 畑中 憲司 新潟県胎内市倉敷町2番28号 クラレノ リタケデンタル株式会社内 審査官 石井 裕美子</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含有する歯科用硬化性組成物であって、

該歯科用硬化性組成物の全量100重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を35~75重量部含み、

フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対し、リン酸カルシウム粒子(B)を1~30重量部含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を0.1~10重量部含み、ポリアルケン酸(D)を10~40重量部含み、かつ水(E)を13~90重量部を含むことを特徴とする歯科用硬化性組成物。

【請求項2】

リン酸カルシウム粒子(B)が、少なくともCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)を含む請求項1記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項3】

リン酸カルシウム粒子(B)のCa/Pモル比が0.8~2.2である請求項1記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項4】

ガラスアイオノマーセメントである請求項1~3のいずれか記載の歯科用硬化性組成物。

10

20

【請求項 5】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A)、リン酸カルシウム粒子 (B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C)、ポリアルケン酸 (D) 及び水 (E) を含有する歯科用硬化性組成物の製造方法であって、

フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 及びリン酸カルシウム粒子 (B) を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) 及びポリアルケン酸 (D) からなる群から選択される少なくとも 1 種を任意成分として含む粉材 (X) と、

水 (E) を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) 及びポリアルケン酸 (D) からなる群から選択される少なくとも 1 種を任意成分として含む液材 (Y) とを、

粉材 (X) と液材 (Y) の重量比 (X/Y) が 1.0 ~ 5.0 となるように混合することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

10

【請求項 6】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A)、リン酸カルシウム粒子 (B) 及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) を必須成分として含み、ポリアルケン酸 (D) を任意成分として含む粉材 (X) と、ポリアルケン酸 (D) 及び水 (E) を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) を任意成分として含む液材 (Y) とを混合する請求項 5 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

【請求項 7】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とを予め混合することにより、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) / エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) 複合体 (P) を得る工程を有する請求項 5 又は 6 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

20

【請求項 8】

複合体 (P) が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とを熱処理することにより得られたものである請求項 7 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

【請求項 9】

複合体 (P) が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものである請求項 7 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

30

【請求項 10】

リン酸カルシウム粒子 (B) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とを予め混合することにより、リン酸カルシウム粒子 (B) / エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) 複合体 (Q) を得る工程を有する請求項 5 ~ 9 のいずれか記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

【請求項 11】

複合体 (Q) が、リン酸カルシウム粒子 (B) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とを熱処理することにより得られたものである請求項 10 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

40

【請求項 12】

複合体 (Q) が、リン酸カルシウム粒子 (B) とエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものである請求項 10 記載の歯科用硬化性組成物の製造方法。

【請求項 13】

粉材 (X) と液材 (Y) とからなる歯科用硬化性組成物キットであって、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A)、リン酸カルシウム粒子 (B) 及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) を必須成分として含み、ポリアルケン酸 (D) を任意成分として含む粉材 (X) と、

ポリアルケン酸 (D) 及び水 (E) を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又は

50

その塩 (C) を任意成分として含む液材 (Y) とを、
 粉材 (X) と液材 (Y) の重量比 (X/Y) が 1.0 ~ 5.0 となり、
歯科用硬化性組成物の全量 100 重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) を 35 ~ 75 重量部含み、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 100 重量部に対し、リン酸カルシウム粒子 (B) を 1 ~ 30 重量部含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩 (C) を 0.1 ~ 10 重量部含み、ポリアルケン酸 (D) を 10 ~ 40 重量部含み、かつ水 (E) を 13 ~ 90 重量部を含むように粉材 (X) と液材 (Y) とを混合して使用することを特徴とする歯科用硬化性組成物キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、従来のグラスアイオノマーセメントと比較して操作時間と硬化時間を両立するとともに歯質に対する再石灰化能を向上させる効果のある歯科用硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

グラスアイオノマーセメントはポリカルボン酸等の酸を主成分としたポリマー酸と、グラスアイオノマーセメント用ガラス粉末とを水の存在下で反応させ硬化させることで使用される。グラスアイオノマーセメントは生体に対する親和性が良好であること、エナメル質や象牙質等の歯質に対して優れた接着力を有していること、更にはガラス粉末中に含まれているフッ素による歯質再石灰化作用や抗齲蝕作用を有すること等の特性を有しているため、歯科分野では齲蝕窩洞の充填、クラウン・インレー・ブリッジや矯正用バンドの合着、窩洞の裏層、根管充填用シーラー、支台築造や予防充填等に広く使用されている材料である。

20

【0003】

グラスアイオノマーセメントはすぐれた特徴を有するが、臨床での使用を考慮した場合、使い易さ、すなわち操作性が重要視される。操作性とはガラス粉末、ポリアルケン酸及び水を練和開始してからある一定の時間までの練和物の特性を言い、JISなどによって定義される操作時間、及び硬化時間に強く影響を受ける。実際の臨床では歯科衛生士や医師が余裕をもって作業を行うために操作時間が可能な限り長く、一方口腔内に装入した時点で急激に硬化するようなセメントが望まれている。

30

【0004】

一方、80歳になっても20本以上自分の歯を保とうとする、いわゆる8020運動(口腔衛生の向上、歯質の保存(MI: Minimal Intervention))に伴い、う蝕に罹患した部位を極力削らず、残存したう蝕罹患部位を材料によってもとに戻す再石灰化治療が近年脚光を浴びている。再石灰化の有効成分として知られるフッ素イオンを徐放し歯質の切削量を低減できる可能性がある修復材料としてもまたグラスアイオノマーセメントは広く認知されている。しかしながら、エナメル質や象牙質の歯質の主要構成成分であるハイドロキシアパタイトは、カルシウムやリンから成る化合物であり、う蝕罹患部位の効率的な再石灰化は、歯質へのフッ素イオンのみの供給では十分に促進されない。

40

【0005】

非特許文献1には、グラスアイオノマーセメント粉末に15%のTCPを配合することで、エナメル質の再石灰化が促進され、また再石灰化部位の耐酸性が向上することが記載されている。しかしながら、再石灰化を目的にリン酸カルシウムを添加した場合、硬化物と接触したエナメル質の耐酸性が向上する一方、リン酸カルシウムとポリアルケン酸との反応性が高く、練和直後にお互いの反応が始まるために、十分な操作時間が確保されないという問題があった。また、リン酸カルシウムとポリアルケン酸の組み合わせでは十分な架橋反応が進まないため、口腔内における硬化時間が遅延するという問題もあった。

【0006】

50

特許文献1には、アパタイトを含有させたガラスアイオノマーセメント用ガラス粉末が記載されている。これによれば、従来の歯科用ガラスアイオノマーセメント用ガラス粉末を用いた場合と比較して機械的強度、特に3点曲げ強さ及び引張強さが向上し、従来の歯科においては不十分であるとされていた大きな負荷がかかる窩洞の充填等にもガラスアイオノマーセメントを適用することが出来るようになることとされている。しかしながら、セメントを調製する際の操作時間や硬化時間が必ずしも適性な範囲になく、再石灰化能も不十分な場合があり、改善が望まれていた。

【0007】

上記先行文献に記載されているように、これまで従来の技術では、再石灰化能を向上させるためにリン酸カルシウムを添加した場合において、臨床で要求される操作性、及び硬化時間を両立できない課題があり、これらの問題点の改善が望まれていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2001-354509号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Hong, Y. W. et al, The effect of nano-sized -tricalcium phosphate on remineralization in glass ionomer dental luting cement, Key Engineering Materials, 2008, 361-363 (pt. 2, Bioceramics), pp. 861-864

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、操作時間が長く、口腔内における硬化時間が早く、再石灰化能に優れる歯科用硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0011】

上記課題は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含有する歯科用硬化性組成物であって、該歯科用硬化性組成物の全量100重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を35~75重量部含み、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対し、リン酸カルシウム粒子(B)を1~30重量部含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を0.1~10重量部含み、ポリアルケン酸(D)を10~40重量部含み、かつ水(E)を13~90重量部を含むことを特徴とする歯科用硬化性組成物を提供することによって解決される。

【0012】

40

このとき、リン酸カルシウム粒子(B)が、少なくともCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)を含むことが好適であり、リン酸カルシウム粒子(B)のCa/Pモル比が0.8~2.2であることが好適である。また、ガラスアイオノマーセメントであることが好適である。

【0013】

また、上記課題は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含有する歯科用硬化性組成物の製造方法であって、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)及びリン酸カルシウム粒子(B)を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)からなる群から選択される少なくとも

