(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5868853号
(P5868853)

(45)発行日　平成28年2月24日(2016.2.24)　(24)登録日　平成28年1月15日(2016.1.15)

(51)Int.Cl.			F I		
A61C	5/10	(2006.01)	A61C	5/10	
A61K	6/083	(2006.01)	A61K	6/083	500
A61C	8/00	(2006.01)	A61C	8/00	Z
A61C	5/00	(2006.01)	A61C	5/00	
A61K	6/027	(2006.01)	A61K	6/027	

請求項の数 3　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2012-521497(P2012-521497)
(86)(22)出願日　平成23年6月22日(2011.6.22)
(86)国際出願番号　PCT/JP2011/064244
(87)国際公開番号　WO2011/162286
(87)国際公開日　平成23年12月29日(2011.12.29)
審査請求日　平成26年4月7日(2014.4.7)
(31)優先権主張番号　特願2010-145385(P2010-145385)
(32)優先日　平成22年6月25日(2010.6.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　314005768
パナソニックヘルスケアホールディングス株式会社
東京都港区西新橋２－３８－５
(74)代理人　100087767
弁理士　西川　惠清
(74)代理人　100155745
弁理士　水尻　勝久
(74)代理人　100155756
弁理士　坂口　武
(74)代理人　100161883
弁理士　北出　英敏
(74)代理人　100143465
弁理士　竹尾　由重

最終頁に続く

(54)【発明の名称】歯科切削加工用成形体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重合性単量体、重合開始剤、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材を含有する成形用組成物を硬化させてなる歯科切削加工用成形体であって、
前記第一の球状無機充填材の平均粒径が０．２～１０μｍの範囲であると共に、この第一の球状無機充填材の含有量が５０～８５質量％の範囲であり、
前記第二の球状無機充填材の平均粒径が０．００５～０．１μｍの範囲であると共にこの第二の球状無機充填材の含有量が１～１８質量％の範囲であり、
前記重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有する歯科切削加工用成形体。
【請求項２】
前記重合性単量体がトリエチレングリコールジメタクリレートを１質量％以上６０質量％以下の割合で含有する請求項１に記載の歯科切削加工用成形体。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の歯科切削加工用成形体の製造方法であって、
前記成形用組成物を準備する工程、
前記成形用組成物を成形型内に充填する工程、
前記成形型内を減圧して前記成形用組成物を脱泡する工程、及び
前記脱泡後、前記成形型内で前記成形用組成物を常圧以上４０ＭＰａ以下の圧力下で硬化させる工程を含む、歯科切削加工用成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、切削加工が施されることで歯科用の歯冠材料、補綴材料、その他の歯科用成形体として使用される歯科切削加工用成形体及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
歯科用のクラウンやインレー等の歯冠材料や補綴材料、プロビジョナル・レストレーション、インプラント治療における上部構造体等を得るためには、シリカ（二酸化ケイ素）などの無機粉体、（メタ）アクリレート系の重合性単量体、光重合開始剤又は加熱重合開始剤等を含有する成形用組成物を硬化して得られる成形体（歯科用成形体）が、広く使用されている。
【０００３】
このような歯科用成形体には、天然歯と代替するために、審美性、強度、耐久性などが求められており、そのための種々の材料が提案されている。例えば特許文献１には、平均粒径０．０１～０．０４μｍの無機質充填剤を２０～７０重量％含有し、或いは更に平均粒径０．１～５μｍのガラス粉末を１～４０重量％含有するアクリル系レジン重合体からなる歯科用レジン材料に切削加工が施されることで、インレー，クラウンなどの歯科用補綴物が得られることが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】日本国特許公開公報特開平１０－３２３３５３号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、特許文献１に開示されている技術では、重合前の成形用組成物の流動性が著しく低くなるという問題がある。このような成形用組成物は成形性が悪く、更に、重合体中の気泡の混入抑制のためには高圧下での成形が必要となってしまう。
【０００６】
本発明は上記事由に鑑みてなされたものであり、優れた審美性と機械的特性とを有し、且つ成形用組成物からの成形性に優れた歯科切削加工用成形体、及びその製造方法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】
【０００７】
本発明に係る歯科切削加工用成形体は、重合性単量体、重合開始剤、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材を含有する成形用組成物を硬化させることにより得られ、
前記第一の球状無機充填材の平均粒径が０．２～１０μｍの範囲であると共に、この第一の球状無機充填材の含有量が５０～８５質量％の範囲であり、
前記第二の球状無機充填材の平均粒径が０．００５～０．１μｍの範囲であると共にこの第二の球状無機充填材の含有量が１～１８質量％の範囲である。
【０００８】
本発明において、前記重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有することが好ましい。
【０００９】
本発明において、前記重合性単量体がトリエチレングリコールジメタクリレートを１質量％以上６０質量％以下の割合で含有することも好ましい。
【００１０】
本発明に係る歯科切削加工用成形体は、次の工程、すなわち、

