(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/070260 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/849 (2020.01) *A61K 6/878* (2020.01)
A61C 5/60 (2017.01) *A61K 6/887* (2020.01)
A61C 13/00 (2006.01) *C01B 33/18* (2006.01)
A61C 13/15 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/029044

(22) 国際出願日： 2023年8月9日(09.08.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-153435 2022年9月27日(27.09.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社トクヤマデンタル (**TOKUYAMA DENTAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東１丁目３８番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大矢 直之 (**OYA, Naoyuki**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目３８番９号 株式会社トクヤマデンタル内 Tokyo (JP). 森▲崎▼ 宏 (**MORISAKI, Hiroshi**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目３８番９号 株式会社トクヤマデンタル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人南青山国際特許事務所 (**MINAMI AOYAMA PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒1070062 東京都港区南青山６－１１－３ 南青山三樹ビル６Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** DENTAL CURABLE COMPOSITION, BLANK FOR DENTAL-CUTTING WORK, PRODUCTION METHOD FOR SILICA-BASED COMPOSITE OXIDE POWDER BODY, AND DENTAL FILLER

(54) 発明の名称： 歯科用硬化性組成物、歯科切削加工用ブランク、シリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法及び歯科用充填材

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a blank that is for dental-cutting work and that has a portion to be subjected to cutting work and comprising a hybrid resin that contains spherical particles of a silica-based composite oxide, and that has a color appearance less likely to change depending on the thickness. [Solution] The present invention uses, as a portion to be subjected to cutting work, a cured body of a dental curable composition that contains, with respect to 100 parts by mass of a radical polymerizable monomer, 100-800 parts by mass of a silica-based composite oxide powder body that has an average primary particle size of 350-600 nm, that is formed of spherical particles, of a silica-based composite oxide, having a silica content of 80-92 mol% and not including silica cores, and that is obtained through control of, when depositing the silica-based composite oxide powder body by adding a basic solution to a raw material solution in which a condensable compound such as tetraethyl silicate or tetra(n-butoxy)zirconate is dissolved, solvent compositions of the respective solutions.

(57) 要約：【課題】 シリカ系複合酸化物の球状粒子を含み、厚みによって外観色が変化し難いハイブリッドレジンからなる被切削加工部を有する歯科切削加工用ブランクを提供すること。【解決手段】 テトラエチルシリケートやテトラ（ｎ－ブトキシ）ジルコネートなどの縮合性化合物が溶解した原料溶液を塩基性溶液に添加してシリカ系複合酸化物のシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させるに際し、上記各溶液の溶媒組成を制御することにより得られる、シリカ含有率が８０～９２モル％でありシリカコアを有しない球状粒子であるシリカ系複合酸化物の球状粒子からなる、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍのシリカ系複合酸化物粉粒体を、ラジカル重合性単量体１００質量部に対して１００～８００質量部を含む歯科用硬化性組成物の硬化体を被切削加工部として用いる。

WO 2024/070260 A1

［続葉有］

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

明　細　書

発明の名称 ：

歯科用硬化性組成物、歯科切削加工用ブランク、シリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法及び歯科用充填材

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用硬化性組成物、歯科切削加工用ブランク、シリカ系複合酸化物粉粒体及び歯科用充填材に関する。

背景技術

[0002] 歯科充填治療で用いられるコンポジットレジン（以下、「ＣＲ」と略記することもある。）は、ハイブリッドレジン（以下、「ＨＲ」と略記することともある。）と呼ばれる硬化体を与える歯科用硬化性組成物である。また、ＨＲは、歯科補綴修復で用いられるインレー、アンレー、クラウン、ブリッジ、インプラント上部構造体などの材料としても広く使用されている。

[0003] ＨＲの原料となる歯科用硬化性組成物は、強度等の点から、シリカ等の無機充填材、メタクリレート樹脂などの重合性単量体および重合開始剤を含有する組成物からなり、切削や研磨の作業性や高審美性の点から、無機充填材としては球状無機酸化物粒子からなる粉粒体（無機粉粒体）が使用されることが多い（特許文献１参照）。そして、球状無機酸化物粒子の粉粒体である充填材としては、周期律表第Ｉ～ＩＶ族からなる群から選ばれた少なくとも１種の金属成分と、ケイ素成分とを主な構成成分とする無機酸化物であるシリカ系複合酸化物、特にシリカ－ジルコニア酸化物などのシリカ－チタン族系複合酸化物の球状粒子からなる粉粒体が、一般的に使用されている（特許文献１～３参照）。

[0004] なお、一般的に、これらシリカ系複合酸化物の球状粒子からなる粉粒体は、ケイ素や各種金属のアルコキシドなどの加水分解性（縮合性）化合物を塩基性含水溶液中で加水分解及び脱水縮合させる所謂ゾルゲル法で製造されるが、上記ゾルゲル法においては、塩基性含水溶液中にシリカの原料化合物の

み添加してシリカのコア（粒成長の種子或いは核）を形成してから、シリカの原料化合物と金属酸化物の原料化合物の混合物を添加して前記シリカのコアの周りに複合酸化物層を成長させると、得られる粉粒体の粒度分布を良好なものとすることができる（粒子径のそろった球状粒子からなる粉粒体が得られる）とされている（特許文献３）。そして、歯科用充填材として使用されるシリカ－チタン族系複合酸化物の球状粒子からなる粉粒体においてもそのような方法で製造されることが多い（たとえば、特許文献２の製造例５及び６参照）。

[0005] デジタル技術の進展に伴い近年急速に普及が進んでいる歯科切削加工用ブランクにおいても、上記したようなシリカ－チタン族系複合酸化物粉粒体を配合したＨＲで構成された被切削加工部を有する歯科切削加工用ハイブリッドレジン系ブランク（以下、歯科切削加工用ハイブリッドレジン系ブランクを単に「ＨＲブランク」ともいう。）が知られている（特許文献４参照。）。なお、歯科切削加工用ブランクとは、コンピュータ支援設計（ＣＡＤ：Computer Aided Design）及びコンピュータ支援製造（ＣＡＭ：Computer Aided Manufacturing）技術を用いた切削加工システム（ＣＡＤ／ＣＡＭシステム）の切削加工機に取り付け可能にした専用被切削体（ミルブランクとも呼ばれる。）意味し、通常は、非金属材料からなる所定形状のブロック状被切削加工部とこれを切削加工機に取り付けるための部材とを有する。そして、ＣＡＤ／ＣＡＭシステムにより、被切削加工部を、口腔内形状や模型形状等のデジタル情報に基づきＣＡＤにより設計された補綴物形状に切削加工して（ＣＡＭ）して、目的とする形状の歯科用修復物が高精度に作製される。

[0006] ところで、ＨＲを歯科用補綴物材料として使用する場合には、審美性の観点から顔料等の着色剤を用いて天然歯牙の色（色相と、明度及び彩度の混合指標との組み合わせからなる指標、又は色相、明度及び彩度を考慮した指標で表される。以下このような指標で特定される色を「シェード」ともいう。）と近似した色に調色されたものを使用する必要がある。天然歯牙の色（シェード）には個人差があるため、ＨＲやＣＲの製品については、通常、互い

異なる所定の色（シェード）に調色したものを複数準備し、その中から修復する歯牙の色或いはその周囲の歯牙の色（シェード）をとマッチするものを選定して使用するのが一般的である。

[0007] このような色（シェード）の選定（一般に、「シェードテイキング」と言われる。）は、シェードガイドと呼ばれる歯牙の色調見本を用いて行われるのが一般的である。シェードガイドには、色見本の数や色見本を保持する保持用器具の構成等が色の判定作業をしやすいように工夫された様々なものがあるが、全１６種の色の見本からなり、該シェードガイドと修復部位および周囲の歯の色とを照らし合わせることで修復部位の色を決定することができるＶＩＴＡ社製の”ＶＩＴＡ　Ｃｌａｓｓｉｃａｌ”(商品名)が、最も広く普及している。ＶＩＴＡシェードガイドでは、Ａ～Ｄ系統の色を明度によって分類し記号を付して表している。すなわちＡ系統（赤茶）、Ｂ系統（赤黄）、Ｃ系統（灰）及びＤ系統（赤灰）に分類し、１６シェードを明度順（明度高→低）に並べると、「Ｂ１→Ａ１→Ｂ２→Ｄ２→Ａ２→Ｃ１→Ｃ２→Ｄ４→Ａ３→Ｄ３→Ｂ３→Ａ３．５→Ｂ４→Ｃ３→Ａ４→Ｃ４」となっており、ＨＲ製歯科材料や、ＣＲが商品化（製品化）される場合には、（ＨＲやＣＲ硬化体の外観色が）上記１６種のシェード或いはその中から選ばれる幾つかのシェードとなるものが取り揃えられることが多い。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特公平３－１０６０３号公報

特許文献2：特開平８－１２３０５号公報

特許文献3：特公平１－３８０４４号公報

特許文献4：特開２０１７－２１３３９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らが検討したところ、特許文献２に記載されるようなゾルゲル法

を用いて合成されたシリカ－ジルコニア酸化物のシリカ系複合酸化物粉粒体を用い、特許文献２に記載されるような無機組成物として配合したＨＲは、機械的強度、耐摩耗性及び表面滑沢性が優れたものとなることが確認された。一方で、調色した上記ＨＲについては、厚さによって目視で観察される色調が異なる場合があることが判明した。具体的には、歯冠形態においてＨＲの厚みが薄い場合は、青味が強くなり、厚さが厚い場合には赤味が強くなる場合があることが判明した。なお、ＨＲはある程度の透明性を有するため、厚さによって外観色の濃淡が変化することは良く知られたことであるが、厚さによって青味と赤味のバランスが変化することはほとんど認識されていない。

[0010] ＨＲの厚みよって色調が変化すると、その程度にもよるが、商品として提供されるＨＲ製歯科材料やＣＲのシェードテイキングに混乱を来すことになる。すなわち、各商品について取り揃えられるシェードは、所定の厚さ（以下、「基準厚み」ともいう。）を有するＨＲ（又はＣＲ硬化体）の外観色によって決定しなければならず、実際の使用形態（補綴物に加工された状態や充填された状態）におけるＨＲ（又はＣＲ硬化体）の厚さと基準厚みとに差が生じる場合には、その差の大きさに応じて色ズレ（外観色の不一致の程度）が生じることになる。

[0011] たとえば、上記色ズレを起こすような系のＨＲを用いた１．５ｃｍ×１．５ｃｍ×２ｃｍ程度の大きさの直方体形状の被切削加工部を有するＨＲブランクのシェードを基準厚み１ｍｍで決定した場合には、被切削加工部の外観色は、決定されたシェードよりも赤味が強いものとなってしまう。このため、上記色ズレを起こすことを知らないユーザーにとっては、商品のシェードか間違っているのではないかという誤解を与えることになるばかりでなく、実際に作成した補綴物の主要部分の厚さが基準厚みと異なる場合には、原理的には、所期の色調調和性が得られないことになる。

[0012] そこで、本発明は、どのような系のＨＲが、厚さによって外観色の青味と赤味のバランスが変化するのかを明らかにして、上記厚みによる色ズレを起

こさない調色ＨＲを与えることができる歯科用硬化性組成物を提供し、延いては厚みによる色ズレを起こさない調色ＨＲからなる被切削加工部を有するＨＲブランク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

