



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844013 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

- (21) 申请号 201180018737. 0 *A61C 13/08* (2006. 01)
- (22) 申请日 2011. 04. 13 *A61K 6/06* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *A61K 6/083* (2006. 01)
2010-091982 2010. 04. 13 JP *C01B 33/12* (2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2012. 10. 12 CN 1394226 A, 2003. 01. 29, 第 1-33 页.
CN 1418610 A, 2003. 05. 21, 第 1-15 页.
CN 101610749 A, 2009. 12. 23, 第 1-44 页.
- (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/059145 2011. 04. 13
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02011/129356 JA 2011. 10. 20
- (73) 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
专利权人 花王株式会社
- (72) 发明人 辻本雅哉 阪口美喜夫
- (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 汪惠民
- (51) Int. Cl.
A61K 6/027 (2006. 01)

审查员 何杰

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

固化性组合物及牙科用固化物

(57) 摘要

本发明提供能够形成具有高审美性、强度、及耐久性且具有高表面滑泽性的固化物的固化性组合物。本发明的固化性组合物是含有无机粉体和聚合性单体的固化性组合物, 前述无机粉体含有球状复合化粉体, 前述球状复合化粉体是二氧化硅与氧化铝和氧化锆中的至少一方复合化而成的且非晶质部分和结晶质部分混合存在。前述球状复合化粉体与仅使除该球状复合化粉体以外的成分固化时获得的固化物的折射率差为 0. 05 以下。

1. 一种固化性组合物,其是含有无机粉体和聚合性单体的固化性组合物,其中,
所述无机粉体含有球状复合化粉体,
所述球状复合化粉体是利用火炎熔融法而获得的,
所述球状复合化粉体是二氧化硅与氧化铝和氧化锆中的至少一方复合化而成的,所述氧化铝及氧化锆的总量相对于所述二氧化硅的质量比为 0.1 ~ 1 的范围,
所述球状复合化粉体中非晶质部分和结晶质部分混合存在,
所述球状复合化粉体与仅使除该球状复合化粉体以外的成分固化时获得的固化物的折射率差为 0.05 以下,
所述固化性组合物中的所述球状复合化粉体的含量为 5 ~ 95 质量%的范围。
2. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物,其中,
所述球状复合化粉体的折射率为 1.48 ~ 1.60 的范围。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物,其中,
所述球状复合化粉体的、在 x 射线衍射图谱中的相对本底高度为 3 ~ 18。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物,其中,
所述球状复合化粉体的平均粒径为 0.01 ~ 50 μm 的范围。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物,其中,
所述固化性组合物还含有聚合催化剂。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物,其中,
所述聚合性单体含有丙烯酸酯系单体和甲基丙烯酸酯系单体中的至少一方,所述球状复合化粉体的含量为 55 ~ 95 质量%的范围。
7. 一种牙科用固化物,其是使权利要求 1 至 6 中任一项所述的固化性组合物固化而获得的。
8. 权利要求 1 至 6 中任一项所述的固化性组合物在牙科用固化物中的用途。

固化性组合物及牙科用固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及固化性组合物、及由该固化性组合物形成的牙科用固化物。

背景技术

[0002] 为了获得牙科用的牙冠材料、补缀材料、人工齿等（以下总称为牙科用材料），通常使用含有硅石（二氧化硅）等的无机粉体、（甲基）丙烯酸酯系聚合性单体、光聚合催化剂或热聚合催化剂等的固化性组合物及其固化物。为了替代天然齿，对这样的牙科用材料要求审美性、强度、耐久性等。目前，为了对牙科用材料赋予各种功能，已经提出了使用各种无机粉体。

[0003] 例如，专利文献 1 公开了一种牙科用复合材料用填料，其通过使二氧化硅和其它金属氧化物凝集，在低于该氧化物的结晶化温度的温度下进行热处理，从而用二氧化硅和其它金属氧化物形成独立的非晶质层。

[0004] 专利文献 2 公开的是，在由聚合性单体、填充剂、聚合引发剂构成的牙科用复合组合物中，使用平均粒径、折射率、细孔容积、BET 比表面积、及一次粒径受控的硅石与其它金属氧化物的热处理而得的凝集物作为填充剂。

[0005] 专利文献 3 公开了一种牙科填充用玻璃，其以特定比例含有 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、X 射线造影性元素氧化物、碱金属氧化物、及 F，且形成玻璃骨架的 Si、B 和 Al 元素为特定的摩尔比。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1：日本专利公报第 3481660 号

[0009] 专利文献 2：日本专利公开公报 2001-302429 号

[0010] 专利文献 3：日本专利公开公报 2002-114620 号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 但是，对于牙科用材料，在要求审美性、强度、耐久性的同时，由于是固定在口腔内，还要求高表面滑泽性。对于该要求，现有的牙科用材料尚未充分兼备这些特性。