前記成形用組成物を準備する工程、
前記成形用組成物を成形型内に充填する工程、
前記成形型内を減圧して前記成形用組成物を脱泡する工程、及び
前記脱泡後、前記成形型内で前記成形用組成物を常圧以上４０ＭＰａ以下の圧力下で硬化させる工程を含む製造方法によって提供され得る。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、優れた審美性と機械的特性とを有しつつ、流動性の高い成形用組成物から形成される歯科用成形体が得られる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

歯科切削加工用成形体を作製するための成形用組成物は、重合性単量体、重合開始剤、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材を含有する。

【００１３】

重合性単量体としては、一般に歯科用途に用いられている（メタ）アクリレート系モノマー、ウレタン（メタ）アクリレート系モノマー、ビスフェノールＡ骨格を含む（メタ）アクリレート系モノマーなどの公知の重合性単量体が挙げられる。これらの重合性単量体の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ（フェニルグリシジルエーテルアクリレート）－ヘキサメチレンジウレタン、ジ－２－メタクリロキシエチル－２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジウレタン（ＵＤＭＡ）、２，２－ビス（４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル）プロパン（Ｂｉｓ－ＧＭＡ）、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の化合物が挙げられる。これらの化合物は一種のみが用いられても、複数種が併用されてもよい。

【００１４】

重合性単量体として、一般に電子材料用として用いられるビスフェノールＡジグリシジルエーテルなどのエポキシ樹脂モノマーなどの化合物が用いられてもよい。

【００１５】

重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有することが好ましい。この場合、重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上の割合で含有することで、成形用組成物の熱硬化反応速度が低く抑えられ、更に成形時の硬化収縮が抑制される。また重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを３０質量％以下の割合で含有することで、歯科切削加工用成形体の高い強度が維持され得る。この分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートの割合は、更に１０質量％以上２０質量％以下であることが好ましい。

【００１６】

分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートとしては、テトラエチレングリコールジメタクリレート（分子量３３０）、ノナエチレングリコールジメタクリレート（分子量５５０）、テトラデカエチレングリコールジメタクリレート（分子量７７０）などが挙げられる。これらのモノマーのうち一種のみが用いられても、複数種が併用されてもよい。

【００１７】

このように重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有する場合、上記のとおり成形用組成物の熱硬化反応速度が低く抑えられ、更に成形時の硬化収縮が抑制され、更に歯科切削加工用成形体の高い強度が維持され得るため、大きいサイズの歯科切削加工用成形体を得ることが容易になる。この場合、体積が２０ｃｍ^{3}以上３５０ｃｍ^{3}以下の範囲の歯

科切削加工用成形体を得ることも可能となる。すなわち、（メタ）アクリレート系のモノマーは熱硬化反応速度が速く、且つ硬化収縮が大きいため、通常は成形品にはクラックが生じやすい。このため、単冠や或いは２～３連冠などの小さなサイズの歯冠材料、補綴材料、上部構造体などを作製するためには対応できても、それよりも大きいサイズの歯冠材料、補綴材料、上部構造体等を作製することは困難である。しかし、成形用材料中の重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有すると、上記のとおり大きいサイズの歯科切削加工用成形体を得ることが容易になり、このように歯科切削加工用成形体のサイズが大きいと、この歯科切削加工用成形体は大きいサイズの歯冠材料、補綴材料、上部構造体等を作製するために利用され得るようになり、全顎連冠の歯冠材料等を形成することも可能となる。更に、このような大きなサイズでありながら、上述のとおり成形用材料の熱硬化反応速度が低く抑えられ、更に成形時の硬化収縮が抑制されるため、歯科切削加工用成形体にはクラックが生じにくい。このため、サイズの大きい歯科切削加工用成形体を歩留まりよく得ることができるようになる。

