

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4034958号
(P4034958)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 6/027 (2006.01) A 6 1 K 6/027
A 6 1 K 6/02 (2006.01) A 6 1 K 6/02
C O 1 B 33/12 (2006.01) C O 1 B 33/12 Z

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-346837 (P2001-346837)	(73) 特許権者	000190024
(22) 出願日	平成13年11月13日(2001.11.13)		触媒化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-146822 (P2003-146822A)		神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(43) 公開日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74) 代理人	100094341
審査請求日	平成16年4月15日(2004.4.15)		弁理士 石田 政久
		(72) 発明者	西田 広泰
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	千住 登
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	小松 通郎
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科材料用無機粒子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含有量が70～98重量%の範囲のシリカとZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物とからなる歯科材料用無機粒子であって、前記シリカの5～70重量%が酸性珪酸液に由来し、前記シリカの30～95重量%がシリカゾルに由来することを特徴とする歯科材料用無機粒子。

【請求項2】

平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、比表面積が50～350m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.05～0.5ml/gの範囲にあり、X線回折による結晶性が無定型である請求項1記載の歯科材料用無機粒子。

【請求項3】

屈折率が1.47～1.60の範囲にある請求項1または2記載の歯科材料用無機粒子。

【請求項4】

酸性珪酸液、シリカゾル、およびZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の金属塩水溶液を混合し、この混合スラリーを噴霧乾燥し、得られた乾燥粒子を加熱することを特徴とするシリカ含有量が70～98重量%の歯科材料用無機粒子の製造方法。

【請求項5】

シリカゾル中のSiO₂ (S_Z)と酸性珪酸液中のSiO₂ (S_A)の関係がS_A / (S_A + S_Z) = 0.05～0.70の範囲となるように混合する請求項4記載の歯科材料用

無機粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、シリカとシリカ以外の酸化物からなる歯科材料用無機粒子および該歯科材料用無機粒子の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

放射線不透過性複合材料は、標準歯科用X線装置を用いて検査することにより、硬化複合材料に隣接した歯組織における辺縁欠損や虫歯の長期検出を容易にする。

10

このような歯科用複合材料には、実物の歯と同程度の十分な強度、硬度、表面の滑らかさ、噛み合わせによる摩耗に対する耐性、また天然歯との色調適合性、天然歯と同等の透明性を与えるための屈折率の適合性、および前記した天然歯と区別できる程度のX線不透明性等が要求されている。さらに、加工が容易であることなども求められている。

【0003】

上記歯科用複合材料として、例えば、特開昭60-233007号公報には、重合性樹脂と非ガラス質マイクロ粒子（均一に点在した多結晶質金属酸化物と非晶質ケイ素酸化物からなる）とからなる放射線不透過性歯科用複合材料が開示されている。この歯科用複合材料は非ガラス質マイクロ粒子が多結晶質金属酸化物を含むために天然歯と同等の透明性を得ることが困難である。また、透明性を得るために結晶化の起こらない結晶化温度未満の温度で加熱処理した場合は、粒子強度が不十分で、修理した義歯の強度が低下し、硬度、噛み合わせによる摩耗に対する耐性が不十分となることがあった。

20

また、特開平7-196428号公報には二酸化珪素と他の金属酸化物を凝集させ、その酸化物の結晶化温度未満の温度で加熱処理して製造された非晶質の歯科用複合材料用充填剤が開示されている。この充填剤（粒子）は二酸化珪素と他の金属酸化物を凝集させて製造されているために、粒子の細孔容積や粒子の強度を調節することができず、このため透明性を向上することができなかつたり、重合性樹脂との密着性が不十分なために、やはり修理した義歯の強度が低下し、硬度、噛み合わせによる摩耗に対する耐性が不十分となることがあった。

【0004】

30

【発明の目的】

本発明は、シリカとシリカ以外の無機酸化物からなり、非晶質でX線不透明性の高い歯科材料用無機粒子を提供すること、および、粒子の屈折率、細孔容積や粒子の強度等を容易に調節することのできる歯科材料用無機粒子の製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】

