



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119997920 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202380068366.X

(22) 申请日 2023.08.09

(30) 优先权数据

2022-153435 2022.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029044 2023.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070260 JA 2024.04.04

(71) 申请人 德山齿科株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大矢直之 森崎宏

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 袁波 刘继富

(51) Int.Cl.

A61K 6/849 (2006.01)

A61C 5/60 (2006.01)

A61C 13/00 (2006.01)

A61C 13/15 (2006.01)

A61K 6/878 (2006.01)

A61K 6/887 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

按照条约第19条修改的权利要求书2页

(54) 发明名称

牙科用固化性组合物、牙科切削加工用坯料、二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法以及牙科用填充材料

(57) 摘要

本发明提供一种具有被切削加工部的牙科切削加工用坯料,该被切削加工部由包含二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒且外观色不易随厚度而变化的混合树脂形成。在将溶解有硅酸四乙酯、四(正丁氧基)锆酸酯等缩合性化合物的原料溶液添加至碱性溶液而使二氧化硅系复合氧化物的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出时,使用相对于100质量份的自由基聚合性单体,包含100~800质量份的平均一次粒径为350~600nm的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的牙科用固化性组合物的固化物作为被切削加工部,该二氧化硅系复合氧化物粉粒体由通过控制上述各溶液的溶剂组成而得到的二氧化硅含有率为80~92摩尔%且不具有二氧化硅核的球状颗粒即二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成。

1. 一种牙科用固化性组合物,其包含:
100质量份的自由基聚合性单体;以及
100~800质量份的由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,

所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm。

2. 根据权利要求1所述的牙科用固化性组合物,其中,所述平均一次粒径的标准差值为1.00~1.30。

3. 根据权利要求1或2所述的牙科用固化性组合物,其中,所述牙科用固化性组合物还包含色素。

4. 一种牙科切削加工用坯料,其具有包含权利要求1~3中的任一项所述的牙科用固化性组合物的固化物的被切削加工部。

5. 一种二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法,其特征在于,包括:

通过在含有第一有机溶剂的第一溶剂中溶解缩合性硅化合物和缩合性金属化合物,从而准备原料溶液的工序;以及

在包含第二溶剂的碱性溶液中添加所述原料溶液,使所述缩合性硅化合物和所述缩合性金属化合物水解、缩合,由此使由球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出的工序,所述第二溶剂含有第二有机溶剂和水,所述球状颗粒由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%,

所述第一有机溶剂中,甲醇的含有率为80质量%以上,

所述第二有机溶剂中,具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为80质量%以上,并且具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含有率为5~50质量%,

在所述碱性溶液中添加所述原料溶液以使得相对于所述第一有机溶剂和所述第二有机溶剂的合计质量,具有碳原子数为3~5的烷基的醇的含有率成为65质量%以上,由此使平均一次粒径为350~600nm、在所述球状颗粒的内部不具有二氧化硅核的所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出。

6. 根据权利要求5所述的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法,其中,所述原料溶液的准备工序包括:

将硅醇盐、甲醇、水、以及酸混合,从而制备溶解有所述硅醇盐的部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物的第一组合物的工序;

将所述金属的金属醇盐和溶解该金属醇盐的极性有机溶剂混合,从而制备溶解有所述金属醇盐、其部分水解物、以及该部分水解物缩合而成的低聚物中的至少一者的第二组合物的工序;以及

将所述第一组合物和所述第二组合物混合,制备所述原料溶液的工序。

7. 根据权利要求5或6所述的二氧化硅系复合氧化物球状粉粒体的制造方法,其中,所述平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

8. 一种牙科用填充材料,其配合在含有自由基聚合性单体的牙科用固化性组合物中,其特征在于,

所述牙科用填充材料为由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm,该平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

9.根据权利要求8所述的牙科用填充材料,其中,所述自由基聚合性单体是(甲基)丙烯酸化合物系自由基聚合性单体,

在以 n_F 表示所述球状颗粒在25°C、对波长589nm的光的折射率,以 n_p 表示所述自由基聚合性单体的固化物在25°C、对波长589nm的光的折射率时,

满足公式:式: $0.01 < n_F - n_p < 0.1$ 。

牙科用固化性组合物、牙科切削加工用坯料、二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法以及牙科用填充材料

技术领域

[0001] 本发明涉及牙科用固化性组合物、牙科切削加工用坯料、二氧化硅系复合氧化物粉粒体以及牙科用填充材料。

背景技术

[0002] 牙科填充治疗所使用的复合树脂(Composite Resin, 以下, 有时简称为“CR”)是形成被称作混合树脂(Hybrid Resin, 以下, 有时简称为“HR”)的固化物的牙科用固化性组合物。此外, HR也被广泛用作牙科修补修复所使用的嵌体、高嵌体、牙冠、牙桥、种植体上部结构体等的材料。

[0003] 从强度等方面出发, 作为HR的原料的牙科用固化性组合物由含有二氧化硅等无机填充材料、甲基丙烯酸酯树脂等聚合性单体和聚合引发剂的组合物构成, 从切削、抛光的操作性、高审美性的观点出发, 作为无机填充材料, 大多使用由球状无机氧化物颗粒构成的粉粒体(无机粉粒体)(参照专利文献1)。而且, 作为球状无机氧化物颗粒的粉粒体的填充材料, 通常使用由二氧化硅系复合氧化物, 特别是二氧化硅-氧化锆氧化物等二氧化硅-钛族系复合氧化物的球状颗粒构成的粉粒体, 上述二氧化硅系复合氧化物是以选自元素周期表第I~IV族中的至少一种金属成分和硅成分作为主要构成成分的无机氧化物(参照专利文献1~3)。

[0004] 另外, 通常, 由这些二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成的粉粒体通过使硅、各种金属的醇盐等水解性(缩合性)化合物在碱性含水溶液中进行水解和脱水缩合的所谓溶胶凝胶法来制造, 在上述溶胶凝胶法中, 在碱性含水溶液中仅添加二氧化硅的原料化合物形成二氧化硅核(颗粒生长的种子或核)后, 添加二氧化硅的原料化合物与金属氧化物的原料化合物的混合物, 使复合氧化物层在上述二氧化硅的核的周围生长时, 能够使得到的粉粒体的粒度分布良好(得到由粒径一致的球状颗粒构成的粉粒体)(专利文献3)。而且, 在用作牙科用填充材料的由二氧化硅-钛族系复合氧化物的球状颗粒构成的粉粒体中, 也大多通过这样的方法来制造(例如, 参照专利文献2的制造例5和6)。

[0005] 对于随着数字技术的发展而在近年来快速普及的牙科切削加工用坯料, 已知有具有由配合了上述那样的二氧化硅-钛族系复合氧化物粉粒体的HR构成的被切削加工部的牙科切削加工用混合树脂系坯料(以下, 也将牙科切削加工用混合树脂系坯料简称为“HR坯料”)(参照专利文献4)。另外, 牙科切削加工用坯料是指能够安装在使用计算机辅助设计(CAD: Computer Aided Design)和计算机辅助制造(CAM: Computer Aided Manufacturing)技术的切削加工系统(CAD/CAM系统)的切削加工机的专用被切削体(也称作研磨坯料), 通常, 具有由非金属材料构成的规定形状的块状被切削加工部和用于将其安装于切削加工机的构件。然后, 通过CAD/CAM系统, 将被切削加工部切削加工为根据口腔内形状、模型形状等数字信息用CAD设计的修补物形状(CAM), 从而高精度地制作目标形状的牙科用修复物。

[0006] 然而, 在将HR用作牙科用修补物材料的情况下, 从审美性的观点出发, 需要使用利

用颜料等着色剂调色为与天然牙齿的颜色(由色相与明度和彩度的混合指标的组合构成的指标、或由考虑了色相、明度和彩度的指标表示。以下,也将由这样的指标确定的颜色称作“色度(shade)”)近似的颜色的材料。天然牙齿的颜色(色度)存在个人差异,因此对于HR、CR的产品,通常准备多个调色为相互不同的规定颜色(色度)的产品,一般从其中选择与要修复的牙齿的颜色或其周围的牙齿的颜色(色度)相匹配的产品来使用。