[0013] 本発明は、上記課題を解決するものであり、本発明の第一の形態は、ラジカル重合性単量体：１００質量部、及びケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウム含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体：１００～８００質量部を含む歯科用硬化性組成物である。

[0014] 上記形態の歯科用硬化性組成物（以下、「本発明の歯科用硬化性組成物」ともいう。）においては、前記平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０である、ことが好ましい。

[0015] 本発明の歯科用硬化性組成物においては、色素をさらに含むことが好ましい。

[0016] 第二の本発明の形態は、被切削加工部を有する歯科切削加工用ブランクにおいて、歯科用硬化性組成物の硬化体を含む被切削加工部を有することを特徴とする前記歯科切削加工用ブランク（以下「本発明の歯科切削加工用ブランク」ともいう）。

[0017] 第三の本発明の形態は、第１の有機溶媒を含有する第１の溶媒に、縮合性ケイ素化合物及び縮合性金属化合物を溶解することで、原料溶液を準備する工程と、

第２の有機溶媒及び水を含有する第２の溶媒を含む塩基性溶液に、前記原料溶液を添加し、前記縮合性ケイ素化合物と前記縮合性金属化合物とを加水分解・縮合させることで、ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％である球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させる工程と、

を含み、

前記第１の有機溶媒中、メタノールの含有率が８０質量％以上であり、

前記第２の有機溶媒中、炭素数３のアルキル基を有するアルコール及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率が、８０質量％以上であり、かつ、炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールの含有率が、５～５０質量％であり、

前記第１の有機溶媒及び前記第２の有機溶媒の合計質量に対して、炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールの含有率が６５質量％以上となるように、前記塩基性溶液中に前記原料溶液を添加することで、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、前記球状粒子の内部にシリカコアを有しない前記シリカ系複合酸化物粉粒体を析出させることを特徴とする、シリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法である。

[0018] 上記形態の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう。）においては、前記原料溶液準備工程が、

シリコンアルコキシド、メタノール、水、及び酸を混合することで、前記シリコンアルコキシドの部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマーが溶解した第１組成物を調製する工程と、

前記金属の金属アルコキシドと、該金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒と、を混合することで、前記金属アルコキシド、その部分加水分解物、及び該部分加水分解物が縮合したオリゴマーの少なくとも１つが溶解した第２組成物を調製する工程と、

前記第１組成物及び前記第２組成物を混合して、前記原料溶液を調製する工程と、

を含む、ことが好ましい。

また、前記平均一次粒子径の標準偏差値を１．００～１．３０の範囲内とする、ことが好ましい。

[0019] 第四の本発明の形態は、ラジカル重合性単量体を含む歯科用硬化性組成物に配合される歯科用充填材であって、

ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物

から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、該平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０の範囲内であり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体であることを特徴とする、歯科用充填材である。

[0020] 上記形態の歯科用充填材（以下、「本発明の歯科用充填材」ともいう。）においては、 前記ラジカル重合性単量体が（メタ）アクリル化合物系ラジカル重合性単量体であり、

２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する、前記球状粒子の屈折率をn_Fで表し、前記ラジカル重合性単量体の硬化体の屈折率をn_Pで表したときに、

式：０．０１＜n_F-n_P＜０．１

を満足する歯科用充填材であることが好ましい。

発明の効果

[0021] 本発明の歯科用硬化性組成物は、シリカ系複合酸化物粉粒体を無機充填材と配合している従来の歯科用硬化性組成物と同様に、強度、切削や研磨の作業性、及び高審美性が良好な硬化体を与えることができるだけでなく、上記粉粒体として特定の条件を満足するシリカ系複合酸化物粉粒体（本発明の歯科用充填材を構成するものでもある。）を用いたことによって、硬化体の厚みによって起こる前記色ズレが起こり難いという特長を有する。

[0022] このため、本発明の歯科用硬化性組成物の硬化体を被切削加工部とする本発明の歯科切削加工用ブランクは、被切削加工部にシリカ系複合酸化物球状粒子が配合されているにも拘らず、被切削加工部の外観上の色調（シェード）をベースにシェードテイキングを行うことができるため、製品に対する違和感が発生し難いという特長を有する。

[0023] また、本発明の製造方法によれば、歯科用硬化性組成物に配合したときに、硬化体の厚みによる色ズレを起こし難いシリカ系複合酸化物粉粒体を効率よく製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0024] １．本発明の概要

本発明者らは、特許文献２に記載されるようなゾルゲル法を用いて合成されたシリカ－ジルコニア酸化物のシリカ系複合酸化物粉粒体をＨＲに用いた場合に、ＨＲの外観色が厚みによって異なる現象が発生する原因について検討を行った。その結果、上記現象は、シリカ－ジルコニア酸化物のシリカ系複合酸化物の粉粒体を構成する球状粒子がシリカ成分のみから成るコア（シリカコア）を有する場合に顕著に表れ、このようなシリカコアを有さずに全体が複合酸化物で構成される粒子（コアレス粒子ともいう。）によって構成される場合には現れ難いこと、及びシリカ－ジルコニア酸化物等のシリカ－チタン族系のシリカ系複合酸化物の球状粒子を、チタン族系酸化物の組成比が高い条件にて、シリカコアを形成させずに製造しようとした場合には、平均一次粒子径が３５０ｎｍ以上となるような比較的大粒径の球状粒子からなる粉粒体を得ることが非常に困難である、という知見を得るに至った。

[0025] そこで、平均一次粒子径が３５０ｎｍ以上である、シリカ－チタン族系複合酸化物等のシリカと金属酸化物との複合酸化物の球状コアレス粒子によって構成される粉粒体を製造する条件について更に検討を行った。この結果、シリカ成分の原料となる縮合性ケイ素化合物と、金属酸化物成分の原料となる縮合性金属化合物とが、有機溶媒（第１の有機溶媒）に溶解した原料溶液を、アンモニア水及び水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）を含む塩基性水溶液に添加して球状粉粒体を析出させるに際して、（ｉ）前記原料溶液中に含まれる有機溶媒（第１の有機溶媒）を、メタノールを主成分とするものとし、（ｉｉ）前記塩基性水溶液中の第２の有機溶媒として炭素数１～３のアルキル基を有するアルコールと、炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールとを併用すると共にその組成を制御し、（ｉｉｉ）さらに前記原料溶液を添加した後における前記塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（すなわち、第１及び第２の有機溶媒）の合計質量の６５質量％以上を炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールとした場合には、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

このような本発明の製造方法で得られるシリカ系複合酸化物粉粒体を構成

する球状粒子は、内部にシリカコアを有さない。

[0026] なお、シリカコアを有する、従来のシリカ系複合酸化物球状粉粒体を用いた場合に、ＨＲの厚みにより外観色が変化する原因は、必ずしも明らかではなく、本発明は何ら論理に拘束されるものではないが、本発明者らは次のようなものであると考えている。すなわち、シリカコアを有する場合には、シリカコアと周囲の複合酸化物であるシェルとの屈折率差が異なるためシリカコアが微細粒子と認識されて、厚さが薄い場合には透過光が所謂レイリー散乱を起こして入射した光のうち青色光が散乱される（以下、該散乱光を「青色散乱光」とも呼ぶ。）ため、青味掛かって見えるようになるものと考えられる。加えて、シリカコアを有するシリカ系複合酸化物球状粉粒体を含む歯科用硬化性組成物では前記青色散乱光の影響を抑制するために、赤及び黄色顔料の添加量を増加させることが多く、このような場合には、硬化体の厚みが厚くなると、顔料の色調が強く発色するようになり、硬化体の色調が赤味掛かって見えるもの一因であると考えられる。

ここで、シリカコアとは、粒成長の核として作用するものであり、実質的にシリカのみからなる粒子であり、その形状や大きさは特に限定されないが、典型的には球状であり、０．０１０～０．４０μｍの粒子径を有する。

[0027] また、溶媒種をコントロールすることによりシリカコアレスで大粒径粒子（平均一次粒子径の大きな粉粒体）が得られるようになったのは、原料溶液中で縮合性ケイ素化合物と縮合性金属化合物とが反応して、溶解性複合体（すなわち構造中にケイ素原子及び金属原子の両方を有するオリゴマー）が形成されると共に、塩基性水性有機溶液（塩基性水溶液）に添加したときに粒子の核の形成速度が遅くなり（一気にたくさんの核が形成されなくなり）粒成長できるようになったためであると考えている。

[0028] 前記したように、シリカジルコニア等のシリカ－チタン族系のシリカ系複合酸化物の球状粒子からなる粉粒体については、シリカコアを形成させずに平均一次粒子径が３５０ｎｍ以上となるような比較的大粒径の粉粒体を得ることが非常に困難であり、本発明者の知る限りにおいて、そのようなシリカ

コアレスの大粒径シリカ－チタン族系複合酸化物球状粉粒体からなる歯科用充填材は知られていない。本発明の歯科用硬化性組成物は、このような歯科用充填材（すなわち、本発明の歯科用充填材）を構成するシリカコアレスの大粒径シリカ－チタン族系複合酸化物の粉粒体を効率的に製造することが可能とする本発明の製造方法によって始めて実現可能となったものである。そこで、以下の「２．本発明の詳細」において、（１）本発明の製造方法について説明した上で、（２）本発明の歯科用充填材、（３）本発明の歯科用硬化性組成物、及び（４）本発明の歯科切削加工用ブランクについて詳しく説明する。

[0029] なお、本明細書においては特に断らない限り、数値ｘ及びｙを用いた「ｘ～ｙ」という評価は「ｘ以上ｙ以下」を意味するものとする。かかる表記において数値ｙのみに単位を付した場合には、当該単位が数値ｘにも適用されるものとする。また、本明細書において、複合酸化物とは、複数種類の酸化物が複合化したものを意味し、その各組成は、複合酸化物を構成する全酸化物量（モル）に対する、該複合酸化物を構成する特定の１種の酸化物の含有量（モル）の比を当該特定の１種の酸化物の含有率として表すものとする。さらに、「（メタ）アクリル」との用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の両者を意味する。同様に、「（メタ）アクリレート」との用語は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両者を意味し、「（メタ）アクリロイル」との用語は、「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両者を意味する。

[0030] ２．本発明の詳細

（１）本発明の製造方法

（１－１）概要

本発明の製造方法は、ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウム含む（１種又は複数種の）金属と、の複合酸化物であって、シリカ（ケイ素酸化物）の含有率が８０～９２（モル％）である、シリカ系複合酸化物粉粒体を製造する方法であり、従来の所謂ゾルゲル法でコアレス球状粒子からなる粉