[0013] 即，专利文献 1 及 2 公开的技术中，二氧化硅和其它金属氧化物的凝集部分的强度变弱，致使存在固化物的强度不充分的问题。

[0014] 此外，专利文献 3 公开的技术中，作为牙科填充用玻璃，仅能得到破碎状的粉体，含有这样的牙科填充用玻璃的固化性组合物的固化物存在表面滑泽性下降的问题。

[0015] 本发明是鉴于上述原因而作出的，目的在于提供能够形成具有高审美性、强度、及耐久性且具有高表面滑泽性的固化物的固化性组合物、及将该固化性组合物固化而得的牙科用固化物。

[0016] 用于解决课题的方案

[0017] 第一发明的固化性组合物为含有无机粉体和聚合性单体的固化性组合物,其中,前述无机粉体含有球状复合化粉体,前述球状复合化粉体是二氧化硅与氧化铝和氧化锆中的至少一方复合化而成的且非晶质部分和结晶质部分混合存在。前述球状复合化粉体与仅使除该球状复合化粉体以外的成分固化时获得的固化物的折射率差为 0.05 以下。

[0018] 在第一发明中,前述球状复合化粉体的折射率可以在 1.48 ~ 1.60 的范围。

[0019] 在第一发明中,前述球状复合化粉体的、在 X 射线衍射图谱中的相对本底高度可以为 3 ~ 18。

[0020] 在第一发明中,前述球状复合化粉体的平均粒径可以在 0.01 ~ 50 μm 的范围。

[0021] 在第一发明中,前述球状复合化粉体可以是利用火炎熔融法而得的。

[0022] 在第一发明中,还可以含有聚合催化剂,前述球状复合化粉体的含量在 5 ~ 95 质量%的范围。

[0023] 在第一发明中,前述聚合性单体可以含有丙烯酸酯系单体和甲基丙烯酸酯系单体中的至少一方,前述球状复合化粉体的含量在 55 ~ 95 质量%的范围。

[0024] 第二发明的牙科用固化物是使第一发明的固化性组合物固化而得的。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,可以获得能够形成具有高审美性、强度、及耐久性且具有高表面滑泽性的固化物的固化性组合物。

[0027] 此外,根据本发明,可以获得具有高审美性、强度、及耐久性且具有高表面滑泽性的牙科用固化物。

具体实施方式

[0028] 本实施方式中,固化性组合物含有无机粉体和聚合性单体。该无机粉体含有球状复合化粉体。球状复合化粉体是二氧化硅与氧化铝和氧化锆中的至少一方复合化而成的且球状复合化粉体中,非晶质部分和结晶质部分混合存在于 1 个粒子中。进而,该球状复合化粉体和仅使固化性组合物中除球状复合化粉体以外的成分固化时获得的固化物(以下,为了与含有球状复合化粉体的固化性组合物的固化物区分开,而称为部分固化物。)的折射率差为 0.05 以下。

[0029] 球状复合化粉体的粒子形状只要是表面几乎由曲面形成即可,不必为严格的球体。但是,从提高球状复合化粉体在固化性组合物中的分散性从而能够向固化性组合物高填充的观点、抑制球状复合化粉体所致的光散射从而提高固化物的透明性的观点、提高固化物的表面滑泽性的观点等出发,球状复合化粉体中的粒子的球度优选为 0.95 以上。更优选该球度为 0.96 以上,进一步优选为 0.97 以上。就如何将球度控制在上述范围内而言,可以通过在后述的制造方法中提高火炎温度、或延长在火炎内滞留时间从而提高球度。

[0030] 予以说明,在计算球度时,由基于球状复合化粉体中的粒子的显微镜拍摄图像而获得的各粒子的投影截面的面积及该截面的周长,算出(与粒子投影截面的面积相等的面积的圆的圆周长)/(粒子投影截面的周长的测定值)的值。球度为由球状复合化粉体中的任意 50 个粒子分别导出的前述值的平均值。

[0031] 从抑制球状复合化粉体自身的着色、提高含有球状复合化粉体的固化物的透明性的观点出发,球状复合化粉体中的二氧化硅、氧化铝及氧化锆的总计含量优选为 99.0 质

量%以上,更优选为 99.5 重量%以上。

[0032] 予以说明,在不损害本发明的效果的范围内,固化性组合物还可以含有球状复合化粉体以外的无机粉体。作为该球状复合化粉体以外的无机粉体,可以列举出纳米尺寸的硅石、氧化铝、氧化锆等。只要球状复合化粉体以外的无机粉体为纳米尺寸,则不会损害牙科用固化物的透明性,并提高其强度、耐久性。从提高牙科用固化物的表面滑泽性的观点出发,球状复合化粉体以外的无机粉体也优选为球状。