50

も1種を任意成分として含む粉材(X)と、水(E)を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)からなる群から選択される少なくとも1種を任意成分として含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合する歯科用硬化性組成物の製造方法を提供することによって解決される。

【0014】

このとき、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を必須成分として含み、ポリアルケン酸(D)を任意成分として含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を任意成分として含む液材(Y)とを混合することが好適である。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合することにより、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(P)を得る工程を有することが好適である。複合体(P)が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを熱処理することにより得られたものであることが好適であり、複合体(P)が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものであることが好適である。リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合することにより、リン酸カルシウム粒子(B)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得る工程を有することが好適である。複合体(Q)が、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを熱処理することにより得られたものであることが好適であり、複合体(Q)が、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものであることが好適である。

【0015】

また、上記課題は、粉材(X)と液材(Y)とからなる歯科用硬化性組成物キットであって、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を必須成分として含み、ポリアルケン酸(D)を任意成分として含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を任意成分として含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となり、歯科用硬化性組成物の全量100重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を35~75重量部含み、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対し、リン酸カルシウム粒子(B)を1~30重量部含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を0.1~10重量部含み、ポリアルケン酸(D)を10~40重量部含み、かつ水(E)を13~90重量部を含むように粉材(X)と液材(Y)とを混合して使用することを特徴とする歯科用硬化性組成物キットを提供することによっても解決される。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、十分な操作時間を有し、口腔内での硬化時間が早く、再石灰化能に優れた歯科用硬化性組成物が提供される。このことにより、操作時間が可能な限り長く、一方、口腔内に装入した時点で急激に硬化する材料の提供が可能となるとともに、う蝕に罹患した部位を極力削らず、残存したう蝕罹患部位を材料によってもとに戻す再石灰化治療が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の歯科用硬化性組成物は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含有する歯科用硬化性組成物であって、該歯科用硬化性組成物の全量100重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を35~75重量部

含み、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対し、リン酸カルシウム粒子(B)を1~30重量部含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を0.1~10重量部含み、ポリアルケン酸(D)を10~40重量部含み、かつ水(E)を13~90重量部を含むことを特徴とする。本発明の歯科用硬化性組成物により、操作時間が可能な限り長く、一方口腔内に装入した時点で急激に硬化する材料の提供が可能となるとともに、う蝕に罹患した部位を極力削らず、残存したう蝕罹患部位を材料によってもとに戻す再石灰化治療が可能となる。その作用機序は必ずしも明らかではないが、以下のようなメカニズムが推定される。

【0018】

酸塩基反応(ガラスアイオノマー反応)を介して硬化するガラスアイオノマーセメントの出発原料であるフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)において、リン酸カルシウム粒子(B)が存在すると、リン酸カルシウム粒子(B)に対するポリアルケン酸(D)の反応性が、フルオロアルミノシリケートガラス(A)に対する反応性よりも高いため、操作時間が十分に担保されず、また過剰なカルシウムイオンの存在により陰イオン(カルボキシル基、 $-COO^-$)をもつポリアルケン酸(E)との反応が十分に追い込まれないと考えられる。一方、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)が本系内に存在することにより、リン酸カルシウム粒子(B)に対しポリアルケン酸(D)よりも反応性の高いエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)がカルシウムイオンをキレートすることで、ポリアルケン酸(D)とリン酸カルシウム粒子(B)との反応時間が遅延するため、十分な操作時間が担保できるようである。また、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)はカルシウムイオンをキレートするとともに、架橋反応にも寄与すると考えられるため、最終的に硬化を促進することとなり、口腔内における硬化時間を促進するようである。リン酸カルシウム粒子(B)の存在は、本来ガラスアイオノマーセメントが有するフッ素徐放性に加え、歯質の主要構成元素であるカルシウムやリンのイオンの放出を付与できることから、効果的な歯質の再石灰化についても可能となる。

【0019】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、リン酸カルシウム粒子(B)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含有する歯科用硬化性組成物であって、該歯科用硬化性組成物の全量100重量部に対し、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を35~75重量部含むことが必要である。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の含有量が35重量部未満の場合、ガラスアイオノマー反応による3次元網目構造を形成するに十分なフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)が不足することから、十分な機械的強度が得られないおそれがあり、40重量部以上であることが好ましく、45重量部以上であることがより好ましい。一方、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の含有量が75重量部を超える場合、未反応のフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)が過剰に存在することとなり臨床に耐えうる強度が十分に確保できないため、70重量部以下であることが好ましく、65重量部以下であることがより好ましい。

【0020】

本発明で用いられるフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径は、0.3~35 μm であることが好ましい。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径が0.3 μm 未満である場合、平均粒径が小さすぎて製造が困難であり、更には、液材との混合により得られるペーストの粘度が高くなり過ぎるおそれがある。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径は、0.5 μm 以上であることがより好ましく、特に、1 μm 以上であることが好ましい。一方、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径が35 μm を超える場合、液材との混合により得られるペーストが十分な粘性を示さないなどペースト性状が好ましくないおそれがある。また、ペースト練和時のざらつき感が大きくなり操作性が損なわれるおそれがある。更には、口腔内に適用した場合、患者に舌触りが悪いとの印象を与えるおそれがある。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径は、30 μm 以下であることがより好ましく、特に1

10

20

30

40

50

0 μm以下であることが好ましい。ここで、本発明に使用するフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置を用い測定し、算出したものである。

【0021】

本発明で用いられるフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の製造方法は特に限定されない。市販されているフルオロアルミノシリケートガラス粉末をそのまま用いても良いし、市販品を更に粉碎しても良い。その場合、ボールミル、ライカイ機、ジェットミルなどの粉碎装置を使用することができる。また、従来から歯科用ガラスアイオノマーセメントの粉末成分として使用されている公知のフルオロアルミノシリケートガラス粒子を用いても良い。例えば、硅石、アルミナ、水酸化アルミニウム、硅酸アルミニウム、ムライト、硅酸カルシウム、硅酸ストロンチウム、硅酸ナトリウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化ストロンチウム、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸ストロンチウム、リン酸ナトリウムなどから選択したガラス原料を秤量し1000以上的高温で熔融し冷却後、粉碎して細粉を作製することができる。その場合、ボールミル、ライカイ機、ジェットミルなどの粉碎装置を使用することができる。また、冷却後、得られたガラス体(フリット)をボールミル等の粉碎手段で粉状化するとともに必要に応じて篩がけ等の分級処理を行うことによって、所望する平均粒径及び粒度分布のガラス粉末を得ることができる。また、フルオロアルミノシリケートガラス原料粉体をアルコールなどの液体の媒体と共にライカイ機、ボールミル等を用いて粉碎してスラリーを調製し、得られたスラリーを乾燥させることによりフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)を得ることもできる。このときの粉碎装置としては、ボールミルを用いることが好ましく、そのポット及びボールの材質としては、好適にはアルミナやジルコニアが採用される。

【0022】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対しリン酸カルシウム粒子(B)を1~30重量部含むことが必要である。リン酸カルシウム粒子(B)が1重量部未満の場合、十分な再石灰化を発現させるためのカルシウムイオンやリン酸イオンの放出量が十分でないおそれがある。リン酸カルシウム粒子(B)の含有量は、2重量部以上であることが好ましく、特に3重量部以上であることが好ましい。一方、リン酸カルシウム粒子(B)が30重量部を超える場合、ポリアルケン酸(D)とリン酸カルシウム粒子(B)との反応が、ポリアルケン酸(D)とフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)との反応よりも早いため、適度な操作時間を確保することができないおそれがある。リン酸カルシウム粒子(B)の含有量は、20重量部以下であることが好ましく、特に10重量部以下であることが更に好ましい。

【0023】

本発明の歯科用硬化性組成物において、リン酸カルシウム粒子(B)は、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)及び/又はCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)から構成される。

【0024】

本発明で用いられるCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)としては特に限定されず、リン酸八カルシウム5水和物 $[Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O]$ 粒子、リン酸三カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2]$ 粒子、非晶性リン酸カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O]$ 粒子、ハイドロキシアパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ 粒子、及びリン酸四カルシウム $[Ca_4(PO_4)_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの中でも、リン酸三カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2]$ 粒子、非晶性リン酸カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O]$ 粒子、ハイドロキシアパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ 粒子、及びリン酸四カルシウム $[Ca_4(PO_4)_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種がより好適に使用され、リン酸三カルシウム $[Ca_3(PO_4)_2]$ 粒子、ハイドロキシ