【００１８】

成形用組成物中の重合性単量体は、トリエチレングリコールジメタクリレート（分子量２８６）を含有することも好ましい。特に、重合性単量体が分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを含有する場合において、更に重合性単量体がトリエチレングリコールジメタクリレートを含有することが好ましい。この場合、歯科切削加工用成形体の高い強度が維持され得る。重合性単量体中のトリエチレングリコールジメタクリレートの割合は、１質量％以上６０質量％以下であることが好ましい。このトリエチレングリコールジメタクリレートの割合が１質量％以上であると、歯科切削加工用成形体の強度が更に向上し得る。また、トリエチレングリコールジメタクリレートの割合が６０質量％以下であるとエチレングリコール鎖含有モノマー総量が抑制され、このためエチレングリコール鎖による吸水性が抑制され、これにより吸水による歯科切削加工用成形体の強度の低下が抑制される。このトリエチレングリコールジメタクリレートの割合は、更に２０質量％以上６０質量％以下であることが好ましい。

【００１９】

成形用組成物中の重合性単量体の含有量は、２～４９質量％の範囲であることが好ましい。

【００２０】

重合開始剤としては、一般に歯科用として用いられている加熱重合開始剤、光重合開始剤などの公知の重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドなどの加熱重合開始剤、カンファーキノン、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどの光重合開始剤などが挙げられる。これらの化合物は一種のみが用いられても、複数種が併用されてもよい。

【００２１】

第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の材質としては、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどが挙げられる。第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の材質は、シリカと、アルミナやジルコニア等とが複合化した複合セラミックスであってもよい。

【００２２】

第一の球状無機充填材の平均粒径は、０．２～１０μｍの範囲であり、且つこの第一の球状無機充填材の、成形用組成物中の含有量は、５０～８５質量％の範囲である。また、第二の球状無機充填材の平均粒径は、０．００５～０．１μｍの範囲であり、且つこの第二の球状無機充填材の、成形用組成物中の含有量は、１～１８質量％の範囲である。成形用組成物中の球状無機充填材の粒度分布がこのように調整されることで、成形用組成物の流動性が非常に高くなり、常圧で脱泡が可能となり、常圧もしくは低圧での成形が可能になる。更にこの成形用組成物から形成される歯科切削加工用成形体の審美性及び機械的特性が高くなる。

【００２３】
特に重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有する場合は、第一の球状無機充填材の、成形用組成物中の含有量は、６０～８５質量％の範囲であることが好ましい。この場合、ポリエチレングリコールジメタクリレートを配合することで成形体の機械的強度は低下する傾向が見られるが、第一の球状無機充填材の含有量が６０質量％以上であることで成形体の高い機械的強度が十分に維持される。
【００２４】
尚、平均粒径は、レーザー回折・散乱法により測定される、Ｄ５０（体積の累積が全累積体積の５０％となる中位粒径）である。
【００２５】
第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の形状が球状であることによって、成形用組成物の流動性が更に向上すると共に、この成形用組成物から形成される歯科切削加工用成形体、及びこの歯科切削加工用成形体に切削加工が施されることで得られる歯科用成形体の表面滑沢性が高くなる。このためこの歯科用成形体が口腔内に固定された場合にこの歯科用成形体によって口腔や歯が傷つけられるようなことが抑制される。さらに第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の形状が球状であることによって、歯科切削加工用成形体に切削加工が施される際のドリルビットなどの切削用工具の摩耗が抑制される。
【００２６】
第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の粒子形状は、表面がほぼ曲面から形成されていれば、厳密な球体である必要はない。但し、成形用組成物中の充填材の分散性を向上して成形用組成物に高充填する観点、光散乱を抑制して歯科切削加工用成形体の透明性を向上する観点、歯科切削加工用成形体の表面滑沢性を向上する観点、歯科切削加工用成形体に切削加工が施される際の切削用工具の摩耗を抑制する観点などから、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材中の粒子の真球度は０．９５以上であることが好ましい。この真球度は０．９６以上であればより好ましく、０．９７以上であれば更に好ましい。尚、真球度は、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の顕微鏡撮影画像に基づいて得られる各粒子の投影断面の面積及びこの断面の周囲長から、〔粒子投影断面の面積と同じ面積の真円の円周長〕／〔粒子投影断面の周囲長の測定値〕の値を導出した値である。真球度は、第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材の各々の中の任意の５０個の粒子について導出された値の平均値とする。
【００２７】
第一の球状無機充填材及び第二の球状無機充填材は、カップリング剤による表面処理が施されていてもよい。この場合、一般に歯科用として用いられているカップリング剤が使用されることが好ましい。カップリング剤としては、例えばγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの公知のカップリング剤が挙げられる。
【００２８】
成形用組成物は、必要に応じて、更に重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、抗菌剤、フッ素徐放剤、着色顔料、その他の従来公知の添加剤などを含有してもよい。特に歯科用材料を得るための成形用組成物に含有される添加剤としては、一般に歯科用として用いられている適宜の化合物が用いられる。
【００２９】
歯科切削加工用成形体は、例えば角柱状、円柱状、角板状、円板状などの適宜の形状に形成される。この歯科切削加工用成形体から、例えば義歯、歯科用のクラウンやインレー等の歯冠材料や補綴材料、プロビジョナル・レストレーション、インプラント治療における上部構造体等が、ＣＡＤ／ＣＡＭ装置による切削加工等で作製される。歯科切削加工用成形体が歯科用ＣＡＤ／ＣＡＭシステムによって切削加工されると、手作業の場合と比べて、均一な歯科医療用補綴物が得られる。また、口腔内に固定されている歯科医療用補綴

