(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116546939 A
(43)申请公布日 2023.08.04

(21)申请号 202180080983.2
(22)申请日 2021.12.01
(30)优先权数据
2020-200643 2020.12.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/044173 2021.12.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/118905 JA 2022.06.09
(71)申请人 可乐丽则武齿科株式会社
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地
(72)发明人 樫木信介 竹内祐太
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 林毅斌
(51)Int.Cl.
A61C 5/70(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

糊剂状齿科用玻璃组合物

(57)摘要

本发明提供能够准确地调整色调而不会在煅烧后变色成黑色或灰色等,且糊剂的垂落受到抑制、操作性良好的糊剂状齿科用玻璃组合物。本发明涉及糊剂状齿科用玻璃组合物,其含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B),且实质不含分子内具有3个以上羟基的有机化合物,所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基,且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

CN 116546939 A

1.糊剂状齿科用玻璃组合物,其含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B),且实质不含分子内具有3个以上羟基的有机化合物,

所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基,且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

2.根据权利要求1所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其还含有增稠剂(C),前述增稠剂(C)包含选自20℃下的粘度大于2500mPa·s的有机化合物(C-1)、在常温下为固体的有机化合物(C-2)和无机化合物(C-3)中的至少1种。

3.根据权利要求1或2所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述有机溶剂(B)为二元醇化合物。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述有机溶剂(B)为具有碳原子数3～20的支链的二元醇化合物。

5.根据权利要求4所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述具有碳原子数3～20的支链的二元醇化合物包含选自1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4--二乙基-1,5-戊二醇和2-乙基-1,3-己二醇中的至少1种。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述有机溶剂(B)的沸点为100～350℃。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述有机溶剂(B)在20℃下的粘度为20mPa·s以上。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度为400～600℃。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物,其中,前述玻璃粉末(A)的软化点为500～680℃。

10.齿科用补缀物的制造方法,其包括:将权利要求1～9中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物在700～1050℃下进行煅烧的工序。

11.权利要求1～9中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物的制造方法,其包括:将玻璃粉末(A)与有机溶剂(B)进行混合的工序,

所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基,且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

糊剂状齿科用玻璃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于补缀修复具有与天然齿相近的审美性的人工齿等、通过齿科技工的手工操作而进行装填时的操作性良好、且在煅烧后不会变色成黑色或灰色等的糊剂状齿科用玻璃组合物。

背景技术

[0002] 陶瓷具有与天然齿相似的透明感和色调，因此，在需要审美性的齿冠制作中成为不可欠缺的材料。

[0003] 在该齿冠制作工序中，通常使用包含瓷料和水、有机溶剂等的齿科用调和液或者预先将水、有机溶剂等与陶瓷混合并制成糊剂状而得到的瓷料，并反复进行对覆盖桥基牙的框(例如金属框、陶瓷框)进行装填并煅烧的操作，由此制作齿冠。尤其是随着陶瓷材料的需求日益增大、个人的审美要求正在提高，可预测齿科用瓷料的使用频率会增加。

[0004] 在该制成糊剂状的瓷料中使用挥发性低的溶剂，以使得齿科技工在操作时，水、有机溶剂等不会蒸发而导致瓷料干燥。另外，在瓷料中通常使用微粉的玻璃粉末，因此，对溶剂要求其与粉末的相容性良好，调整成齿科技工能够以良好的操作性进行操作的糊剂性状。另外，要求在煅烧后不会残留有机物，这是因为其会成为煅烧后的变色(主要变色为灰色～黑色)的主要原因。

[0005] 例如，专利文献1公开了如下的齿科用糊剂状瓷料，其包含在选自二元醇和三元醇、残留有羟基的醚、以及羟基(甲基)丙烯酸酯中的一种或两种以上的有机溶剂和/或水中溶解有合成和/或天然的具有亲水基团的高分子材料的成分，并提出了高分子材料在装填瓷料后高效地发生分解燃烧。

[0006] 另外，专利文献2公开了含有在煅烧时发生脱色的着色剂、有机溶剂和瓷料粉末的齿科用糊剂状瓷料，并提出了在煅烧后不残留有机物、不发生变色。

[0007] 然而，已知专利文献1和2中存在因装填瓷料后的煅烧温度而导致煅烧后残留有机物、变色为黑色或灰色的问题。另外，已知存在如下问题：根据所选择的有机溶剂(例如甘油(沸点：290℃))或高分子材料(例如甲基纤维素)，在装填瓷料后的煅烧中，与瓷料粉末中含有的硼成分发生缩合反应、聚合反应，在煅烧后残留有机物，变色成黑色或灰色等。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2001-079019号公报

[0011] 专利文献2：日本特开2017-193492号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 因而，本发明的目的在于，提供能够准确地调整色调而不会在煅烧后变色为黑色或灰色等、且糊剂的垂落受到抑制、操作性良好的糊剂状齿科用玻璃组合物。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行深入研究，结果发现：通过含有玻璃粉末(A)和分子内具有2个以下羟基的特定有机溶剂(B)的糊剂状齿科用玻璃组合物，从而解决上述课题，并进一步反复研究，由此完成了本发明。

[0016] 即，本发明包括以下的技术方案。

[0017] [1]糊剂状齿科用玻璃组合物，其含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B)，且实质不含分子内具有3个以上羟基的有机化合物，

[0018] 所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基，且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

[0019] [2]根据[1]所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其还含有增稠剂(C)，前述增稠剂(C)包含选自20℃下的粘度大于2500mPa·s的有机化合物(C-1)、在常温下为固体的有机化合物(C-2)和无机化合物(C-3)中的至少1种。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述有机溶剂(B)为二元醇化合物。

[0021] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述有机溶剂(B)为具有碳原子数3～20的支链的二元醇化合物。

[0022] [5]根据[4]所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述具有碳原子数3～20的支链的二元醇化合物包含选自1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3一甲基一1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇和2-乙基-1,3-己二醇中的至少1种。

[0023] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述有机溶剂(B)的沸点为100～350℃。

[0024] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述有机溶剂(B)在20℃下的粘度为20mPa·s以上。