粒体を製造する場合と同様に、以下に示す原料溶液の準備工程と、シリカ系複合酸化物粉粒体の析出工程とを含む。

ケイ素の組成比としての、シリカの含有率は、複合酸化物を構成する全酸化物量（モル）に対するシリカの含有量（モル）の比として表したものである。

[0031] 原料溶液の準備工程：シリカ成分の原料となる縮合性ケイ素化合物；及び目的物である球状粒子を構成するシリカ系複合金属酸化物の金属酸化物成分の原料となる少なくとも１種の縮合性金属化合物；が、第１の有機溶媒を含む第１の溶媒中に溶解した原料溶液を準備する工程。ここで、第１の溶媒は、水を含んでいてもよい。また、該原料溶液中で、前記縮合性ケイ素化合物と、前記縮合性金属化合物とが反応して、溶解性複合体を形成していてもよい。該原料溶液に含まれる前記縮合性ケイ素化合物に由来するケイ素原子と、前記縮合性金属化合物に由来する少なくとも１種の金属原子との量比は、目的物であるシリカ系複合酸化物の組成に対応している。例えば、原料溶液には、テトラエチルシリケート（縮合性ケイ素化合物）やテトラ（ｎ－ブトキシ）ジルコネート（縮合性金属化合物）などの縮合性化合物が溶解している。

シリカ系複合酸化物粉粒体の析出工程：塩基性化合物が水と、第２の有機溶媒（水溶解性有機溶媒）とを含有する第２の溶媒に溶解した塩基性溶液中に、前記原料溶液を添加して、前記縮合性ケイ素化合物と前記縮合性金属化合物とを加水分解・縮合させることで、球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させる工程。

[0032] そして、（ｉ）前記原料溶液における水を除く有機溶媒（第１の有機溶媒）として、メタノール含有率が８０質量％以上の有機溶媒を使用し、

（ｉｉ）前記塩基性溶液における水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）として、炭素数１～５の短鎖のアルキル基を有するアルコールを含むことができ、炭素数３のアルキル基を有するアルコール及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率が８０質量％以上であり、且つ、炭素数

３以下のアルキル基を有するアルコールの含有量が５～５０質量％である水溶解性有機溶媒を使用し、

（ｉｉｉ）更に、前記原料溶液を添加した後における前記塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（第１及び第２の有機溶媒）の合計質量の６５質量％以上を、炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールとすることにより、前記析出工程において、粒子内部にシリカコア（シリカのみからなるコア）を有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させると共に、析出する粉粒体の平均一次粒子径を３５０～６００ｎｍとすることを特徴としている。

[0033] なお、一般的な縮合性ケイ素化合物や縮合性金属化合物の濃度の原料溶液を用いた場合、これらの加水分解により生成した、アルコール等の有機物の濃度は小さく、また、該有機物が与える影響は小さく、各溶液中の各種アルコール濃度を正確に分析することは困難である。このため、上記（ｉ）～（ｉｉｉ）で規定する各アルコールの含有率は、溶媒として使用した有機溶媒量に基づき算出されるものとしている。また、本発明におけるシリカ系複合酸化物粉粒体（球状粒子からなる無機粉粒体又は無機フィラー）の平均一次粒子径とは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像による画像解析により決定される平均一次粒子径を意味し、粉体試料をＳＥＭで、全体の形状が確認できる球状粒子が視野内に１００個以上含まれるように５０００～１００００００倍の倍率で観察したときに得られる画像（又は写真）に基づき、任意に選択した３０個以上の各粒子の最大径（ｎｍ）を測定し、その総和を個数：ｎ（≧３０の自然数）で除した値を意味する。すなわち、各粒子の最大径をx_i（ｉは１～ｎの自然数である。）で表し、平均一次粒子径をx_{AV}で表した場合、

$$x_{AV} = (\Sigma x_i) / n$$

で定義される値を意味する。ここで、各粒子の最大径（ｎｍ）を測定に際して、市販の画像解析ソフトを用いてもよい。所謂ゾルゲル法で得られる球状粒子は、粒子径が揃っており、極端に大きな粒子や極端に小さな粒子はほとんど存在しないことが知られており、本発明の製造方法においてもこの点は

同様であることから、上記方法で決定される平均一次粒子径は、全体の平均一次粒子径を表すものといえる。

[0034] 前記したように一般的なゾルゲル法を採用した場合には、シリカコアレスの大粒径のシリカ系複合酸化物球状粒子を得ることが困難であったのに対し、本発明の製造方法では、原料溶液における第１の有機溶媒の組成、並びに、第２の有機溶媒（塩基性溶液中の水溶解性有機溶媒）の組成および原料溶液と塩基性溶液の混合比を制御すること等により、原料溶液を添加した後における前記塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（第１の有機溶媒及び第２の有機溶媒）の組成を制御することによって、おそらく核形成速度及び粒成長速度が好適に制御されて、シリカコアレスの大粒径のシリカ系複合酸化物の球状粒子を効率的に得ることができるようになっている。

[0035] 後述する比較例に示されるように、前記条件（ｉ）を満足せずに、前記原料溶液における水を除く全有機溶媒（第１の有機溶媒）中のメタノール濃度（以下、「原料溶液の第１の有機溶媒中のメタノール濃度」ともいう。）が８０質量％未満の時には粒子同士の凝集が生じやすくなり均斉度の高い粒子を得ることができない。

また、前記塩基性水溶液中の水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）が前記条件（ｉｉ）を満足しない場合には、粒子同士の凝集が生じやすくなり均斉度の高い粒子を得ることができず、粒子を３５０ｎｍ以上へ成長させることもできない。

さらに、前記条件（ｉｉｉ）を満足せずに前記原料溶液添加後の塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（第１の有機溶媒及び第２の有機溶媒）中の炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールの濃度（以下、「原料液添加後塩基性溶液の有機溶媒中特定アルコール濃度」ともいう。）を、６５質量％未満とした時には、核粒子の析出が促進されるため、シリカ系複合酸化物の球状粒子の粒径が小さくなり、粒子を大きく成長させることができず、結果として平均一次粒子径が３５０ｎｍ以上の粉粒体を得ることができない。

効果の観点から、原料溶液の第１の有機溶媒中のメタノール濃度は８０～９８質量％とすることが好ましく、原料液添加後塩基性溶液の有機溶媒中特定アルコール濃度は、６５～８５質量％とすることが好ましい。

[0036] 本発明の製造方法によれば、例えば、平均一次粒子径の標準偏差値を１．００～１．３０の範囲、更には１．００～１．２５の範囲といった粒度分布の幅の狭い（粒子径の揃った）前記球状粒子からなる粉粒体を得ることができる。また、形状についても平均均斉度が０．６～０．７、特に０．８～０．９と真球に近い球状粒子からなる粉粒体を得ることができる。

[0037] なお、平均一次粒子径の標準偏差値とは、平均一次粒子径を決定するのに用いた前記ＳＥＭ画像における前記３０個以上、好ましくは１００個以上の球状粒子の粒子径の標準偏差をσ（ｎｍ）としたときに、式：標準偏差値＝｛（x_{AV}＋σ）／x_{AV}｝で定義されるものであり、平均均斉度とは、球状粒子の長径に対する短径の比の平均値であり、上記ｎ（≧３０、好ましくは≧１００の自然数）個の球状粒子の核粒子ついて測定される最大径である長径をL_iとし、該長径に直交する方向の径である短径をB_iとしたときに、式：平均均斉度＝｛Σ（B_i／L_i）／ｎ｝で定義されるものである。

以下、本発明の製造方法の各工程について使用する原料や有機溶媒を含めて詳細に説明する。

[0038] （１－２）詳細

（Ａ）原料溶液の準備工程

原料溶液準備工程では、ケイ素（金属ではない。）の酸化物であるシリカ成分の原料となる縮合性ケイ素化合物；及び目的物である粉粒体の球状粒子を構成するシリカ系複合金属酸化物の金属酸化物成分の原料となる、少なくとも１種の縮合性金属化合物が、第１の有機溶媒を含有する第１の溶媒に溶解した原料溶液を準備する。上記第１の溶媒は、水を含んでいてもよい。上記原料溶液中では、上記縮合性ケイ素化合物と上記縮合性金属化合物と、が反応して、溶解性複合体を形成していてもよい。また、該原料溶液に含まれる上記縮合性ケイ素化合物に由来するケイ素原子と前記縮合性金属化合物に

由来する少なくとも１種の金属原子の量比は、目的物であるシリカ系複合酸化物粉粒体を構成するの粒子の組成に対応している。

[0039] ここで、縮合性ケイ素化合物とは、縮重合することにより３次元的にシロキサン結合を成長させて（組成式：SiO_2で表される）シリカ構造を形成できる化合物を意味し、典型的には、シリコンアルコキシド及び／又はその誘導体であり、例えば、上記第１組成物においては、酸性下で形成されたシリコンアルコキシドの部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマーが、これに該当する。また、縮合性金属化合物とは、縮重合することにより３次元的に金属原子－酸素原子結合を成長させて、金属原子の種類に応じて安定な酸化物組成の構造を形成できる化合物を意味し、典型的には金属アルコキシド及び／又はその誘導体であり、例えば、上記第２組成物においては、金属アルコキシド、その部分加水分解物、及びこれらが縮合したオリゴマーからなる群より選ばれる少なくとも１種が、これに該当する。

[0040] 本発明の製造方法の原料溶液準備工程では、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍのシリカコアレスのシリカ系複合酸化物粉粒体を効率よく得るために、原料溶液の有機溶媒（第１の有機溶媒）中のメタノール濃度を８０質量％以上、好ましくは８５～９５質量％とする必要がある。

[0041] なお、全有機溶媒（第１の有機溶媒）の２０質量％以下、好ましくは１０～１８質量％を占める（メタノール以外の）他の有機溶媒としては、極性有機溶媒、具体的には、２－プロパノール、１－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール等のアルコール類が使用される。また、原料溶液中における縮合性ケイ素化合物の濃度は、シリコンアルコキシド換算のモル／リットルで表して通常、１．１～１．９モル／リットル、好ましくは１．６～１．８でモル／リットルある。

[0042] 原料溶液準備工程は、操作性及び組成制御の容易性等の観点から、（ａ１）シリコンアルコキシド、メタノール、水及び酸を混合して、シリコンアルコキシドの部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマー（縮合性ケイ素化合物）が溶解した第１組成物（シリカ成分原料組成物）

を調製する工程（第１組成物調製工程ともいう。）；（ａ２）少なくともチタン又はジルコニウム含む（１種又は複数種の）金属の金属アルコキシド及び該金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒を混合して、前記金属アルコキシド、その部分加水分解物及び該部分加水分解物が縮合したオリゴマーからなる群より選ばれる少なくとも１種（縮合性金属化合物）が溶解した第２組成物（金属酸化物成分原料組成物）を調製する工程（第２組成物調製工程ともいう。）；及び（ａ３）前記第１組成物及び前記第２組成物を用いて前記原料溶液を調製する工程（原料溶液調製工程ともいう。）を含んでなる、ことが好ましい。以下に、上記各工程の詳細について説明する。

[0043] （Ａ１）第１組成物調製工程

シリカ成分原料組成物である第１組成物調製工程では、シリコンアルコキシド、メタノール、水及び酸を混合して、溶液中で縮合性ケイ素化合物を生成させる。本工程で使用するシリコンアルコキシドは、式：Ｓｉ（ＯＲ）$_4$（式中、Ｒはアルキル基を示す。）で表される化合物である。特に、反応性の制御が容易であり、均一な粒子径を有する粒子を得やすいという点から、式中のＲがメチル基、エチル基、イソプロピル基、又はブチル基であるシリコンアルコキシドを使用することが好ましい。シリコンアルコキシドは、必ずしも単量体として存在していなければならない訳でなく、二量体、三量体等の縮合物を含んでいてもよい。