[0033] 无机粉体总量中的球状复合化粉体的含量优选为 50 质量%以上,更优选为 75 质量%以上,进一步优选为 85 质量%以上。含量的上限为 100 质量%。

[0034] 球状复合化粉体可以使用例如天然或经合成而得的粉体。

[0035] 球状复合化粉体例如通过对起始原料实施基于火炎熔融法的处理而获得。火炎熔融法是在火炎中使无机成分的粉碎物等起始原料熔融并进行球状化的方法。起始原料既可以是破碎物也可以是球状粉体,此外,还可以是破碎物和球状粉体的混合物。通过该火炎熔融法熔融的起始原料在表面张力作用下而球状化。利用该火炎熔融法容易获得具有适度粒径的球状复合化粉体。进而,根据该火炎熔融法,容易获得具有适度粒径的球状复合化粉体。进而,通过火炎熔融法,可以获得二氧化硅与氧化铝和氧化锆中的至少一方复合化而成的球状复合化粉体。该球状复合化粉体中,二氧化硅和氧化铝、或者二氧化硅和氧化锆复合而成的结晶质部分与非晶质部分混合存在。因此,容易获得非晶质部分和结晶质部分混合存在的球状复合化粉体。

[0036] 作为起始原料,可以列举出含有硅的成为二氧化硅源的材料;含有铝的成为氧化铝源的材料;含有铝及硅的成为氧化铝和二氧化硅的混合源的材料(成为氧化铝源的同时成为二氧化硅源的材料);含有锆的成为氧化锆源的材料;含有锆及硅的成为氧化锆和二氧化硅的混合源的材料(成为氧化锆源的同时成为二氧化硅源的材料)等。

[0037] 作为成为二氧化硅源的材料,可以列举出硅石、硅砂、石英、方英石、非晶质硅石、气相硅石、硅酸乙酯、硅石溶胶等。作为成为氧化铝源的材料,可以列举出矾土、矾土页岩、氧化铝、氢氧化铝、勃姆石、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氧化铝溶胶等以及异丙醇铝等烷醇铝等。作为成为氧化铝和二氧化硅的混合源的材料,可以列举出高岭土、矾土页岩、矾土、云母、硅线石、红柱石、莫来石、沸石、蒙脱石、埃洛石等。作为成为氧化锆源的材料,可以列举出斜锆石、氧化锆、氢氧化锆等。作为成为氧化锆和二氧化硅的混合源的材料,可以列举出硅酸锆等。

[0038] 这些起始原料通过在根据需要混合并在根据需要热处理后进行粉碎,然后分散于氧气等载气而投入火炎中,从而实施利用火炎熔融法的处理。

[0039] 火炎例如通过丙烷、丁烷、甲烷、液化天然气、LPG、重油、煤油、轻油、微粉炭等燃料与氧气一起燃烧而产生。从产生高温火炎的观点出发,优选使用氧气燃烧器。燃烧器的构造没有特别限制,可以使用日本专利公开公报 07-48118 号、日本专利公开公报 11-132421 号、日本专利公开公报 2000-205523 号、日本专利公开公报 2000-346318 号等公开的公知的燃烧器。通过这样的火炎熔融法,可以获得球度高的球状复合化粉体。从确保起始原料的充分的分散性的观点出发,载气中的起始原料的浓度优选为 $0.1 \sim 20\text{kg}/\text{Nm}^3$,更优选为 $0.2 \sim 10\text{kg}/\text{Nm}^3$ 。

[0040] 此外,从促进球状复合化粉体的结晶化、调整折射率的观点出发,还可以对由火炎

熔融法获得的球状复合化粉体进一步进行热处理。从不使由火炎熔融法获得的粒子熔融的观点出发,热处理的温度优选为 1700℃ 以下,更优选为 1400℃ 以下,进一步优选为 1100℃ 以下。此外,从促进结晶化、提高生产率的观点出发,优选为 600℃ 以上,更优选为 800℃ 以上,进一步优选为 1000℃ 以上。即,综合上述观点来看,热处理的温度优选为 600 ~ 1700℃,更优选为 800 ~ 1400℃,进一步优选为 1000 ~ 1100℃。热处理时间与热处理温度有关。热处理温度高时,在短热处理时间下即可促进结晶化,提高折射率。从促进结晶化、提高折射率的观点出发,热处理时间优选为 0.01 小时以上,更优选为 0.5 小时以上。此外,从提高生产率的观点出发,优选为 100 小时以下,更优选为 24 小时以下。即,综合上述观点来看,热处理时间优选为 0.01 ~ 100 小时,更优选为 0.5 ~ 24 小时。

[0041] 如上所述,球状复合化粉体的折射率和部分固化物的折射率的差为 0.05 以下。特别优选球状复合化粉体的折射率在 1.48 ~ 1.60 的范围。这是由于,用于牙科用途的丙烯酸酯系单体、甲基丙烯酸酯系单体等聚合性单体的固化物的折射率通常在该范围内。