本発明の歯科材料用無機粒子は、含有量が70～98重量%の範囲のシリカとZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物とからなる歯科材料用無機粒子であって、前記シリカの5～70重量%が酸性珪酸液に由来し、前記シリカの30～95重量%がシリカゾルに由来することを特徴とするものである。

40

前記歯科材料用無機粒子は、平均粒子径が1～10 μ mの範囲にあり、比表面積が50～350m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.05～0.5ml/gの範囲にあり、X線回折による結晶性が無定型であることが好ましい。

前記歯科材料用無機粒子は、屈折率が1.47～1.60の範囲にあることが好ましい。本発明に係るシリカ含有量が70～98重量%の歯科材料用無機粒子の製造方法は、酸性珪酸液、シリカゾル、およびZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の金属塩水溶液を混合し、この混合スラリーを噴霧乾燥し、得られた乾燥粒子を加熱することを特徴とするものである。

50

前記製造方法において、シリカゾル中の SiO_2 (S_Z)と酸性珪酸液中の SiO_2 (S_A)の関係が $S_A / (S_A + S_Z) = 0.05 \sim 0.70$ の範囲となるように混合することが好ましい。

【0006】

【発明の具体的な説明】

歯科材料用無機粒子

本発明に係る歯科材料用無機粒子は、シリカとシリカ以外の酸化物からなる歯科材料用無機粒子であって、シリカの含有量が70～98重量%、好ましくは75～90重量%の範囲にあり、シリカ以外の酸化物がZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物である。シリカの含有量が70重量%未満の場合は、シリカ以外の酸化物の種類によっても異なるが結晶化が起こりやすく、細孔容積(多孔性)の減少を伴い、このため樹脂との密着性が低下する。また、結晶化により屈折率が高くなり、樹脂との屈折率差が大きくなると得られる歯科材料の透明性が低下する傾向がある。シリカの含有量が98重量%を越えると、シリカ以外の酸化物が少なすぎてX線不透過性が不十分となる。

10

【0007】

上記シリカの5～70重量%が酸性珪酸液に由来するシリカであり、残りのシリカ、即ち、30～95重量%がシリカゾルに由来するシリカであることが好ましい。

酸性珪酸液に由来するシリカの割合が5重量%未満の場合は、例えば重合度の低い珪酸液シリカがシリカ以外の酸化物と反応するなどして、酸化物の粒子化、粒子同士の凝集、さらには結晶化を抑制する効果が得られないことがある。一方、酸性珪酸液に由来するシリカの割合が70重量%を越えると、得られる無機粒子の細孔容積が小さくなり、このため樹脂との密着性が低下したり、屈折率が低下して樹脂との屈折率差が大きくなると得られる歯科材料の透明性が低下する傾向がある。

20

本発明において酸性珪酸液としては、アルカリ金属珪酸塩水溶液からイオン交換樹脂等を用いて脱アルカリして得られる酸性珪酸液や、有機ケイ素化合物を酸で加水分解して得られる酸性珪酸液が好適である。

【0008】

前記歯科材料用無機粒子はシリカ以外の酸化物としてZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物を含んでいる。このような酸化物を含むことによりX線不透過性を有する無機粒子を得ることができる。このようなシリカ以外の酸化物の含有量は2～30重量%、さらには5～25重量%の範囲にあることが好ましい。シリカ以外の酸化物の含有量が2重量%未満の場合は、X線不透過性が不十分となり、歯科材料用に用いることは困難である。シリカ以外の酸化物の含有量が30重量%を越えると、シリカ以外の酸化物の結晶化が起こりやすく、細孔容積の減少を伴い、このため樹脂との密着性が低下したり、屈折率が高くなり樹脂との屈折率差が大きくなると得られる歯科材料の透明性が低下する傾向がある。

30

【0009】

本発明に係る歯科材料用無機粒子は、平均粒子径が1～10 μm 、さらには2～8 μm の範囲にあることが好ましい。平均粒子径が1 μm 未満の場合は、得られる歯科材料の強度が不十分となる。平均粒子径が10 μm を越えると、得られる歯科材料の透明性が低下し、天然歯と異なる違和感を与える。