[0007] 这样的颜色(色度)的选定(通常称作“比色”)通常使用被称作比色板的牙齿的色调样本进行。比色板中有对颜色样本的数量、保持颜色样本的保持用器具的结构等进行设计从而使颜色的判断操作容易进行的各种比色板,由共16种颜色的样本构成且能够通过将该比色板与修复部位和周围的牙齿的颜色进行对照来确定修复部位的颜色。VITA公司制的“VITAClassical”(商品名)最为广泛普及。在VITA比色板中,根据明度将A~D系统的颜色分类并标注记号来表示。即,分类为A系统(红棕色)、B系统(红黄色)、C系统(灰色)以及D系统(红灰色),如果将16色度按照明度顺序(明度高→低)排列,则为“B1→A1→B2→D2→A2→C1→C2→D4→A3→D3→B3→A3.5→B4→C3→A4→C4”,在将HR制牙科材料、CR商品化(产品化)的情况下,大多会备齐(HR、CR固化物的外观颜色为)上述16种色度或由从其中选择的几个色度。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特公平3-10603号公报;

[0011] 专利文献2:日本特开平8-12305号公报;

[0012] 专利文献3:日本特公平1-38044号公报;

[0013] 专利文献4:日本特开2017-213394号公报。

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明人等进行了研究,结果确认了使用利用专利文献2所记载那样的用溶胶-凝胶法合成的二氧化硅-氧化锆氧化物的二氧化硅系复合氧化物粉粒体、作为专利文献2所记载那样的无机组合物进行配合而成的HR,其机械强度、耐磨损性以及表面光滑性优异。另一方面,对于调色后的上述HR,发现有时目视观察到的色调根据厚度的不同而不同。具体而言,发现在牙冠形态中HR的厚度薄的情况下,蓝色感变强,在厚度厚的情况下,红色感变强。另外,HR具有一定程度的透明性,因此外观颜色的浓淡随厚度变化的情况是众所周知的,但几乎没有认识到蓝色和红色的平衡是根据厚度而变化的。

[0016] 如果色调根据HR的厚度而变化,则虽然也取决于其程度,但会给作为商品提供的HR制牙科材料、CR的比色带来混乱。即,对于各商品,备齐的色度必须根据具有规定的厚度(以下,也称作“基准厚度”)的HR(或CR固化物)的外观颜色来确定,在实际的使用方式(加工为修补物的状态、填充的状态)的HR(或CR固化物)的厚度与基准厚度产生差异的情况下,会根据该差异的大小而产生颜色偏差(外观颜色的不一致的程度)。

[0017] 例如,在将使用了会引起上述颜色偏差的系列的HR的具有 $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm} \times 2\text{cm}$ 左右的大小的长方体形状的被切削加工部的HR坯料的色度按照基准厚度 1mm 来进行确定的情况下,被切削加工部的外观颜色会变得比确定的色度红色感强。因此,对于不知道会发生上

述颜色偏差的用户来说,不仅会产生商品的色度是否错误这样的误解,还会在实际制作的修补物的主要部分的厚度与基准厚度不同的情况下,在理论上无法得到期望的色调协调性。

[0018] 因此,本发明的目的在于,明确何种系列的HR的外观颜色的蓝色感和红色感的平衡会根据厚度而变化,并提供一种能够形成不会发生上述由厚度导致的颜色偏差的调色HR的牙科用固化性组合物,进而提供具有由不会发生由厚度导致的颜色偏差的调色HR构成的被切削加工部的HR坯料。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明解决了上述课题,本发明的第一方式是一种牙科用固化性组合物,其包含:100质量份的自由基聚合性单体;以及100~800质量份的由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm。

[0021] 在上述方式的牙科用固化性组合物(以下,也称作“本发明的牙科用固化性组合物”)中,优选上述平均一次粒径的标准差值为1.00~1.30。

[0022] 在本发明的牙科用固化性组合物中,优选还包含色素。

[0023] 本发明的第二方式是一种牙科切削加工用坯料(以下,也称作“本发明的牙科切削加工用坯料”),其特征在于,在具有被切削加工部的上述牙科切削加工用坯料中,具有包含牙科用固化性组合物的固化物的被切削加工部。

[0024] 本发明的第三方式是一种二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法,其特征在于,包括:通过在含有第一有机溶剂的第一溶剂中溶解缩合性硅化合物和缩合性金属化合物,从而准备原料溶液的工序;以及

[0025] 在包含第二溶剂的碱性溶液中添加上述原料溶液,使上述缩合性硅化合物和上述缩合性金属化合物水解、缩合,由此使由球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出的工序,上述第二溶剂含有第二有机溶剂和水,上述球状颗粒由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%,

[0026] 上述第一有机溶剂中,甲醇的含有率为80质量%以上,

[0027] 上述第二有机溶剂中,具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为80质量%以上,并且具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含有率为5~50质量%,

[0028] 在上述碱性溶液中添加上述原料溶液以使得相对于上述第一有机溶剂和上述第二有机溶剂的合计质量,具有碳原子数为3~5的烷基的醇的含有率成为65质量%以上,由此使平均一次粒径为350~600nm、在上述球状颗粒的内部不具有二氧化硅核的上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出。

[0029] 在上述方式的制造方法(以下,也称作“本发明的制造方法”)中,优选上述原料溶液准备工序包括:

[0030] 将硅醇盐、甲醇、水、以及酸混合,从而制备溶解有上述硅醇盐的部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物的第一组合物的工序;

[0031] 将上述金属的金属醇盐和溶解该金属醇盐的极性有机溶剂混合,从而制备溶解有

上述金属醇盐、其部分水解物、以及该部分水解物缩合而成的低聚物中的至少一者的第二组合物的工序;以及

[0032] 将上述第一组合物和上述第二组合物混合,制备上述原料溶液的工序。

[0033] 此外,优选使上述平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

[0034] 本发明的第四方式是一种牙科用填充材料,其特征在于,其配合在包含自由基聚合性单体的牙科用固化性组合物中,

[0035] 上述牙科用填充材料是由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm、该平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

[0036] 在上述方式的牙科用填充材料(以下,也称作“本发明的牙科用填充材料”)中,优选上述自由基聚合性单体是(甲基)丙烯酸化合物系自由基聚合性单体,

[0037] 在以 n_F 表示上述球状颗粒在25℃、对波长589nm的光的折射率,以 n_P 表示上述自由基聚合性单体的固化物在25℃、对波长589nm的光的折射率时,

[0038] 满足公式: $0.01 < n_F - n_P < 0.1$ 。

[0039] 发明效果

[0040] 本发明的牙科用固化性组合物不仅能够与将二氧化硅系复合氧化物粉粒体与无机填充材料配合而成的以往的牙科用固化性组合物同样地提供强度、切削、抛光的操作性、以及高审美性良好的固化物,而且通过将满足特定的条件的二氧化硅系复合氧化物粉粒体(也是构成本发明的牙科用填充材料的物质)用作上述粉粒体,还具有不易发生因固化物的厚度而引起的上述颜色偏差这样的特长。

[0041] 因此,将本发明的牙科用固化性组合物的固化物作为被切削加工部的本发明的牙科切削加工用坯料虽然在被切削加工部配合二氧化硅系复合氧化物球状颗粒,但由于能够以被切削加工部的外观上的色调(色度)为基础进行比色,因此具有不易产生对于产品的不适感这样的特长。