物に部分的に欠けるなどの不具合が発生した場合には、ＣＡＤデータに基づいて歯科医療用補綴物を修復・再生することが容易となる。更に、口腔内に固定されている歯科医療用補綴物に欠けが生じてもそれが微小な場合には、その欠けが歯科治療に常用されているペースト状のレジンなどの歯科用レジン材料で埋められることで、容易に修復される。この場合、歯科医療用補綴物と歯科用レジン材料が共にレジン材料であるから両者の接着性は良好となる。

【００３０】

以下、特に歯科切削加工用成形体を形成する方法について説明する。成形用組成物に、その組成に応じた光が照射され、若しくは加熱され、或いは光が照射されると共に加熱されることによって、成形用組成物が重合硬化する。これにより、歯科切削加工用成形体が得られる。

【００３１】

成形用組成物から歯科切削加工用成形体が形成されるにあたっては、例えば成形型が用いられる。成形型の材質としては、金属やセラミックス、耐熱性樹脂などが採用される。成形用組成物が光硬化する場合には、成形型は例えばガラス、ＰＥＴ等で形成された、光が透過する部分を備えていてもよい。成形型には、角柱状、円柱状、角板状、円板状など適宜の形状のキャビティが形成されている。成形型は、成形用組成物が常圧で硬化する場合でも、酸素による重合阻止を防ぐために、蓋などで密閉できる構造を有することが好ましい。成形型には、成形前に予め離型剤が塗布されてもよい。

【００３２】

成形用組成物が加熱重合型の開始剤を含有する場合には、例えばまず成形型のキャビティに成形用組成物が充填された後、このキャビティ内が減圧されて成形用組成物から気泡が除去される。次に、この成形型に蓋がされてキャビティが閉塞された状態で成形用組成物が加圧下又は常圧下で加熱されることで重合硬化する。これにより、歯科切削加工用成形体が得られる。重合硬化時の加圧力や加熱温度は、必要に応じて経時的に変動してもよい。例えば成形用組成物が室温からいきなり１００℃を超える温度に加熱されると、激しい発熱によって歯科切削加工用成形体に割れが生じるなどの不具合が生じることがある。加熱温度が１００℃以下では硬化不足となり、歯科切削加工用成形体から重合性単量体が溶出したり、歯科切削加工用成形体の強度が不足したりすることがある。そこで、成形用組成物の加熱重合による成形時には、例えば成形用組成物がまず１００℃以下の温度に加熱され、その後、１００～２００℃の温度に加熱されることが好ましい。

【００３３】

成形用組成物が光重合型の開始剤を含有する場合には、例えばまず成形型のキャビティに成形用組成物が充填された後、このキャビティ内が減圧されて成形用組成物から気泡が除去される。次に、この成形型に蓋がされた状態で成形用組成物に加圧下又は常圧下で光が照射される。これにより成形用組成物が重合硬化し、歯科切削加工用成形体が得られる。重合硬化時には、必要に応じて光照射後の成形用組成物に後硬化処理として加熱処理が施されてもよい。