40

この歯科材料用無機粒子の比表面積は50～350 m^2/g 、特に100～300 m^2/g の範囲にあることが好ましい。比表面積が50 m^2/g 未満の場合は、無機粒子微細孔が少なく、このため樹脂との密着性が不十分となることがある。比表面積が300 m^2/g を越えると、細孔の細孔径が小さすぎて樹脂との密着性が不十分となることがある。

この歯科材料用無機粒子の細孔容積は0.05～0.5 ml/g 、特に0.1～0.4 ml/g の範囲にあることが好ましい。細孔容積が0.05 ml/g 未満の場合は、重合性樹脂を充分吸収することができないために硬化前の樹脂と無機粒子との混合物の粘度が低く、保形性が不十分となることがある。前記細孔容積が0.5 ml/g を越えると、硬化

50

前の樹脂と無機粒子の混合物との粘度が高く、成形性・加工性が低下する傾向にある。

【0010】

本発明に係る歯科材料用無機粒子はX線回折による結晶性が無定型であることが好ましい。歯科材料用無機粒子がX線的に無定型であると、シリカ以外の酸化物が結晶化せず微細な粒子であることを示し、屈折率が所望の範囲にあり、透明性に優れた歯科材料を得ることができる。

また、この歯科材料用無機粒子は、歯科材料として混合して用いる歯科用充填剤樹脂の屈折率によっても異なるが、屈折率が1.47~1.60、さらには1.48~1.55の範囲にあることが好ましい。屈折率が1.47未満または屈折率が1.60を越えると、歯科用充填剤樹脂の屈折率差が大きくなり、得られる歯科材料の透明性が低下し、天然歯と異なる見た目の違和感を与えることがある。なお、上記歯科用充填剤樹脂と歯科材料用無機粒子との屈折率の差は0.03以下、特に0.01以下であることが好ましい。

10

【0011】

歯科材料用無機粒子の製造方法

本発明に係る歯科材料用無機粒子の製造方法は、酸性珪酸液、シリカゾル、およびZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の金属塩水溶液を混合し、この混合スラリーを噴霧乾燥して得られた乾燥粒子を加熱することを特徴としている。

本発明に用いるシリカゾルのシリカ粒子の平均粒子径は5~50nm、特に5~30nmの範囲にあることが好ましい。平均粒子径が5nm未満の場合は、噴霧乾燥に供するシリカゾル含有混合スラリーの安定性が不十分となり、得られる無機粒子の細孔容積が小さく、このため樹脂との密着性が低下したり、屈折率が高くなり透明性が低下することがある。他方、シリカ粒子の平均粒子径が50nmを越えると、得られる無機粒子の強度が不十分となる。

20

また、シリカ粒子は非孔質であっても、多孔質であってもよく、適宜選択して用いることができる。このときのシリカゾルの濃度には特に制限はなく、通常SiO₂に換算して10~50重量%の範囲にあればよい。

酸性珪酸液としては前記したものをを用いることができ、酸性珪酸液の濃度はSiO₂に換算して通常1~10重量%、好ましくは2~5重量%の範囲にあればよい。

【0012】

好適には、先ずシリカゾルと酸性珪酸液を混合するが、このときのシリカゾルと酸性珪酸液の混合割合は、前記した理由にから、シリカゾルのSiO₂(S_Z)と酸性珪酸液のSiO₂(S_A)の関係がS_A / (S_A + S_Z) = 0.05~0.70の範囲となるように混合する。即ち、酸性珪酸液に由来するシリカが全シリカ中の5~70重量%となるように混合する。

30

次いで、この混合スラリーに、シリカ以外の酸化物源としてZr、Ti、La、Ba、Sr、Hf、Y、Zn、Al、Bから選ばれる1種または2種以上の元素の金属塩水溶液を添加する。金属塩水溶液としては硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等が好適であり、具体的には硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニル、塩化チタン、硝酸バリウム、硫酸アルミニウム、塩化亜鉛、ホウ酸などが挙げられる。