10

20

30

40

50

アパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ 粒子、及びリン酸四カルシウム $[Ca_4(PO_4)_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種が更に好適に使用され、特に再石灰化能の観点からリン酸四カルシウム $[Ca_4(PO_4)_2O]$ 粒子がより好適に使用される。

【0025】

本発明で用いられる Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子 (B1) の平均粒径は、0.3 ~ 35 μm であることが好ましい。平均粒径が 0.3 μm 未満の場合、液材との混合により得られるペーストの粘性が高くなり所望のペースト性状を示さないおそれがある。 Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子 (B1) の平均粒径は、0.4 μm 以上がより好ましく、特に 0.5 μm 以上が好ましい。一方、平均粒径が 35 μm を超える場合、液材との混合により得られるペーストが十分な粘性を示さないなどのペースト性状が好ましくないおそれがある。更に、ペースト練和時のざらつき感が大きくなり操作性が損なわれるおそれがある。 Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子 (B1) の平均粒径は、30 μm 以下であることがより好ましく、特に 25 μm 以下であることが好ましい。ここで、本発明で使用する Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子 (B1) の平均粒径は、上記フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) の平均粒径と同様にして算出される。

10

【0026】

本発明で使用される Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子 (B1) の製造方法は特に限定されない。市販されている Ca/P モル比が 1.30 以上のリン酸カルシウム粒子をそのまま用いてもよいし、適宜粉碎して粒径を整えて使用してもよい。粉碎方法としては、後に説明する Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) の粉碎方法と同様の方法を採用できる。

20

【0027】

本発明で用いられる Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) としては特に限定されないが、無水リン酸一水素カルシウム $[CaHPO_4]$ 粒子、無水リン酸二水素カルシウム $[Ca(H_2PO_4)_2]$ 粒子、酸性ピロリン酸カルシウム $[CaH_2P_2O_7]$ 粒子、リン酸一水素カルシウム 2 水和物 $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$ 粒子、及びリン酸二水素カルシウム 1 水和物 $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの中でも、無水リン酸一水素カルシウム $[CaHPO_4]$ 粒子、無水リン酸二水素カルシウム $[Ca(H_2PO_4)_2]$ 粒子、及びリン酸一水素カルシウム 2 水和物 $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種がより好適に使用され、無水リン酸一水素カルシウム $[CaHPO_4]$ 粒子、及びリン酸一水素カルシウム 2 水和物 $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$ 粒子からなる群から選択される少なくとも1種が更に好適に使用され、特に再石灰化能の観点から無水リン酸一水素カルシウム $[CaHPO_4]$ 粒子が好適に使用される。

30

【0028】

本発明で用いられる Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) の平均粒径は、0.3 ~ 35 μm であることが好ましい。平均粒径が 0.3 μm 未満の場合、液材との混合により得られるペーストの粘度が高くなり過ぎるおそれがあり、0.4 μm 以上がより好ましく、特に 0.5 μm 以上が好ましい。一方、平均粒径が 35 μm を超える場合、液材との混合により得られるペーストが十分な粘性を示さないなどのペースト性状が好ましくないおそれがある。更に、ペースト練和時のざらつき感が大きくなり操作性が損なわれるおそれがある。 Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) の平均粒径は、30 μm 以下がより好ましく、特に 25 μm 以下が好ましい。 Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) の平均粒径は、上記フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) の平均粒径と同様にして算出される。

40

【0029】

このような平均粒径を有する Ca/P モル比が 1.30 未満のリン酸カルシウム粒子 (B2) の製造方法は特に限定されず、市販品を入手できるのであればそれを使用してもよ

50

いが、市販品を更に粉碎することが好ましい場合が多い。その場合、ボールミル、ライカイ機、ジェットミルなどの粉碎装置を使用することができる。また、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム原料粉体をアルコールなどの液体の媒体と共にライカイ機、ボールミル等を用いて粉碎してスラリーを調製し、得られたスラリーを乾燥させることによりCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)を得ることもできる。このときの粉碎装置としては、ボールミルを用いることが好ましく、そのポット及びボールの材質としては、好適にはアルミナやジルコニアが採用される。

【0030】

ここで、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、及びCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)を組み合わせる場合において、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)の平均粒径に比べてCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)の平均粒径を大きくすることによって、両者の溶解度のバランスが適切となり、組成物内のpHを中性付近に維持することが可能となる。その結果、ヒドロキシアパタイトの析出が円滑となり、再石灰化効果を向上させることができる。具体的にはCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)の平均粒径をCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)の平均粒径の2倍以上とすることがより好ましく、4倍以上とすることが更に好ましく、7倍以上とすることが特に好ましい。一方、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)の平均粒径をCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)の平均粒径の3.5倍以下とすることがより好ましく、3.0倍以下とすることが更に好ましく、2.5倍以下とすることが特に好ましい。Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)とCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)を組み合わせる場合、その配合割合は特に限定されないが、ヒドロキシアパタイト析出による再石灰化促進の観点からCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)とCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)の総和のCa/P比が0.8~2.2となるような配合割合で使用されることが好ましく、1.10~1.95であることがより好ましく、1.30~1.80であることが更に好ましく、特に1.50~1.70であることが好ましい。このことにより、再石灰化効果の高い本発明の歯科用硬化性組成物を得ることができる。

【0031】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対しエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を0.1~10重量部含むことが必要である。エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)の含有量が0.1重量部未満の場合、十分な操作時間が確保できない恐れがある。エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)の含有量は、0.2重量部以上であることが好ましく、特に0.3重量部以上であることが好ましい。一方、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)の含有量が10重量部を超える場合、口腔内における硬化時間が遅延する恐れがある。エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)の含有量は、5重量部以下であることが好ましく、特に3.5重量部以下であることが更に好ましい。なお、かかるエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)は粉体のまま加えて配合してもよいし、液材として加えて配合してもよい。さらにエチレンジアミン四酢酸、及びエチレンジアミン四酢酸塩は同時に配合されても良い。

【0032】

本発明では、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合することにより、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(P)を得る方法が好適に採用される。その場合、複合体(P)が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものであることが好ましい。メカノケミカル的に複合化する方法としては、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをボールミル、ライカイ機、ジェットミルなどの乾式粉碎装置を用いる方法が好適に採用さ

10

20

30

40

50

れる。

【0033】

本発明では、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを水中で混合し、乾燥することでフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(P)を得ることもできる。

【0034】

本発明では、複合体(P)が、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを熱処理することにより得られたものであることが好ましい。熱処理としては、前述のように、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を水中で混合した後、70~150の熱を加えて乾燥することが好ましい。乾燥する際には乾燥器が好適に用いられる。熱処理温度が70未満の場合、大量に乾燥を行う場合には非効率的であり内部の水分が十分に蒸発しない恐れがある。熱処理温度は、75以上がより好ましく、特に80以上が好ましい。一方、熱処理温度が150を超える場合、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)がフルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)に強固に結合し、得られる歯科用硬化性組成物の硬化時間が遅延する恐れがある。熱処理温度は、140以下がより好ましく、特に130以下が好ましい。

【0035】

本発明では、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合することにより、リン酸カルシウム粒子(B)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得る方法が好適に採用される。その場合、複合体(Q)が、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをメカノケミカル的に複合化することにより得られたものであることが好ましい。メカノケミカル的に複合化する方法としては、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とをボールミル、ライカイ機、ジェットミルなどの乾式粉碎装置を用いる方法が好適に採用される。

【0036】

本発明では、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを水中で混合し、乾燥することでリン酸カルシウム粒子(B)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得ることもできる。

【0037】

本発明では、複合体(Q)が、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを熱処理することにより得られたものであることが好ましい。熱処理としては、前述のように、リン酸カルシウム粒子(B)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを水中で混合した後、70~250の熱を加えて乾燥することが好ましい。乾燥する際には乾燥器が好適に用いられる。熱処理温度が70未満の場合、大量に乾燥を行う場合には非効率的であり内部の水分が十分に蒸発しない恐れがある。熱処理温度は、75以上がより好ましく、特に80以上が好ましい。一方、熱処理温度が250を超える場合、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)自体が分解する恐れや、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)がリン酸カルシウム粒子(B)に強固に結合し、得られる歯科用硬化性組成物の硬化時間が遅延する恐れがある。熱処理温度は、200以下がより好ましく、特に150以下が好ましい。

【0038】

本発明では、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合して、リン酸カルシウム粒子(B1)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得ることができる。また、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合して、リン酸カルシウム粒子(B2)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得ることもできる。複合体(Q)を得る方法として