【００３４】

重合性単量体が、分子量３００以上７８０以下のポリエチレングリコールジメタクリレートを６質量％以上３０質量％以下の割合で含有する場合は、成形用組成物の成形にあたっては、例えば成形型と、蓋とが準備される。成形型はキャビティを備える。サイズの大きい歯科切削加工用成形体を得るためには、大きな容積、例えば２０ｃｍ^{3}以上３５０ｃｍ^{3}以下の容積を有するキャビティを備える成形型が用意される。成形型のキャビティに成形用組成物が充填された後、このキャビティ内が減圧されて成形用組成物から気泡が除去される。次に、この成形型に蓋が取着されてキャビティが閉塞された状態で成形用組成物が加圧下又は常圧下で加熱されることで重合硬化する。これにより、歯科切削加工用成形体が得られる。成形時の加熱温度は成形用組成物の組成等に応じて適宜調整されるが、例えば６０℃～１５０℃の範囲である。成形時に成形用組成物にかけられる圧力も適宜調整されるが、例えば常圧（大気圧）～４０ＭＰａの範囲である。成形時の温度及び圧力は

、必要に応じて経時的に変動させてもよい。

【実施例】

【００３５】

［実施例１～９、比較例１～７］

（成形用組成物及び成形体の作製）

各実施例及び比較例では、下記表１乃至３に示す成分を攪拌混合することで、成形用組成物を得た。尚、表１乃至３中のシランカップリング剤はγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを、３ＥＤＭはトリエチレングリコールジメタクリレートを、ＰＧＡ－ＨＭＵはジ（フェニルグリシジルエーテルアクリレート）－ヘキサメチレンジウレタンを、ＴＭＰＴＭはトリメチロールプロパントリメタクリレートを、ＢＰＯはベンゾイルパーオキサイドを、それぞれ示す。

【００３６】

実施例１～３，５～７、及び比較例１～７では、成形用組成物をステンレス製の成形型（キャビティサイズ５０ｍｍ×４０ｍｍ×２ｍｍ、５０ｍｍ×４０ｍｍ×１ｍｍ、５０ｍｍ×４０ｍｍ×５ｍｍの３種類）に充填し、減圧脱泡した後、この成形型にステンレス製の蓋を取り付けた。この状態で成形用組成物を表１乃至３に示す一段階目の温度及び時間で加熱し、続いて表１乃至３に示す二段階目の温度及び時間で加熱することで、成形体を得た。

【００３７】

実施例４では、ガラス板とステンレス製の枠から作製された成形型（キャビティサイズ５０ｍｍ×４０ｍｍ×２ｍｍ、５０ｍｍ×４０ｍｍ×１ｍｍ、５０ｍｍ×４０ｍｍ×５ｍｍの２種類）に成形用組成物を充填し、減圧脱泡後、この成形型にガラス製の蓋を取り付けた。この状態で成形用組成物に向けて、歯科用光重合装置から３６５ｎｍの強度が１００ｍＷ／ｃｍ２の紫外光を、成形型の片側のガラス面を介して５分間照射した後、成形型の反対側のガラス面を介して５分間照射した。続いて、この成形用組成物を表１乃至３に示す二段階目の温度及び時間で加熱することで、成形体を得た。

【００３８】

各実施例及び比較例で得られた成形体から試験片を切り出し、この試験片の評価試験を下記の方法で行った。

【００３９】

（成形性）

成形用組成物から無機充填材が除かれた組成を有する組成物の成形体の比重と、無機充填材の真比重とに基づいて、成形体の理論比重値を算出した。この理論比重値と、成形体の比重の実測値との差が０．０３より小さい場合を「良」、０．０３以上の場合を「不良」と評価した。この結果は、成形体におけるボイドの発生の程度の指標となる。

【００４０】

（曲げ強さ試験（常態））

試験片の寸法を２５ｍｍ×２ｍｍ×２ｍｍとし、この試験片の破断時の強度を、曲げ試験機を用いて、クロスヘッドスピード毎分１ｍｍで測定した。各実施例及び比較例において５個の試験片について測定し、その結果の平均値で評価した。この値は成形体の強度の代表値となる。