[0044] 混合方法は、３５～５５℃で容器内に保持されたメタノールに、撹拌下でシリコンアルコキシド、水及び酸を添加するのが好ましい。このとき、メタノールの量は、メタノール１リットル当たりのシリコンアルコキシドのモル数が２．０～３．０モル／リットル、特に２．５～２．９モル／リットルとなるような量とすることが好ましい。また、添加順序等は特に限定されず、水及び酸を添加した後にシリコンアルコキシドを添加してもよく、シリコンアルコキシドを添加した後に水及び酸を添加してもよい。水及び酸は別々に添加にしてもよいし、酸水溶液の形で添加してもよい。酸としては工業的に容易に入手できる点から塩酸や硫酸といった無機酸が好ましい。上述した平

均一次粒子径を有する粒子を生産性高く製造できる点から、シリコンアルコキシドに対する水のモル比は、０．１～１の範囲とすることが好ましい。また、使用する酸の量は、当該酸が放出するプロトン量が、シリコンアルコキシドに対してモル比で２．０×１０$^{-5}$～１．０×１０$^{-3}$となる量添加することが好ましい。さらに、添加終了後は３５～５５℃で１～２０時間程度撹拌を続けることが好ましい。このような条件で反応を行うことによりシリコンアルコキシドのアルコシキ基の一部が加水分解されて－ＯＨとなると共にさらにその一部が脱水（或いは脱アルコール）縮合して、部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマーからなる縮合性ケイ素化合物が形成される。

[0045] （Ａ２）第２組成物調製工程

金属酸化物成分原料である第２組成物調製工程では、少なくともチタン又はジルコニウム含む１種又は複数種の金属のアルコキシドと該金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒とを混合する。当該工程において、チタン又はジルコニウムを含む金属アルコキシドとして好ましいものを例示すれば、Ｔｉ（OC_3H_7）$_4$、Ｔｉ（OC_4H_9）$_4$、Ｚｒ（OC_4H_9）$_4$等を挙げることができる。

[0046] チタン又はジルコニウムを含む金属アルコキシド以外の金属アルコキシド（その他金属アルコキシドともいう。）を併用する場合、好適に使用されるその他金属アルコキシドを例示すれば、Ｂａ（OC_3H_7）$_2$、Ｓｒ（OC_3H_7）$_2$、Ｃａ（OC_3H_7）$_2$、Ａｌ（OC_3H_7）$_3$等の周期表２族あるいは１３族の金属アルコキシドや、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシドを挙げることができる。その他金属アルコキシドを併用する場合の量は、目的に応じて適宜決定すればよいが、通常はチタン又はジルコニウムを含む金属アルコキシドとその他金属アルコキシドの総モルを基準として５～４０モル％であり、好適には１０～２５モル％である。表面酸点をナトリウムイオンで中和することで表面酸点の少ないシリカ系複合酸化物の球状粒子が得られ

るという理由からは、ナトリウムメトキシドを８～２５モル％含むことが好適である。

[0047] 金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒は、実際に使用する金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒であれば特に限定されないが、チタン又はジルコニウムを含む金属アルコキシドに対する溶解性が高いという理由から、２－プロパノール、１－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール等のメタノール以外のアルコール類が好適に使用される。なお、複数種の金属アルコキシドを用いる場合には、共通の極性有機溶媒に複数種の金属アルコキシドを溶解させてもよく、夫々を予め（必要に応じて異なる）極性有機溶媒に溶解させたものを混合してもよい。また、金属酸化物成分原料組成物の溶媒となる極性有機溶媒は、水を含んでいてもよいが酸は含まないことが好ましく、（不純物等不可避的に含まれる水を除いて）水及び酸を含まないことが好ましい。

[0048] 金属酸化物成分原料組成物中に含まれる金属アルコキシドの濃度は、金属アルコキシド換算の総モル／リットルで表して、通常、１．１～１．９モル／リットル、好ましくは１．２～１．８モル／リットルである。

[0049] なお、その他金属アルコキシドを用いる場合は、その他金属アルコキシドは、必ずしも金属酸化物成分原料組成物とする必要はなく、原料溶液調製工程で得られるシリカ成分原料組成物と金属酸化物成分原料組成物の混合物に直接添加してもよい。

[0050] （Ａ３）原料溶液調製工程

原料溶液調製工程では、前記第１組成物（シリカ成分原料組成物）及び前記第２組成物（金属酸化物成分原料組成物）を用いて、具体的には両組成物を混合して原料溶液を調製する。両組成物を混合する方法は特に限定されないが、撹拌下で第１組成物に第２組成物を添加して混合する方法を採用することが好ましい。混合する両組成物の量は、目的とするシリカ系複合酸化物粉粒体（を構成する球状粒子）の組成により決定すればよく、第１及び第２組成物の濃度（例えば、配合するシリコンアルコキシド及び金属アルコキシ

ドの濃度）に応じて調製される。

[0051] 混合に際しては、得られる原料溶液における原料溶液の有機溶媒（第１の有機溶媒）中のメタノール濃度を８０質量％以上、好ましくは８５～９５質量％とする必要がある。上記メタノール濃度を８０質量％以上とすることにより、恐らく原料溶液中で前記縮合性ケイ素化合物（縮合性のシリカ成分原料化合物）と前記縮合性金属化合物（縮合性の金属酸化物成分原料化合物）とが反応して溶解性複合体が形成され、すなわち構造中にケイ素原子及び金属原子の両方を有するオリゴマーが形成され、これにより、析出工程時における核形成及び粒成長過程における縮合性ケイ素化合物と縮合性金属化合物との分離が抑制されるようになるものと思われる。

[0052] 目的とするシリカ系複合金属酸化物の組成は、シリカ含有率が８０～９２（モル％）であるので、両組成物におけるアルコキシド濃度が同程度であれば原料溶液の第１の有機溶媒中のメタノール濃度は８０質量％程度以上となるが、組成比に基づき両組成物を混合した後の上記メタノール濃度が８０質量％未満となるときには、新たにメタノールを追加して調整すればよい。メタノールの追加は、計算して求められる必要量を、予め第１組成物に添加してもよいし、混合後に添加してもよい。

[0053] 縮合性金属化合物（及び必要に応じて直接添加されるその他金属アルコキシド）を添加後は、５～３０分ほど撹拌することが好ましい。

[0054] （Ｂ）析出工程

析出工程では、水と相溶する第２の有機溶媒（水溶解性有機溶媒）、水及び塩基性化合物を含んでなる塩基性溶液へ、前記原料溶液を添加して、核形成及び粒成長を行うことにより球状粒子を析出させて、目的とする組成のシリカ系複合酸化物からなる平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍのシリカ系複合酸化物粉粒体を得る。このとき、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍのシリカ系複合酸化物粉粒体を効率良く得るために、前記塩基性溶液における水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）として、炭素数１～５の短鎖のアルキル基を有するアルコールを含み、炭素数３のアルキル基を有するアルコー

ル及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率が８０質量％以上、好ましくは８５質量％以上であり、且つ炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールの含有量が５～５０質量％、好ましくは６～４０質量％である水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）を使用し、更に前記原料溶液を添加した後における前記塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（第１及び第２の有機溶媒）の合計質量の６５質量％以上を炭素数３～５のアルキル基を有するアルコール（以下、単に「特定アルコール」ともいう。）とする。

[0055] 塩基性溶液調製の際に使用される水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）は、上記条件を満足するため、炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールと、炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールと、を併用する必要がある。上記水溶解性有機溶媒は炭素数１～５のアルキル基を有するアルコール以外の水溶解性有機溶媒を含んでいてもよいが、典型的には、炭素数１～５の短鎖のアルキル基を有するアルコールを含み、好ましくは、メタノール及び／又はエタノールとともに、特定アルコールを含み、より好ましくは、特定アルコールのみからなる（つまり、第２の有機溶媒が特定アルコールであることがより好ましい）。特定アルコールとしては、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、１－ペンタノール等が好適に用いられる。

[0056] 前記塩基性溶液に用いられる塩基性化合物としては、アンモニア及び水酸化ナトリウムが好適に使用され、アンモニア（水）が特に好適に使用される。塩基性混合溶液の塩基性成分（塩基性化合物）の濃度は、１５～２０モル％の範囲とすることが好ましく、水の濃度は１５～２５質量％とすることが好ましい。

[0057] 析出工程においては、通常、原料溶液以外の溶液や溶媒を添加することなく、塩基性溶液には原料溶液のみが添加される。このため、使用する塩基性溶液の量は、塩基性溶液中の特定アルコールの量、添加する原料溶液の量、該原料溶液中の有機溶媒の量と組成に応じて、原料液添加後塩基性溶液の有

機溶媒中特定アルコール濃度が、６５質量％以上の濃度となるような量であればよく、過剰量使用してもよいが、所定の濃度なるような量を計算により求めておき、その量を使用することが好ましい。

[0058] 析出工程における、塩基性溶液への原料溶液の添加方法については、特に制限されないが、粒子径の揃った粒子が得られやすいことから、撹拌翼、スターラー等で撹拌している塩基性混合溶液に対して、加水分解性原料溶液を少量ずつ連続的に添加する方法が好ましい。

[0059] 上記析出工程において、平均一次粒子径は塩基性溶液の温度及び原料溶液の滴下時間で制御することが可能である。すなわち、粒子径の均斉度が向上する観点から塩基性溶液の温度は３５～５５℃とすることが好ましく、該温度が高いほど粒子径を小さくすることが可能である。原料溶液の滴下時間が長いほど粒子形状が良好になる傾向があり、また滴下時間が長いほど、粒子径を大きくすることが可能である。上記を加味し、平均一次粒子径３５０～６００ｎｍの粉粒体を生産性よく得ることが可能であることから、反応槽の温度は４０～５０℃、滴下時間を１～９時間とすることが好ましい。

[0060] 析出工程完了後は、デカンテーション或いは濾別することにより析出した粉粒体を回収し、乾燥させればよい。

[0061] （Ｃ）その他の工程

本発明の製造方法において、粉粒体の脱溶媒及び粒子表面の水酸基を低減する的で、該粉粒体を焼成する焼成工程を経てもよい。その際、より緻密な結晶構造を有する粉粒体が得られることから、焼成温度は７００～１５００℃とすることが好ましい。

[0062] また、シリカ系複合酸化物粉粒体と歯科用硬化性組成物の有機マトリックスとの親和性向上のため、該粒子にシランカップリング処理を施してもよい。シランカップリング処理において使用するシランカップリング剤としては、公知のものが何ら制限なく使用可能である。さらには、粒子表面の強酸点の影響を低減することを目的に、表面をシリカによって被覆してもよい。

[0063] （２）本発明の歯科用充填材

本発明の製造方法で得られたシリカ系複合酸化物の球状粒子からなる、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍのシリカ系複合酸化物粉粒体は、歯科用充填材（フィラー）として好適に使用される。