10

20

30

40

50

は、上記説明した方法が好適に採用される。リン酸カルシウム粒子(B1)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)と、リン酸カルシウム粒子(B2)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)とを併用しても構わない。中でも、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)とエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)とを予め混合して、リン酸カルシウム粒子(B1)/エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)複合体(Q)を得ることが本発明の好適な実施態様である。

【0039】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)100重量部に対して、ポリアルケン酸(D)を10~40重量部含有することが必要である。ポリアルケン酸(D)の含有量が10重量部未満の場合、ガラスアイオノマー反応によって形成される3次元網目構造を十分に形成することができないため、十分な機械的強度が得られないおそれがあり、13重量部以上であることがより好ましく、特に18重量部以上であることが好ましい。一方、ポリアルケン酸(D)の含有量が40重量部を超える場合、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)とガラスアイオノマー反応し3次元網目構造を形成する必要量を上回り、結果として硬化に寄与しない余剰なポリアルケン酸(D)が硬化不良を招くおそれがある。また、練和時の粘度が高過ぎて練和が難しくなるおそれがある。ポリアルケン酸(D)の配合量は30重量部以下であることがより好ましく、特に27重量部以下であることが好ましい。

【0040】

本発明に用いられるポリアルケン酸(D)としては特に限定されず、不飽和モノカルボン酸又は不飽和ジカルボン酸の重合体であって、アクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、2-シアノアクリル酸、アコニチン酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸、ウトラコン酸等の単独重合体、又はこれらの不飽和カルボン酸の2種以上の共重合体、及びこれらの不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体との共重合体が挙げられ、これらは、単独で又は2種以上組み合わせ用いることができる。歯質接着強さ及び機械的強度向上の観点から、アクリル酸及びマレイン酸の共重合体及びアクリル酸及びイタコン酸の共重合体からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましく、特にアクリル酸及びイタコン酸の共重合体であることが好ましい。更に、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含まない重量平均分子量5,000~50,000の重合体であるものが好ましく、重量平均分子量が5,000未満の場合は硬化体の強度が低くなり易く、また歯質への接着力も低下するおそれがあり、10,000以上であることがより好ましく、特に35,000であることが好ましい。また、重量平均分子量が50,000を超える場合には、練和時の粘度が高過ぎて練和が難しくなるおそれがあり、45,000以下であることがより好ましく、特に40,000以下であることが好ましい。

【0041】

本発明で用いられるポリアルケン酸(D)の製造方法は特に限定されず、市販品を入手できるのであればそれを使用してもよい。特に、粉材に加える場合については市販品を更に粉砕することが好ましい場合が多い。その場合、ボールミル、ライカイ機、ジェットミル、スプレードライヤーなどの粉砕装置を使用することができる。また、ポリアルケン酸粉体をアルコールなどの液体の媒体と共にライカイ機、ボールミル等を用いて粉砕してスラリーを調製し、得られたスラリーを乾燥させることによりポリアルケン酸(D)を得ることもできる。このときの粉砕装置としては、スプレードライヤーを用いることが好ましい。

【0042】

更に本発明で用いられるポリアルケン酸(D)は、粉体のまま加えて配合してもよいし、液材に加えて配合してもよく、いずれの場合であっても硬化性組成物を形成することができる。本発明では、ポリアルケン酸(D)を、粉材及び液材の両方に加えた方が、液材を適度な粘度に保ちつつ、歯質接着性や機械的強度を確保するための十分量を配合することが可能となるため好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明に用いられる水 (E) は、本発明の歯科用硬化性組成物を得るための液材において必要不可欠な成分である。すなわち、液材と、粉材の主成分であるフルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) とを混合して硬化させる反応は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) とポリアルケン酸 (D) との中和反応が水の存在下で進行するからである。また、歯科用グラスアイオノマーセメントは、水の存在下で歯の表面と接着する性質を持ち、本発明に係る歯科用グラスアイオノマーセメント液中に水が存在していることが必要である。

【 0 0 4 4 】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 100重量部に対して、水 (E) を13~90重量部含有することが必要である。水 (E) の含有量が13重量部未満の場合、グラスアイオノマー反応によって形成される3次元網目構造を十分に形成することができないため、十分な機械的強度が得られないおそれがあり、またCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子 (B 1) 及びCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子 (B 2) との十分な水和反応を起こすことができないおそれがあり、14重量部以上であることがより好ましく、特に15重量部以上であることが好ましい。一方、水 (E) の含有量が90重量部を超える場合、粉液練和後のペースト中のフルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子 (B 1) 及びCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子 (B 2) の含有量が低下し、硬化物を得ることができないおそれがある。また硬化物を形成した場合でも硬化物自体の強度が低下するおそれもある。水 (E) の含有量は、40重量部以下であることがより好ましく、特に30重量部以下であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明の歯科用硬化性組成物において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 100重量部に対して、酒石酸を0.3~10重量部含有することが好ましい。本発明では、上記粉末材料と酸成分との硬化反応を調整する (遅延させる) ことを目的として所定量の酒石酸を添加することができる。この目的に好ましい酒石酸としては、D-酒石酸、L-酒石酸及びDL-酒石酸が挙げられるが、得られる硬化物の強度、審美性向上などの点からL-酒石酸が特に好ましい。酒石酸の含有量が0.3重量部未満の場合、粉材及び液材を練和し、患者に適應するまでの十分な操作時間が確保できないおそれがあり、1重量部以上であることがより好ましく、特に2重量部以上であることが好ましい。一方、酒石酸の含有量が10重量部を超える場合、硬化時間が遅延され、臨床上適切な時間で硬化しないおそれがあり、7重量部以下であることがより好ましく、特に5重量部以下であることが好ましい。なお、かかる酒石酸は粉体のまま加えて配合してもよいし、液材として加えて配合してもよく、更にはフルオロアルミノシリケートガラス粒子 (A) 、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子 (B 1) 及びCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子 (B 2) に対して表面処理を行うことで配合することも可能である。

【 0 0 4 6 】

本発明で用いられる酒石酸の製造方法は特に限定されず、市販品を入手できるのであればそれを使用してもよい。特に、粉材に加える場合については市販品を更に粉碎することが好ましい場合が多い。その場合、ボールミル、ライカイ機、ジェットミル、スプレードライヤーなどの粉碎装置を使用することができる。また、酒石酸粉体をアルコールなどの液体の媒体と共にライカイ機、ボールミル等を用いて粉碎してスラリーを調製し、得られたスラリーを乾燥させることにより酒石酸を得ることもできる。

【 0 0 4 7 】

本発明の歯科用硬化性組成物は、必要に応じてX線造影剤を含んでも良い。これは粉液練和後の組成物ペーストの充填操作のモニタリングや充填後の変化を追跡することができるからである。X線造影剤としては、例えば、硫酸バリウム、次炭酸ビスマス、酸化ビス

10

20

30

40

50

マス、酸化ジルコニウム、フッ化イッテルビウム、ヨードホルム、バリウムアパタイト、チタン酸バリウム、ランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス等から選択される1つ又は2つ以上が挙げられる。X線造影剤は、粉材に配合したり、液材に配合したり、又は混練中の組成物ペーストに配合することができる。

【0048】

本発明の歯科用硬化性組成物は、更に粉材の流動性改質や硬化物の機械的強度の向上が期待できるフィラーを配合してもよい。フィラーは、1種単独を配合してもよく、複数種類を組み合わせることで配合してもよい。フィラーとしては、カオリン、クレー、雲母、マイカ等のシリカを基材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 10
などを含有するセラミックス及びガラス類が例示される。ガラス類としては、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが好適に用いられる。結晶石英、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、水酸化アルミニウムも好適に用いられる。

【0049】

本発明の歯科用硬化性組成物に所定の色調を付与し、その審美性を改善する目的で顔料を配合してもよい。配合する顔料には、合成の有機色素又は天然の有機色素からなる有機顔料（着色顔料）と、合成の鉱物又は天然の鉱物から得られる無機顔料とがある。硫化水素による変色は、無機顔料を配合した場合に顕著に認められ、有機顔料を配合した場合には殆ど認められない。したがって、顔料としては、口腔内における変色の原因と考えられる硫化水素の作用を受けにくい有機顔料が好ましい。 20