[0025] [8]根据[1]～[7]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度为400～600℃。

[0026] [9]根据[1]～[8]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物，其中，前述玻璃粉末(A)的软化点为500～680℃。

[0027] [10]齿科用补缀物的制造方法，其包括：将[1]～[9]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物在700～1050℃下进行煅烧的工序。

[0028] [11][1]～[9]中任一项所述的糊剂状齿科用玻璃组合物的制造方法，其包括：将玻璃粉末(A)与有机溶剂(B)进行混合的工序，所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基，且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

[0029] 发明效果

[0030] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物能够准确地调整色调而不会在煅烧后残留有机物、不会变色，且糊剂的垂落也受到抑制，操作性良好，因此，能够容易地调整瓷料的色调。另外，本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物在装填时，糊剂也不会干燥，操作性也优异。

具体实施方式

[0031] 以下,说明本发明的适合实施方式。

[0032] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B)(以下有时简称为“有机溶剂(B)”),且实质不含分子内具有3个以上羟基的有机化合物,所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基,且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。

[0033] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物在煅烧后的审美性良好,通过进行煅烧而呈现燃烧跑气的状态。燃烧跑气是指:(1)煅烧后的色调不会因残留有机物而发黑;(2)在煅烧后不含大气泡等。

[0034] <玻璃粉末(A)>

[0035] 首先,针对本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中含有的玻璃粉末(A)进行说明。

[0036] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中使用的玻璃粉末(A)只要能够用作齿科用玻璃组合物就没有特别限定,可以包含结晶。作为玻璃粉末的材料,可列举出例如以SiO_2作为主成分(含量最多的材料(例如45质量%以上、50质量%以上、55质量%以上))的玻璃或结晶化玻璃。这种玻璃除了包含SiO_2之外,也可以包含Al_2O_3、B_2O_3、ZnO、K_2O、Na_2O、Li_2O、ZrO_2、CaO、MgO、Sb_2O_3等。在玻璃中,例如SiO_2的含量可以为55～75质量%,可以为57～72质量%,可以为58～70质量%。Al_2O_3的含量可以为3～18质量%,可以为3.5～16质量%,可以为4～15质量%。B_2O_3的含量可以为0～25质量%,可以为0～20质量%,可以为0～18质量%可以为。ZnO的含量可以为0～5质量%,可以为0～3质量%,可以为0～1质量%。K_2O的含量可以为0～10质量%,可以为0～9质量%,可以为0～8质量%。Na_2O的含量可以为0～10质量%,可以为1～9质量%,可以为1～8质量%。Li_2O的含量可以为0～1.5质量%,可以为0～1.0质量%,可以为0～0.9质量%。CaO的含量可以为0～10质量%,可以为0～9质量%,可以为0～8质量%。ZrO_2的含量可以为0～5质量%,可以为0～4质量%,可以为0～3质量%。MgO的含量可以为0～10质量%,可以为0～9质量%,可以为0～8质量%。Sb_2O_3的含量可以为0～3质量%,可以为0～2质量%,可以为0～1质量%。具体而言,可以使用非晶类型的钾铝硅酸盐玻璃($4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$)、白榴石结晶类型的钾铝硅酸盐玻璃、氟磷灰石玻璃、锂硅酸盐玻璃之中的至少1种。其中,特别优选为白榴石结晶类型的钾铝硅酸盐玻璃。另外,作为前述结晶,可列举出例如白榴石、钾长石、氟金云母、透辉石、云母、β-锂辉石($LiAlSi_2O_6$)、β-偏磷酸钙、磷灰石、钛酸镁、β-锂霞石、氧化铝等。另外,根据金属烧粘用瓷料、全瓷、贴面等用途,玻璃粉末(A)可以使用1种或适当组合使用2种以上。

[0037] 另外,玻璃粉末(A)的原料物质中,可以广泛使用通常使用的陶瓷原料,可以使用SiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、ZnO、K_2O、Na_2O、Li_2O、ZrO_2、CaO、MgO、Sb_2O_3、CeO_2、BaO、SnO_2等各成分自身和/或在大气中加热时能够形成前述成分的物质。在该情况下,预先通过计算来求出所得玻璃组成,确定各原料配比并进行混合。将原料物质混合的方法没有特别限定,优选均匀分散。

[0038] 将这些经混合的原料物质在约700℃以上进行热处理,使其生成玻璃。热处理方法没有特别限定,只要混合原料物质全部熔解并均匀形成非晶质且不发生成分的升华等即可。接着,关于将熔融物冷却的方法也没有特别限定,可以通过空冷等来进行。

[0039] 将如此操作而得到的玻璃块进行粉碎、分级,进行粒度调整而制成粉末。将玻璃块进行粉碎并分级的方法没有特别限定,作为粉碎装置,可列举出例如颚式破碎机、圆锥破碎机等压缩粉碎机;振动球磨机、行星磨机等球磨机类;塔式粉碎机、搅拌槽型粉碎机、环型粉

碎机等介质搅拌型粉碎机;销磨机、盘磨机等高速旋转式冲击粉碎机;其它辊磨机、喷射粉碎机、自生粉碎机等。作为分级装置,可列举出例如振动筛、筛选器(sifter)等筛分级机;旋风分离器等离心式分级机;沉降分级机等湿式分级机等。需要说明的是,对于这些粉碎装置或分级装置而言,为了避免金属杂质的混入,优选使用涂布有树脂或玻璃等的装置。

[0040] 在本发明中,玻璃粉末(A)中含有的成分和含量没有特别限定,通过降低玻璃化转变温度或软化点而能够在更低温度下进行煅烧,能够缩短煅烧时间等,因此,优选含有硼成分。在本发明中,由于能够抑制与硼成分的缩合反应、聚合反应,因此,即便在玻璃粉末(A)的硼成分的含量多的情况下,在煅烧后也不会残留有机物,不会变色成黑色、灰色等。例如,在硼成分的含量相对于玻璃粉末(A)整体为2.0质量%以上、进而为5.0质量%以上、进而为10质量%以上、进而为15质量%以上的情况下,在煅烧后也不会残留有机物,不会变色成黑色、灰色等。