[0042] 球状复合化粉体的折射率受球状复合化粉体中的非晶质部分和结晶质部分的比例影响较大。特别是,由火炎熔融法获得球状复合化粉体时,球状复合化粉体中的非晶质部分和结晶质部分的比例受球状复合化粉体中的二氧化硅与氧化铝和氧化锆的比例的影响较大。即,由火炎熔融法获得的球状复合化粉体中的氧化铝及氧化锆的比例越大,则产生球状复合化粉体中的结晶部分的比例越大,产生折射率也越大的倾向。

[0043] 球状复合化粉体的在 X 射线衍射图谱中的相对本底高度为球状复合化粉体中的非晶质部分和结晶质部分的比例的指标。相对本底高度越大,球状复合化粉体中的非晶质的存在比例越大,越小则球状复合化粉体中的结晶质部分的存在比例越大。

[0044] 相对本底高度如下所述地表示:由在同一条件下测定球状复合化粉体和结晶性的标准试样的各 X 射线衍射图谱时的、球状复合化粉体的 X 射线衍射图谱的本底高度 (F) 与标准试样的 X 射线衍射图谱的本底高度 (A) 之比 (F/A) 来表示。本底高度是指在 X 射线衍射图谱中的本底部分的衍射强度的平均值。

[0045] 球状复合化粉体的本底高度 (F) 基于使用 Cu-K α 线测定的粉末 X 射线衍射图谱由下述数学式 (1) 导出。

[0046] [数 1]

[0047]

$$F = \frac{\sum_{2\theta=10}^{35} (\text{衍射强度})}{N} \quad (1)$$

[0048] 数学式 (1) 右边的分母 N 为在 $2\theta = 10 \sim 35^\circ$ 的范围内的本底部分的衍射强度的测定点数,其数值为 1501。式 (1) 右边的分子表示前述 1501 个各测定点处的衍射强度的总和。

[0049] 标准试样的本底高度 (A) 例如使用标准氧化铝粉体 (National Institute of Standard&Technology, Standard Reference Material 674a) 作为标准试样,通过与球状复合化粉体相同的方法而导出。

[0050] 将如上述那样导出的球状复合化粉体的本底高度 (F) 除以标准试样的本底高度 (A) 而得的值 (F/A) 为相对本底高度。

[0051] 在通过火炎熔融法获得球状复合化粉体时,当调整二氧化硅与氧化铝和氧化锆的比例时,球状复合化粉体的相对本底高度也得到调整,由此可以容易地调整球状复合化粉体的折射率。特别是,从使球状复合化粉体的折射率为 1.45 以上的观点出发,相对本底高度优选为 18 以下,更优选为 15 以下,进一步优选为 10 以下。此外,从提高球状复合化粉体自身的透明性的观点、及抑制固化性组合物成型时成型模具等的摩擦、减少污染的观点出发,相对本底高度优选为 3 以上,进一步优选为 5 以上,更优选为 7 以上。即,相对本底高度优选在 3 ~ 18 的范围,更优选为 5 ~ 15 的范围,进一步优选为 7 ~ 10 的范围。

[0052] 球状复合化粉体中的二氧化硅与氧化铝和氧化锆的比例可以按照使球状复合化粉体具有希望的折射率的方式进行适当调整。在例如通过火炎熔融法获得球状复合化粉体时,该比例可以通过改变起始原料的组成来调整。从将折射率调整至规定范围的观点出发,氧化铝及氧化锆的总量相对于球状复合化粉体中的二氧化硅的质量比优选为 1 以下,更优选为 0.9 以下。从将折射率调整至规定范围的观点出发,该质量比优选为 0.1 以上,更优选为 0.2 以上。综合上述观点来看,氧化铝及氧化锆的总量相对于球状复合化粉体中的二氧化硅的质量比优选为 1 以下,更优选在 0.1 ~ 1 的范围,进一步优选在 0.2 ~ 0.9 的范围,特别优选在 0.4 ~ 0.9 的范围。

[0053] 球状复合化粉体的平均粒径优选在 0.01 ~ 50 μm 的范围。球状复合化粉体的平均粒径为 0.01 μm 以上时,可以抑制含有该球状复合化粉体的固化性组合物的粘度上升,此外,可以在固化性组合物中配合更多球状复合化粉体而不使固化性组合物的粘度上升。进而,固化性组合物的固化物的强度进一步提高。此外,球状复合化粉体的平均粒径为 50 μm 以下时,固化物的表面滑泽性进一步提高。予以说明,平均粒径为通过激光衍射散射法测得的 D50 (体积累积达到总累积体积的 50% 的中位粒径)。球状复合化粉体的平均粒径更优选为 0.1 ~ 20 μm ,特别优选为 1 ~ 10 μm 。为了将球状复合化粉体的平均粒径控制在前述范围内,可以在后述的制造方法中调整投入火炎中的原料粒子的粒径。