40

上記金属塩水溶液を添加した混合スラリー中における金属塩水溶液の濃度は、酸化物に換算して0.5~10重量%、さらに1~8重量%の範囲にあることが好ましい。濃度が0.5重量%未満の場合は、粒子径が1μm以下の粒子が多くなり、収率が低下するので好ましくなく、他方、10重量%を越えると、混合スラリーの粘度が高くなり混合スラリーの安定性が低下する。また、粒子径が10μmを越える無機粒子が多くなり、これを除くとやはり収率が低下し、そのまま用いると得られる歯科材料の透明性が低下するので好ましくない。

【0013】

次にこの混合スラリーを噴霧乾燥する。噴霧乾燥方法には特別の制限はないが、所望の大

50

きさの真球状の粒子を得易い方法が好ましく、例えば、ディスク回転式、ノズル式等種々の形態の噴霧乾燥機を使用する方法がある。乾燥条件は混合スラリーの組成、安定性等に応じて適宜選択することができる。

最後に、噴霧乾燥して得られた粒子を加熱処理する。加熱処理温度はシリカ以外の酸化物成分の種類、含有量および酸性珪酸液に由来するシリカの割合によっても異なるが200～1000、さらには500～850の範囲にあることが好ましい。加熱処理温度が200未満の場合は、無機粒子の強度が不十分で、樹脂と配合して得られる歯科材料の強度も低く、摩耗耐久性に劣る傾向がある。加熱処理温度が850を越えると、シリカ以外の酸化物の結晶化が進むことがあり、このため歯科材料の透明性が低下したり、粒子の高度が高くなりすぎて研磨が困難となり、このため透明性、光沢性のある義歯等が得られないことがある。

10

【0014】

このようにして得られる歯科材料用無機粒子は、平均粒子径が1～10 μ mの範囲にあり、比表面積が50～350m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.05～0.5ml/gの範囲にあり、X線の無定型である。また、屈折率は1.47～1.60の範囲にある。

また、得られた歯科材料用無機粒子は、歯科用充填剤樹脂への分散性や密着性を高めるために、必要に応じて表面処理して用いることができる。表面処理方法としては、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシアルキルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤等と粒子を気相、液相で接触させる等の常法が挙げられる。

20

【0015】

【発明の効果】

本発明の歯科材料用無機粒子は、酸性珪酸液に由来するシリカを含んでいるためにシリカ以外の酸化物が結晶化することがなく、このため歯科用充填剤樹脂、ハードコート用樹脂等と混合して用いた場合、透明性に優れ、歯科用材料として用いた場合は天然歯と同程度に透明性を有し、樹脂との密着性、強度、硬度、噛み合わせ時の摩耗に対する耐性等に優れる。

また、本発明方法によれば、真球状で、樹脂との密着性、強度、硬度、噛み合わせ時の摩耗に対する耐性等に優れ、さらに透明性に優れた歯科材料等に好適に用いることのできる歯科材料用無機粒子を経済的に製造することができる。

30

【0016】

【実施例】

以下、実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0017】

【実施例1】

無機粒子(A)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂10重量%)を希釈してSiO₂濃度3重量%としたシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液35gを添加してpHを9.6に調整した。また、SiO₂として濃度3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液(希釈水硝子)を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液525gを調製した。この酸性珪酸液とpH調整した希釈シリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液41gを添加してpHを9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。

40

これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)394gを添加し15分間攪拌して、混合スラリー(A)を調製した。

ついで、ディスク式噴霧乾燥機により、熱風の入り口温度80、出口温度50、混合スラリーの供給速度200g/分の条件で噴霧乾燥した。得られた粉末を110で15時間乾燥し、ついで650で3時間加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(A)を

50

調製した。

得られた粒子の組成と、平均粒子径、比表面積、細孔容積、屈折率およびX線回折による結晶性を測定し、結果を表1に示した。屈折率は(株)アタゴ製のアップ屈折率計により測定した。