【0050】

有機顔料としては、ニューコクシン、キノリンエローWS（以上、紅不二化学工業株式会社製、商品名）、PV Fast Red BNP、Graphitol Yellow 3GP（以上、クラリアントジャパン株式会社製、商品名）、ファストグリーンFCF（関東化学株式会社製、商品名）、青色404号（大東化成工業株式会社製、商品名）、Yellow 8GNP、Yellow 3GNP、Yellow GRP、Yellow 3RLP、Red 2020、Red 2030、Red BRN、Red BRNP、Red BN（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）等が例示される。 30

【0051】

変色を招かない程度の量であれば、歯質独特の深みのある色調を歯牙の修復部位に付与するために、有機顔料とともに無機顔料を配合してもよい。無機顔料としては、例えば弁柄、亜鉛華、二酸化チタン、炭素、群青（ウルトラマリン）等の無毒のものが好ましく、黒変化を防止するために、もともと黒色の無機顔料（酸化鉄など）を用いてもよい。好ましい無機顔料としては、KN-320、100ED、YELLOW-48（以上、戸田工業株式会社製、商品名）等が挙げられる。

【0052】

本発明の歯科用硬化性組成物を製造する方法は特に限定されない。フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）及びリン酸カルシウム粒子（B）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）からなる群から選択される少なくとも1種を任意成分として含む粉材（X）と、水（E）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）からなる群から選択される少なくとも1種を任意成分として含む液材（Y）とを、粉材（X）と液材（Y）の重量比（X/Y）が1.0～5.0となるように混合することによって歯科用硬化性組成物を得ることができる。例えば、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）、及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）を含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を含む液材（Y）とを、粉材（X）と液材（Y）の重量比（X/Y）が1.0～5.0となるように混合することによって歯科用硬化性組成物を得ることができる。フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシ 40
50

ウム粒子（B）、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）を含む粉材（X）と、水（E）を含む液材（Y）とを、粉材（X）と液材（Y）の重量比（ X/Y ）が1.0～5.0となるように混合することによっても歯科用硬化性組成物を得ることができる。フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）を含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を含む液材（Y）とを、粉材（X）と液材（Y）の重量比（ X/Y ）が1.0～5.0となるように混合することによっても歯科用硬化性組成物を得ることができる。

【0053】

中でも、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）を必須成分として含み、ポリアルケン酸（D）を任意成分として含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）を任意成分として含む液材（Y）とを混合する歯科用硬化性組成物の製造方法が好適に採用される。具体的には、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）を含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を含む液材（Y）とを混合する歯科用硬化性組成物の製造方法、又は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）を含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を含む液材（Y）とを混合する歯科用硬化性組成物の製造方法が好適に採用され、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）を含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を含む液材（Y）とを混合する歯科用硬化性組成物の製造方法がより好適に採用される。

【0054】

ここで、本発明の歯科用硬化性組成物の製造方法において、粉材（X）と液材（Y）の重量比（ X/Y ）が1.0～5.0となるように混合することが好ましく、このことにより、グラスアイオノマーセメントとして十分な粉液練和性及び機械的強度などの性能を発現させることができる。粉材（X）と液材（Y）の重量比（ X/Y ）は、1.5～4.5となるように混合することがより好ましく、1.8～3.8となるように混合することが更に好ましい。

【0055】

ここで、水（E）の存在下では、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）とポリアルケン酸（D）とが反応して硬化し、またCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子（B1）とCa/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子（B2）との水和反応によってヒドロキシアパタイトが生成されるため、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子（B1）、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子（B2）、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を予め混合して歯科用硬化性組成物として保存しておくことができない。かかる観点から、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）及びリン酸カルシウム粒子（B）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）からなる群から選択される少なくとも1種を任意成分として含む粉材（X）と、水（E）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）及びポリアルケン酸（D）からなる群から選択される少なくとも1種を任意成分として含む液材（Y）とを、粉材（X）と液材（Y）の重量比（ X/Y ）が1.0～5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることが本発明の実施態様の一つである。また、フルオロアルミノシリケートガラス粒子（A）、リン酸カルシウム粒子（B）及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）を必須成分として含み、ポリアルケン酸（D）を任意成分として含む粉材（X）と、ポリアルケン酸（D）及び水（E）を必須成分として含み、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（

10

20

30

40

50

C)を任意成分として含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることも本発明の実施態様の一つである。

【0056】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることが本発明の実施態様の一つである。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)を含む粉材(X)と、水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることが本発明の実施態様の一つである。フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)を含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることが本発明の実施態様の一つである。また、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、ポリアルケン酸(D)を含む粉材(X)と、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットであることが本発明の実施態様の一つである。

【0057】

中でも、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)を含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キット、又は、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)及びエチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)を含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットが好適に採用され、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)及びポリアルケン酸(D)を含む粉材(X)と、ポリアルケン酸(D)及び水(E)を含む液材(Y)とを、粉材(X)と液材(Y)の重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用する歯科用硬化性組成物キットがより好適に採用される。

【0058】

ここで、本発明の歯科用硬化性組成物キットにおいて、粉材(X)と液材(Y)を重量比(X/Y)が1.0~5.0となるように混合して使用することが好ましく、このことにより、グラスアイオノマーセメントとして十分な粉液練和性及び機械的強度などの性能を発現させることができる。粉材(X)と液材(Y)を重量比(X/Y)が1.5~4.5となるように混合して使用することがより好ましく、1.8~3.8となるように混合して使用することが更に好ましい。また、本発明の歯科用硬化性組成物は、グラスアイオ

10

20

30

40

50

ノマーセメントとして好適に用いられる。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。本実施例において、フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)、Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)、Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、酒石酸、及びポリアルケン酸(D)の平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製「SALD-2100型」)を用いて測定し、測定の結果から算出されるメディアン径を平均粒径とした。

【0060】

[ガラスアイオノマーセメント用粉材及び液材の調製]

(1) フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)の調製

フルオロアルミノシリケートガラス粒子(A)は、市販のフルオロアルミノシリケートガラス(G018-117、SCHOTT社製、平均粒径40.0 μ m)を、以下示す方法によって粉砕することで得た。

【0061】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子：平均粒径30 μ mは、市販のフルオロアルミノシリケートガラス(G018-117、SCHOTT社製、平均粒径40.0 μ m)100g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉砕ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え、150rpmの回転速度で5時間粉砕することで得た。

【0062】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子：平均粒径4 μ mは、市販のフルオロアルミノシリケートガラス(G018-117、SCHOTT社製、平均粒径40.0 μ m)100g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉砕ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え、150rpmの回転速度で15時間粉砕することで得た。

【0063】

フルオロアルミノシリケートガラス粒子：平均粒径0.5 μ mは、市販のフルオロアルミノシリケートガラス(G018-117、SCHOTT社製、平均粒径40.0 μ m)をナノジェットマイザー(NJ-100型、アイシンナノテクノロジーズ社製)で、粉砕圧力条件を原料供給圧：0.7MPa/粉砕圧：0.7MPa、処理量条件を8kg/hrとし、1回処理することにより得た。

【0064】

(2) 表面処理フルオロアルミノシリケートガラス(A)(複合体(P))

フルオロアルミノシリケートガラス(A)に対する、エチレンジアミン四酢酸又はその塩(C)、及び酒石酸による処理は、以下に示す方法によって、実施した。

【0065】

EDTA2%メカノケミカル処理フルオロアルミノシリケートガラス粒子：前記平均粒径4 μ mのフルオロアルミノシリケートガラス(A)100g、市販のエデト酸ナトリウム水和物(和光純薬工業株式会社製)2.0g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉砕ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え、150rpmの回転速度で5時間粉砕することで得た。

【0066】

EDTA熱処理フルオロアルミノシリケートガラス粒子：前記平均粒径0.5 μ m、4 μ m、及び30 μ mのフルオロアルミノシリケートガラス(A)100gをそれぞれ100gの蒸留水に投入し、10分間攪拌した後に、市販のエデト酸ナトリウム水和物(和光純薬工業株式会社製)1.0g(1%処理)、2.0g(2%処理)、及び4.0g(4%処理)をそれぞれ40gの蒸留水に溶解した水溶液を加え、10分間攪拌した後、得られたスラリーをステンレスバット上で90 $^{\circ}$ Cの乾燥機にて16時間乾燥、熱処理すること

10

20

30

40

50

で得た。

【0067】

酒石酸熱処理フルオロアルミノシリケートガラス粒子：前記平均粒径4 μmのフルオロアルミノシリケートガラス(A)100gをそれぞれ100gの蒸留水に投入し、10分間攪拌した後に、市販のL-酒石酸(磐田化学工業株式会社製)1.0g(1%処理)を40gの蒸留水に溶解した水溶液を加え、10分間攪拌した後、得られたスラリーをステンレスバット上で90の乾燥機にて16時間乾燥、させた後200にて熱処理することで得た。