[0054] 就球状复合化粉体的折射率而言,使该球状复合化粉体的折射率近似于除球状复合化粉体以外的成分的固化物的折射率,从提高含有球状复合化粉体的固化物的透明性的观点出发,优选在 1.48 ~ 1.60 的范围,进一步优选在 1.49 ~ 1.59 的范围。就如何将折射率控制在前述范围内而言,可以在后述的制造方法中,增大起始原料的氧化铝与氧化锆和二氧化硅的质量比 ([氧化铝 + 氧化锆]/二氧化硅),或对由火炎熔融法获得的粒子进一步进行热处理而提高折射率。

[0055] 优选对球状复合化粉体实施利用偶联剂进行的表面处理。予以说明,可以通过在固化性组合物中混合偶联剂而进行配合。在用于获得牙科用材料的固化性组合物中所含有的球状复合化粉体的情况下,优选使用通常用作牙科用途的偶联剂。作为偶联剂,可以列举出例如 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷等公知的偶联剂。

[0056] 固化性组合物含有聚合性单体。特别是,作为用于获得牙科用材料的固化性组合物中含有的聚合性单体,可以列举出通常用于牙科用途的丙烯酸酯系单体、甲基丙烯酸酯系单体、氨基甲酸酯丙烯酸酯系单体、氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯系单体、含有双酚 A 骨架的丙烯酸酯系单体、含有双酚 A 骨架的甲基丙烯酸酯系单体等公知的聚合性单体。作为这些

聚合性单体的具体例子,可以列举出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二(苯基缩水甘油醚丙烯酸酯)-六亚甲基二氨基甲酸酯、二-2-甲基丙烯酰氧乙基-2,2,4-三甲基六亚甲基二氨基甲酸酯(UDMA)、2,2-双(4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙氧基)苯基)丙烷(Bis-GMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等化合物。既可以仅使用这些化合物中的一种,也可以并用多种。

[0057] 此外,作为聚合性单体,还可以使用通常用作电子材料用途的双酚 A 二缩水甘油醚等环氧树脂单体等化合物。

[0058] 固化性组合物还可以根据需要含有聚合催化剂。特别是,作为用于获得牙科用材料的固化性组合物中含有的聚合催化剂,可以列举出通常用作牙科用途的热聚合引发剂、光聚合引发剂等公知的聚合催化剂。作为这些聚合催化剂的具体例子,可以列举出过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、过氧化乙酰酮等热聚合引发剂、苝醌、苯偶姻、二苯甲酮等光聚合引发剂等。既可以仅使用这些化合物中的一种,也可以并用多种。

[0059] 固化性组合物还可以根据需要含有阻聚剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗菌剂、氟缓释剂、着色颜料、其它目前公知的添加剂等。特别是,作为用于获得牙科用材料的固化性组合物中含有的添加剂,使用通常适合用于牙科用途的化合物。

[0060] 固化性组合物中的球状复合化粉体的含量优选在 5~95 质量%的范围。这样,当球状复合化粉体的含量为 5 质量%以上时,开始表现出无机粉体带来的固化物的增强效果,此外,当该含量为 95 质量%以下时,向组合物整体的均匀混合更容易。球状复合化粉体的含量更优选在 40~95 质量%的范围内,特别优选在 55~95 质量%的范围内。

[0061] 通过使这样的固化性组合物进行光固化或热固化,可以获得固化物。该固化物中,通过含有上述那样的非晶质的二氧化硅和结晶质的二氧化硅混合存在的球状复合化粉体,固化物中的球状复合化粉体和部分固化物的折射率差达到了 0.05 以下。因此,由固化性组合物获得的固化物实现足够高的透明性。

[0062] 此外,二氧化硅的折射率低于通常用于牙科用途的聚合性单体的固化物的折射率,相对地,氧化铝和氧化锆的折射率高于通常用于牙科用途的聚合性单体的固化物的折射率。因此,通过调整球状复合化粉体中的二氧化硅和氧化铝及氧化锆的组成比,容易使球状复合化粉体的折射率接近聚合性单体的固化物的折射率。因此,即使在固化性组合物中的球状复合化粉体以外的组成发生变化时,通过使用具有适当折射率的球状复合化粉体,可以获得透明性高的固化物。部分固化物和球状复合化粉体的折射率差越小,则固化物的透明性越高。

[0063] 用于牙科用途的固化物的透明性在利用后述的透明性试验的评价法中优选为 40%以上且 95%以下,更优选为 50%以上且 95%以下,特别优选为 60%以上且 95%以下。