[0041] 从能够在更低温度下进行煅烧、能够缩短煅烧时间等的观点出发,玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度优选为400～600℃,更优选为420～580℃,进一步优选为450～550℃。另外,从相同的观点出发,玻璃粉末(A)的软化点优选为500～680℃,更优选为520～650℃,进一步优选为550～630℃。在玻璃化转变温度小于400℃或软化点小于500℃的情况下,有可能在煅烧中发生垂落。另外,在玻璃化转变温度大于600℃或者软化点大于680℃的情况下,有可能无法在低温下进行煅烧,需要在高温下进行煅烧,由二硅酸锂系玻璃陶瓷等制作的陶瓷框发生变形。玻璃化转变温度和软化点的测定方法如后述实施例中记载的那样。

[0042] 玻璃粉末(A)的线热膨胀系数(50～500℃)可根据桥基牙的材质或框的材质等进行适当选择,没有特别限定,可以为4.0×10^{-6}～6.0×10^{-6}/℃左右。在另一实施方式中,玻璃粉末(A)的线热膨胀系数(50～500℃)可以为6.1×10^{-6}～13.5×10^{-6}/℃左右,可以为6.3×10^{-6}～12.5×10^{-6}/℃左右。例如,在以氧化锆作为主成分(例如50质量%以上、70质量%以上)的框用途中使用糊剂状齿科用玻璃组合物作为齿科用瓷料的情况下,优选为$9.0\times10^{-6}11.0\times10^{-6}$/℃左右。在以氧化铝作为主成分(例如50质量%以上、70质量%以上)的框用途中使用糊剂状齿科用玻璃组合物作为齿科用瓷料的情况下,优选为6.1×10^{-6}～8.8×10^{-6}/℃左右。线热膨胀系数可通过用热机械分析装置TMA8311(リガク公司制、升温速度为5℃/分钟)将试样从室温加热至500℃来测定。线热膨胀系数的调整可利用公知的方法来进行,可通过例如K_2O的含量来调整。

[0043] 玻璃粉末(A)可以含有无机颜料、乳浊材料等颜料。作为玻璃粉末(A)中包含的无机颜料,可列举出例如以氧化镨、氧化钒、氧化铁、氧化镍、氧化铬、氧化锰、氧化铈、氧化锡化合物(例如氧化锡(II)、氧化锡(IV)、氧化锡(IV)作为成分的复合氧化物(例如钒锡黄、铬锡粉等))、铋钒黄、钒锆黄、镨黄、钴蓝、锰粉、铬氧化铝粉、铬铁锌、氧化钛(TiO_2)、氧化锆(ZrO_2)等。另外,作为乳浊材料,可列举出例如硅酸锆、氧化锡(IV)、氧化锆(ZrO_2)、氧化锌、氧化钛(TiO_2)、氧化铝等。它们可根据期望色调来适当含有。颜料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0044] 玻璃粉末(A)可以利用表面处理剂来进行表面处理。作为表面处理剂,可列举出硅烷偶联剂等。作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举出甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、

乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基-3,3,3-三氟丙基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、三甲基硅烷醇、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、三甲基溴硅烷、二乙基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三甲氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3～12;例如γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三乙氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3～12;例如γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等)等。表面处理剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0045] 作为玻璃粉末(A),也可以使用市售品。作为市售品,可以包含无机颜料。将不含无机颜料的市售品用作玻璃粉末(A)的情况下,可以向前述市售品中添加无机颜料来使用。关于可作为包含无机颜料的玻璃粉末(A)而使用的市售品,可列举出セラビアン(注册商标)ZR(商品名、クラレノリタケデンタル公司制)、セラビアン(注册商标)ZRプレス(商品名、クラレノリタケデンタル公司制)等。作为其它市售品,可列举出“ヴインテ一ジAL”和“ヴインテ一ジZR”(商品名、松风公司制)、“ノ一ベルロンド”(商品名、ノ一ベル・バイオケア・ジヤパン公司制)、“セルコンセラムS”(商品名、デンツプライ三金公司制)等。

[0046] 玻璃粉末(A)的含量没有特别限定,相对于本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物整体,优选为50～90质量%,更优选为52～88质量%,进一步优选为54～84质量%。若含量超过90质量%,则有可能玻璃粉末(A)与有机溶剂(B)的混炼性降低而难以糊剂化。另一方面,在前述玻璃粉末的含量小于50质量%时,有可能玻璃粉末与有机溶剂的混炼物的粘性降低,装填时的操作性变差。需要说明的是,在本说明书中,数值范围(各成分的含量、由各成分算出的值和各物性等)的上限值与下限值只要不妨碍本发明的效果就没有特别限定,可以适当组合。

[0047] 玻璃粉末(A)的粒径可根据使用部位来进行设定,没有特别限定,优选为1.0～10μm。例如,在用作不透明瓷料的情况下,糊剂状齿科用玻璃组合物中包含的玻璃粉末(A)的粉末的平均粒径优选为3.0～10μm。着色用粉末瓷料的平均粒径优选为1.0～7.0μm。

[0048] 玻璃粉末(A)的平均粒径可通过使用激光衍射散射法进行的测定来求出。具体而言,激光衍射散射法可利用例如激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-2300:株式会社岛津制作所制),将0.2%六偏磷酸钠水溶液用于分散介质并按照体积基准进行测定。

[0049] <有机溶剂(B)>

[0050] 接着,针对有机溶剂(B)进行说明。

[0051] 为了抑制与玻璃粉末中含有的硼成分的缩合反应、聚合反应,有机溶剂(B)必须为分子内具有2个以下羟基的有机溶剂。若使用分子内具有3个以上羟基的有机溶剂,则在装填后的煅烧中,会与玻璃粉末中含有的硼成分进行缩合反应、聚合反应,燃烧跑气会恶化,在煅烧后残留有机物,变色成黑色或灰色等。因此,有机溶剂(B)实质不含在分子内具有3个