[0064] 本発明の歯科用充填材では、前記シリカ系複合酸化物粉粒体の平均一次粒子径（粉粒体の平均粒子径に相当する。）が３５０～６００ｎｍであるため、平均粒子径が１００ｎｍ未満の無機粒子と併用した際の無機フィラー充填率が上がり、硬化体の強度が向上する。前記平均粒子径が３５０ｎｍを下回った場合、重合性単量体と混合し組成物とした際の糸引きやべたつきが生じやすくなり、組成物への高充填率での配合が困難になる虞がある。また、平均粒子径が６００ｎｍを超えた場合は、研磨性が低下する虞がある。より高い強度が得られるという観点から、平均粒子径は３５０～５５０ｎｍであることが好ましい。

[0065] 本発明の歯科用充填材を構成する個々の球状粒子は、略球状であればよく、必ずしも完全な真球である必要はない。一般には、前記平均均斉度が０．６以上、好ましくは０．８以上のものであればよい。

[0066] 本発明の歯科用充填材を構成するシリカ系複合酸化物は、歯科用硬化性組成物として好ましいＸ線不透過性を付与すること、及び好ましい屈折率に調整することが可能となる。なお、金属酸化物を前記範囲で配合することにより、得られるシリカ系複合酸化物粉粒体の屈折率としては、１．５０～１．５８の範囲に調整することが可能である。

[0067] さらに、本発明の歯科用充填材は、ラジカル重合性単量体成分を含む歯科用硬化性組成物であって、上記ラジカル重合性単量体成分が次のような（メタ）アクリル化合物からなる歯科用硬化性組成物用の充填材として使用することが好ましい。すなわち、前記シリカ系複合酸化物粉粒体を構成する前記シリカ系複合酸化物の球状粒子の２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する屈折率をn_Fで表し、（メタ）アクリル化合物の硬化体の２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する屈折率をn_Pで表したときに、式：０．０１＜n_F-n_P＜０．１を満足する硬化体を与える、（メタ）アクリル化合物（のみ）によってラジ

カル重合性単量体成分が構成される歯科用硬化性組成物用の充填材として使用することが好ましい。

[0068] このような歯科用硬化性組成物について本発明の歯科用充填材を用いた場合には、硬化体の厚さが変わっても色ズレが起こり難い。たとえば、上記（メタ）アクリル化合物：１００質量部と、本発明の歯科用充填材：２００質量部と、光重合開始剤：硬化に必要な量と、からなる均一な硬化性組成物の硬化体からなる、厚さ１ｍｍの硬化体試料：Ａと、厚さ３ｍｍの硬化体試料：Ｂと、を作成し、その夫々について色差計用いて測定した場合、波長４５０ｎｍでの、試料Ａにおける分光反射率をR_Aとし、試料Ｂにおける分光反射率をR_Bとしたときに、

式： ０．８≦（R_B／R_A）＜２．０

の関係を満足する、ものとなる。

[0069] （３）本発明の歯科用硬化性組成物

（３－１）概要

本発明の歯科用硬化性組成物は、ラジカル重合性単量体：１００質量部、及びケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウム含む（１種又は複数種の）金属と、の複合酸化物であるシリカ系複合酸化物からなり、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであるシリカ系複合酸化物の球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体：１００～８００質量部を含む歯科用硬化性組成物であって、前記シリカ系複合酸化物における、該シリカ系複合酸化物を構成する全酸化物量（モル）中に占めるシリカの含有量（モル）の割合として定義されるシリカ含有率は８０～９２（モル％）であり、前記シリカ系複合酸化物球状粒子は、粒子内部にシリカのみからなるコア（シリカコア）を有しない、ことを特徴とする。そして、このような条件を満足することにより、硬化したときに、厚みの違いによる硬化体の色ズレ（外観色調の青味や赤味の変化）の発生を抑制することが可能となる。

[0070] 前記シリカ系複合酸化物の球状粒子からなる粉粒体は、本発明の製造方法で製造されるものであり、上記シリカ系複合酸化物粉粒体は、本発明の歯科

用充填材に該当するものであり、その詳細は既に説明した通りである。そこで、ここでは、本発明の歯科用硬化性組成物を構成する他の成分を中心に説明する。

[0071] （３－２）詳細

（Ａ）ラジカル重合性単量体

ラジカル重合性単量体としては、歯科用硬化性組成物で使用可能な（メタ）アクリル化合物等の（メタ）アクリル化合物系ラジカル重合性単量体；エポキシ類、オキセタン類等のカチオン重合性単量体；などが特に制限なく使用できるが、（メタ）アクリル化合物を使用することが好ましい。好適に使用される重合性単量体を例示すれば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルグリシン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、Ｎ－（メタ）アクリロイル－５－アミノサリチル酸、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（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、２，２－ビス［（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等を挙げることができる。

[0072] ラジカル重合性単量体成分としては、一般に複数種のラジカル重合性単量体が使用される。その際、本発明の歯科用硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体の有機マトリックスの屈折率とシリカ系複合酸化物の球状粒子の屈折率差の絶対値が０．１以内となるように重合性単量体の種類及び混合量を設定することが、有機マトリックス－シリカ系複合酸化物球状粒子間の屈折

率差による光散乱を低減し、以て硬化体の透明性を天然歯質に近いものとする観点から好ましい。具体的には、前記シリカ系複合酸化物粉粒体を構成する前記シリカ系複合酸化物の球状粒子の２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する屈折率をn_Fで表し、（メタ）アクリル化合物からなるラジカル重合性単量体の硬化体の２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する屈折率をn_Pで表したときに、式：０．０１＜n_F-n_P＜０．１を満足する硬化体を与える（メタ）アクリル化合物からなるラジカル重合性単量体を使用することが好ましい。

[0073] （Ｂ）球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体

上記シリカ系複合酸化物粉粒体は、本発明の歯科用充填材に使用される。上記シリカ系複合酸化物粉粒体の含有量は、ラジカル重合性単量体成分１００質量部に対して１００～８００質量部の範囲であればよいが、硬化性組成物の流動性を好適な範囲とする観点から、１００～６００質量部であることが好ましく、２００～５００質量部であることがさらに好ましい。

[0074] （Ｃ）重合開始剤

重合開始剤としては、公知の重合開始剤を特に制限なく使用することができる。中でも、光重合開始剤及び熱重合開始剤を用いることが好ましい。

[0075] 光重合開始剤としては、光増感化合物と第３級アミンの組み合わせが好ましい。中でも、光増感化合物としては、カンファーキノン、９，１０－フェナントレンキノン、ベンジル、ジアセチル、アセチルベンゾイル、２，３－ペンタジオン、２，３－オクタジオン、４，４’－ジメトキシベンジル、アセナフテンキノン等のα－ジケトン類が好ましく、第３級アミン化合物としては、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－トルイジン、ｐ－（Ｎ，Ｎ－ジメチル）アミノ安息香酸メチル、ｐ－（Ｎ，Ｎ－ジメチル）アミノ安息香酸エチル、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミンが好ましい。

[0076] 熱重合開始剤であればベンゾイルパーオキサイド、ｐ－クロロベンゾイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物が好ましい。アゾビスイソブチロニトリル等の

アゾ化合物、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス（ｐ－フロルオロフェニル）ホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸トリエタノールアミン塩等のホウ素化合物、５－ブチルバルビツール酸、１－ベンジル－５－フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム等のスルフィン酸塩類等の熱重合開始剤が好適に使用される。これら重合開始剤は単独で用いることもあるが、２種以上を混合して使用してもよい。

[0077] （Ｄ）その他の添加剤

本発明の硬化性組成物は、歯科用途で一般的に使用される顔料等の色素を配合して硬化体が所定の色調となるように調色して用いることが好ましい。シリカコアを有するシリカ系複合酸化物粉粒体を用いた場合には、使用時における硬化体の厚さに応じて、該粒子に由来の青色散乱光の影響を打ち消すために顔料成分を配合する必要があったが、本発明の硬化性組成物では、このような目的で顔料成分を配合する必要はなく、（調色した）所期の色調が硬化体の厚さによって変化し難い。顔料等の色素の配合量は、通常、歯科用硬化性組成物の総質量を基準として８００～８０００質量ｐｐｍ配合される。本発明の硬化性組成物の硬化体を歯科切削加工用ブランクの被切削加工部として用いる場合には、硬化体の色調が前記した１６種のシェードから選ばれる幾つかのシェードとなるように調色したものを取り揃えることが好ましい。

[0078] また、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合禁止剤、紫外線吸収剤等の他の添加剤を含有していてもよい。

[0079] （４）本発明の歯科切削加工用ブランク

本発明の歯科切削加工用ブランクは、被切削加工部として前記の歯科用硬化性組成物の硬化体を用いることで（つまり、本発明の歯科用硬化性組成物の硬化体を含む被切削加工部を有することで）、ブランク形態と切削加工後の形態とで外観色の変化を抑制した点に特徴を有する。

[0080] 本発明のブランクは、前記特徴点を除けば従来のＨＲブランクと特に変わる点は無く、必要に応じて保持ピン等の切削加工機に固定するための保持部材を有していてもよい。また、被切削加工部の形状及び大きさも特に限定されず、直方体や円柱の形状に成形された（ソリッド）ブロックであってもよく、板状若しくは盤状に形成された（ソリッド）ディスクであってもよい。

[0081] また、被切削加工部は少なくとも一部が本発明の歯科用硬化性組成物の硬化体より構成されていればよく、例えば、本発明の歯科用硬化性組成物の硬化体に他のＨＲブランクを積層した、所謂積層構造を有するものであってもよい。

実施例

[0082] 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0083] １．シリカ系複合酸化物粉粒体の製造に関する実施例、比較及び参考例

シリカ系複合酸化物粉粒体の製造に使用した化合物の略称を以下に示す。

＜縮合性ケイ素化合物＞（Ｓｉ酸化物原料ともいう。）

・ＴＥＳ：テトラエチルシリケート

＜縮合性金属化合物＞（金属酸化物原料ともいう。）

・ＴＢＺ：テトラ（ｎ－ブトキシ）ジルコネート

・ＴｉＰＴ：テトラ（イソプロポキシ）チタネート

・ＮａＯＭｅ：ナトリウムメトキシド

＜（水溶解性）第１及び第２の有機溶媒＞

・ＭｅＯＨ：メタノール

炭素数３のアルキル基を有するアルコール（Ｃ３アルコールともいう。）

・ＩＰＡ：２－プロパノール

炭素数４のアルキル基を有するアルコール（Ｃ４アルコールともいう。）

・ＮＢＡ：１－ブタノール

・ＩＢＡ：２－メチル－１－プロパノール

・ＴＢＡ：２－メチル－２－プロパノール

[0084] 実施例１［シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１の製造と評価］

（Ｉ）シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１の製造

０．０５質量％－塩酸水１０ｇと、Ｓｉ酸化物原料であるＴＥＳ（コルコート社製）３００ｇとをＭｅＯＨ４００ｇに溶かし、４０℃にて４時間混合して加水分解し、第１組成物（表１においては「Ｓｉ原料溶液」と略記する。）を調製した。続けて、金属酸化物原料であるＴＢＺ（日本曹達（株）製）８０ｇと、水溶解性有機溶媒となるＣ４アルコールであるＩＢＡ５０ｇとを混合し、第２組成物（表１においては「金属原料溶液」と略記する。）である溶液１を調製した。そして、上記第１組成物に上記第２組成物を添加して１０分間撹拌することにより得られた混合溶液に、さらに第２組成物としてＮａＯＭｅ濃度が２８質量％であるメタノール溶液（溶液２）９ｇを撹拌下に添加して原料溶液を調製した。