[0064] 此外,球状复合化粉体为球状,因此固化物的表面滑泽性变高,因此,即使该固化物被固定在口腔内,也不易损伤口腔、牙齿。

[0065] 此外,由于固化物中含有均质性高的球状复合化粉体,与在固化物中不同种粒子凝集那样的情况相比,固化物可以发挥高强度及耐久性。

[0066] 此外,二氧化硅、氧化铝、及氧化锆对生物体的安全性高,因此固化物对生物体的安全性也变高。进而,特别是使用使氧化锆复合化而成的球状复合化粉体时,还可以对固化

物赋予 X 射线造影性。

[0067] 由固化性组合物形成的固化物由于具有上述优点,而适合作为用于形成牙冠材料、补缀材料、人工齿等的牙科用固化物。即,固化性组合物适合用于形成牙科用固化物。特别是,当部分固化物和球状复合化粉体的折射率差在 0.02 以下时,可以获得具有非常接近天然齿的透明性的牙科用固化物。该折射率差进一步优选为 0.01 以下。

[0068] 用于形成牙科用固化物的固化性组合物,特别优选球状复合化粉体的含量在 55 ~ 95 质量%的范围且含有丙烯酸酯系单体和甲基丙烯酸酯系单体中的至少一方作为聚合性单体。这种情况下,通过无机粉体的含量为 55 质量%以上,可以对固化物赋予作为义齿、牙科补缀物的充分的强度、耐久性。此外,丙烯酸酯系单体用作牙科材料的实践经验很丰富,作为牙科材料等用于生物体时安全性高。

[0069] 牙科用固化物可以形成例如棱柱状、圆柱状、角板状、圆板状、或者义齿、嵌体、牙冠等补缀物形状等适宜的形状。利用 CAD/CAM 装置通过切削加工等,可以由上述的棱柱状、圆柱状、角板状、圆板状等牙科用固化物制作例如义齿、嵌体、牙冠等牙科用补缀物。

[0070] 以下特别说明形成牙科用固化物的方法。通过对固化性组合物照射与其组成相应的光、或加热、或在照射光的同时加热可以使固化性组合物聚合固化。由此获得牙科用固化物。

[0071] 例如,在固化性组合物含有热聚合型引发剂时,首先,在具有棱柱状、圆柱状、角板状、圆板状或者义齿、嵌体、牙冠等补缀物形状等适宜形状的模腔的成型模具的前述模腔内填充固化性组合物,然后将该模腔内减压,由固化性组合物除去气泡。接下来,在该成型模具上加盖而关闭模腔的状态下,在加压下或常压下对固化性组合物加热而进行聚合固化。由此,获得牙科用固化物。聚合固化时的加压压力、加热温度可以根据需要随时间改变。

[0072] 在固化性组合物含有光聚合型引发剂时,例如首先准备具有能够透光的部分的、棱柱状、圆柱状、角板状、圆板状或者义齿、嵌体、牙冠等补缀物形状等的模腔的成型模具和盖。在该成型模具的模腔中填充固化性组合物,然后将该模腔内减压,由固化性组合物除去气泡。接下来,在该成型模具加盖的状态下对固化性组合物在加压下或常压下照射光。由此,固化性组合物进行聚合固化,获得牙科用固化物。聚合固化时,可以根据需要对光照射后的固化性组合物实施加热处理作为后固化处理。

[0073] 作为具有能够透光的部分的成型模具及盖的材质,没有特别限制,可以列举出例如不锈钢、Teflon(注册商标)、硅酮、玻璃、PET、聚碳酸酯等。优选实施使脱模剂附着在成型模具及盖的表面等处理。

[0074] 予以说明,固化性组合物虽优选用于形成牙科用固化物,但也可以适用于密封材料、粘接剂、层压板形成材料等电子材料用途。

[0075] 实施例

[0076] [粉体的制造]

[0077] (粉体 A)

[0078] 在乙醇中湿式混合 50 质量份氧化铝(纯度 99.9%)和 50 质量份二氧化硅(纯度 99.9%)后,真空干燥。将由此获得的粉体在 1400℃下加热 4 小时而实施热处理后,粉碎至平均粒径为 5.3 μm,获得粉碎物。接下来,使用氧气作为载气,使与氧气之比(体积比)为 1.1 的 LPG 进行燃烧,产生约 2000℃的火炎,在该火炎中投入前述粉碎物,从而获得粉体。

对获得的粉体再在 1100℃ 下进行 24 小时热处理,从而获得粉体 A。

[0079] (粉体 B)

[0080] 在乙醇中湿式混合 40 质量份氧化铝(纯度 99.9%)和 60 质量份二氧化硅(纯度 99.9%)后,真空干燥。将由此获得的粉体在 1400℃ 下加热 4 小时而实施热处理后,粉碎至平均粒径为 4.6 μm,获得粉碎物。接下来,使用氧气作为载气,使与氧气之比(体积比)为 1.1 的 LPG 进行燃烧,产生约 2000℃ 的火炎,在该火炎中投入前述粉碎物,从而获得粉体 B。