[0042] 此外,根据本发明的制造方法,能够高效制造在配合于牙科用固化性组合物时不易发生由固化物的厚度导致的颜色偏差的二氧化硅系复合氧化物粉粒体。

具体实施方式

[0043] 1. 本发明的概要

[0044] 本发明人等对在将专利文献2中记载那样的使用溶胶凝胶法合成的二氧化硅-氧化锆氧化物的二氧化硅系复合氧化物粉粒体用于HR的情况下发生HR的外观颜色根据厚度而不同的现象的原因进行了研究。其结果得到了如下见解:上述现象在构成二氧化硅-氧化锆氧化物的二氧化硅系复合氧化物的粉粒体的球状颗粒具有仅由二氧化硅成分构成的核(二氧化硅核)的情况下尤为显著,在由不具有这样的二氧化硅核而整体由复合氧化物构成的颗粒(也称作无核颗粒)构成的情况下不易显现;以及在想要以钛族系氧化物的组成比高的条件不形成二氧化硅核而制造二氧化硅-氧化锆氧化物等二氧化硅-钛族系的二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒的情况下,很难得到由平均一次粒径为350nm以上这样的比较大的粒径的球状颗粒构成的粉粒体。

[0045] 因此,对制造平均一次粒径为350nm以上、由二氧化硅-钛族系复合氧化物等二氧化硅与金属氧化物的复合氧化物的球状无核颗粒构成的粉粒体的条件进一步进行了研究。其结果发现,将在有机溶剂(第一有机溶剂)中溶解有作为二氧化硅成分的原料的缩合性硅化合物和作为金属氧化物成分的原料的缩合性金属化合物而得到的原料溶液添加到包含氨水和水溶性有机溶剂(第二有机溶剂)的碱性水溶液中,使球状粉粒体析出时,在以下(i)~(iii)的情况下,能够实现上述目的,从而完成本发明,(i)使上述原料溶液中包含的有机溶剂(第一有机溶剂)以甲醇为主要成分,(ii)作为上述碱性水溶液中的第二有机溶剂,并用具有碳原子数为1~3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇,同时控制其组成,(iii)进而,在添加上述原料溶液后的上述碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(即,第一和第二有机溶剂)的合计质量的65质量%以上为具有碳原子数为3~5的烷基的醇。

[0046] 构成通过这样的本发明的制造方法得到的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的球状颗粒在内部不具有二氧化硅核。

[0047] 另外,在使用具有二氧化硅核的以往的二氧化硅系复合氧化物球状粉粒体的情况下,外观颜色随HR的厚度而变化的原因未必明确,本发明不受任何理论约束,但发明人等认为如下。即,认为是在具有二氧化硅核的情况下,二氧化硅核与周围的作为复合氧化物的壳的折射率差不同,因此二氧化硅核被认作细微颗粒,在厚度薄的情况下,透射光引起所谓的瑞利散射,入射的光中的蓝色光被散射(以下,也将该散射光称作“蓝色散射光”),因此看起来发蓝。此外,在包含具有二氧化硅核的二氧化硅系复合氧化物球状粉粒体的牙科用固化性组合物中,为了抑制上述蓝色散射光的影响,大多增加红色和黄色颜料的添加量,在这样的情况下,如果固化物的厚度变厚,则颜料的色调会更强烈地显现出来,认为这是固化物的色调看起来发红的原因之一。

[0048] 在此,二氧化硅核是作为颗粒生长的核发挥作用且实质上仅由二氧化硅构成的颗粒,其形状、大小没有特别限定,典型地为球状,具有0.010~0.40 μ m的粒径。

[0049] 此外,认为通过控制溶剂种类而以无二氧化硅核的方式得到大粒径颗粒(平均一次粒径大的粉粒体)的原因在于,在原料溶液中缩合性硅化合物与缩合性金属化合物反应,形成溶解性复合体(即,在结构中具有硅原子和金属原子这两者的低聚物),并且在向碱性水性有机溶液(碱性水溶液)添加时,颗粒的核的形成速度变慢(不会一下子形成大量的核),能够使颗粒生长。

[0050] 像上述那样,对于由二氧化硅氧化锆等二氧化硅-钛族系的二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成的粉粒体,不形成二氧化硅核而得到平均一次粒径为350nm以上这样较大粒径的粉粒体非常困难,据本发明人所知,这样的由无二氧化硅核的大粒径二氧化硅-钛族系复合氧化物球状粉粒体构成的牙科用填充材料是未知的。本发明的牙科用固化性组合物是通过能够有效制造构成这样的牙科用填充材料(即,本发明的牙科用填充材料)的无二氧化硅核的大粒径二氧化硅-钛族系复合氧化物的粉粒体的本发明的制造方法而首次能够实现的。因此,在以下的“2.本发明的详细内容”中,在对(1)本发明的制造方法进行说明的基础上,对(2)本发明的牙科用填充材料、(3)本发明的牙科用固化性组合物、以及(4)本发明的牙科切削加工用坯料进行详细说明。

[0051] 另外,在本说明书中,只要没有特别说明,则使用数值x和y的“x~y”这样的评价是指“x以上且y以下”。在该表述中,在只有数值y带有单位的情况下,该单位也适用于数值x。

此外,在本说明书中,复合氧化物是指多种氧化物复合化而成的物质,其各组成是将构成该复合氧化物的特定的一种氧化物的含量(摩尔)相对于构成复合氧化物的全部氧化物量(摩尔)的比表示为该特定的一种氧化物的含有率。进而,术语“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”两者。同样,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”两者,术语“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”两者。

[0052] 2. 本发明的详细内容

[0053] (1) 本发明的制造方法

[0054] (1-1) 概要

[0055] 本发明的制造方法是制造二氧化硅系复合氧化物粉粒体的方法,上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体是硅与至少包含钛或锆的(一种或多种)金属的复合氧化物、二氧化硅(硅氧化物)的含有率为80~92(摩尔%),与通过以往的所谓溶胶凝胶法制造由无核球状颗粒构成的粉粒体的情况相同,包括以下所示的原料溶液的准备工序、以及二氧化硅系复合氧化物粉粒体的析出工序。

[0056] 作为硅的组成比的二氧化硅的含有率表示为二氧化硅的含量(摩尔)相对于构成复合氧化物的全部氧化物量(摩尔)的比。

[0057] 原料溶液的准备工序:准备将作为二氧化硅成分的原料的缩合性硅化合物、以及作为构成目标物球状颗粒的二氧化硅系复合金属氧化物的金属氧化物成分的原料的至少一种缩合性金属化合物溶解在包含第一有机溶剂的第一溶剂中而成的原料溶液的工序。在此,第一溶剂可以包含水。此外,在该原料溶液中上述缩合性硅化合物与上述缩合性金属化合物可以反应,形成溶解性复合体。该原料溶液所包含的来自上述缩合性硅化合物的硅原子与来自上述缩合性金属化合物的至少一种金属原子的量比对应于目标物二氧化硅系复合氧化物的组成。例如,在原料溶液中,溶解有硅酸四乙酯(缩合性硅化合物)、四(正丁氧基)锆酸酯(缩合性金属化合物)等缩合性化合物。

[0058] 二氧化硅系复合氧化物粉粒体的析出工序:在碱性化合物溶解于含有水和第二有机溶剂(水溶性有机溶剂)的第二溶剂而成的碱性溶液中添加上述原料溶液,使上述缩合性硅化合物和上述缩合性金属化合物水解、缩合,由此使由球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出的工序。

[0059] 而且,本发明的制造方法的特征在于,(i)作为上述原料溶液中的除水以外的有机溶剂(第一有机溶剂),使用甲醇含有率为80质量%以上的有机溶剂,

[0060] (ii)作为上述碱性溶液中的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂),使用能够包含具有碳原子数为1~5的短链的烷基的醇,具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为80质量%以上,并且具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含量为5~50质量%的水溶性有机溶剂,

[0061] (iii)进而,在添加上述原料溶液后的上述碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一和第二有机溶剂)的合计质量的65质量%以上为具有碳原子数为3~5的烷基的醇,从而在上述析出工序中,使由在颗粒内部不具有二氧化硅核(仅由二氧化硅构成的核)的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出,并且使析出的粉粒体的平均一次粒径为350~600nm。