また、シリカ・ジルコニア無機粒子(A)の一部をさらに800で2時間加熱処理し、X線回折による結晶性を測定した結果も表1に示した。

【0018】

透明性の評価

ウレタンジメタクリレート65重量部とトリエチレングリコールジメタクリレート35重量部を混合した後、カンファーキノン1重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート2重量部を溶解して重合性単量体とした。この重合性単量体30重量部に、上記650で3時間加熱処理したシリカ・ジルコニア無機粒子(A)70重量部を充分混合して、ペースト状とした。これをテフロン製の鋳型(凹部サイズ:直径15mm、深さ2mm)に均一に充填し、光照射して円形のプレートを得た。

このプレートを、白色と黒色に二分された透明性テスト紙上に、プレートの1/2が黒色上に位置するように置き、白色部および黒色部のプレートの透明性を観察し、これを以下の基準で評価し、結果を表1に示した。

○:黒部が白濁や反射光なく透明性の高い黒、白部も高い透明性を有す。

△:黒部がやや白味を帯び、白部にやや着色の傾向が認められる。

×:黒部が白味を帯び反射光があり、白部に薄茶の着色が認められる。

【0019】

【実施例2】

無機粒子(B)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂10重量%)をSiO₂濃度3重量%に希釈したシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液12gを添加してpHを9.6に調整した。濃度がSiO₂として3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液(希釈水硝子)を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液602gを調製した。

この酸性珪酸液とpH調整したシリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液47gを添加してpH9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)407gを添加して15分間攪拌して、混合スラリー(B)を調製した。

ついで、実施例1と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(B)を調製した。

【0020】

【実施例3】

無機粒子(C)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂10重量%)をSiO₂濃度3重量%に希釈したシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液12gを添加してpHを9.6に調整した。濃度がSiO₂として3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液3360gを調製した。

この酸性珪酸液とpH調整したシリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液261gを添加してpH9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。

これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)747gを添加して15分間攪拌して、混合スラリー(C)を調製した。

ついで、実施例1と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(C)

10

20

30

40

50

)を調製した。

【0021】

【実施例4】

無機粒子(D)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂ 10重量%)をSiO₂ 濃度3重量%に希釈したシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液12gを添加してpHを9.6に調整した。濃度がSiO₂として3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液363gを調製した。

この酸性珪酸液とpH調整したシリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液28gを添加してpH9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)272gを添加して15分間攪拌して、混合スラリー(D)を調製した。

ついで、実施例1と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(D)を調製した。

【0022】

【実施例5】

無機粒子(E)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂ 10重量%)をSiO₂ 濃度3.5重量%に希釈したシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液12gを添加してpHを9.6に調整した。濃度がSiO₂として3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液603gを調製した。

この酸性珪酸液とpH調整したシリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液47gを添加してpH9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)302gを添加して15分間攪拌して、混合スラリー(E)を調製した。

ついで、実施例1と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(E)を調製した。

【0023】

【実施例6】

無機粒子(F)の調製

シリカゾル(触媒化成工業(株)製:カタロイドS-20L、平均粒子径17nm、SiO₂ 10重量%)をSiO₂ 濃度3.62重量%に希釈したシリカゾル1867gに、濃度3重量%のNaOH水溶液12gを添加してpHを9.6に調整した。濃度がSiO₂として3.0重量%の珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリし、濃度がSiO₂として3.0重量%の酸性珪酸液718gを調製した。

この酸性珪酸液とpH調整したシリカゾルを混合し、濃度3重量%のNaOH水溶液56gを添加してpH9.6に調整した酸性珪酸液とシリカゾルの混合スラリーを調製した。これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液(ニューテックス(株)製:ジルコゾールAC-7、ZrO₂:4重量%)754gを添加して15分間攪拌して、混合スラリー(F)を調製した。