【0068】

(3) Ca/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)の調製

本実施例で使用するCa/Pモル比が1.30以上のリン酸カルシウム粒子(B1)は、以下の通り調製した粗リン酸四カルシウムを粉碎することにより得た。市販の無水リン酸一水素カルシウム粒子(Product No. 1430, J.T. Baker Chemical Co., NJ)及び炭酸カルシウム(Product No. 1288, J.T. Baker Chemical Co., NJ)を等モルとなる様に水中に加え、1時間攪拌した後、ろ過・乾燥することで得られたケーキ状の等モル混合物を電気炉(FUS732PB, アドバンテック東洋(株)製)中で1500、24時間加熱し、その後デシケータ中で室温まで冷却することでリン酸四カルシウム塊を調製した。更に、乳鉢中で荒く砕き、その後篩がけを行うことで微粉ならびにリン酸四カルシウム塊を除き、0.5~3mmの範囲に粒度を整え、粗リン酸四カルシウムを得た。

【0069】

リン酸四カルシウム粒子：平均粒径30 μmは、粗リン酸四カルシウム100g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉碎ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え、150rpmの回転速度で5時間粉碎することで得た。

【0070】

リン酸四カルシウム粒子：平均粒径19.0 μmは、粗リン酸四カルシウム100g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉碎ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え、150rpmの回転速度で15時間粉碎することで得た。

【0071】

リン酸四カルシウム粒子：平均粒径5.0 μmは、粗リン酸四カルシウムをナノジェットマイザー(NJ-100型、アイシンナノテクノロジーズ社製)で、粉碎圧力条件を原料供給圧：0.7MPa/粉碎圧：0.7MPa、処理量条件を8kg/hrとし、1回処理することにより得た。

【0072】

リン酸三カルシウム粒子：平均粒径12 μmは、市販のリン酸三カルシウム(太平化学産業株式会社製)をそのまま使用した。

【0073】

(4) Ca/Pモル比が1.30未満のリン酸カルシウム粒子(B2)の調製

本実施例で使用する無水リン酸一水素カルシウム粒子(B2)は、市販の無水リン酸一水素カルシウム粒子(太平化学産業株式会社製、平均粒径15.0 μm)を、以下示す方法によって粉碎することで得た。

【0074】

無水リン酸一水素カルシウム粒子：平均粒径5.0 μmは、市販の無水リン酸一水素カルシウム粒子(太平化学産業株式会社製、平均粒径15.0 μm)50g、95%エタノール(和光純薬工業株式会社製「Ethanol(95)」)を120g、及び直径が10mmのジルコニアボール240gを400mlのアルミナ製粉碎ポット(株式会社ニッカトー製「Type A-3HDポットミル」)中に加え120rpmの回転速度で24時間湿式粉碎を行うことで得られたスラリーをロータリーエバポレータでエタノールを

10

20

30

40

50

留去した後、60℃で6時間乾燥させ、更に60℃で12時間真空乾燥することで得た。

【0075】

無水リン酸一水素カルシウム粒子：平均粒径1.0μmは、市販の無水リン酸一水素カルシウム粒子（太平化学産業株式会社製、平均粒径15.0μm）50g、95%エタノール（和光純薬工業株式会社製「Ethanol（95）」）を120g、及び直径が10mmのジルコニアボール240gを400mlのアルミナ製粉碎ポット（株式会社ニッカトー製「Type A-3 HDポットミル」）の中に加え120rpmの回転速度で24時間湿式粉碎を行なうことで得られたスラリーをロータリーエバポレータでエタノールを留去した後、60℃で6時間乾燥させ、更に60℃で24時間真空乾燥することで得た。

10

【0076】

無水リン酸一水素カルシウム粒子：平均粒径0.5μmは、市販の無水リン酸一水素カルシウム粒子（太平化学産業株式会社製、平均粒径15.0μm）をナノジェットマイザー（NJ-100型、アイシンナノテクノロジーズ社製）で、粉碎圧力条件を原料供給圧：0.7MPa/粉碎圧：0.7MPa、処理量条件を8kg/hrとし、1回処理することにより得た。

【0077】

無水リン酸二水素カルシウム粒子：平均粒径1μmは、市販の無水リン酸二水素カルシウム（太平化学産業株式会社製）をそのまま使用した。

【0078】

エチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）は市販のエデト酸ナトリウム水和物（和光純薬工業株式会社製）をそのまま使用した。ただし、粉材に加える場合のみ、めのう乳鉢で約1時間粉碎し平均粒径15~25μmとしたものを使用した。

20

【0079】

（5）表面処理リン酸カルシウム粒子（B）（複合体（Q））

リン酸カルシウム粒子（B）に対するエチレンジアミン四酢酸又はその塩（C）による処理は、以下に示す方法によって、実施した。

【0080】

EDTA12.5%メカノケミカル処理リン酸カルシウム粒子：前記平均粒径19μmのリン酸四カルシウム粒子100g、市販のエデト酸ナトリウム水和物（和光純薬工業株式会社製）2.0g、及び直径が20mmのジルコニアボール200gを400mlのアルミナ製粉碎ポット（株式会社ニッカトー製「Type A-3 HDポットミル」）の中に加え、150rpmの回転速度で5時間粉碎することで得た。

30

【0081】

EDTA熱処理リン酸カルシウム粒子：前記平均粒径5.0μm、19.0μm、及び30μmのリン酸四カルシウム粒子100g、及び前記平均粒径1.0μmのリン酸三カルシウムをそれぞれ300gの蒸留水に投入し、10分間攪拌した後に、市販のエデト酸ナトリウム水和物（和光純薬工業株式会社製）7.0g（7%処理）、12.5g（12.5%処理）、及び14.0g（14.0%処理）をそれぞれ300gの蒸留水に溶解した水溶液を加え、10分間攪拌した後、得られたスラリーをステンレスバット上で90℃の乾燥機にて16時間乾燥、熱処理することで得た。

40

【0082】

（6）酒石酸の調製

酒石酸は市販のL-酒石酸（磐田化学工業株式会社製）をそのまま使用した。ただし、粉材に加える場合のみ、めのう乳鉢で約1時間粉碎し平均粒径15~25μmとしたものを使用した。

【0083】

（7）ポリアルケン酸（D）の調製

ポリアルケン酸（D）は液材に加える場合には市販のポリアルケン酸（日生化学工業社製）をそのまま使用し、粉材に加える場合には以下示す方法によって粉碎したものを使用

50

した。

【 0 0 8 4 】

市販のポリアルケン酸（日生化学工業社製）をナノジェットマイザー（N J - 1 0 0 型、アイシンナノテクノロジーズ社製）で、粉碎圧力条件を原料供給圧：0 . 7 M P a / 粉碎圧：0 . 7 M P a、処理量条件を8 k g / h rとし、1回処理することにより得た。得られたポリアルケン酸粉末の平均粒径は3 μ mであった。

【 0 0 8 5 】

（ 8 ）水（ E ）の調製

水（ E ）は市販の日本薬局方精製水（高杉製薬株式会社製）をそのまま使用した。

【 0 0 8 6 】

（ 9 ）粉材の調製

表 1 ~ 4 に示す組成で秤量したフルオロアルミノシリケートガラス粒子（ A ）、 C a / P モル比が 1 . 3 0 以上のリン酸カルシウム粒子（ B 1 ）、 C a / P モル比が 1 . 3 0 未満のリン酸カルシウム粒子（ B 2 ）、及び必要に応じてエチレンジアミン四酢酸又はその塩（ C ）、酒石酸及びポリアルケン酸粉末（ D ）を高速回転ミル（アズワン株式会社製「 S M - 1 」）中に加え、 1 0 0 0 r p m の回転速度で 3 分間混合することで粉材を得た。

【 0 0 8 7 】

（ 1 0 ）液材の調製

表 1 ~ 4 に示す組成で秤量した、エチレンジアミン四酢酸又はその塩（ C ）、 L - 酒石酸（磐田化学工業株式会社製）、ポリアルケン酸粉末（ D ）（日生化学株式会社製）、及び水（ E ）を 2 4 時間マグネティックスターラーにて攪拌することで、液材を調製した。

【 0 0 8 8 】

[操作時間試験]