[0062] 另外,在使用通常的缩合性硅化合物、缩合性金属化合物的浓度的原料溶液的情

况下,它们的水解所产生的醇等有机物的浓度小,此外,该有机物所带来的影响小,难以准确地分析各溶液中的各种醇的浓度。因此,上述(i)~(iii)所规定的各醇的含有率是根据用作溶剂的有机溶剂量而计算的。此外,本发明中的二氧化硅系复合氧化物粉粒体(由球状颗粒构成的无机粉粒体或无机填料)的平均一次粒径是指通过基于扫描型电子显微镜(SEM)像的图像分析而确定的平均一次粒径,意为如下得到的值:利用SEM以在视野内包含100个以上能够确认整体形状的球状颗粒的方式,以5000~100000倍的倍率观察粉体试样时,基于得到的图像(或照片),测定任意选择的30个以上的各颗粒的最大直径(nm),将其总和除以个数: n (≥ 30 的自然数)而得到的值。即,在以 x_i (i 是1~ n 的自然数)表示各颗粒的最大直径、以 x_{AV} 表示平均一次粒径的情况下,是指由 $x_{AV} = (\sum x_i) / n$ 所定义的值。在此,在测定各颗粒的最大直径(nm)时,可以使用市售的图像分析软件。已知通过所谓溶胶凝胶法得到的球状颗粒的粒径一致,几乎不存在极端大的颗粒、极端小的颗粒,在本发明的制造方法中,这一点也是同样的,因此可以说由上述方法确定的平均一次粒径表示整体的平均一次粒径。

[0063] 像上述那样,在采用通常的溶胶凝胶法的情况下,难以得到无二氧化硅核的大粒径的二氧化硅系复合氧化物球状颗粒,与此相对,在本发明的制造方法中,通过控制原料溶液中的第一有机溶剂的组成、以及第二有机溶剂(碱性溶液中的水溶性有机溶剂)的组成和原料溶液与碱性溶液的混合比等,控制添加原料溶液后的上述碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一有机溶剂和第二有机溶剂)的组成,由此,大概能够适当地控制核形成速度和颗粒生长速度,能够有效地得到无二氧化硅核的大粒径的二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒。

[0064] 像后述的比较例所示的那样,在不满足上述条件(i)、上述原料溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一有机溶剂)中的甲醇浓度(以下,也称作“原料溶液的第一有机溶剂中的甲醇浓度”)小于80质量%时,容易发生颗粒彼此的凝聚,不能得到均齐度高的颗粒。

[0065] 此外,在上述碱性水溶液中的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂)不满足上述条件(ii)的情况下,容易发生颗粒彼此的凝聚,不能得到均齐度(proportion)高的颗粒,也不能使颗粒生长至350nm以上。

[0066] 进而,在不满足上述条件(iii)、添加上述原料溶液后的碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一有机溶剂和第二有机溶剂)中的具有碳原子数为3~5的烷基的醇的浓度(以下,也称作“原料液添加后碱性溶液的有机溶剂中特定醇浓度”)小于65质量%时,促进核颗粒的析出,因此二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒的粒径变小,不能使颗粒大幅生长,结果不能得到平均一次粒径为350nm以上的粉粒体。

[0067] 从效果的观点出发,原料溶液的第一有机溶剂中的甲醇浓度优选为80~98质量%,添加原料液后碱性溶液的有机溶剂中特定醇浓度优选为65~85质量%。

[0068] 根据本发明的制造方法,例如,能够得到由平均一次粒径的标准差值为1.00~1.30的范围、进而为1.00~1.25的范围这样的粒度分布宽度窄(粒径一致)的上述球状颗粒构成的粉粒体。此外,对于形状,能够得到由平均均齐度为0.6~0.7、特别是0.8~0.9的接近正球的球状颗粒构成的粉粒体。

[0069] 另外,平均一次粒径的标准差值是指,将用于确定平均一次粒径的上述SEM图像中的上述30个以上,优选100个以上的球状颗粒的粒径的标准差设为 σ (nm)时,由公式:标准差

值 = $\{(x_{AV} + \sigma) / x_{AV}\}$ 所定义的值, 平均均齐度是指球状颗粒的短径相对于长径的比的平均值, 将对于上述 $n (\geq 30, \text{优选} \geq 100 \text{ 的自然数})$ 个球状颗粒的核颗粒测定的最大直径即长径设为 L_i , 将与该长径正交的方向的直径即短径设为 B_i 时, 由公式: 平均均齐度 = $\{\sum (B_i / L_i) / n\}$ 所定义的值。

[0070] 以下, 对本发明的制造方法的各工序包括使用的原料、有机溶剂, 进行详细说明。

[0071] (1-2) 详细内容

[0072] (A) 原料溶液的准备工序

[0073] 在原料溶液准备工序中, 准备将作为硅 (不是金属) 的氧化物即二氧化硅成分的原料的缩合性硅化合物、以及作为构成目标物粉粒体的球状颗粒的二氧化硅系复合金属氧化物的金属氧化物成分的原料的至少一种缩合性金属化合物溶解在含有第一有机溶剂的第一溶剂中而成的原料溶液。上述第一溶剂可以包含水。在上述原料溶液中, 上述缩合性硅化合物与上述缩合性金属化合物可以反应形成溶解性复合体。此外, 该原料溶液所包含的来自上述缩合性硅化合物的硅原子与来自上述缩合性金属化合物的至少一种金属原子的量比对应于构成目标物二氧化硅系复合氧化物粉粒体的颗粒的组成。

[0074] 在此, 缩合性硅化合物是指通过缩合使硅氧键三维地生长 (由组成式 SiO_2 表示) 从而能够形成二氧化硅结构的化合物, 典型地为硅醇盐和/或其衍生物, 例如, 在上述第一组合物中, 在酸性条件下形成的硅醇盐的部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物相当于该缩合性硅化合物。此外, 缩合性金属化合物是指通过缩合使金属原子-氧原子键三维地生长、能够根据金属原子的种类形成稳定的氧化物组成的结构的化合物, 典型地为金属醇盐和/或其衍生物, 例如, 在上述第二组合物中, 选自金属醇盐、其部分水解物、以及它们缩合而成的低聚物中的至少一种相当于该缩合性金属化合物。

[0075] 在本发明的制造方法的原料溶液准备工序中, 为了有效地得到平均一次粒径为 $350 \sim 600\text{nm}$ 的无二氧化硅核的二氧化硅系复合氧化物粉粒体, 需要使原料溶液的有机溶剂 (第一有机溶剂) 中的甲醇浓度为 80 质量% 以上, 优选为 85 ~ 95 质量%。

[0076] 另外, 作为占全部有机溶剂 (第一有机溶剂) 的 20 质量% 以下, 优选占 10 ~ 18 质量% 的 (甲醇以外的) 其他有机溶剂, 使用极性有机溶剂, 具体而言, 使用 2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇等醇类。此外, 原料溶液中的缩合性硅化合物的浓度用硅醇盐换算的摩尔/升表示, 通常为 1.1 ~ 1.9 摩尔/升, 优选为 1.6 ~ 1.8 摩尔/升。

[0077] 从操作性和组成控制的容易性等观点出发, 原料溶液准备工序优选包括: (a1) 将硅醇盐、甲醇、水以及酸混合, 制备溶解有硅醇盐的部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物 (缩合性硅化合物) 的第一组合物 (二氧化硅成分原料组合物) 的工序 (也称作第一组合物制备工序); (a2) 将至少包含钛或锆的 (一种或多种) 金属的金属醇盐和溶解该金属醇盐的极性有机溶剂混合, 制备溶解有选自上述金属醇盐、其部分水解物以及该部分水解物缩合而成的低聚物中的至少一种 (缩合性金属化合物) 的第二组合物 (金属氧化物成分原料组合物) 的工序 (也称作第二组合物制备工序); 以及 (a3) 使用上述第一组合物和上述第二组合物, 制备上述原料溶液的工序 (也称作原料溶液制备工序)。以下, 对上述各工序的详细情况进行说明。