ついで、実施例1と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子(F)を調製した。

【0024】

【実施例7】

無機粒子(G)の調製

シリカ以外の成分として硫酸チタニウム水溶液(TiO₂ 濃度:4重量%)を用いた以外

10

20

30

40

50

は実施例 1 と同様にしてシリカ・チタニア無機粒子 (G) を調製した。

【 0 0 2 5 】

【 比較例 1 】

無機粒子 (H) の調製

シリカゾル (触媒化成工業 (株) 製 : カタロイド S - 2 0 L 、平均粒子径 1 7 n m 、 S i O₂ 1 0 重量 %) を S i O₂ 濃度 3 . 5 重量 % に希釈したシリカゾル 1 8 6 7 g に、濃度 3 重量 % の N a O H 水溶液 1 2 g を添加して p H を 9 . 6 に調整した。

これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液 (ニューテックス (株) 製 : ジルコゾール A C - 7 、 Z r O₂ : 4 重量 %) 3 0 7 g を添加して 1 5 分間攪拌して、混合スラリー (H) を調製した。

10

ついで、実施例 1 と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子 (H) を調製した。

【 0 0 2 6 】

【 比較例 2 】

無機粒子 (I) の調製

シリカゾル (触媒化成工業 (株) 製 : カタロイド S - 2 0 L 、平均粒子径 1 7 n m 、 S i O₂ 1 0 重量 %) を S i O₂ 濃度 3 . 5 重量 % に希釈したシリカゾル 1 8 6 7 g に、濃度 3 重量 % の N a O H 水溶液 1 2 g を添加して p H を 9 . 6 に調整した。

これに、シリカ以外の成分として硝酸ジルコニウム塩水溶液 (ニューテックス (株) 製 : ジルコゾール A C - 7 、 Z r O₂ : 4 重量 %) 5 4 5 g を添加して 1 5 分間攪拌して、混合スラリー (I) を調製した。

20

ついで、実施例 1 と同様に噴霧乾燥および加熱処理してシリカ・ジルコニア無機粒子 (I) を調製した。

【 0 0 2 7 】

【 比較例 3 】

無機粒子 (J) の調製

シリカ以外の成分として硫酸チタニウム水溶液 (T i O₂ 濃度 : 4 重量 %) を用いた以外は比較例 1 と同様にしてシリカ・チタニア無機粒子 (J) を調製した。

【 0 0 2 8 】

【 比較例 4 】

30

無機粒子 (K) の調製

S i O₂ 濃度 3 . 0 重量 % の酸性珪酸液 7 0 g と、硝酸ジルコニウム塩水溶液 3 1 8 g とを用いた以外は実施例 1 と同様にしてシリカ・ジルコニア無機粒子 (K) を調製した。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

	混合スラリーの組成				無機粒子						
	シリカ	珪酸	他の	平均	比表	細孔	屈折	結晶性	透明性		
	ソル	液	酸化物	粒子径	面積	容積	率	650℃	800℃		
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(μm)	(m^2/g)	(ml/g)		(*1)			
実施例 1	64	18	ZrO ₂	18	3.5	150	0.25	1.52	A	A	○
実施例 2	62	20	ZrO ₂	18	3.7	173	0.19	1.52	A	A	○
実施例 3	30	54	ZrO ₂	16	3.5	260	0.27	1.51	A	A	○
実施例 4	72	14	ZrO ₂	14	4.0	175	0.27	1.51	A	A	○
実施例 5	65	21	ZrO ₂	14	3.0	167	0.15	1.51	A	A	○
実施例 6	52	20	ZrO ₂	28	3.3	176	0.12	1.53	A	A	○
実施例 7	64	18	TiO ₂	18	3.5	165	0.16	1.54	A	A	○
比較例 1	82	-	ZrO ₂	18	3.4	180	0.18	1.53	C	C	△
比較例 2	72	-	ZrO ₂	28	3.5	160	0.15	1.55	C	C	×
比較例 3	82	-	TiO ₂	18	3.5	155	0.17	1.54	C	C	△
比較例 4	79	3	ZrO ₂	18	3.5	155	0.17	1.54	C	C	△

(*1) A : 無定型、C : 結晶性

10

20

フロントページの続き

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開平07-196428(JP,A)
特開昭60-233007(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 6/027

A61K 6/02

C01B 33/12