以上羟基的有机溶剂。分子内具有3个以上羟基的有机溶剂的含量相对于该糊剂状齿科用玻璃组合物的质量例如可以设为1000质量ppm以下，优选为100质量ppm以下，更优选为10质量ppm以下，进一步优选为1质量ppm以下，特别优选为0.1质量ppm以下，最优选为0质量ppm。作为分子内具有3个以上羟基的有机溶剂，可列举出例如甘油、1,2,4-丁三醇、1,2,3-丁三醇、1,2,6-己三醇等三元醇化合物等。

[0052] 另外，关于有机溶剂(B)，从单独使用粘度过大的有机溶剂时因粘度过高而有可能难以制作糊剂的观点出发，20℃下的粘度为2500mPa·s以下，从混炼性、糊剂粘度的观点出发，优选为2100mPa·s以下，更优选为1700mPa·s以下，进一步优选为1300mPa·s以下。另一方面，为了调整成操作性良好而不会垂落的糊剂性状，20℃下的粘度优选为20mPa·s以上的有机溶剂，更优选为50mPa·s以上，进一步优选为100mPa·s以上，特别优选为150mPa·s以上。

[0053] 本发明的有机溶剂(B)需要更充分地燃烧跑气至不对煅烧后的色调造成影响这一程度，因此，沸点优选为350℃以下，更优选为320℃以下，进一步优选为300℃以下，特别优选为280℃以下。进而，若使用沸点小于100℃的有机溶剂，则有可能即便在室温下，有机溶剂也会挥发，进行糊剂的干燥，难以稳定地保持糊剂的性状，得不到在装填时需要的操作性，因此，优选沸点为100℃以上的有机溶剂。作为有机溶剂(B)，沸点优选为100～350℃，更优选为100～320℃，进一步优选为100～300℃，特别优选为100～280℃。

[0054] 作为本发明的有机溶剂(B)，可列举出二元醇化合物、一元醇化合物。作为二元醇化合物，可列举出例如1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2一丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、2,5-己二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇(分子量:200～600)、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等具有碳原子数2～15(适合为碳原子数3～12、更适合为碳原子数4～10)的直链的二元醇化合物;1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇等具有碳原子数3～20(适合为碳原子数4～15、更适合为碳原子数5～12)的支链的二元醇化合物;3-苄氧基-1,2-丙二醇、4-苄氧基-1,2-丁二醇、4-苄氧基-1,3-丁二醇等具有碳原子数6～14的芳基的二元醇化合物等。作为一元醇化合物，可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、4-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、2,2-二甲基-1-丁醇、2-乙基-1-丁醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、聚乙二醇单甲基醚等具有碳原子数1～15的脂肪族基团的一元醇化合物;乙二醇单苄基醚、乙二醇单苯基醚、二乙二醇单苄基醚、苄醇、3-(苄氧基)-1-丙醇、2-(苄氧基)-1-丁醇、5-(苄氧基)-1-戊醇等具有碳原子数6～14的芳基的一元醇化合物等。这些之中，从在玻璃粉末(A)中的相容、粘度的观点出发，优选为二元醇化合物，更优选为具有支链的二元醇化合物，进一步优选为1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇，特别优选为3-甲基-1,3-丁二醇(沸点:约203℃、20℃下的粘度:约250mPa·s)、3-甲基-1,

5-戊二醇(沸点:约250℃、20℃下的粘度:约173mPa·s)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇(沸点:约264℃、20℃下的粘度:约1650mPa·s)、2-乙基-1,3-己二醇(沸点:约244℃、20℃下的粘度:约271mPa·s)。这些有机溶剂(B)可以单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0055] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中,尤其是通过含有具有支化碳结构的二元醇化合物,从而抑制糊剂的垂落,能够使操作性良好。其理由尚不确定,本发明人等如下那样地进行推测。即可推测:二元醇化合物通过具有规定碳原子数的支链而产生适度的极性,因此,与玻璃粉末的相容良好,另外,即便增加碳原子数,其在常温下也不会固体化,能够维持具备适当的粘度和沸点的液体性状,因此,在与玻璃粉末混合时,糊剂也不会干燥,能够抑制糊剂的垂落。

[0056] 〈增稠剂(C)〉

[0057] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物可以进一步含有增稠剂(C)。其中,增稠剂(C)不包括分子内具有3个以上羟基的有机化合物。在本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中,通过含有有机溶剂(B)而能够使增稠剂(C)为最小限。增稠剂(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。本发明中使用的增稠剂(C)包含选自20℃下的粘度大于2500mPa·s的有机化合物(C-1)、在常温下为固体的有机化合物(C-2)和无机化合物(C-3)中的至少1种。

[0058] 出于与前述相同的理由,增稠剂(C)实质不含在分子内具有3个以上羟基的有机化合物。在分子内具有3个以上羟基的有机化合物的含量相对于该糊剂状齿科用玻璃组合物的质量可以设为例如1000质量ppm以下,优选为100质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下,进一步优选为1质量ppm以下,特别优选为0.1质量ppm以下,最优选为0质量ppm。作为在分子内具有3个以上羟基的有机化合物,可列举出例如甲基纤维素、羧基纤维素、羟乙基纤维素、黄原胶、瓜尔胶、角叉菜胶、罗望子胶、果胶等多糖类化合物;山梨糖醇、赤藓醇、木糖醇、海藻糖等糖醇化合物;二甘油、三甘油、聚甘油、聚乙烯醇等合成多元醇化合物等。本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中,无论是有机溶剂还是增稠剂,均实质不含在分子内具有3个以上羟基的有机化合物。