[0081] (粉体 C)

[0082] 在乙醇中湿式混合 90 质量份二氧化硅(纯度 99.9%)和 10 质量份氧化锆(纯度 99.9%)后,真空干燥。将由此获得的粉体在 1400℃ 下加热 4 小时而实施热处理后,粉碎至平均粒径为 3.9 μm,获得粉碎物。接下来,使用氧气作为载气,使与氧气之比(体积比)为 1.1 的 LPG 进行燃烧,产生约 2500℃ 的火炎,在该火炎中投入前述粉碎物,从而获得粉体 C。

[0083] (粉体 D)

[0084] 在乙醇中湿式混合 90 质量份二氧化硅(纯度 99.9%)、5 质量份氧化铝(纯度 99.9%)和 5 质量份氧化锆(纯度 99.9%)后,真空干燥。将由此获得的粉体在 1400℃ 下加热 4 小时而实施热处理后,粉碎至平均粒径为 4.1 μm 获得粉碎物。接下来,使用氧气作为载气,使与氧气之比(体积比)为 1.1 的 LPG 进行燃烧,产生约 2500℃ 的火炎,在该火炎中投入前述粉碎物,从而获得粉体 D。

[0085] (粉体 E)

[0086] 将二氧化硅(纯度 99.9%)粉碎至平均粒径为 4.9 μm,从而获得粉碎物。接下来,使用氧气作为载气,使与氧气之比(体积比)为 1.1 的 LPG 进行燃烧,产生约 2000℃ 的火炎,在该火炎中投入前述粉碎物,从而获得粉体 E。

[0087] [粉体的评价]

[0088] (组成)

[0089] 对各粉体 A~E,利用荧光 X 射线法(JIS R2216“耐火砖及耐火灰泥的荧光 X 射线分析法”)进行元素分析,对各粉体 A~E 中的组成进行定量。

[0090] (相对本底高度)

[0091] 将各粉体 A~E 填充至玻璃制架中,用株式会社 Rigaku 制的自动 X 射线衍射装置(型号 RINT2500),使用 Cu 的 K α 线测定粉体 A~E 各自的粉末 X 射线衍射图谱。利用文献(Abraham Savitzky et.al., Analytical Chemistry, 36(8), 1627(1964))中记载的方法,在点数为 25 的条件下对获得的衍射图谱进行平滑化。接下来,利用文献(Sonneveld, E. J and Visser, J. W., J. Appl. Cryst. 8, 1(1975))中记载的方法,在点数间隔为 40 点、重复次数为 32 次的条件下,提取衍射图谱的本底部分。基于其结果并基于上述数学式(1)算出粉体的本底高度(F)。

[0092] 另一方面,使用标准氧化铝粉体(National Institute of Standard&Technology, Standard Reference Material 674a)作为标准试样,按照与粉体 A~E 时相同的条件测定该标准氧化铝粉体的粉末 X 射线衍射图谱。进而,按照与粉体 A~E 时相同的方法算出标准氧化铝粉体的本底高度(A)。

[0093] 将如上算出的粉体 A~E 各自的本底高度(F)除以标准氧化铝粉体的本底高度(A),从而算出粉体 A~E 的各自的相对本底高度(F/A)。

[0094] (平均粒径)

[0095] 使用株式会社堀场制作所制的型号 LA-920,通过激光衍射散射法测定粉体 A ~ E 各自的 D50(体积累积达到总累积体积的 50%的中位粒径)。边施加超声波边使粒子分散到离子交换水中,在分散液的透过率为 80 ~ 90%的状态下测定平均粒径。测定时没有使用相对折射率。

[0096] (球度)

[0097] 用株式会社 keyence 制的真实视野显微镜 (real surface view microscope)(型号 VF-7800) 观察各粉体 A ~ E,由获得的图像,测定任意 50 个粒子的粒子投影截面的面积及该截面的周长。接下来,分别导出 50 个粒子的(与粒子投影截面的面积相等的面积的圆的圆周长)/(粒子投影截面的周长的测定值)的值。将所得的值的平均值作为球度。

[0098] (折射率)

[0099] 通过 JIS K7142“塑料的折射率测定方法”中的 B 法(使用显微镜的液浸法(贝克线法))求出粉体 A ~ E 各自的折射率和基材的折射率。

[0100] (结果)

[0101] 在下述表 1 中示出以上结果。

[0102] [表 1]

[0103]

		粉体 A	粉体 B	粉体 C	粉体 D	粉体 E
组成 (质量%)	二氧化硅	50	60	90	90	100
	氧化铝	50	40	-	5	-
	氧化锆	-	-	10	5	-
折射率		1.57	1.53	1.55	1.51	1.44
平均粒径(μm)		5.7	4.8	5.3	5.5	5.1
相对本底高度		5.3	9.1	12	11	24
球度		0.99	0.99	0.98	0.98	0.98

