

明 細 書

発明の名称： 歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末及びガラスアイオノマーセメントに関する。

背景技術

[0002] グラスアイオノマーセメントは、生体に対する親和性が極めて良好であること、硬化体が半透明であり、審美性に優れていること、エナメル質、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、フッ素による抗齲蝕作用があること等の優れた特性を有している。このため、ガラスアイオノマーセメントは、齲蝕窩洞の充填、クラウン・インレー・ブリッジ矯正用バンドの合着、窩洞の裏層、根管の充填、支台の築造、予防填塞等を目的として、広く使用されている。

[0003] グラスアイオノマーセメントは、一般に、ポリカルボン酸系重合体の水溶液と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末（例えば、特許文献1 参照）を有する。

[0004] ここで、ポリカルボン酸系重合体の水溶液と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末を練和すると、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、ポリカルボン酸系重合体の酸塩基反応により、フルオロアルミノシリケートガラス粉末から溶出したアルミニウムイオン（ Al^{3+} ）と、ポリカルボン酸系重合体の共役塩基がイオン架橋し、硬化する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016/002600号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般に、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度を向上させるこ

とが望まれているが、このためには、粒径が小さいフルオロアルミノシリケートガラス粉末を用いることが考えられる。

[0007] しかしながら、粒径が小さいフルオロアルミノシリケートガラス粉末を用いると、ポリカルボン酸系重合体の水溶液と、フルオロアルミノシリケートガラス粉末を練和し始めてから硬化するまでの時間、即ち、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が短くなるという問題があった。

[0008] 本発明の一態様は、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間を長くすると共に、グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度を高くすることが可能な歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末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

[0009] 本発明の一態様は、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末において、体積基準の50%径が5.0 μm 以上9.0 μm 以下であり、体積基準の10%径が2.4 μm 以上である。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間を長くすると共に、グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度を高くすることが可能な歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 次に、本発明を実施するための形態を説明する。

[0012] <歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末>

本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末の体積基準の50%径(d50)は、5.0 μm 以上9.0 μm 以下であり、5.1 μm 以上8.0 μm 以下であることが好ましい。歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末のd50が5.0 μm 未満であると、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が短くなる。一方、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末のd50が9.0 μm を超えると、グラスアイオノマーセメン

トの硬化体の圧縮強度が低くなる。

[0013] また、本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末の体積基準の10%径(d10)は、2.4 μm 以上であり、2.7 μm 以上であることが好ましい。歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末のd10が2.4 μm 未満であると、ポリカルボン酸系重合体の水溶液と、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末を練和することができなくなる。

[0014] なお、本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末のd10は、通常、4.8 μm 以下である。

[0015] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末の体積基準の90%径(d90)は、13.0 μm 以上20.0 μm 以下であることが好ましく、14.0 μm 以上19.0 μm 以下であることがさらに好ましい。本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末のd90が13.0 μm 以上であると、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間がさらに長くなり、20.0 μm 以下であると、グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度がさらに高くなる。

[0016] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のフッ素(F)の含有量は、1~30質量%であることが好ましく、3~20質量%であることがさらに好ましい。

[0017] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のアルミニウムの含有量は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)に換算した量で、15~35質量%であることが好ましく、20~30質量%であることがさらに好ましい。

[0018] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のケイ素の含有量は、酸化ケイ素(SiO_2)に換算した量で、15~50質量%であることが好ましく、20~40質量%であることがさらに好ましい。

[0019] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のリンの含有量は、酸化リン(V)(P_2O_5)に換算した量で、0~10質量%であることが好ましく、1~5質量%であることがさらに好ましい。