[0078] (A1) 第一组合物制备工序

[0079] 在作为二氧化硅成分原料组合物的第一组合物制备工序中, 将硅醇盐、甲醇、水以

及酸混合,在溶液中生成缩合性硅化合物。本工序所使用的硅醇盐是式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (式中,R表示烷基)所表示的化合物。特别是,从容易控制反应性、容易得到具有均匀的粒径的颗粒的观点出发,优选使用式中的R是甲基、乙基、异丙基或丁基的硅醇盐。硅醇盐不一定必须是作为单体存在的,也可以包含二聚体、三聚体等缩合物。

[0080] 混合方法优选在以 $35 \sim 55^\circ\text{C}$ 在容器内保持的甲醇中在搅拌下添加硅醇盐、水以及酸。此时,甲醇的量优选为每1升甲醇中的硅醇盐的摩尔数为 $2.0 \sim 3.0$ 摩尔/升,特别优选为 $2.5 \sim 2.9$ 摩尔/升。此外,添加顺序等没有特别限定,可以在添加水和酸后添加硅醇盐,也可以在添加硅醇盐后添加水和酸。水和酸可以分别添加,也可以以酸水溶液的形式添加。作为酸,从在工业上能够容易得到的观点出发,优选盐酸、硫酸这样的无机酸。从能够以高生产率制造具有上述的平均一次粒径的颗粒的观点出发,水相对于硅醇盐的摩尔比优选为 $0.1 \sim 1$ 的范围。此外,使用的酸的量优选以该酸所释放的质子量相对于硅醇盐以摩尔比计为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 的量添加。进而,优选在添加结束后,以 $35 \sim 55^\circ\text{C}$ 继续搅拌 $1 \sim 20$ 小时左右。通过以这样的条件进行反应,硅醇盐的烷氧基的一部分被水解而变成-OH同时其一部分进一步脱水(或脱醇)缩合,形成由部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物构成的缩合性硅化合物。

[0081] (A2)第二组合物制备工序

[0082] 在作为金属氧化物成分原料的第二组合物制备工序中,将至少包含钛或锆的一种或多种金属的醇盐和溶解该金属醇盐的极性有机溶剂混合。在该工序中,作为包含钛或锆的金属醇盐,如果例示优选的例子,则能够举出 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等。

[0083] 在并用除包含钛或锆的金属醇盐以外的金属醇盐(也称作其他金属醇盐)的情况下,如果例示优选使用的其他金属醇盐,则能够举出 $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 等元素周期表第2族或第13族的金属醇盐;甲醇钠、乙醇钠、甲醇锂、乙醇锂等碱金属醇盐。在并用其他金属醇盐的情况下的量只要根据目标适当确定即可,通常以包含钛或锆的金属醇盐和其他金属醇盐的总摩尔为基准,为 $5 \sim 40$ 摩尔%,优选为 $10 \sim 25$ 摩尔%。从通过用钠离子中和表面酸点得到表面酸点少的二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒的理由出发,优选包含 $8 \sim 25$ 摩尔%的甲醇钠。

[0084] 溶解金属醇盐的极性有机溶剂只要是溶解实际使用的金属醇盐的极性有机溶剂则没有特别限定,但从对包含钛或锆的金属醇盐的溶解性高的理由出发,优选使用2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇等除甲醇以外的醇类。另外,在使用多种金属醇盐的情况下,可以使多种金属醇盐溶解于共同的极性有机溶剂中,也可以分别预先溶解于(根据需要而不同的)极性有机溶剂中的溶液混合。此外,作为金属氧化物成分原料组合物的溶剂的极性有机溶剂可以包含水,但优选不包含酸,优选不含水(除了杂质等不可避免地含有的水以外)和酸。

[0085] 金属氧化物成分原料组合物中包含的金属醇盐的浓度以金属醇盐换算的总摩尔/升表示,通常为 $1.1 \sim 1.9$ 摩尔/升,优选为 $1.2 \sim 1.8$ 摩尔/升。

[0086] 另外,在使用其他金属醇盐的情况下,其他金属醇盐不一定需要制成金属氧化物成分原料组合物,也可以直接添加到原料溶液制备工序所得到的二氧化硅成分原料组合物与金属氧化物成分原料组合物的混合物中。

[0087] (A3)原料溶液制备工序

[0088] 在原料溶液制备工序中,使用上述第一组合物(二氧化硅成分原料组合物)和上述

第二组合物(金属氧化物成分原料组合物),具体而言,将两个组合物混合,制备原料溶液。将两个组合物混合的方法没有特别限定,优选采用在搅拌下在第一组合物中添加第二组合物并混合的方法。混合的两个组合物的量只要根据作为目标的二氧化硅系复合氧化物粉粒体(构成其的球状颗粒)的组成确定即可,根据第一和第二组合物的浓度(例如,配合的硅醇盐和金属醇盐的浓度)来制备。

[0089] 在混合时,需要使得到的原料溶液中的原料溶液的有机溶剂(第一有机溶剂)中的甲醇浓度成为80质量%以上,优选成为85~95质量%。认为通过使上述甲醇浓度为80质量%以上,大概在原料溶液中上述缩合性硅化合物(缩合性的二氧化硅成分原料化合物)和上述缩合性金属化合物(缩合性的金属氧化物成分原料化合物)反应形成溶解性复合体,即,形成在结构中具有硅原子和金属原子这两者的低聚物,由此,在析出工序时的核形成和颗粒生长过程中的缩合性硅化合物与缩合性金属化合物的分离得到抑制。

[0090] 作为目标的二氧化硅系复合金属氧化物的组成中,二氧化硅含有率为80~92(摩尔%),因此如果两个组合物中的醇盐浓度为相同程度,则原料溶液的第一有机溶剂中的甲醇浓度虽然为80质量%左右以上但基于组成比将两个组合物混合后的上述甲醇浓度会小于80质量%,这时可以新追加甲醇进行调节。甲醇的追加可以将计算求出的需要量预先添加到第一组合物,也可以在混合后添加。

[0091] 在添加缩合性金属化合物(以及根据需要直接添加的其他金属醇盐)后,优选搅拌5~30分钟左右。

[0092] (B)析出工序

[0093] 在析出工序中,向包含与水相溶的第二有机溶剂(水溶性有机溶剂)、水和碱性化合物的碱性溶液中添加上述原料溶液,进行核形成和颗粒生长,使球状颗粒析出,由此得到由作为目标的组成的二氧化硅系复合氧化物构成的平均一次粒径为350~600nm的二氧化硅系复合氧化物粉粒体。此时,为了高效得到平均一次粒径为350~600nm的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,作为上述碱性溶液中的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂),使用包含具有碳原子数为1~5的短链的烷基的醇,具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为80质量%以上,优选为85质量%以上,并且具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含量为5~50质量%,优选为6~40质量%的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂),进而,使添加上述原料溶液后的上述碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一和第二有机溶剂)的合计质量的65质量%以上为具有碳原子数为3~5的烷基的醇(以下,也简称为“特定醇”)。

[0094] 在制备碱性溶液时使用的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂)为了满足上述条件,需要并用具有碳原子数为3以下的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇。上述水溶性有机溶剂可以包含除具有碳原子数为1~5的烷基的醇以外的水溶性有机溶剂,典型地,包含具有碳原子数为1~5的短链的烷基的醇,优选与甲醇和/或乙醇一起包含特定醇,更优选为仅由特定醇构成(即,更优选为第二有机溶剂是特定醇)。作为特定醇,优选使用1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇等。

[0095] 作为用于上述碱性溶液的碱性化合物,优选使用氨和氢氧化钠,特别优选使用氨(水)。碱性混合溶液的碱性成分(碱性化合物)的浓度优选为15~20摩尔%的范围,水的浓度优选为15~25质量%。