[0059] 作为本发明中使用的20℃下的粘度大于2500mPa·s的有机化合物(C-1)(以下有时简称为“有机化合物(C-1)”),只要能够得到良好的增稠性就没有特别限定,可列举出例如2,2-双〔4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基〕丙烷、2,2-双〔4-(3-(甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基〕丙烷(通称“Bis-GMA”)、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(UDMA)等自由基聚合性的多官能(甲基)丙烯酸酯;二甲基硅油、甲基苯基硅油等硅油等。有机化合物(C-1)的粘度的上限值没有特别限定,若粘度过高,则有可能阻碍有机溶剂(B)的燃烧跑气、增稠剂(C)自身的燃烧跑气有可能差等有可能使燃烧跑气恶化,并且,有可能对煅烧后的色调造成影响、产生气泡,从上述观点出发,20℃下的粘度可以为1500000mPa·s以下。作为有机化合物(C-1)在20℃下的粘度,优选为2700mPa·s以上,更优选为2900mPa·s以上,进一步优选为3000mPa·s以上。

[0060] 作为本发明中使用的在常温下为固体的有机化合物(C-2)(以下有时简称为“有机化合物(C-2)”),可列举出例如聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵、聚环氧乙烷、聚乙二醇(分子量:1000以上)、聚乙烯基吡咯烷酮等水溶性的高分子化合物、低分子量的脂肪酸化合物等。作为前述脂肪酸化合物,可列举出硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝等具有碳原子数10～30的脂肪酸基的脂肪酸金属盐;单硬脂酸聚乙二醇酯等聚乙二醇脂肪酸酯等脂肪酸

酯;12-羟基硬脂酸等脂肪酸;硬脂酸酰胺、油酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等脂肪酸酰胺等具有碳原子数8～30的脂肪酸基团的化合物,优选为具有碳原子数10～28的脂肪酸基团的化合物。有机化合物(C-2)包含在常温下不具有流动性的有机化合物,还包含具有流动性的糊剂状的有机化合物、浆料状的有机化合物,但具有流动性且20℃下的粘度为1500000mPa·s以下的有机化合物包括在有机化合物(C-1)内。

[0061] 有机化合物(C-1)或(C-2)的含量可通过含有有机溶剂(B)而抑制至最小限。在糊剂状齿科用玻璃组合物包含有机化合物(C-1)或(C-2)的情况下,有机化合物(C-1)或有机化合物(C-2)的含量相对于糊剂状齿科用玻璃组合物整体优选为0.01～10质量%,更优选为0.05～8.0质量%,进一步优选为0.1～6.0质量%。在前述含量为0.01质量%以上的情况下,能够得到增稠效果,糊剂不易垂落,操作性更良好。在前述含量为10质量%以下的情况下,组合物的粘度不会过高,糊剂性状适度柔软,更容易涂布,更容易均匀装填。在糊剂状齿科用玻璃组合物包含有机化合物(C-1)和有机化合物(C-2)这两者的情况下,有机化合物(C-1)与有机化合物(C-2)的总含量优选在前述范围内。另外,在糊剂状齿科用玻璃组合物包含有机化合物(C-1)或(C-2)的情况下,若大量配混高粘度的成分,则有可能阻碍有机溶剂(B)的燃烧跑气,增稠剂(C)自身的燃烧跑气有可能差等有可能使燃烧跑气恶化,并且,有可能对色调造成影响、产生气泡,从上述观点出发,有机化合物(C-1)或有机化合物(C-2)的含量(在包含有机化合物(C-1)和有机化合物(C-2)这两者的情况下,是有机化合物(C-1)与有机化合物(C-2)的总含量)在糊剂状齿科用玻璃组合物整体中优选少于有机溶剂(B)的含量。

[0062] 作为本发明中使用的无机化合物(C-3),可列举出例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆等无机氧化物颗粒;或者包含它们的复合氧化物颗粒、磷酸钙、羟基磷灰石、氟化钇、氟化镱、蒙脱石(硅酸铝镁)、皂土、水玻璃(硅酸钠水溶液)等。这些之中,优选为利用火焰热分解法而制作的二氧化硅、氧化铝、二氧化钛的颗粒,可以使用例如日本アェロジル公司制的“アェロジル(注册商标)OX50”、“アェロジル(注册商标)50”、“アェロジル(注册商标)130”、“アェロジル(注册商标)200”、“アェロジル(注册商标)380”、“アェロジル(注册商标)MOX80”、“アェロジル(注册商标)R972”、“アェロジル(注册商标)RY50”、“アェロキサイド(注册商标)AluC”、“アェロキサイド(注册商标)TiO_2P 25”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ PH”。更优选使用通过火焰热分解法而制作的二氧化硅颗粒,可以使用例如日本アェロジル公司制的商品名“アェロジル(注册商标)”系列。

[0063] 在无机化合物(C-3)为颗粒的情况下,可以利用表面处理剂进行表面处理。作为表面处理剂,可列举出硅烷偶联剂等。作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举出甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基-3,3,3-三氟丙基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基

硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、三甲基硅烷醇、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、三甲基溴硅烷、二乙基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三甲氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3～12;例如γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三乙氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3～12;例如γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等)等。表面处理剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0064] 作为颗粒的平均粒径,从在组合物中的均匀分散性的观点出发,优选为1～50nm,更优选为5～40nm。需要说明的是,平均粒径可通过拍摄颗粒的电子显微镜照片,并以随机选择的100个颗粒的粒径的平均值的形式来测定。需要说明的是,在颗粒为非球状的情况下,关于粒径,将填料颗粒的最大长度与最小长度的算术平均作为粒径,在为聚集颗粒的情况下,设为一次颗粒的粒径。

[0065] 作为颗粒的形状,没有特别限定,可以以不规则形状或球形的颗粒的粉末的形式来使用。

[0066] 无机化合物(C-3)的含量可通过含有有机溶剂(B)而抑制至最小限。在糊剂状齿科用玻璃组合物包含无机化合物(C-3)的情况下,无机化合物(C-3)的含量相对于糊剂状齿科用玻璃组合物整体优选为0.001～10质量%,更优选为0.005～5.0质量%,进一步优选为0.01～1.0质量%,特别优选为0.05～0.4质量%。在前述含量为0.001质量%以上的情况下,能够得到增稠效果,糊剂不易垂落,操作性更良好。在前述含量为10质量%以下的情况下,组合物的粘度不会过高,糊剂性状适度柔软,更容易涂布,更容易均匀装填,不存在在煅烧后发生显著白浊的风险。另外,在糊剂状齿科用玻璃组合物包含无机化合物(C-3)的情况下,若大量配混,则特定的成分(Si、Al、Ti等)有可能对色调造成影响,有可能得不到期望的色调,从该观点出发,无机化合物(C-3)的含量在糊剂状齿科用玻璃组合物整体中优选少于有机溶剂(B)的含量。