次に、撹拌機付きの内容積３Ｌのガラス製反応容器に入れられたＣ３アルコールであるＩＰＡ１００ｇ及びＣ４アルコールであるＩＢＡ７００ｇに３２０ｇの２５質量％アンモニア水溶液を加え、アンモニア性アルコール溶液からなる塩基性溶液を調製した。

その後、上記塩基性溶液に、先に調製した原料溶液を、反応容器の温度を４５℃に保ちながら６時間かけて添加し、添加終了後、３０分間撹拌を続けることでシリカ系複合酸化物粉粒体を得た。

引き続き、当該粉粒体を吸引濾過にて回収し、８０℃で減圧乾燥して白色粉末を得た。粉末を８００℃で４時間焼成し、得られた粉末をシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１（以下、粒子Ｆ１と表記することもある。）とした。

[0085] 上記方法における各条件を表１にまとめる。表１中の原料の欄の数値は各原料の使用量（単位：ｇ）を表している。表１に示されるように、原料溶液における有機溶媒（第１の有機溶媒）中のメタノール含有率は８９．０質量％となり、塩基性溶液における水溶解性有機溶媒（第２の有機溶媒）中に含

まれる炭素数３のアルキル基を有するアルコール及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率は、１００質量％となり、炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールの含有率は、１２．５質量％となり、原料溶液を添加した後における塩基性溶液中における水を除く全有機溶媒（第１及び第２の有機溶媒）中における炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールの含有率は６７．６質量％となっている。なお、表中の「↑」は、「同上」を意味する。

[0086] （ＩＩ）シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１の評価

上記方法で得られたシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１（粒子Ｆ１）の平均一次粒子径、粒子径の標準偏差値、平均均斉度及び屈折率を以下に示す方法で評価した。結果を表２に示す。

[0087] ＜シリカ系複合酸化物粉粒体の平均一次粒子径、粒子径の標準偏差値および平均均斉度の測定方法＞

シリカ系複合酸化物粉粒体の平均一次粒子径：x_{AV}（ｎｍ）は、走査型電子顕微鏡（「ＸＬ－３０Ｓ」、フィリップス社製）を用いて５０００～１００００倍の倍率で撮影した粉体の写真について、画像解析ソフト（「ＩＰ－１０００ＰＣ」、旭化成エンジニアリング（株）製）を用い画像処理を行い、単位視野内に観察される１００個以上の粒子の中から任意に選択したｎ個（但し、ｎは３０以上の自然数を意味する。）の粒子について各粒子の最大径：x_i（単位はｎｍ。ｉは１～ｎの自然数を意味する。）を測定し、その総和：Σx_iから下記式

$$x_{AV}=(\Sigma x_i)/n$$

により平均一次粒子径を算出した。

[0088] また、平均一次粒子径の標準偏差値は、次のように算出した。平均一次粒子径を決定するのに用いた前記ＳＥＭ画像における前記３０個以上の球状粒子について、各粒子の最大径x_iと平均一次粒子径x_{AV}との差の２乗の総和（$\Sigma(x_{AV}-x_i)^2$）から、下記式

$$\sigma=[\{\Sigma(x_{AV}-x_i)^2\}/n]^{1/2}$$

より、粒子径の標準偏差σ（ｎｍ）を求め、下記式

標準偏差値＝｛（x_{AV}＋σ）／x_{AV}｝

によって、標準偏差値を求めた。

[0089] さらに、平均均斉度は、次のように算出した。上記ｎ（≧３０の自然数）個の球状粒子の各粒子ついて、測定される最大径である長径をL_iとし、該長径に直交する方向の径である短径をB_iとしたときに、各粒子における両者の比（B_i／L_i）の総和（Σ（B_i／L_i））から、下記式

平均均斉度＝｛Σ（B_i／L_i）／ｎ｝

によって、平均均斉度を求めた。

[0090] ＜シリカ系複合酸化物球状粒子の屈折率：n_Fの測定方法＞

シリカ系複合酸化物粉粒体を構成する粒子の屈折率は、アッベ屈折率計（（株）アタゴ製）を用いて液浸法によって測定した（測定波長：５８９ｎｍ）。すなわち、２５℃の恒温室において、１００ｍＬのサンプル瓶中、シリカ系複合酸化物粉粒体１ｇを無水トルエン５０ｍＬ中に分散させた。この分散液をスターラーで撹拌しながら１－ブロモトルエンを少しずつ滴下し、分散液が最も透明になった時点の分散液の屈折率：n_Fを測定し、得られた値をシリカ系複合酸化物の球状粒子の屈折率とした。

[0091] 実施例２～５および７並びに比較例１～４［シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ２～Ｆ５及びＦ７～Ｆ１１の製造及び評価］

原料及びその使用量を表１に示すように変更したほかは実施例１と同様にして、シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ２～Ｆ５及びＦ７～Ｆ１１（以下、夫々、粒子Ｆ７～Ｆ１１と表記することもある。）を得た。得られたこれらシリカ系複合酸化物粉粒体について実施例１と同様の評価を行った。結果を表２に示す。

[0092] 実施例６［シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ６の製造及び評価］

原料及びその使用量を表１に示すように変更した他は実施例１と同様にして、シリカ系複合酸化物粉粒体を合成した。続けて、当該粉粒体を吸引濾過にて回収し、８０℃で減圧乾燥して白色粉末を得た。粉末を７００℃で４時

間焼成し、得られた粉末をシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ６とした。得られたシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ６（以下、粒子Ｆ６と表記することもある。）について実施例１と同様の評価を行った。結果を表２に示す。

[0093] 参考例１［シリカコア構造を有するシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１２の製造及び評価］

０．０５質量％　塩酸水１０ｇとＴＥＳ（コルコート社製）２７０ｇとをＭｅＯＨ４００ｇに溶かし、４０℃にて４時間混合して加水分解し、第１組成物（シリカ成分原料組成物）とした。続けて、ＴＢＺ（日本曹達（株）製）８０ｇとＩＢＡ５０ｇとを混合し、第２組成物（金属酸化物成分原料組成物）とした。そして、第１組成物に第２組成物を添加し、１０分間撹拌した。続けて、得られた混合溶液に、さらに第２組成物として前記ＮａＯＭｅ２８質量％含有のメタノール溶液９ｇを撹拌しながら投入し、原料溶液を得た。

次に、撹拌機付きの内容積３Ｌのガラス製反応容器にＩＢＡ７００ｇ及びＩＰＡ１００ｇを満たし、これに３２０ｇの２５質量％アンモニア水溶液を加え、アンモニア性アルコール溶液を調製した。この溶液に、反応容器の温度を４５℃に保ちながらＴＥＳ３０ｇを投入し、３０分撹拌しシリカコア粒子を反応容器中に形成した。ここに、先に調製した料溶液を、反応容器の温度を４５℃に保ちながら６時間かけて添加し、添加終了後、３０分間撹拌を続けることでシリカ系複合酸化物粉粒体を得た。続けて、当該粉粒体を吸引濾過にて回収し、８０℃で減圧乾燥して白色粉末を得た。粉末を８００℃で４時間焼成し、得られた粉末をシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１２（以下、粒子Ｆ１２と表記することもある。）とした。得られたシリカコアを有するシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１２について実施例１と同様の評価を行った。結果を表２に示す。

[0094]

[表1]

No.		粒子略号	原料溶液調製工程				塩基性溶液調製工程				析出工程
			Si原料溶液組成	金属原料溶液組成		有機溶媒中MeOH濃度(質量%)	水溶解性有機溶媒組成				原料液添加後特定アルコール含有率(質量%)
			① Si酸化物原料 (g) ② 有機溶媒 (g) ③ 酸水溶液 (g)	① 金属酸化物原料 (g) ② 有機溶媒 (g)			C1-3 アルコール (g)	C4-5 アルコール (g)	C1-3 アルコール含有率(質量%)	C3-5 アルコール含有率(質量%)	
				溶液1	溶液2						
実施例	1	F1	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (10)	① TBZ (80) ② IBA (50)	①NaOMe (2.5) ② MeOH (6.5)	89.0	IPA (100)	IBA (700)	12.5	100.0	67.6
	2	F2	↑	↑	↑	↑	IPA (200)	NBA (600)	25.0	↑	↑
	3	F3	↑	↑	↑	↑	↑	TBA (600)	↑	↑	↑
	4	F4	① TES (240) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (8)	① TBZ (83) ② IBA (50)	↑	↑	IPA (100)	IBA (700)	12.5	↑	↑
	5	F5	↑	① TBZ (95) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	6	F6	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (10)	① TiPr (55) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	F7	↑	① TBZ (80) ② IBA (50)	↑	↑	MeOH (70)	IBA (880)	7.4	92.6	66.1
比較例	1	F8	① TES (300) ② MeOH (200)、IPA (200) ③ HCl水溶液 (10)	↑	↑	45.3	IPA (100)	IBA (700)	12.5	100.0	83.6
	2	F9	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (10)	↑	↑	89.0	—	IBA (800)	0.0	↑	67.6
	3	F10	↑	↑	↑	↑	IPA (700)	IBA (100)	87.5	↑	↑
	4	F11	↑	↑	↑	↑	MeOH (100)	IBA (700)	12.5	87.5	59.7
参考例1		F12※	① TES (270) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (10)	↑	↑	↑	IPA (100)	IBA (700)	↑	100.0	67.6

※ 参考例1では、塩基性溶液に原料溶液を添加する前にTES30gを添加し、シリカコアを形成している。
したがって、F12はシリカコアを有する。他のF1~F11は、シリカコアを有しない。

[0095]

[表2]

No.	粒子略号	平均一次粒子径[nm]	標準偏差値	平均均斉度	組成（mol%）$SiO_2/ZrO_2/TiO_2/Na_2O$	屈折率：n_F
実施例1	F1	542	1.15	0.90	87.6/11.0/0/1.4	1.526
実施例2	F2	404	1.21	0.86	87.6/11.0/0/1.4	1.526
実施例3	F3	457	1.24	0.81	87.6/11.0/0/1.4	1.526
実施例4	F4	425	1.28	0.83	84.6/13.7/0/1.7	1.539
実施例5	F5	441	1.26	0.82	82.8/15.5/0/1.7	1.548
実施例6	F6	383	1.16	0.85	87.4/0/11.2/1.4	1.538
実施例7	F7	360	1.21	0.84	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比較例1	F8	450	1.44	0.58	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比較例2	F9	466	1.45	0.59	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比較例3	F10	289	1.20	0.85	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比較例4	F11	250	1.08	0.92	87.6/11.0/0/1.4	1.526
参考例１	F12	422	1.10	0.90	87.6/11.0/0/1.4	1.527