- [0020] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のナトリウムの含有量は、酸化ナトリウム (Na_2O) に換算した量で、0～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましい。
- [0021] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のカリウムの含有量は、酸化カリウム (K_2O) に換算した量で、0～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがさらに好ましい。
- [0022] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のストロンチウムの含有量は、酸化ストロンチウム (SrO) に換算した量で、0～40質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがさらに好ましい。
- [0023] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末中のランタンの含有量は、酸化ランタン (La_2O_3) に換算した量で、0～50質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがさらに好ましい。
- [0024] 本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末は、例えば、ガラスアイオノマーセメント等に適用することができる。
- [0025] <ガラスアイオノマーセメント>
本実施形態のガラスアイオノマーセメントは、本実施形態の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、ポリカルボン酸系重合体の水溶液を有する。
- [0026] ポリカルボン酸系重合体としては、特に限定されないが、例えば、 α 、 β －不飽和カルボン酸の単独重合体又は共重合体を用いることができる。
- [0027] α 、 β －不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2－クロロアクリル酸、3－クロロアクリル酸、アコニット酸、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、シトラコン酸等が挙げられる。
- [0028] また、ポリカルボン酸系重合体は、 α 、 β －不飽和カルボン酸と、 α 、 β －不飽和カルボン酸と共重合することが可能なモノマーとの共重合体であってもよい。

- [0029] α , β -不飽和カルボン酸と共重合することが可能な成分としては、例えば、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニル等が挙げられる。
- [0030] この場合、ポリカルボン酸系重合体を構成するモノマーに対する α , β -不飽和カルボン酸の割合は、50質量%以上であることが好ましい。
- [0031] ポリカルボン酸系重合体は、アクリル酸又はイタコン酸の単独重合体又は共重合体であることが好ましい。
- [0032] なお、ポリカルボン酸系重合体は、少なくとも一部が粉末であってもよい。
- [0033] 本実施形態のグラスアイオノマーセメントにおいて、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、ポリカルボン酸系重合体の水溶液を練和する際の、ポリカルボン酸系重合体の水溶液に対する歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末の質量比（以下、粉液比という）は、1～5であることが好ましく、2.8～4.0であることがさらに好ましい。粉液比が1以上であると、グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度がさらに高くなり、5以下であると、歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、ポリカルボン酸系重合体の水溶液を練和しやすくなる。

実施例

- [0034] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。
- [0035] <フルオロアルミノシリケートガラス粉末の作製>
- シリカ (SiO_2) 28 g、アルミナ (Al_2O_3) 10 g、フッ化アルミニウム (AlF_3) 18 g、フッ化ストロンチウム (SrF_2) 17 g、リン酸アルミニウム (AlPO_4) 11 g、クレオライト (Na_3AlF_6) 6 g、フッ化カリウム (KF) 6 g、酸化ランタン (La_2O_3) 3 gを、乳鉢を用いて、十分に混合した。得られた混合物を磁性坩堝に入れ、電気炉内に静置した。電気炉を1300℃まで昇温し、混合物を熔融させて十分に均質化した後、水中に流し出し、塊状のフルオロアルミノシリケートガラスとした。得

られた塊状のフルオロアルミノシリケートガラスを、ボールミルを用いて、20時間粉碎した後、120メッシュの篩を通過させ、フルオロアルミノシリケートガラス粉末を得た。

[0036] 得られたフルオロアルミノシリケートガラス粉末を蛍光X線分析することにより、以下の組成であることが確認された。

[0037] F : 18質量%
Na₂O : 3質量%
Al₂O₃ : 22質量%
SiO₂ : 22質量%
P₂O₅ : 5質量%
K₂O : 5質量%
SrO : 21質量%
La₂O₃ : 4質量%

得られたフルオロアルミノシリケートガラス粉末を、ボールミルを用いて、さらに粉碎して粒度分布を調整し、実施例1～6、比較例1～3のフルオロアルミノシリケートガラス粉末を得た。