[0067] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物中,除了包含玻璃粉末(A)、有机溶剂(B)和增稠剂(C)之外,只要不妨碍本发明的效果,则可以进一步包含其它成分(任选成分)。作为这种其它成分,可列举出水、着色剂、pH调节剂、聚合促进剂、聚合引发剂等。着色剂可以为非晶质,也可以为结晶质。另外,玻璃粉末(A)可以包含结晶质粉末来作为着色剂。作为着色剂,可列举出例如在煅烧时发生脱色的着色剂等。作为在煅烧时发生脱色的着色剂,可列举出在有机溶剂中发生溶解的食用色素。作为食用色素,可列举出黄色4号(酒石黄)、黄色5号(日落黄FCF)、红色2号(苋菜红)、红色102号(新胭脂红)、蓝色1号(亮蓝FCF)、蓝色2号(靛蓝胭脂红)、绿色3号(坚牢绿FCF)、红色102号(新胭脂红)等含有2个以上芳香族基团的有机色素;酸红289、溴联苯三酚红、罗丹明B、罗丹明6G、罗丹明6GP、罗丹明3GO、罗丹明123、曙红、曙红B、曙红Y、荧光素、荧光素异硫代氰酸酯等包含以呫吨作为母核的稠合芳香族基团的有机色素(呫吨系色素);胭脂红色素(胭脂红酸色素);甜菜根红(主成分:异甜菜苷和甜菜苷)、甜菜苷、异甜菜苷、前甜菜苷(probetanin)、新甜菜苷等甜菜素系色素等。在某一实施方式中,可列举出含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B)但实质不含在分子内具有3个以上羟基的有机化合物和在煅烧时发生脱色的着色剂的糊剂状齿科用玻璃组合物,所述有机溶剂(B)在分子内具有2个以下的羟基,且20℃下的粘度为2500mPa·s以下。实质不含在煅烧时

发生脱色的着色剂是指:针对如在分子内具有3个以上羟基的有机溶剂的含量而说明的那样。其它成分的含量没有特别限定,优选为15.0质量%以下,更优选为12.0质量%以下。

[0068] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物可用于制作陶瓷制的嵌体、高嵌体、贴面和牙冠等齿科用补缀物。

[0069] 作为成为装填本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物的对象的框,没有特别限定,可列举出金属框、陶瓷框(例如氧化锆框)等。

[0070] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物的使用用途没有特别限定,可以用作主体瓷料(牙质色瓷料)、牙颈(cervical)瓷料、切缘(incisal)瓷料(珐琅色瓷料)、半透明瓷料、不透明瓷料、着色瓷料等。

[0071] 为了制作齿科用补缀物,在装填本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物后,进行煅烧。煅烧温度(煅烧最高温度)可根据瓷料的种类、使用形态等进行适当变更,因此,只要无机颜料能够显色就没有特别限定,优选为700℃以上,更优选为730℃以上,进一步优选为760℃以上。煅烧温度的上限没有特别限定,优选为1050℃以下,更优选为1000℃以下,进一步优选为980℃以下。至煅烧最高温度为止的煅烧时的升温速度可根据瓷料的种类进行适当变更,没有特别限定,优选为10～70℃/分钟左右,更优选为20～60℃/分钟左右。另外,在装填本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物后进行煅烧之前,可以进行干燥,干燥条件没有特别限定。进而,从大幅减少在玻璃组合物内部存在的气泡、所得齿科用补缀物的透明性更优异、能够得到更优异的审美性的观点出发,装填本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物后的煅烧可以设为在真空下进行的真空煅烧。真空煅烧中的真空度没有特别限定,可以为750mmHg以下。真空开始温度没有特别限定,可以为550～700℃左右。

[0072] 作为本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物的适合制造方法,可列举出具有将玻璃粉末(A)与有机溶剂(B)进行混合的工序的制造方法。混合条件没有特别限定,可以一并投入所含有的成分,也可以分批投入。进行混合的混炼机可以使用通常的混炼机。优选使用例如乳钵、双螺杆混炼机(TWINMIX)、三螺杆混炼机(TRIMIX)、捏合机、行星搅拌器等。这些之中,优选使用乳钵、行星搅拌器。

[0073] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物只要在使用时呈现能够装填的糊剂状即可,因此,可以以例如由包含有机溶剂(B)的液体成分(第一剂)和包含玻璃粉末(A)的粉末成分(第二剂)构成的齿科用瓷料试剂盒的形式进行提供,并由使用者在即将使用之前将第一剂与第二剂混合来制成糊剂状齿科用玻璃组合物。在这种试剂盒的形态下,可以根据上述说明,适当变更各成分(A)、(B)的种类、含量、沸点等,可以针对任选成分进行追加、删除等变更。

[0074] 作为本发明的其它实施方式,可列举出含有玻璃粉末(A)和有机溶剂(B)的糊剂状齿科用玻璃组合物的用于治疗牙齿(例如审美齿科治疗、缺损齿治疗、人工齿等的补缀修复治疗、龋齿治疗等)的用途。

[0075] 在前述任意实施方式中,均可根据前述说明来适当变更各成分的种类、含量、沸点等,可针对任选成分进行追加、删除等变更。另外,在前述任意实施方式中,也可以适当变更各糊剂状齿科用玻璃组合物的组成和特性的值并加以组合。