[0096] 在析出工序中,通常不添加原料溶液以外的溶液、溶剂,在碱性溶液中仅添加原料溶液。因此,使用的碱性溶液的量根据碱性溶液中的特定醇的量、添加的原料溶液的量、该原料溶液中的有机溶剂的量和组成,只要使原料液添加后碱性溶液的有机溶剂中特定醇浓度为65质量%以上的浓度的量即可,也可以过量使用,优选预先通过计算求出成为规定的浓度这样的量,并使用该量。

[0097] 对于在析出工序中向碱性溶液中添加原料溶液的方法没有特别限制,从容易得到均匀粒径的颗粒的观点出发,优选将水解性原料溶液每次少量地连续添加到用搅拌叶片、搅拌器等搅拌着的碱性混合溶液的方法。

[0098] 在上述析出工序中,平均一次粒径能够通过碱性溶液的温度和原料溶液的滴加时间来控制。即,从提高粒径的均齐度的观点出发,碱性溶液的温度优选为35~55℃,该温度越高越能减小粒径。存在原料溶液的滴加时间越长则颗粒形状越好的倾向,此外,滴加时间越长越能增大粒径。考虑到上述内容,从能够生产率良好地得到平均一次粒径为350~600nm的粉粒体的观点出发,优选反应槽的温度为40~50℃、滴加时间为1~9小时。

[0099] 在析出工序结束后,通过倾析或过滤将析出的粉粒体回收,并使其干燥即可。

[0100] (C) 其他的工序

[0101] 在本发明的制造方法中,为了减少粉粒体的脱溶剂和颗粒表面的羟基,也可以进行烧结该粉粒体的烧结工序。此时,从得到具有更致密的晶体结构的粉粒体的观点出发,烧结温度优选为700~1500℃。

[0102] 此外,为了提高二氧化硅系复合氧化物粉粒体与牙科用固化性组合物的有机基体的亲和性,也可以对该颗粒实施硅烷偶联处理。作为在硅烷偶联处理中使用的硅烷偶联剂,能够没有任何限制地使用公知的硅烷偶联剂。进而,为了降低颗粒表面的强酸点的影响,也可以用二氧化硅被覆表面。

[0103] (2) 本发明的牙科用填充材料

[0104] 由本发明的制造方法得到的二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成的、平均一次粒径为350~600nm的二氧化硅系复合氧化物粉粒体优选用作牙科用填充材料(填料)。

[0105] 在本发明的牙科用填充材料中,上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体的平均一次粒径(相当于粉粒体的平均粒径)为350~600nm,因此在与平均粒径小于100nm的无机颗粒并用时的无机填料填充率提高,固化物的强度提高。在上述平均粒径小于350nm的情况下,与聚合性单体混合而制成组合物时容易发生拉丝、发粘,可能难以以高填充率向组合物配合。此外,在平均粒径大于600nm的情况下,可能使抛光性降低。从得到更高的强度的观点出发,平均粒径优选为350~550nm。

[0106] 构成本发明的牙科用填充材料的各个球状颗粒只要为大致球状即可,不必为完全的正球。通常,上述平均均齐度为0.6以上,优选为0.8以上即可。

[0107] 构成本发明的牙科用填充材料的二氧化硅系复合氧化物能够赋予作为牙科用固化性组合物优选的X射线不透射性,以及调节为优选的折射率。另外,通过上述范围配合金属氧化物,作为得到的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的折射率,能够调节为1.50~1.58的范围。

[0108] 进而,本发明的牙科用填充材料是包含自由基聚合性单体成分的牙科用固化性组合物,优选作为上述自由基聚合性单体成分由如下的(甲基)丙烯酸化合物构成的牙科用固

化性组合物用的填充材料。即,优选用作提供如下固化物的、(仅)由(甲基)丙烯酸化合物构成自由基聚合性单体成分的牙科用固化性组合物用的填充材料,上述固化物以 n_f 表示构成上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体的上述二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒在25℃、对波长589nm的光的折射率、以 n_p 表示(甲基)丙烯酸化合物的固化物在25℃、对波长589nm的光的折射率时,满足公式: $0.01 < n_f - n_p < 0.1$ 。

[0109] 对于这样的牙科用固化性组合物,在使用本发明的牙科用填充材料的情况下,即使固化物的厚度改变也不易引起颜色偏差。例如,制作由均匀的固化性组合物的固化物构成的厚度1mm的固化物试样A和厚度3mm的固化物试样B,上述固化性组合物的固化物由100质量份的上述(甲基)丙烯酸化合物、200质量份的本发明的牙科用填充材料,以及固化所需要的光聚合引发剂构成,当使用色差计分别对上述固化物试样A和上述固化物试样B进行测定的情况下,将波长450nm的试样A的分光反射率设为 R_A ,将试样B的分光反射率设为 R_B 时,满足公式: $0.8 \leq (R_B/R_A) < 2.0$ 的关系。

[0110] (3) 本发明的牙科用固化性组合物

[0111] (3-1) 概要

[0112] 本发明的牙科用固化性组合物的特征在于包含100质量份的自由基聚合性单体;以及100~800质量份的由二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,上述二氧化硅系复合氧化物由硅与至少包含钛或锆的(一种或多种)金属的复合氧化物的二氧化硅系复合氧化物构成,二氧化硅系复合氧化物粉粒体的平均一次粒径为350~600nm,上述二氧化硅系复合氧化物中的二氧化硅含有率被定义为二氧化硅的含量(摩尔)占构成该二氧化硅系复合氧化物的全部氧化物量(摩尔)中的比例,为80~92(摩尔%),上述二氧化硅系复合氧化物球状颗粒在颗粒内部不具有仅由二氧化硅构成的核(二氧化硅核)。而且,通过满足这样的条件,能够在固化时抑制由厚度不同导致的固化物的颜色偏差(外观颜色色调的蓝色感、红色感的变化)的发生。

[0113] 由上述二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒构成的粉粒体是通过本发明的制造方法制造的,上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体相当于本发明的牙科用填充材料,其详细内容如已经说明的那样。因此,在此以构成本发明的牙科用固化性组合物的其他成分为中心进行说明。

[0114] (3-2) 详细内容

[0115] (A) 自由基聚合性单体

[0116] 作为自由基聚合性单体,能够没有限制地使用牙科用固化性组合物所能够使用的(甲基)丙烯酸化合物等(甲基)丙烯酸化合物系自由基聚合性单体;环氧类、氧杂环丁烷类等阳离子聚合性单体等,优选使用(甲基)丙烯酸化合物。如果例示优选使用的聚合性单体,则能够举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸、N-(甲基)丙烯酰基甘氨酸、N-(甲基)丙烯酰基天冬氨酸、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、2,2-双[(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙氧基)苯基]丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯等。

[0117] 作为自由基聚合性单体成分,通常使用多种自由基聚合性单体。此时,从减少由有机基体-二氧化硅系复合氧化物球状颗粒之间的折射率差造成的光散射,由此使固化物的透明性接近天然牙质的观点出发,优选设定聚合性单体的种类和混合量以使得本发明的牙科用固化性组合物固化得到的固化物的有机基体的折射率与二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒的折射率差的绝对值为0.1以内。具体而言,优选使用提供如下固化物的(甲基)丙烯酸化合物构成的自由基聚合性单体,上述固化物在将构成上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体的上述二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒在25℃、对波长589nm的光的折射率用 n_F 表示、由(甲基)丙烯酸化合物构成的自由基聚合性单体的固化物在25℃、对波长589nm的光的折射率用 n_P 表示时,满足公式: $0.01 < n_F - n_P < 0.1$ 。

[0118] (B) 由球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体

[0119] 上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体用于本发明的牙科用填充材料。上述二氧化硅系复合氧化物粉粒体的含量只要相对于100质量份的自由基聚合性单体成分为100~800质量份的范围即可,从使固化性组合物的流动性为适当的范围的观点出发,优选为100~600质量份,进一步优选为200~500质量份。