[0096] 本発明の製造方法で製造した粒子Ｆ１～Ｆ７では、標準偏差値が１．３０以内でかつ平均均斉度が略球状を満たしていることから、粒子同士の癒着及び凝集が少ないものであるといえる。それに対し、本発明の製造方法の条件を満たさない条件で製造されたシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ８及びＦ９は、標準偏差値のばらつきが大きく、平均均斉度も大きい。このことから、粒子同士の癒着が生じていることが分かる。また、本発明の製造方法の条件を満たさないで製造されたシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１０及びＦ１１は、略球状であるものの、平均一次粒子径が３５０ｎｍに届かなかった。

[0097] ２．歯科用硬化性組成物（非着色）に関する実施例及び比較例

歯科用硬化性組成物の調製に用いた化合物の略称を以下に示す。

・ＵＤＭＡ：１，６－ビス（メタクリルエチルオキシカルボニルアミノ）トリメチルヘキサン

・Ｂｉｓ－ＧＭＡ：２，２－ビス［（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル］プロパン

・３Ｇ：トリエチレングリコールジメタクリレート

・ＣＱ：カンファーキノン

・ＤＭＢＥ：ｐ－（Ｎ，Ｎ－ジメチル）アミノ安息香酸エチル

・ＨＱＭＥ：ヒドロキノンモノメチルエーテル。

[0098] なお、歯科用硬化性組成物の調製に際しては、表３に示す組成を有するモノマー組成物（マトリックスともいう）Ｍ１～Ｍ３を予め調製し、これを使用した。また、歯科用硬化性組成物の調製に使用したシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１～Ｆ１２は、何れもγ－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を行い、表面を疎水化した後に、マトリックスに添加して混合した。なお、表３における硬化前後の屈折率は、次のようにして測定した。

[0099] ＜硬化前屈折率の測定＞

アッベ屈折率計（（株）アタゴ製）を用いて２５℃の恒温室にて測定した（測定波長：５８９ｎｍ）。

[0100] ＜硬化後屈折率：n_Pの測定＞

各モノマー組成物に、０．２質量％のカンファーキノン、０．３質量％のｐ－（Ｎ，Ｎ－ジメチル）アミノ安息香酸エチル、及び０．１５質量％のヒドロキノンモノメチルエーテルを混合して均一化したものを、７ｍｍφ×０．５ｍｍの孔を有する型に入れ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。その後、光量５００ｍＷ／ｃｍ^{2}のハロゲン型歯科用光照射器（「Ｄｅｍｅｔｒｏｎ　ＬＣ」、サイブロン社製）を用いて３０秒間光照射して硬化させた後、型から取り出して硬化体試料を作製した。アッベ屈折率計（（株）アタゴ製）に試料をセットする際に、試料と測定面を密着させる目的で、試料を溶解せず、且つ、試料よりも屈折率の高い溶媒（ブロモナフタレン）を試料に滴下し、硬化前屈折率と同様にして屈折率：n_Pの測定を行った。

[0101]

[表3]

マトリックス	重合性単量体組成	屈折率	
		硬化前	硬化後：n_P
M1	UDMA (80) /3G (20)	1.493	1.510
M2	Bis-GMA (30) / UDMA (30) / 3G (40)	1.507	1.528
M3	Bis-GMA (40) / UDMA (30) / 3G (30)	1.515	1.533

[0102] 実施例８［歯科用硬化性組成物ＣＲ１の調製及び評価］

赤色光下にて、マトリックスＭ１：１００質量部に対して、ＣＱを０．６質量部、ＤＭＢＥを１．０質量部、ＨＱＭＥを０．１５質量部加えて混合し、均一な、重合性単量体組成物を調製した。乳鉢にシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１（表面処理済）を２００質量部量り取り、上記重合性単量体組成物を赤色光下にて徐々に加え、乳棒にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し、歯科用硬化性組成物ＣＲ１を製造した。得られたＣＲ１は以下に示す評価方法に基づいて、分光反射率を測定した。組成及び評価結果を表４に示す。

[0103] ＜歯科用硬化性組成物の硬化体の分光反射率測定方法＞

調製した歯科用硬化性組成物ＣＲ１を、７ｍｍφ×厚さ１ｍｍ及び３ｍｍの孔を有する型に入れ、両面にポリエステルフィルムを圧接した。その後、光量５００ｍＷ／ｃｍ^{2}のハロゲン型歯科用光照射器（「Ｄｅｍｅｔｒｏｎ ＬＣ」、サイブロン社製）を用いて３０秒間光照射して硬化させた後、型から取り出して、表面を鏡面研磨して、１ｍｍ厚み硬化体試料Ａ及び３ｍｍ厚み硬化体試料Ｂとした。該試料から、分光光度計（東京電色製、「ＴＣ－１８００ＭＫＩＩ」、ハロゲンランプ：１２Ｖ１００Ｗ、測定波長範囲３８０～７８０ｎｍ)を用いて、黒いカーボンテープを使用した背景色黒で分光反射率を測定し、分光反射率曲線を得た。当該分光反射率曲線の波長４５０ｎｍの分光反射率Ｒを読み取り、R_B／R_A（Ｒの添え字は硬化体試料名を表す）を求めた。

[0104] 実施例９、１０、１４及び比較例５

表４に記載のシリカ系複合酸化物粉粒体を用いた以外は実施例８と同様の操作で歯科用硬化性組成物ＣＲ２、３、７、８の製造及び評価を行った。組成及び結果を表４へ示した。なお、表中の「↑」は「同上」を意味する。

[0105] 実施例１１及び１３

赤色光下にて、マトリックスＭ２：１００質量部に対して、ＣＱを０．６質量部、ＤＭＢＥを１．０質量部、ＨＱＭＥを０．１５質量部加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。乳鉢に表４に示すシリカ系複合酸化物粉粒体を２００質量部量り取り、上記重合性単量体組成物を赤色光下にて徐々に加え、乳棒にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し、歯科用硬化性組成物ＣＲ４及びＣＲ６を製造し、実施例８と同様にして評価を行った。組成及び評価結果を表４に示す。

[0106] 実施例１２

赤色光下にて、マトリックスＭ３：１００質量部に対して、ＣＱを０．６質量部、ＤＭＢＥを１．０質量部、ＨＱＭＥを０．１５質量部加えて混合し、均一な重合性単量体組成物を調製した。乳鉢にシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ５を２００質量部量り取り、上記重合性単量体組成物を赤色光下にて徐々に加え、乳棒にて十分に混練して均一な硬化性ペーストとした。さらにこのペーストを減圧下脱泡して気泡を除去し、歯科用硬化性組成物ＣＲ５を製造し、実施例８と同様にして評価を行った。組成及び評価結果を表４に示す。

[0107]

[表4]

No.		歯科用硬化性組成物	マトリックス（質量部）	球状粒子（質量部）	$n_F - n_P$	R_B/R_A
実施例	8	CR1	M1（100）	F1（200）	0.016	1.0
	9	CR2	↑	F2（200）	↑	1.1
	10	CR3	↑	F3（200）	↑	1.1
	11	CR4	M2（100）	F4（200）	0.011	0.9
	12	CR5	M3（100）	F5（200）	0.015	1.0
	13	CR6	M2（100）	F6（200）	0.010	1.1
	14	CR7	M1（100）	F7（200）	0.016	1.0
比較例5		CR8	↑	F12（200）	0.017	2.5

[0108] 表４に示されるように、シリカコア構造を有さないシリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１～Ｆ７を用いたＣＲ１～ＣＲ７は厚みによる分光反射率の比R_B/R_Aが０．８以上２．０未満を満たしており、青色散乱光の影響が小さいことがかる。対して、シリカコア構造を有する粉粒体Ｆ１２を用いたＣＲ８はR_B/R_Aが２．０を超えており、青色散乱光を呈していることが分かる。

[0109] ３．歯科切削加工用ブランク（ＨＲブランク）に関する実施例及び比較例

ＨＲブランクの調製に使用した重合開始剤及び顔料の略号を以下に示す。

・ＢＰＯ：過酸化ベンゾイル

・Ｒ：赤色顔料（ピグメントレッド１６６）

・Ｙ：黄色顔料（ピグメントイエロー９５）

・Ｂ：青色顔料（ピグメントブルー６０）

[0110] 実施例１５

マトリックスＭ１：２０質量部とＢＰＯ１．０質量部とを混合した後に、シリカ系複合酸化物粉粒体Ｆ１：８０質量部を添加し、プラネタリーミキサーを用いて均一になるまで混合することでペースト化した。前記ペースト１００質量部に、Ｒ：６５０質量ｐｐｍ、Ｙ：１８００質量ｐｐｍ、及びＢ：１０００質量ｐｐｍを混合し調製した着色剤を添加し、１ｍｍ厚みの条件に

おいて、ＶＩＴＡシェードガイドのＡ３シェードとなるように調色した着色ペーストを調製した。該着色ペーストを真空脱泡した後、厚さ１４．５ｍｍｔで断面が１４．５ｍｍ×１８ｍｍの略矩形形状を有する柱状の空洞を有する金型の前記空洞内に充填し、加圧容器内で０．４ＭＰａの窒素加圧を行い、９０℃の加熱装置内に静置した。この状態で１５時間加熱することで重合硬化し、冷却速度２０℃／ｍｉｎで室温まで冷却を行った後、金型から抜き出すことで、前記空洞形状に対応したブロック状の着色ＨＲ（硬化体）を得た。

[0111] 上記着色ＨＲから、１４．５ｍｍ×１８ｍｍの主平面を有する厚さ１ｍｍ及び３ｍｍの板状試験片を切り出し、前記主平面を光沢研磨して目視評価用試験片とした。該目視評価用試験片と「Ａ３」のＶＩＴＡシェードガイドを黒背景下で並べ、目視評価にて下記評価基準で色調適合性を評価した。結果を表５に示す。

[0112] ＜評価基準＞

Ａ：色調がＶＩＴＡシェードガイドの色調と良く合致している。

Ｂ：色調がＶＩＴＡシェードガイドの色調と類似している。

Ｃ：色調がＶＩＴＡシェードガイドの色調と類似しているが、適合性は良好でない。

Ｄ：色調がＶＩＴＡシェードガイドの色調と適合していない。

[0113] 実施例１６～２１

使用するマトリックス及びシリカ系複合酸化物粉粒体を表５に記載のものとした以外は、実施例１５と同様の方法で着色ＨＲ（硬化体）を製造し、実施例１５と同様の評価を行った。結果を表５に示す。

[0114] 比較例６

マトリックスＭ１：２０質量部とＢＰＯ１．０質量部とを混合した後に、Ｆ１２：８０質量部を添加し、プラネタリーミキサーを用いて均一になるまで混合することでペースト化した。前記ペースト１００質量部に、Ｒ：８５０質量ｐｐｍ、Ｙ：２０００質量ｐｐｍ、及びＢ：９００質量ｐｐｍを混合

し調製した着色剤を添加し、１ｍｍ厚みの条件においてＶＩＴＡシェードガイドＡ３シェードとなるように調色した着色ペーストを調製した。該着色ペーストについて、実施例１５と同様の操作を行い重合して、着色ＨＲ（硬化体）を製造し、実施例１５と同様の評価を行った。結果を表５に示す。

[0115] [表5]

No.	マトリックス	シリカ系複合酸化物粉粒体	色調適合性評価結果	
			１mm厚み	３mm厚み
実施例１５	M1	F1	A	A
実施例１６	↑	F2	A	B
実施例１７	↑	F3	A	B
実施例１８	M2	F4	A	A
実施例１９	M3	F5	A	A
実施例２０	M2	F6	A	B
実施例２１	M1	F7	A	A
比較例６	↑	F12	A	C