表 1 ~ 4 に示す組成からなる粉材 0 . 1 5 g を精秤し、この上に表 1 ~ 4 に示す組成からなる液材を表 1 ~ 4 に示す粉液重量比になるよう加え混練することでペーストを調製した。ストップウォッチをスタートし、付属の練和棒を用い、粉末を 2 等分し、最初の区分に液を加えて混合し、さらに残りを加えて、合計 3 0 秒以内に均一に練り上げた。練和開始 4 0 秒までにガラス板の上に少量のペーストを約 2 0 m g 乗せた後、もう一枚のガラスを押し当てた。練和開始 9 0 秒から 1 5 秒おきに一番上のガラスを約 2 m m 動かし、せん断力を加えた。材料が物理的に均一であるか否か、目視判断し、 2 回連続で均一な薄層を生じる時間を操作時間とした。

【 0 0 8 9 】

[硬化時間試験]

硬化時間の試験方法は、 I S O 9 9 1 7 - 1 に準拠した。表 1 ~ 4 に示す組成からなる粉材 1 . 0 g を精秤し、この上に表 1 ~ 4 に示す組成からなる液材を表 1 ~ 4 に示す粉液重量比になるよう加え混練することでペーストを調製した。ストップウォッチをスタートさせ、ガラス板、アルミホイルの上の金型に、練和したセメントを充填した後、さらにアルミホイルを被せ、 1 分までに恒温恒湿機（ 3 7 ° C 、湿度 9 5 % ）に投入した。 2 分後に、アルミホイルを除去した。 2 分 3 0 秒後より 3 0 秒毎にピカー針（ 4 0 0 g 、直径 1 m m の平坦な末端をもつ）をセメント表面に垂直に落とし、 5 秒間維持した。 3 0 秒間隔で上記操作を繰り返し、圧痕が確認できなくなるまでの時間を算出し、硬化時間とした。

【 0 0 9 0 】

[操作性]

（ 1 ）操作性

表 1 ~ 4 に示す組成からなる粉材 0 . 1 g を精秤し、この上に表 1 ~ 4 に示す組成からなる液材を表 1 ~ 4 に示す粉液重量比になるよう加え練和紙（ 8 5 × 1 1 5 m m ）上で 3 0 秒間練和することでペーストを調製した。そのペースト性状について、以下の評価基準に従い操作性を評価した。

【 0 0 9 1 】

（ 2 ）操作性の評価基準

10

20

30

40

50

A：粉材と液材の練和開始直後のなじみが良く、歯科用練和棒による20秒間の練和によりペーストを得ることができる。得られたペーストの伸びは良く、ザラツキもない。

B：粉材と液材の練和開始直後のなじみが少し悪いが、歯科用練和棒による20秒間の練和によりペーストを得ることはできる。ペーストの伸びは良いが若干の練和中にザラツキを感じる場合がある。

C：粉材と液材の練和開始直後のなじみが悪く、ペーストを得るのに歯科用練和棒での練和を30秒間要する。ペーストの伸びは良いが若干の練和中にザラツキを感じる場合がある。

D：粉材と液材の練和開始直後のなじみが悪く、ペーストを得るのに歯科用練和棒での練和を30秒間以上要する、または練和することができない。練和できた場合、ペーストの伸びも悪く2分以内に練和紙上で硬化し操作時間を確保できない。また、練和中にザラツキを感じる場合がある。

なお、A～Cが実使用レベルである。

【0092】

[再石灰化用牛歯の調製]

健全牛歯切歯の頰側中央を#80、#1000研磨紙を用いて回転研磨機により研磨し、象牙質を露出させた。この牛歯研磨面を更にラッピングフィルム(#1200、#3000、#8000、住友スリーエム社製)を用いて研磨し、平滑とした。この象牙質部分に歯に対して縦軸方向及び横軸方向に各7mm試験部分の窓を残し(以下、「象牙質窓」と称する)、周りをマニキュアでマスキングし、1時間風乾した。この牛歯を、酢酸(和光純薬工業株式会社製)を蒸留水で希釈した50mMの脱灰液150mlに1週間浸漬させ脱灰を行った後、30分以上水洗することで再石灰化試験に用いる牛歯を調製した。

【0093】

[擬似唾液の調製]

塩化ナトリウム(8.77g、150mmol)、リン酸二水素カリウム(122mg、0.9mmol)、塩化カルシウム(166mg、1.5mmol)、Hepes(4.77g、20mmol)をそれぞれ秤量皿に量り取り、約800mlの蒸留水を入れた2000mlビーカーに攪拌下に順次加えた。溶質が完全に溶解したことを確認した後、この溶液の酸性度をpHメータ(F55、堀場製作所)で測定しながら、10%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH7.0とした。次にこの溶液を1000mlメスフラスコに加えてメスアップし、擬似唾液1000mlを得た。

【0094】

[再石灰化試験]

上記で調製した再石灰化用牛歯を蒸留水に浸漬し、30分間静置した後、象牙質窓の半分に対して粉材及び液材を練和紙上において表1～4に示す所定の粉液比で30秒間混和し得られたペーストを約0.1g塗布し、37℃、100%RH条件下で60分間インキュベートし硬化させた。その後、硬化物が再石灰化試験用牛歯に付着した状態を保ちつつ、擬似唾液中37℃で2週間保存した。また、擬似唾液は毎日交換した(n=5)。

【0095】

[再石灰化能評価]

(1) エポキシ樹脂の調製

エポキシ樹脂の調製はLuf t法に準じて行い、エポキシ樹脂、硬化剤を均一に混合した後、加速剤を添加する方法を用いた。100mlディスポカップに、ルベアック812(エポキシ樹脂、ナカライテスク株式会社製)41ml、ルベアックMNA(硬化剤、ナカライテスク株式会社製)31ml、ルベアックDDSA(硬化剤、ナカライテスク株式会社製)10mlをそれぞれディスポシリンジを用いて量り取りディスポカップに加え、10分間攪拌した。これにディスポシリンジで量り取ったルベアックDMP-30(加速剤、ナカライテスク株式会社製)1.2mlを攪拌しながら徐々に滴下し、添加後更に10分間攪拌することで調製した。

【0096】

10

20

30

40

50

(2) 硬度測定用サンプルの作製

擬似唾液から石灰化牛歯を取り出し、水洗した後、バイアル中の70%エタノール水溶液中に浸漬した。浸漬後、直ちにバイアルをデシケータ内に移し、10分間減圧条件下に置いた。この後、バイアルをデシケータから取り出し、低速攪拌機（TR-118、AS-ONE社製）に取り付け、約4rpmの回転速度で1時間攪拌した。同様の操作を、80%エタノール水溶液、90%エタノール水溶液、99%エタノール水溶液、100%エタノール（2回）を用いて行い、2回目の100%エタノールにはそのまま1晩浸漬した。翌日、プロピレンオキシドとエタノールの1:1混合溶媒、プロピレンオキシド100%（2回）についても順次同様の作業を行い、2回目のプロピレンオキシドにそのまま1晩浸漬した。更に、エポキシ樹脂：プロピレンオキシド=1:1混合溶液、エポキシ樹脂：プロピレンオキシド=4:1混合溶液、エポキシ樹脂100%（2回）についても同様の作業を行った。これらについては浸漬時間を2時間とした。最後にエポキシ樹脂を入れたポリ容器に牛歯サンプルを入れ、45℃にて1日間、60℃にて2日間硬化反応を行った。硬化終了後、ポリエチレン製容器とともに精密低速切断機（BUHLER、ISOMET1000）により脱灰面に対して垂直方向に切断し、試験部分の断面を含む厚さ約1mmの切片を得た。この切片をラッピングフィルム（#1200、#3000、#8000、住友スリーエム社製）を用いて研磨し、硬度測定用サンプルとした（n=5）。

10

【0097】

(3) 硬度測定

20

ナノインデント（ENT-1100a、株式会社エリオニクス社製）を用いて、脱灰部及び再石灰化部の断面について2mNの荷重で測定した。なお、測定は表層から深さ方向に40μm間隔で10点行う操作を、脱灰部及び再石灰化部のそれぞれについて3列について行い、各深さにおける硬さの平均を算出した。更にコントロールとして、脱灰していない深さ600μmの健全象牙質についても3点硬さを測定し、平均値を算出した。再石灰化能は硬度回復率として、以下に示す算式により数値化した。

$$\text{硬度回復率 (\%)} = [(\text{再石灰化部の深さ } 360 \mu\text{m} \text{ における硬さの平均値}) - (\text{脱灰部の深さ } 360 \mu\text{m} \text{ における硬さの平均値})] / (\text{健全象牙質の硬さの平均値}) \times 100$$