[0120] (C) 聚合引发剂

[0121] 作为聚合引发剂,能够没有特别限制地使用公知的聚合引发剂。其中,优选使用光聚合引发剂和热聚合引发剂。

[0122] 作为光聚合引发剂,优选光敏化合物与叔胺的组合。其中,作为光敏化合物,优选樟脑醌、9,10-菲醌、苯偶酰、丁二酮、乙酰苯甲酰、2,3-戊二酮、2,3-辛二酮、4,4'-二甲氧基苯偶酰、茛醌等 α -二酮类,作为叔胺化合物,优选N,N-二乙基对甲苯胺、对-(N,N-二甲基)氨基苯甲酸甲酯、对-(N,N-二甲基)氨基苯甲酸乙酯、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺。

[0123] 如果是热聚合引发剂,则优选过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯等过氧化物。优选使用:偶氮二异丁腈等偶氮化合物;三丁基硼烷、三丁基硼烷部分氧化物、四苯基硼酸钠、四(对氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸三乙醇胺盐等硼化合物;5-丁基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸等巴比妥酸类;苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钠等亚磺酸盐类等热聚合引发剂。这些聚合引发剂可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

[0124] (D) 其他添加剂

[0125] 本发明的固化性组合物优选配合牙科用途中通常使用的颜料等色素,以使固化物成为规定的色调的方式进行调色来使用。在使用具有二氧化硅核的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的情况下,根据使用时的固化物的厚度,为了消除来自该颗粒的蓝色散射光的影响,需要配合颜料成分,但在本发明的固化性组合物中,不需要以这样的目的来配合颜料成分,(调色后的)期望的色调不易随固化物的厚度而变化。颜料等色素的配合量通常以牙科用固化性组合物的总质量为基准,配合800~8000质量ppm。在将本发明的固化性组合物的固化物用作牙科切削加工用坯料的被切削加工部的情况下,优选备齐以固化物的色调为选自上述的16种色度中的几种色度的方式进行了调色的固化物。

[0126] 此外,在不妨碍本发明的效果的范围内,也可以含有阻聚剂、紫外线吸收剂等其他添加剂。

[0127] (4) 本发明的牙科切削加工用坯料

[0128] 本发明的牙科切削加工用坯料具有如下方面特征:将上述的牙科用固化性组合物的固化物用作被切削加工部(即,具有包含本发明的牙科用固化性组合物的固化物的被切削加工部),从而抑制坯料形态与切削加工后的形态的外观颜色的变化。

[0129] 除上述特征点以外,本发明的坯料与以往的HR坯料相比没有特别变化的方面,也可以根据需要进行保持销等用于与切削加工机固定的保持构件。此外,被切削加工部的形状和大小没有特别限定,可以是成型为长方体、圆柱形状的(实心)块,也可以是形成为板状或盘状的(实心)盘。

[0130] 此外,被切削加工部只要至少一部分由本发明的牙科用固化性组合物的固化物构成即可,例如,也可以具有在本发明的牙科用固化性组合物的固化物上层叠有其他的HR坯料的所谓层叠结构。

[0131] 实施例

[0132] 以下,通过实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0133] 1. 与二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造相关的实施例、比较例以及参考例

[0134] 以下,示出用于制造二氧化硅系复合氧化物粉粒体的化合物的简称。

[0135] <缩合性硅化合物>(也称作Si氧化物原料)

[0136] • TES:硅酸四乙酯

[0137] <缩合性金属化合物>(也称作金属氧化物原料)

[0138] • TBZ:四(正丁氧基)锆酸酯

[0139] • TiPT:钛酸四(异丙氧基)酯

[0140] • NaOMe:甲醇钠

[0141] <(水溶性)第一和第二有机溶剂>

[0142] • MeOH:甲醇

[0143] 具有碳原子数为3的烷基的醇(也称作C3醇)

[0144] • IPA:2-丙醇

[0145] 具有碳原子数为4的烷基的醇(也称作C4醇)

[0146] • NBA:1-丁醇

[0147] • IBA:2-甲基-1-丙醇

[0148] • TBA:2-甲基-2-丙醇

[0149] 实施例1[二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1的制造和评价]

[0150] (I) 二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1的制造

[0151] 将10g的0.05质量%-盐酸水和300g的作为Si氧化物原料的TES(COLCOAT公司制)溶于400g的MeOH,以40°C混合4小时而进行水解,制备第一组合物(在表1中,简写为“Si原料溶液”)。接着,将80g的作为金属氧化物原料的TBZ(日本曹达株式会社制)和50g的作为水溶性有机溶剂的C4醇即IBA混合,制备作为第二组合物(在表1中简写为“金属原料溶液”)的溶液1。然后,在上述第一组合物中添加上述第二组合物,搅拌10分钟,在由此得到的混合溶液中,进一步在搅拌下添加9g的作为第二组合物的NaOMe浓度为28质量%的甲醇溶液(溶液2),制备原料溶液。

[0152] 接下来,在装入带搅拌器的内容积3L的玻璃制反应容器的100g的作为C3醇的IPA和700g的作为C4醇的IBA中加入320g的25质量%的氨水溶液,制备由氨性醇溶液构成的碱

性溶液。

[0153] 然后,一边将反应容器的温度保持为45℃一边花费6小时在上述碱性溶液中添加预先制备的原料溶液,在添加结束后,继续搅拌30分钟,从而得到二氧化硅系复合氧化物粉粒体。

[0154] 接着,通过抽滤回收该粉粒体,以80℃进行减压干燥,得到白色粉末。以800℃将粉末烧结4小时,将得到的粉末作为二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1(以下,有时也记作颗粒F1)。

[0155] 上述方法的各条件汇总于表1中。表1中的原料一栏的数值表示各原料的使用量(单位:g)。如表1所示,原料溶液中的有机溶剂(第一有机溶剂)中的甲醇含有率为89.0质量%,碱性溶液中的水溶性有机溶剂(第二有机溶剂)中包含的具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为100质量%,具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含有率为12.5质量%,添加原料溶液后的碱性溶液中的除水以外的全部有机溶剂(第一和第二有机溶剂)中的具有碳原子数为3~5的烷基的醇的含有率为67.6质量%。另外,表中的“↑”是指“同上”。

[0156] (II) 二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1的评价

[0157] 通过以下所示的方法评价上述方法所得到的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1(颗粒F1)的平均一次粒径、粒径的标准差值、平均均齐度以及折射率。将结果示出于表2。

[0158] <二氧化硅系复合氧化物粉粒体的平均一次粒径、粒径的标准差值以及平均均齐度的测定方法>

[0159] 二氧化硅系复合氧化物粉粒体的平均一次粒径 x_{AV} (nm)通过如下方式计算:对使用扫描型电子显微镜(“XL-30S”,飞利浦公司制),以5000~100000倍的倍率拍摄的粉体的照片,使用图像分析软件(“IP-1000PC”、Asahi Kasei Engineering Corporation制)进行图像处理,对在单位视野内观察的100个以上的颗粒之中任意选择的 n 个(其中, n 是指30以上的自然数)颗粒,测定各颗粒的最大直径: x_i (单位是nm。 i 是指1~ n 的自然数),根据它们的总和 $\sum x_i$ 通过下述式计算平均一次粒径。

[0160]
$$x_{AV} = (\sum x_i) / n$$

[0161] 此外,平均一次粒径的标准差值以如下方式计算。对于用于确定平均一次粒径的上述SEM图像中的上述30个以上的球状颗粒,根据各颗粒的最大直径 x_i 与平均一次粒径 x_{AV} 的差的平方的总和($\sum (x_{AV} - x_i)^2$),通过下述公式求出粒径的标准差 σ (nm),

[0162]
$$\sigma = \{ (\sum (x_{AV} - x_i)^2) / n \}^{1/2}$$

[0163] 通过下述公式求出标准差值。

[0164] 标准差 = $\{ (x_{AV} + \sigma) / x_{AV} \}$

[0165] 进而,平均均齐度以如下方式计算。对上述 n (≥ 30 的自然数)个球状颗粒的各颗粒,在将作为测定的最大直径的长径设为 L_i ,将作为与该长径正交的方向的直径的短径设为 B_i 时,根据各颗粒中的两者之比(B_i/L_i)的总和($\sum (B_i/L_i)$),通过下述公式求出平均均齐度。