[0076] 本发明只要发挥出本发明的效果,就包括在本发明的技术思想范围内将前述构成加以各种组合而得到的实施方式。

[0077] 实施例

[0078] 接着,列举出实施例,更具体地说明本发明,但本发明完全不限定于这些实施例,具有本领域常识的人员可以在本发明的技术思想范围内进行多种变形。

[0079] 实施例1～27和比较例1～7

[0080] 如下那样地制备各实施例和比较例的糊剂状齿科用玻璃组合物,并评价其特性。将结果示于表2和表3。

[0081] [糊剂状齿科用玻璃组合物的制备]

[0082] 关于玻璃粉末(A),以成为表1中记载的成分(单位:质量%)的方式将各原料混合,进行热处理/冷却来制作玻璃,使用经粉碎的玻璃粉末(A-1)、(A-2)、(A-3)或作为市售品的セラビアン(注册商标)ZRェクスターナルステインRed(クラレノリタケデンタル公司制)。

[0083] [表1]

[0084]

成分	(A-1)	(A-2)	(A-3)
SiO_2	65.3	68.6	63.3
Al_2O_3	6.8	6.4	7.4
CaO	1.2	1.1	1.2
K_2O	5.4	5.3	5.5
Na_2O	4.6	3.6	5.3
B_2O_3	15.9	14.2	16.5
ZnO	0.8	0.8	0.8

[0085] 接着,将玻璃粉末(A)与表2或表3中记载的各成分以表2或表3中记载的质量%在常温下在乳钵中混合约10分钟,制备糊剂状齿科用玻璃组合物。需要说明的是,关于所使用的成分如下所示。

[0086] [有机溶剂(B)]

[0087] 3-甲基-1,3-丁二醇:可乐丽公司制、沸点:约203℃、20℃下的粘度:约250mPa·s

[0088] 3-甲基-1,5-戊二醇:可乐丽公司制、沸点:约250℃、20℃下的粘度:约173mPa·s

[0089] 2,4-二乙基-1,5-戊二醇:东京化成工业公司制、沸点:约264℃、20℃下的粘度:约1650mPa·s

[0090] 2-乙基-1,3-己二醇:东京化成工业公司制、沸点:约244℃、20℃下的粘度:约271mPa·s

[0091] 1,3-丁二醇:东京化成工业公司制、沸点:约207℃、20℃下的粘度:约96mPa·s

[0092] 1,4-丁二醇:东京化成工业公司制、沸点:约235℃、20℃下的粘度:约85mPa·s

[0093] 1,5-戊二醇:东京化成工业公司制、沸点:约239℃、20℃下的粘度:约128mPa·s

[0094] 1,2-己二醇:东京化成工业公司制、沸点:约222℃、20℃下的粘度:约87mPa·s

[0095] 聚乙二醇(分子量200):东京化成工业公司制、沸点:约250℃(在220℃下发生分解)、20℃下的粘度:约65mpa·s

[0096] 乙二醇单苄基醚:东京化成工业公司制、沸点:约244℃、20℃下的粘度:约41mPa·s

[0097] 乙二醇单苯基醚:东京化成工业公司制、沸点:约244℃、20℃下的粘度:约29mPa·s

[0098] 三乙二醇单甲基醚:东京化成工业公司制、沸点:约248℃、20℃下的粘度:约8mPa·s

[0099] [增稠剂(C)]

[0100] Bis-GMA:シグマアルドリツチジヤパン公司、20℃下的粘度:约100000mPa·s

[0101] 12-羟基硬脂酸:东京化成工业公司制、白色固体

[0102] アェロジル(注册商标)R976S:日本アェロジル公司制、疏水性微粒二氧化硅、白色粉末

[0103] アェロジル(注册商标)300:日本アェロジル公司制、亲水性微粒二氧化硅、白色粉末

[0104] [除有机溶剂(B)之外的有机溶剂]

[0105] 甘油:东京化成工业公司制、沸点:约290℃、20℃下的粘度:约1412mpa·s

[0106] 1,2,4-丁三醇:东京化成工业公司制、沸点:约312℃

[0107] 1,2,3-丁三醇:东京化成工业公司制、沸点:约305℃

[0108] 1,2,6-己三醇:东京化成工业公司制、沸点:约345℃、20℃下的粘度:2460mPa·s

[0109] [除增稠剂(C)之外的增稠剂]

[0110] 黄原胶:东京化成工业公司制、淡黄色固体

[0111] 甲基纤维素:东京化成工业公司制、白色固体

[0112] [其它]

[0113] 纯化水:健荣制药公司制、沸点:约100℃、20℃下的粘度:约1mPa·s

[0114] (1)玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度和软化点的测定方法

[0115] 按照JIS T 6526:2018,使用热机械分析装置TMA8311(リガク公司制、升温速度为10℃/分钟、利用压缩载荷法进行测定),根据所测得的热膨胀曲线来求出(n=3)。将平均值作为玻璃化转变温度和软化点。

[0116] (2)糊剂的粘度的测定方法

[0117] 针对前述制备的糊剂状齿科用玻璃组合物,在常温下在20rpm的条件下,利用B型粘度计(Brookfield粘度计)来测定粘度,计算平均值(n=3)。作为糊剂的粘度,优选为2000～80000mPa·s,更优选为3500～65000mPa·s,进一步优选为5000～55000mPa·s,特别优选为7000～45000mPa·s。

[0118] (3)糊剂的垂落性的测定方法

[0119] 将前述制备的糊剂状齿科用玻璃组合物500±10mg承载于玻璃板后,测定自倾斜至垂直起90秒后的糊剂的移动距离(mm),计算平均值(n=3)。作为糊剂的垂落性,优选为80mm以下,更优选为40mm以下,进一步优选为10mm以下,特别优选为5mm以下。

[0120] (4)煅烧后的变色评价和煅烧后的外观评价的方法

[0121] 将前述制备的糊剂状齿科用玻璃组合物装填于纵10mm×横35mm的氧化锆板后,在表2和表3中记载的煅烧条件下进行煅烧,得到烧结体。针对所得烧结体的变色,通过目视来确认颜色(n=3)。在全部烧结体的试样未发生变色(变为黑色或变为灰色等)的情况下评价为“○”,即便是1个,只要在发生变色的情况下就评价为“△”。