【００４１】

（曲げ強さ試験（水浸漬後））

試験片の寸法を２５ｍｍ×２ｍｍ×２ｍｍとし、この試験片をまず３７℃の水中に２４時間浸漬した。次にこの試験片の破断時の強度を、曲げ試験機を用いて、クロスヘッドスピード毎分１ｍｍで測定した。各実施例及び比較例において５個の試験片について測定し、その結果の平均値で評価した。この値は成形体の耐久性の代表値となる。

【００４２】

（透明性）

試験片の寸法を１３ｍｍ×１３ｍｍ×１ｍｍとした。この試験片に、厚みが０．８ｍｍ

になるまでバフ研磨を施した。この試験片の、空気層の全光線透過率を１００％とした全光線透過率を、ヘイズメーターで測定した。各実施例及び比較例において３個の試験片について測定し、その結果の平均値で評価した。この値は成形体の審美性の代表値となる。

【００４３】

（ドリル摩耗性）

試験片の寸法を平面視５０ｍｍ×４０ｍｍ、厚み５ｍｍとした。直径１ｍｍ、刃長１５ｍｍの超硬ドリルを用い、回転数１００００／ｍｉｎ、送り速度５００ｍｍ／ｍｉｎの条件で、試験片を厚み方向に貫通する貫通加工を１０００回行った。超硬ドリルの刃先面積を加工前と加工後に観察し、その比（加工後の刃先面積／加工前の刃先面積）の値で、ドリル摩耗性を評価した。この値は成形体の加工性の代表値となる。

【００４４】

（評価結果）

以上の結果を下記表１乃至３に示す。

【００４５】

【表１】

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	55	60	65	60	60	65
	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	15	10	5	10	10	10
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	3EDM	配合量(質量部)	20	20	20	20	14	15
	PGA-HMU	配合量(質量部)	10	10	10	10	13	10
	TMPTM	配合量(質量部)	0	0	0	0	13	0
	BPO	配合量(質量部)	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5
	カンファーキノン	配合量(質量部)	0	0	0	0.5	0	0
成形条件	圧力		常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	10MPa
	温度・時間等	一段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	UV光照射	80℃,1h	80℃,1h
		二段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,30min	120℃,2h	120℃,2h
評価結果	成形性		良	良	良	良	良	良
	曲げ強さ試験(常態) (MPa)		162	163	167	165	164	168
	曲げ強さ試験(水浸漬後) (MPa)		146	153	155	150	155	158
	透明性		58	55	52	57	60	52
	ドリル摩耗性		0.97	0.96	0.93	0.94	0.95	0.92

【００４６】

【表２】

			実施例			比較例	
			7	8	9	1	2
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	1.5	10	6	0.6	1.5
		真球度	0.97	0.97	0.98	0.98	0.97
		配合量(質量部)	60	77	85	55	40
	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.015	0.100	0.050	0.050	0.015
		真球度	0.99	0.98	0.98	0.98	0.99
		配合量(質量部)	10	5	5	25	25
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	3EDM	配合量(質量部)	20	9	5	10	20
	PGA-HMU	配合量(質量部)	10	9	5	10	15
	TMPTM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	BPO	配合量(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	カンファーキノン	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
成形条件	圧力		常圧	10MPa	30MPa	常圧	30MPa
	温度・時間等	一段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h
		二段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h
評価結果	成形性		良	良	良	不良	良
	曲げ強さ試験(常態) (MPa)		170	175	194	–	98
	曲げ強さ試験(水浸漬後) (MPa)		154	163	188	–	79
	透明性		52	50	50	–	60
	ドリル摩耗性		0.95	0.90	0.90	–	0.97

【００４７】

【表３】

			比較例				
			3	4	5	6	7
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	破砕溶融シリカ	破砕溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.15	20	10	10	10
		真球度	0.98	0.97	0.97	–	–
		配合量(質量部)	60	60	88	70	50
	無機充填材	種類	–	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	–	0.050	0.100	0.100	0.100
		真球度	–	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	–	10	4	5	5
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	3EDM	配合量(質量部)	20	20	4	15	25
	PGA-HMU	配合量(質量部)	20	10	4	10	20
	TMPTM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	BPO	配合量(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	カンファーキノン	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
成形条件	圧力		30MPa	常圧	30MPa	30MPa	30MPa
	温度・時間等	一段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h
		二段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h
評価結果	成形性		良	良	不良	不良	良
	曲げ強さ試験(常態) (MPa)		105	142	–	–	158
	曲げ強さ試験(水浸漬後) (MPa)		86	132	–	–	144
	透明性		56	47	–	–	48
	ドリル摩耗性		0.97	0.75	–	–	0.71