[0116] 表５に示されるように、本発明の条件を満たす実施例１５～２１は、１ｍｍ厚み及び３ｍｍ厚みの両方において、ＶＩＴＡシェードガイドと良好な色調適合性を示していることが分かる。これに対し、比較例６では１ｍｍ厚みにおいてＶＩＴＡシェードガイドと良好な色調適合性を示したものの、３ｍｍ厚みにおいてはＶＩＴＡシェードガイドよりも彩度が高く（色味が強く）見えており、色調適合性が実施例に劣っていた。

請求の範囲

[請求項1] ラジカル重合性単量体：１００質量部、及び

ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体：１００～８００質量部

を含む歯科用硬化性組成物。

[請求項2] 前記平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０である

請求項１に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項3] 色素をさらに含む

請求項１又は２に記載の歯科用硬化性組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一つに記載の歯科用硬化性組成物の硬化体を含む被切削加工部を有する

歯科切削加工用ブランク。

[請求項5] 第１の有機溶媒を含有する第１の溶媒に、縮合性ケイ素化合物及び縮合性金属化合物を溶解することで、原料溶液を準備する工程と、

第２の有機溶媒及び水を含有する第２の溶媒を含む塩基性溶液に、前記原料溶液を添加し、前記縮合性ケイ素化合物と前記縮合性金属化合物とを加水分解・縮合させることで、ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％である球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させる工程と、

を含み、

前記第１の有機溶媒中、メタノールの含有率が８０質量％以上であり、

前記第２の有機溶媒中、炭素数３のアルキル基を有するアルコール及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率が、

８０質量％以上であり、かつ、炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールの含有率が、５～５０質量％であり、

前記第１の有機溶媒及び前記第２の有機溶媒の合計質量に対して、炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールの含有率が６５質量％以上となるように、前記塩基性溶液中に前記原料溶液を添加することで、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、前記球状粒子の内部にシリカコアを有しない前記シリカ系複合酸化物粉粒体を析出させることを特徴とする、

シリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法。

[請求項6] 前記原料溶液の準備工程が、

シリコンアルコキシド、メタノール、水、及び酸を混合することで、前記シリコンアルコキシドの部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマーが溶解した第１組成物を調製する工程と、

前記金属の金属アルコキシドと、該金属アルコキシドを溶解する極性有機溶媒と、を混合することで、前記金属アルコキシド、その部分加水分解物、及び該部分加水分解物が縮合したオリゴマーの少なくとも１つが溶解した第２組成物を調製する工程と、

前記第１組成物及び前記第２組成物を混合して、前記原料溶液を調製する工程と、

を含む、

請求項５に記載のシリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法。

[請求項7] 前記平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０の範囲内である、

請求項５又は６に記載のシリカ系複合酸化物球状粉粒体の製造方法。

[請求項8] ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均

一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、該平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０の範囲内であり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体であることを特徴とする、

ラジカル重合性単量体を含有する歯科用硬化性組成物に配合される、歯科用充填材。

[請求項9] 前記ラジカル重合性単量体が（メタ）アクリル化合物系ラジカル重合性単量体であり、

２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する、前記球状粒子の屈折率をn_Fで表し、前記ラジカル重合性単量体の硬化体の屈折率をn_Pで表したときに、

式：$0.01 < n_F - n_P < 0.1$

を満足する

請求項８に記載の歯科用充填材。

補正された請求の範囲
[2023年12月20日(20.12.2023)国際事務局受理]

［請求項１］（補正後）　第１の有機溶媒を含有する第１の溶媒に、縮合性ケイ素化合物及び縮合性金属化合物を溶解することで、原料溶液を準備する工程と、

第２の有機溶媒及び水を含有する第２の溶媒を含む塩基性溶液に、前記原料溶液を添加し、前記縮合性ケイ素化合物と前記縮合性金属化合物とを加水分解・縮合させることで、ケイ素と、少なくともチタン又はジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％である球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体を析出させる工程と、

を含み、

前記第１の有機溶媒中、メタノールの含有率が８０質量％以上であり、

前記第２の有機溶媒中、炭素数３のアルキル基を有するアルコール及び炭素数４～５のアルキル基を有するアルコールの合計含有率が、８０質量％以上であり、かつ、炭素数３以下のアルキル基を有するアルコールの含有率が、５～５０質量％であり、

前記第１の有機溶媒及び前記第２の有機溶媒の合計質量に対して、炭素数３～５のアルキル基を有するアルコールの含有率が６５質量％以上となるように、前記塩基性溶液中に前記原料溶液を添加することで、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、前記球状粒子の内部にシリカコアを有しない前記シリカ系複合酸化物粉粒体を析出させることを特徴とする、

シリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法。

［請求項２］（補正後）　前記原料溶液の準備工程が、

シリコンアルコキシド、メタノール、水、及び酸を混合することで、前記シリコンアルコキシドの部分加水分解物及び／又は該部分加水分解物が縮合したオリゴマーが溶解した第１組成物を調製する工程と、

前記金属の金属アルコキシドと、該金属アルコキシドを溶解する極性

有機溶媒と、を混合することで、前記金属アルコキシド、その部分加水分解物、及び該部分加水分解物が縮合したオリゴマーの少なくとも１つが溶解した第２組成物を調製する工程と、

前記第１組成物及び前記第２組成物を混合して、前記原料溶液を調製する工程と、

を含む、

請求項２に記載のシリカ系複合酸化物粉粒体の製造方法。

［請求項３］（補正後）　前記平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０の範囲内である、

請求項１又は２に記載のシリカ系複合酸化物球状粉粒体の製造方法。

［請求項４］（補正後）　ケイ素と、少なくともジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均一次粒子径が３５０～６００ｎｍであり、該平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０の範囲内であり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体であることを特徴とする、

ラジカル重合性単量体を含有する歯科用硬化性組成物に配合される、歯科用充填材。

［請求項５］（補正後）　前記ラジカル重合性単量体が（メタ）アクリル化合物系ラジカル重合性単量体であり、

２５℃、波長５８９ｎｍの光に対する、前記球状粒子の屈折率をn_Fで表し、前記ラジカル重合性単量体の硬化体の屈折率をn_Pで表したときに、

式：$0.01 < n_F - n_P < 0.1$

を満足する

請求項４に記載の歯科用充填材。

［請求項６］（補正後）　ラジカル重合性単量体：１００質量部、及び

ケイ素と、少なくともジルコニウムを含む金属との複合酸化物から構成され、シリカ含有率が８０～９２モル％であり、平均一次粒子径が３

５０～６００ｎｍであり、内部にシリカコアを有しない球状粒子からなるシリカ系複合酸化物粉粒体：１００～８００質量部

を含む歯科用硬化性組成物。

［請求項７］（補正後）　前記平均一次粒子径の標準偏差値が１．００～１．３０である

請求項６に記載の歯科用硬化性組成物。

［請求項８］（補正後）　色素をさらに含む

請求項６又は７に記載の歯科用硬化性組成物。

［請求項９］（補正後）　請求項６～８のいずれか一つに記載の歯科用硬化性組成物の硬化体を含む被切削加工部を有する

歯科切削加工用ブランク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/029044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/849(2020.01)i; ***A61C 5/60***(2017.01)i; ***A61C 13/00***(2006.01)i; ***A61C 13/15***(2006.01)i; ***A61K 6/878***(2020.01)i; ***A61K 6/887***(2020.01)i; ***C01B 33/18***(2006.01)i
FI: A61K6/849; A61K6/887; A61K6/878; C01B33/18 Z; A61C5/60; A61C13/15; A61C13/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K6/849; A61C5/60; A61C13/00; A61C13/15; A61K6/878; A61K6/887; C01B33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-110414 A (TOKUYAMA SODA KK) 01 July 1983 (1983-07-01) claims, p. 5, upper left column, line 1 to p. 6, lower left column, line 7, p. 7, upper right column, line 15 to p. 10, upper left column, line 9, p. 10, lower left column, line 4 to p. 11, lower left column, line 2, production examples 23, 90	1-4, 8-9
A		5-7
X	JP 1-38044 B2 (TOKUYAMA SODA KK) 10 August 1989 (1989-08-10) claims, column 6, line 19 to column 16, line 29, column 17, line 33 to column 18, line 34, production examples 51, 52	1-4, 8-9
A		5-7
A	JP 2012-153640 A (TOKUYAMA DENTAL CORP) 16 August 2012 (2012-08-16) entire text	1-9
A	JP 62-86003 A (TOKUYAMA SODA KK) 20 April 1987 (1987-04-20) entire text	1-9

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 October 2023	**10 October 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/029044

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-12305 A (TOKUYAMA CORP) 16 January 1996 (1996-01-16) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/029044

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 58-110414 A	01 July 1983	US 4567030 A claims, column 3, line 22 to column 11, line 57, column 12, line 61, column 13, line 34	
JP 1-38044 B2	10 August 1989	(Family: none)	
JP 2012-153640 A	16 August 2012	(Family: none)	
JP 62-86003 A	20 April 1987	(Family: none)	
JP 8-12305 A	16 January 1996	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/029044

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/849(2020.01)i; A61C 5/60(2017.01)i; A61C 13/00(2006.01)i; A61C 13/15(2006.01)i; A61K 6/878(2020.01)i; A61K 6/887(2020.01)i; C01B 33/18(2006.01)i
FI: A61K6/849; A61K6/887; A61K6/878; C01B33/18 Z; A61C5/60; A61C13/15; A61C13/00 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K6/849; A61C5/60; A61C13/00; A61C13/15; A61K6/878; A61K6/887; C01B33/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 58-110414 A (徳山曹達株式会社) 01.07.1983 (1983-07-01) 特許請求の範囲，第5頁左上欄第1行-第6頁左下欄第7行，第7頁右上欄第15行-第10頁左上欄第9行，第10頁左下欄第4行-第11頁左下欄第2行，製造例23，90	1-4，8-9
A		5-7
X	JP 1-38044 B2 (徳山曹達株式会社) 10.08.1989 (1989-08-10) 特許請求の範囲，第6欄第19行-第16欄第29行，第17欄第33行-第18欄第34行，製造例51，52	1-4，8-9
A		5-7
A	JP 2012-153640 A (株式会社トクヤマデンタル) 16.08.2012 (2012-08-16) 全文	1-9
A	JP 62-86003 A (徳山曹達株式会社) 20.04.1987 (1987-04-20) 全文	1-9
A	JP 8-12305 A (株式会社トクヤマ) 16.01.1996 (1996-01-16) 全文	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.10.2023	10.10.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
石井　裕美子 4C 3402

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/029044

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 58-110414 A	01.07.1983	US 4567030 A Claims, 第3欄第22行-第11欄第57行, 第12欄第61行-第13欄第34行	
JP 1-38044 B2	10.08.1989	（ファミリーなし）	
JP 2012-153640 A	16.08.2012	（ファミリーなし）	
JP 62-86003 A	20.04.1987	（ファミリーなし）	
JP 8-12305 A	16.01.1996	（ファミリーなし）	