[0122] 另外,针对所得烧结体的外观,按照以下的评价基准进行评价(n=3)。例如,在全部烧结体的试样满足“○”的基准的情况下评价为“○”,即便是1个,只要存在“△”的试样的

情况下就评价为“△”。

[0123] 〈评价基准〉

[0124] ○:具有透明感,能够充分煅烧,或者,配混颜料时能够充分显色。

[0125] Δ:略微观察到透明感降低,或者,配混颜料时的显色略小。

[0126] ×:没有透明感,无法煅烧,或者,配混颜料时不显色。

[0127] 其结果,在包含分子内具有3个以上羟基的有机溶剂的比较例1～5以及包含分子内具有3个以上羟基的增稠剂的比较例6、7中,在煅烧后通过目视而观察到由有机物引起的向黑色或灰色的变色,与此相对,在实施例1～27中未观察到变色。另外,在实施例1～27中,糊剂的垂落受到抑制,是粘度优选的糊剂,因此,可确认其在装填操作中的操作性良好。

[0128] [表2]

[0129]

成分（质量%）		实施例No															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
玻璃粉末(A)	(A-1)	67.0	0.0	0.0	0.0	67.0	67.0	67.0	67.0	0.0	67.0	67.0	67.0	67.0	67.0	67.0	67.0
	(A-2)	0.0	67.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(A-3)	0.0	0.0	67.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	セラピアンZR エクスターナルステイン Red	0.0	0.0	0.0	67.0	0.0	0.0	0.0	0.0	67.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
有机溶剂(B)	3-甲基-1,3-丁二醇	33.0	33.0	33.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.0	28.0	28.0
	3-甲基-1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2,4-二乙基-1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2-乙基-1,3-己二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,3-丁二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,4-丁二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2-己二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	聚乙二醇(分子量为200)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0	0.0
	乙二醇苯基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0
	乙二醇苯甲基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0
	三乙二醇苯甲基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
增稠剂(C)	(C-1) Bis-GMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(C-2) 12-羟基硬脂酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(C-3) アエロジル®R976S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(C-3) アエロジル®300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
除(B)之外的有机溶剂	甘油	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,4-丁三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,3-丁三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,6-己三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
除(C)之外的增稠剂(糖类)	黄原胶	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	甲基纤维素	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
其它	纯化水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度[℃]		470	482	455	540	470	470	470	470	540	470	470	470	470	470	470	470
玻璃粉末(A)的软化点[℃]		560	558	554	615	560	560	560	560	615	580	580	560	560	560	560	560
糊剂粘度 [mPa. s]		8500	9000	8500	12000	7500	35500	9000	4000	4500	3500	4500	4000	2500	8500	8500	8000
糊剂垂落性 [mm]		1.0	1.0	1.0	1.5	3.0	0.5	1.0	30	21	35	20	32	58	1.0	1.0	1.5
煅烧温度[℃]*		760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760
煅烧后的变色（变为黑色或变为灰色等）的有无		无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
煅烧后的外观评价		○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○

*表中，煅烧温度是指煅烧最高温度，除煅烧温度以外的条件：干燥时间为6分钟，煅烧开始温度为400℃，升温速度为45℃/分钟，真空开始温度为650℃，真空度为720mmHg，在室温骤冷的条件下进行。

[0130] [表3]

[0131]

成分（质量%）		实施例No										比较例No						
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	1	2	3	4	5	6	7
玻璃粉末(A)	(A-1)	67.0	67.0	67.0	66.6	62.0	66.6	62.0	66.6	62.0	66.6	66.6	67.0	67.0	61.0	61.0	67.0	60.0	60.0
	(A-2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(A-3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	セラピアンZR エクスターナルステイン Red	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
有机溶剂(B)	3-甲基-1,3-丁二醇	28.0	32.6	32.0	33.0	33.0	33.0	33.0	0.0	0.0	28.0	28.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	3-甲基-1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2,4-二乙基-1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2-乙基-1,3-己二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,3-丁二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,4-丁二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,5-戊二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2-己二醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	聚乙二醇(分子量为200)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	乙二醇苄基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	乙二醇苯基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	三乙二醇单甲基醚	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
增稠剂（C）	(C-1) Bis-GMA	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(C-2) 12-羟基硬脂酸	0.0	0.40	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(C-3) アエロジルR976S	0.0	0.0	0.0	0.40	5.0	0.0	0.0	0.40	5.0	0.40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	アエロジル300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.40	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
除(B)之外的有机溶剂	甘油	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	23.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,4-丁三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,3-丁三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39.0	0.0	0.0	0.0
	1,2,6-己三醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.0	0.0	0.0
除(C)之外的增稠剂(糖类)	蔗糖	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0
	甲基纤维素	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
其它	纯化水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.0	35.0
玻璃粉末(A)的玻璃化转变温度[℃]		470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470
玻璃粉末(A)的软化点[℃]		560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560	560
糊剂粘度 [mPa.s]		30000	36500	42000	14500	28000	18500	36500	6000	12000	30500	37000	44500	34000	43000	43000	44000	10500	12000
糊剂垂落性 [mm]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	10	3.0	0.5	0.5	10	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
煅烧温度[℃]*		760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760
煅烧后的变色(变为黑色或变为灰色等)的有无		无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	黑色化	黑色化	黑色化	黑色化	黑色化	灰色化	灰色化
煅烧后的外观评价		○	○	○	○	△	○	△	○	△	○	○							

*表中，煅烧温度是指煅烧最高温度，除煅烧温度以外的条件：干燥时间为6分钟，煅烧开始温度为400℃，升温速度为45℃/分钟，真空开始温度为650℃，真空度为720mmHg，在室温降冷的条件下进行。

[0132] 产业利用性

[0133] 本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物也可抑制糊剂的垂落，操作性良好，因此容易

进行装填操作。尤其是,随着陶瓷齿冠的需求日益增大,个人的审美要求正在提高,可预测齿科用瓷料的使用频率会增加,因此,本发明的糊剂状齿科用玻璃组合物是有用的。