【００４８】

これらの結果によれば、実施例１～９では、比較例１～７と比べて、成形時にボイドが発生しにくいことから成形性が良好であり、また曲げ強さが高いことから機械的強度が良好であり、且つ透明性が高く、ドリル摩耗が少なかった。

【００４９】

［実施例１０～２２、比較例８～１０］

（成形用材料及び成形体の作製）
各実施例および比較例では、下記表４乃至９に示す成分を攪拌混合することで、成形用材料を得た。表４乃至９中のシランカップリング剤はγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを、３ＥＤＭはトリエチレングリコールジメタクリレートを、４ＥＤＭはテトラエチレングリコールジメタクリレートを、９ＥＤＭはノナエチレングリコールジメタクリレートを、１４ＥＤＭはテトラデカエチレングリコールジメタクリレートを、ＰＧＡ－ＨＭＵはジ(フェニルグリシジルエーテルアクリレート)－ヘキサメチレンジウレタンを、ＮＰＧＤＭはネオペンチルグリコールジメタクリレートを、ＴＭＰＴＭはトリメチロールプロパントリメタクリレートを、ＢＰＯはベンゾイルパーオキサイドを、それぞれ示す。

【００５０】
各成形用組成物をステンレス製の成形型（キャビティサイズ：直径５ｃｍ、厚さ２ｃｍ、容積３９．３ｃｍ^3）に充填し、キャビティ内の成形用組成物を減圧脱泡した後、この成形型にステンレス製の蓋を取り付けた。この状態で常圧下、６０℃で３時間加熱し、続いて８０℃で１時間加熱し、続いて１２０℃で２時間加熱した。これにより歯科切削加工用成形体を得た。

【００５１】
（成形性）
実施例１～９、比較例１～７の場合と同じ手法により、成形性を評価した。

【００５２】
（クラック評価）
各実施例及び比較例において、成形用組成物の成形を１０回繰り返すことで、１０個の歯科切削加工用成形体を得た。これらの歯科切削加工用成形体の外観を目視で観察し、１０個の歯科切削加工用成形体のうち１個でもクラックが生じている場合には「不良」、全ての歯科切削加工用成形体でクラックが認められなかった場合を「良」と評価した。

【００５３】
（曲げ強さ（常態）評価）
実施例１～９、比較例１～７の場合と同じ手法により、曲げ強さ（常態）を評価した。

【００５４】
（曲げ強さ（水浸漬後）評価）
実施例１～９、比較例１～７の場合と同じ手法により、曲げ強さ（水浸漬後）を評価した。

【００５５】
（透明性）
実施例１～９、比較例１～７の場合と同じ手法により、透明性を評価した。

【００５６】

【表４】

			実施例					
			10	11	12	13	14	15
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	70	75	75	75	70	61
	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	10	10	10	9	10	10
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	3EDM	配合量(質量部)	8	8	8	7	7	12
	4EDM	配合量(質量部)	0	0	0	0	6	0
	9EDM	配合量(質量部)	4	2	2	0	0	5
	14EDM	配合量(質量部)	0	0	0	1	0	0
	PGA-HMU	配合量(質量部)	8	0	0	0	7	0
	NPGDM	配合量(質量部)	0	5	0	8	0	12
	TMPTM	配合量(質量部)	0	0	5	0	0	0
	BPO	配合量(質量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6

【００５７】

【表５】

			実施例					
			10	11	12	13	14	15
成形条件	圧力		常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧
	温度・時間等	一段階目	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h
		二段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h
		三段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h
組成比	重合性単量体全体に対する分子量300以上780以下のポリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		20	13	13	6	30	17
	重合性単量体全体に対するトリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		40	53	53	44	35	41
	成形用材料全体に対する第一の無機充填材の割合(質量%)		69	74	74	74	69	60
	成形用材料全体に対する第二の無機充填材の割合(質量%)		10	10	10	9	10	10
評価	成形性		良	良	良	良	良	良
	クラック評価		良	良	良	良	良	良
	曲げ強さ(常態)評価[MPa]		170	174	179	172	175	161
	曲げ強さ(水浸漬後)評価[MPa]		162	164	168	160	164	147
	透明性		45	60	58	58	46	55