[0038] <フルオロアルミノシリケートガラス粉末の粒度分布>

レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950（堀場製作所製）を用いて、フルオロアルミノシリケートガラス粉末の粒度分布を測定した。具体的には、まず、フルオロアルミノシリケートガラス粉末を0.1質量%ヘキサメタリン酸水溶液中に分散させ、懸濁液を得た。次に、循環させた0.1質量%ヘキサメタリン酸水溶液に、懸濁液を少量（0.5ml）加えて、フルオロアルミノシリケートガラス粉末の粒度分布を測定した。

[0039] <ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間>

所定の粉液比（表1参照）で、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、50質量%ポリアクリル酸水溶液を練和した。次に、ガラスアイオノマーセメントの練和物にスパチュラを接触させた状態で、スパチュラに引き上げ、ガラスアイオノマーセメントの練和物がスパチュラに付着するかどうかを

確認する操作を繰り返した。これにより、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、50質量%ポリアクリル酸水溶液を練和し始めてから、ガラスアイオノマーセメントの練和物が付着しなくなった時間を測定し、ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間とした。

[0040] なお、ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間の判定基準は、以下の通りである。

[0041] 優：ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が1分30秒以上である場合

良：ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が1分15秒以上1分30秒未満である場合

不可：ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が1分15秒未満である場合

＜ガラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度＞

所定の粉液比（表1参照）で、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と、50質量%ポリアクリル酸水溶液を練和し、ガラスアイオノマーセメントの練和物を得た。次に、ガラスアイオノマーセメントの練和物4.2gを、高さ6mm、直径4mmの金型に充填し、圧接した後、37℃、100%RHの恒温室中に1時間静置した。恒温室から金型を取り出した後、ガラスアイオノマーセメントの硬化体を金型から外して、37℃の水中に24時間浸漬した。次に、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の水分を拭き取った後、精密万能試験機オートグラフ（島津製作所製）を用いて、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の長軸方向に荷重を印加し、ガラスアイオノマーセメントの硬化体が破壊した時の荷重（以下、最大荷重という）を測定した。

[0042] 次に、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度C [MPa]を、式

$$C = 4p / (\pi d^2)$$

により、算出した。ここで、pは、最大荷重 [N] であり、dは、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の直径 [mm] である。

[0043] なお、グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度の判定基準は、以下の通りである。

[0044] 良：グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度が200MPa以上である場合

不可：グラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度が200MPa未満である場合

表1に、グラスアイオノマーセメントの操作余裕時間及びグラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度の評価結果を示す。

[0045]

表 1 から、実施例 1 ～ 6 のフルオロアルミノシリケートガラス粉末を用いると、ガラスアイオノマーセメントの操作余裕時間が長くなり、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度が高くなることがわかる。

[0046] これに対して、比較例 1 のフルオロアルミノシリケートガラス粉末は、 d_{50} が $10.1\ \mu\text{m}$ であるため、ガラスアイオノマーセメントの硬化体の圧縮強度が低くなる。

[0047] また、比較例 2、3 のフルオロアルミノシリケートガラス粉末は、それぞれ d_{10} が $2.0\ \mu\text{m}$ 、 $1.3\ \mu\text{m}$ であるため、50 質量%ポリアクリル酸水溶液と練和することができなかった。

[0048] 本願は、日本特許庁に 2018 年 5 月 30 日に出願された基礎出願 2018-103396 号の優先権を主張するものであり、その全内容を参照によりここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 体積基準の50%径が5.0 μm 以上9.0 μm 以下であり、
体積基準の10%径が2.4 μm 以上である、歯科用フルオロアル
ミノシリケートガラス粉末。
- [請求項2] 体積基準の90%径が13.0 μm 以上20.0 μm 以下である、
請求項1に記載の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末。
- [請求項3] グラスアイオノマーセメント用である、請求項1に記載の歯科用フ
ルオロアルミノシリケートガラス粉末。
- [請求項4] 請求項1に記載の歯科用フルオロアルミノシリケートガラス粉末と
、
ポリカルボン酸系重合体の水溶液を有する、グラスアイオノマーセ
メント。