[0104] [实施例 1 ~ 6、比较例 1]

[0105] (固化性组合物及固化物的制作)

[0106] 各实施例及比较例中,通过搅拌混合下述表 2 所示的成分获得固化性组合物。予以说明,表 2 中的 TEDM 表示三乙二醇二甲基丙烯酸酯,PGA-HMU 表示二(苯基缩水甘油醚丙烯酸酯)-六亚甲基二氨基甲酸酯,TMPTM 表示三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,BPO 表示过氧化苯甲酰。予以说明,粉体 A ~ E 在配合前预先喷射硅烷偶联剂(γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷)后进行搅拌而实施了表面处理。相对于 72 质量份粉体,硅烷偶联剂的使用量为 0.4 质量份。

[0107] 在实施例 1、2、4 ~ 6 及比较例 1 中,在不锈钢成型模具(模腔尺寸为 50mm×40mm×2mm 和 50mm×40mm×1mm 这 2 种)中填充固化性组合物,减压脱泡后,在该成型模具上安装不锈钢制的盖。在该状态下在 80℃ 下对固化性组合物加热 1 小时后,在 120℃ 下加热 1 小时而使其固化,获得固化物。

[0108] 实施例 3 中,在由玻璃板和不锈钢制框制作的成型模具(模腔尺寸为 50mm×40mm×2mm 和 50mm×40mm×1mm 这 2 种)中填充固化性组合物,减压脱泡后,在该成

型模具上安装玻璃制的盖。在该状态下,向着固化性组合物,隔着成型模具的单侧的玻璃面由牙科用光聚合装置照射 365nm 的强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光 5 分钟,然后隔着成型模具的相反侧的玻璃面照射 5 分钟。由此使固化性组合物固化,获得固化物。

[0109] 从各实施例及比较例中获得的固化物切出试验片,按照下述方法进行该试验片的评价试验。

[0110] (弯曲强度试验(常态))

[0111] 使试验片的尺寸为 $25\text{mm}\times 2\text{mm}\times 2\text{mm}$,使用弯曲试验机,以十字头速度为每分钟为 1mm 测定该试验片断裂时的强度。各实施例及比较例中,测定 5 个试验片,以其结果的平均值进行评价。该值为固化物强度的代表值。

[0112] (弯曲强度试验(水浸渍后))

[0113] 使试验片的尺寸为 $25\text{mm}\times 2\text{mm}\times 2\text{mm}$,首先在 37°C 的水中浸渍该试验片 24 小时。接下来,使用弯曲试验机,以十字头速度为每分钟为 1mm 测定该试验片断裂时的强度。各实施例及比较例中,测定 5 个试验片,以其结果的平均值进行评价。该值为固化物的耐久性的代表值。

[0114] (折射率差)

[0115] 在各实施例及比较例中,调制不配合粉体 A~E 的固化性组合物,使该固化性组合物固化,获得固化物(部分固化物)。通过 JIS K7142 “塑料的折射率测定方法”中的 A 法(使用阿贝折射仪的测定法)求出该部分固化物的折射率。对各实施例及比较例算出该部分固化物的折射率和粉体的折射率之差。

[0116] (透明性试验)

[0117] 使试验片的尺寸为 $13\text{mm}\times 13\text{mm}\times 1\text{mm}$ 。对该试验片实施抛光研磨,使厚度达到 0.8mm。用雾度计测定该试验片的、以空气层的总光线透过率为 100% 时的总光线透过率。在各实施例及比较例中,测定 3 个试验片,以其结果的平均值进行评价。该值为固化物的审美性的代表值。

[0118] (评价结果)

[0119] 在下述表 2 中示出以上结果。

[0120] [表 2]

		实施例						比较例
		1	2	3	4	5	6	1
粉体种类		粉体 A	粉体 B	粉体 B	粉体 B	粉体 C	粉体 D	粉体 E
组成 (质量份)	粉体	72	72	72	72	72	72	72
	TEDM	14	14	14	10	14	14	14
	PGA-HMU	14	14	14	9	14	14	14
	TMPTM				9			
	BPO	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2
	苧醌			0.3				
[0121] 评价	弯曲强度 试验(常 态)	MPa 195	191	182	185	187	187	190
	弯曲强度 试验(水 浸渍后)	MPa 177	172	168	165	175	171	173
	部分固化 物的折射 率	- 1.53	1.53	1.53	1.52	1.53	1.53	1.53
	折射率差	- 0.04	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.09
	透明性试 验	% 40	65	63	62	55	55	27

[0122] 实施例中获得的固化物均表现出充分的强度、耐久性及审美性。这些固化物用作牙科用的牙冠材料、补缀材料、人工齿等牙科用材料时,作为天然齿的代替材料具有优异的特性。