【００５８】

【表６】

		実施例				
		16	17	18	19	20
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	85	75	85	62	70
	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	5	10	1	18	10
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
	3EDM	配合量(質量部)	6	0	7	8	10
	4EDM	配合量(質量部)	2	4	0	0	0
	9EDM	配合量(質量部)	0	0	2	4	1
	14EDM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	PGA-HMU	配合量(質量部)	0	0	0	0	9
	NPGDM	配合量(質量部)	2	6	5	8	0
	TMPTM	配合量(質量部)	0	5	0	0	0
	BPO	配合量(質量部)	0.2	0	0.4	0.4	0.4

【００５９】

【表７】

			実施例				
			16	17	18	19	20
成形条件	圧力		常圧	常圧	常圧	常圧	常圧
	温度・時間等	一段階目	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h
		二段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h
		三段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h
組成比	重合性単量体全体に対する分子量300以上780以下のポリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		20	27	14	20	5
	重合性単量体全体に対するトリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		60	0	50	40	50
	成形用材料全体に対する第一の無機充填材の割合(質量%)		85	74	84	62	69
	成形用材料全体に対する第二の無機充填材の割合(質量%)		5	10	1	18	10
評価	成形性		良	良	良	良	良
	クラック評価		良	良	良	良	不良
	曲げ強さ(常態)評価[MPa]		203	172	168	165	180
	曲げ強さ(水浸漬後)評価[MPa]		196	161	160	150	171
	透明性		57	52	43	62	53

【００６０】

【表８】

		実施例		比較例		
		21	22	8	9	10
組成	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	70	70	90	80	61
	無機充填材	種類	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ	球状溶融シリカ
		平均粒径(μm)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
		真球度	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
		配合量(質量部)	10	10	1	0	20
	シランカップリング剤	配合量(質量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	3EDM	配合量(質量部)	7	13	4	8	8
	4EDM	配合量(質量部)	0	0	2	0	0
	9EDM	配合量(質量部)	7	4	0	4	4
	14EDM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	PGA-HMU	配合量(質量部)	6	3	3	8	7
	NPGDM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	TMPTM	配合量(質量部)	0	0	0	0	0
	BPO	配合量(質量部)	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4

【００６１】

【表９】

			実施例			比較例			
			21	22	8	9	10		
成形条件	圧力		常圧	常圧	常圧	常圧	常圧		
	温度・時間等	一段階目	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h	60℃,3h		
		二段階目	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h	80℃,1h		
		三段階目	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h	120℃,2h		
組成比	重合性単量体全体に対する分子量300以上780以下のポリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		35	20	22	20	21		
	重合性単量体全体に対するトリエチレングリコールジメタクリレートの割合(質量%)		35	65	44	40	42		
	成形用材料全体に対する第一の無機充填材の割合(質量%)		69	69	90	79	61		
	成形用材料全体に対する第二の無機充填材の割合(質量%)		10	10	1	0	20		
評価	成形性		良	良	不良	良	不良		
	クラック評価		良	不良	−	良	−		
	曲げ強さ(常態)評価[MPa]		150	171	−	135	−		
	曲げ強さ(水浸漬後)評価[MPa]		140	157	−	124	−		
	透明性		40	47	−	20	−		

【００６２】

これらの結果によれば、実施例１０～２２では、比較例８～１０と比べて、成形時にボイドが発生しにくいことから成形性が良好であり、また曲げ強さが高いことから機械的強度が良好であり、且つ透明性が高かった。

【００６３】

更に実施例１０～１９では、機械的特強度が特に高いと共に、クラックが発生しにくかった。このため、実施例１０～１９は、大きなサイズの歯科切削加工用成形体の作製のた

めに適用され得ると評価できる。

フロントページの続き

(74)代理人 100136696
弁理士 時岡 恭平
(72)発明者 辻本 雅哉
大阪府門真市大字門真１０４８番地 パナソニック電工株式会社内

審査官 石井 裕美子

(56)参考文献 特表２００７－５３８０７３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１５４３０１（WO，Ａ1）
特表２００４－５０７３１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２８６７８４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３３５２３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ａ６１Ｃ ５／００－ ５／１４
Ａ６１Ｃ ８／００－１３／３８
Ａ６１Ｋ ６／００－ ６／１０