【0098】

30

実施例1～36

上記示す手順により表1～4に示す組成で歯科用硬化性組成物を調製し、操作性、操作時間、硬化時間及び再石灰化能を評価した。得られた評価結果を表1～4にまとめて示す。なお、実施例35に用いたハイドロキシアパタイト粒子（5μm）は、市販のハイドロキシアパタイト（HAP-100、太平化学産業株式会社製）をそのまま用いた。

【0099】

比較例1～11

上記示す手順により表4に示す組成で組成物を調製し、操作性、操作時間、硬化時間及び再石灰化能を評価した。得られた評価結果を表4にまとめて示す。なお、比較例8に用いたハイドロキシアパタイト粒子（5μm）は、市販のハイドロキシアパタイト（HAP-100、太平化学産業株式会社製）をそのまま用いた。

40

【0100】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
A	EDTA2%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:0.5 μm, 90°C)	(重量部)										
	ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm)	(重量部)										
	EDTA2%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)	89.0	85.0	75.0	85.0	85.0	85.0	82.0	95.0	95.0	70.0
	EDTA4%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA1%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA2%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm)	(重量部)										
	EDTA2%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:30 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA2%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:4 μm, 200°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:5 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理ポリオロミシリンゲートカーボキシ(D50:19 μm)	(重量部)										
B	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)	0.7	5.0	3.6	10.9	1.9	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	EDTA14%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA7%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 200°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:30 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸四カルシウム(D50:12 μm)	(重量部)										
	EDTA12.5%熱処理少酸三カルシウム(D50:12 μm)	(重量部)										
B (B1)	無水少酸水素カルシウム(D50:0.5 μm)	(重量部)										
	無水少酸水素カルシウム(D50:1 μm)	(重量部)	0.3	1.4	4.1					1.4	1.4	1.4
	無水少酸水素カルシウム(D50:5 μm)	(重量部)										
	無水少酸水素カルシウム(D50:1 μm)	(重量部)										
B (B2)	EDTA-2Na	(重量部)										
	L-酒石酸	(重量部)										
C	ホリアルゲン酸粉末(アクリル酸/イタコン酸ホリマー)	(重量部)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	合計	(重量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
液材 (Y)	EDTA-2Na	(重量部)										
	ホリアルゲン酸(アクリル酸/イタコン酸ホリマー)	(重量部)	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1
E	L-酒石酸	(重量部)	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
	水	(重量部)	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0	66.6	58.4	69.9	41.1
合計	合計	(重量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	粉液重量比(X/Y)	(%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
操作時間	操作時間	(秒)	130	130	150	180	150	140	100	150	150	150
	硬化時間	(秒)	180	210	210	240	210	210	210	210	210	210
操作性	操作性	(%)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	硬度回復率	(%)	15	35	43	43	40	30	38	38	37	36
歯科用組成物全量100重量部に対するAの含有量	歯科用組成物全量100重量部に対するAの含有量	(重量部)	66.8	63.8	63.8	66.3	63.8	63.8	61.5	71.3	71.3	52.5
	A100重量部に対するBの含有量	(重量部)	1.1	5.9	5.9	20.0	5.9	5.9	5.9	6.1	5.3	5.3
A100重量部に対するCの含有量	A100重量部に対するCの含有量	(重量部)	2.1	2.7	2.5	3.8	2.7	2.7	2.5	2.5	2.5	2.6
	A100重量部に対するDの含有量	(重量部)	3.3	3.5	3.5	4.0	3.5	3.5	3.1	3.1	3.1	4.2
A100重量部に対するEの含有量	A100重量部に対するEの含有量	(重量部)	22.5	23.6	23.6	26.7	23.6	23.6	24.4	17.5	14.0	35.7
	A100重量部に対するFの含有量	(重量部)	22.9	23.9	23.9	27.1	23.9	26.1	22.9	28.4	14.4	17.9
Ca/P比			1.67	2.00	1.67	1.67	1.67	1.50	1.67	1.67	1.67	1.67

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 3】

		表施例25	表施例26	表施例27	表施例28	表施例29	表施例30	表施例31	表施例32	表施例33	表施例34	表施例35	表施例36
A	EDTA2%熱処理	83.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0				85.0	85.0
	7μm												
	EDTA2%熱処理												
	7μm												
	EDTA4%熱処理			85.0									
	7μm												
	EDTA1%熱処理												
	7μm												
	EDTA2%熱処理												
	7μm												
EDTA2%熱処理													
7μm													
EDTA2%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA14%熱処理													
7μm													
EDTA17%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													
EDTA12.5%熱処理													
7μm													

【表 4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
粉材 (X)	EDTA2%熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:0.5 μm, 90°C)	(重量部)									
	フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm)	(重量部)									
	EDTA2%熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)	90.0	60.0	94.4	70.8	85.0	85.0	76.5		82.0
	EDTA4%熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)									
	EDTA1%熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm, 90°C)	(重量部)									
	EDTA2%ナフアル処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm)	(重量部)									
	EDTA2%熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:30 μm, 90°C)	(重量部)								85.0	
	酒石酸熱処理フルオロポリミルシケートナフラス(D50:4 μm, 200°C)	(重量部)									
	EDTA12.5%熱処理シ酸四カルシウム(D50:5 μm, 90°C)	(重量部)									3.6
	EDTA12.5%熱処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)									
EDTA14%熱処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)	21.9	65.6	4.1	3.1	3.6	3.6				
EDTA7%熱処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)										
EDTA12.5%熱処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm, 200°C)	(重量部)										
EDTA12.5%ナフアル処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm)	(重量部)										
EDTA12.5%熱処理シ酸四カルシウム(D50:30 μm, 90°C)	(重量部)										
酒石酸12.5%熱処理シ酸四カルシウム(D50:19 μm, 90°C)	(重量部)									3.6	
ハト ロキソナ 5gト (D50:5 μm)	(重量部)						5.0				
EDTA12.5%熱処理シ酸三カルシウム(D50:12 μm)	(重量部)										
シ酸三カルシウム(D50:12 μm)	(重量部)							13.5			
無水シ酸水素カルシウム(D50:0.5 μm)	(重量部)										
無水シ酸水素カルシウム(D50:1 μm)	(重量部)	8.1	24.4	1.5	1.1	1.4	1.4			1.4	
無水シ酸水素カルシウム(D50:5 μm)	(重量部)										
無水シ酸二水素カルシウム(D50:1 μm)	(重量部)										
EDTA-2Na	(重量部)										
L-酒石酸	(重量部)										
ホリアルケル酸粉末(7ケル酸/4ケル酸モノマー)	(重量部)	10.0	10.0	10.0	0.0	25.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
合計	(重量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
液材 (Y)	EDTA-2Na	(重量部)									
	ホリアルケル酸(7ケル酸/4ケル酸モノマー)	(重量部)	30.1	30.1	30.1	50.0	30.1	30.1	30.1	30.1	
	L-酒石酸	(重量部)	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	
	水	(重量部)	61.0	61.0	61.0	79.6	41.1	61.0	61.0	61.0	
	合計	(重量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	粉液重量比(X/Y)		3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	0.5	3.0	3.0	3.0
	操作時間	(秒)	90	300	900	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず
	硬化時間	(秒)	210	420	1200	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず
	操作性		A	A	A	B	D	D	B	C	A
	硬度回復率	(%)	3	45	49	-	-	-	3	23	35
菌科用組成物全量100重量部に対するAの含有量	(重量部)	67.5	45.0	0.0	70.8	53.1	72.9	28.3	63.8	57.4	
A100重量部に対するBの含有量	(重量部)	0.0	50.0	-	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	17.6	
A100重量部に対するCの含有量	(重量部)	2.0	6.6	-	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.1	
A100重量部に対するDの含有量	(重量部)	3.3	4.9	-	3.1	4.2	1.7	20.9	3.5	3.9	
A100重量部に対するEの含有量	(重量部)	22.2	33.4	-	4.1	58.9	17.7	82.5	23.6	26.2	
A100重量部に対するFの含有量	(重量部)	22.6	33.9	-	28.1	19.4	12.0	143.6	23.9	26.6	
Ca/P比		-	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.50	1.67	

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-354509(JP,A)
特表2010-536848(JP,A)
特表2000-500484(JP,A)
特開2000-290122(JP,A)
Hong,Y.W.et al, The effect of nano-sized β -tricalcium phosphate on remineralization in glass ionomer dental luting, Key Engineering Materials, 2008年, 361-363(Pt. 2, Bioceramics), pp.861-864

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/00 - 6/10
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)