[0166] 平均均齐度 = $\{ \sum (B_i/L_i) / n \}$

[0167] <二氧化硅系复合氧化物球状颗粒的折射率: n_f 的测定方法>

[0168] 构成二氧化硅系复合氧化物粉粒体的颗粒的折射率使用阿贝折射率计(株式会社

爱拓制)通过浸液法测定(测定波长:589nm)。即,在25℃的恒温室中,在100mL的样品瓶中,使1g的二氧化硅系复合氧化物粉粒体分散于50mL的无水甲苯中。一边用搅拌器搅拌该分散液,一边每次少量地滴加1-溴甲苯,测定分散液成为最透明的时刻的分散液的折射率 n_f ,得到的值作为二氧化硅系复合氧化物的球状颗粒的折射率。

[0169] 实施例2~5和7以及比较例1~4[二氧化硅系复合氧化物粉粒体F2~F5和F7~F11的制造和评价]

[0170] 将原料及其使用量变更为如表1所示那样,除此之外与实施例1相同地进行,得到二氧化硅系复合氧化物粉粒体F2~F5和F7~F11(以下,有时也分别记为颗粒F7~F11)。对于得到的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,进行与实施例1相同的评价。将结果示出于表2。

[0171] 实施例6[二氧化硅系复合氧化物粉粒体F6的制造和评价]

[0172] 将原料及其使用量变更为如表1所示那样,除此之外与实施例1同样地进行,合成二氧化硅系复合氧化物粉粒体。接着,通过抽滤回收该粉粒体,以80℃进行减压干燥,得到白色粉末。以700℃将粉末烧结4小时,将得到的粉末作为二氧化硅系复合氧化物粉粒体F6。对于得到的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F6(以下,有时也记为颗粒F6),进行与实施例1相同的评价。将结果示出于表2。

[0173] 参考例1[具有二氧化硅核结构的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F12的制造和评价]

[0174] 将10g的0.05质量%的盐酸水和270g的TES(COLCOAT公司制)溶于400g的MeOH,以40℃混合4小时而进行水解,作为第一组合物(二氧化硅成分原料组合物)。接着,将80g的TBZ(日本曹达株式会社制)和50g的IBA混合,作为第二组合物(金属氧化物成分原料组合物)。然后,在第一组合物中添加第二组合物,搅拌10分钟。接着,一边搅拌一边在得到的混合溶液中进一步投入9g的作为第二组合物的上述含有28质量%的NaOMe的甲醇溶液,得到原料溶液。

[0175] 接下来,在带搅拌机的内容积3L的玻璃制反应容器中装满700g的IBA和100g的IPA,在其中加入320g的25质量%的氨水溶液,制备氨性醇溶液。一边将反应容器的温度保持为45℃一边在该溶液中投入30g的TES,搅拌30分钟,在反应容器中形成二氧化硅核颗粒。一边将反应容器的温度保持为45℃一边花费6小时在其中添加之前制备的原料溶液,在添加结束后,继续搅拌30分钟,从而得到二氧化硅系复合氧化物粉粒体。接着,通过抽滤回收该粉粒体,以80℃进行减压干燥,得到白色粉末。以800℃将粉末烧结4小时,将得到的粉末作为二氧化硅系复合氧化物粉粒体F12(以下,有时也记作颗粒F12)。对于得到的具有二氧化硅核的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F12,进行与实施例1相同的评价。将结果示出于表2。

[0176] [表1]

[0177]

[0178] [表2]

No.	颗粒 略号	原料溶液制备工序					碱性溶液制备工序					析出工序
		SI原料溶液组成		金属原料溶液组成			有机溶剂中 MeOH浓度 (质量%)	水溶性有机溶剂组成				
		① Si氧化物原料 (g) ② 有机溶剂 (g) ③ 酸水溶液 (g)	① 金属氧化物原料 (g) ② 有机溶剂 (g)	溶液1	溶液2	C1-3 醇 (g)		C4-5 醇 (g)	C1-3 醇 含有率 (质量%)	C3-5 醇 含有率 (质量%)		
实施 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	
	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	
比较 例	F12※	① TES (270) ② MeOH (400) ③ HCl水溶液 (10)	↑	↑	↑	↑	IPA (100)	IBA (700)	↑	100.0	67.6	

※在参考例中，在向碱性溶液添加原料溶液前，添加30g的TES，形成二氧化硅核。
因此，F12具有二氧化硅核。其他的F1~F11不具有二氧化硅核。

[0179]

No.	颗粒略号	平均一次粒径 [nm]	标准差值	平均均齐度	组成 (mol%) SiO ₂ /ZrO ₂ /TiO ₂ /Na ₂ O	折射率: n _F
实施例1	F1	542	1.15	0.90	87.6/11.0/0/1.4	1.526
实施例2	F2	404	1.21	0.86	87.6/11.0/0/1.4	1.526
实施例3	F3	457	1.24	0.81	87.6/11.0/0/1.4	1.526
实施例4	F4	425	1.28	0.83	84.6/13.7/0/1.7	1.539
实施例5	F5	441	1.26	0.82	82.8/15.5/0/1.7	1.548
实施例6	F6	383	1.16	0.85	87.4/0/11.2/1.4	1.538
实施例7	F7	360	1.21	0.84	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比较例1	F8	450	1.44	0.58	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比较例2	F9	466	1.45	0.59	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比较例3	F10	289	1.20	0.85	87.6/11.0/0/1.4	1.526
比较例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

[0180] 在本发明的制造方法所制造的颗粒F1~F7中,标准差值为1.30以内并且平均均齐度满足大致球状,因此可以说颗粒彼此的粘连和凝聚少。与此相对,以不满足本发明的制造方法的条件的条件制造的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F8和F9的标准差值的偏差较大,平均均齐度也大。由此可知发生了颗粒彼此的粘连。此外,以不满足本发明的制造方法的方式制造的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F10和F11为大致球状,但平均一次粒径未达到350nm。

[0181] 2. 与牙科用固化性组合物(非着色)相关的实施例和比较例

[0182] 以下示出用于制备牙科用固化性组合物的化合物的简称。

[0183] • UDMA:1,6-双(甲基丙烯酰基乙基氧基羰基氨基)三甲基己烷

[0184] • Bis-GMA:2,2-双[(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷

[0185] • 3G:三甘醇二甲基丙烯酸酯

[0186] • CQ:樟脑醌

[0187] • DMBE:对(N,N-二甲基)氨基苯甲酸乙酯

[0188] • HQME:对苯二酚单甲醚。

[0189] 另外,在制备牙科用固化性组合物时,预先制备具有表3所示的组成的单体组合物(也称为基体)M1~M3,并使用它们。此外,牙科用固化性组合物的制备中使用的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1~F12均用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行表面处理,在将表面疏水化后,添加至基体,并进行混合。另外,表3中的固化前后的折射率如下测定。

[0190] <固化前折射率的测定>

[0191] 使用阿贝折射率计(株式会社爱拓制)在25℃的恒温室中进行测定(测定波长:589nm)。

[0192] <固化后折射率:n_p的测定>

[0193] 在各单体组合物中混合0.2质量%的樟脑醌、0.3质量%的对(N,N-二甲基)氨基苯

甲酸乙酯、以及0.15质量%的对苯二酚单甲醚并均匀化得到的物质放入具有 $7\text{mm}\phi \times 0.5\text{mm}$ 的孔的模具,在两个面压接聚酯膜。之后,使用光量 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 的卤素型牙科用光照射器(“Demetron LC”, Sybron公司)进行30秒光照射,使其固化后,从模具取出制作固化物试样。在将试样设置于阿贝折射率计(株式会社爱拓制)时,为了不使试样与测定面密合,将不溶解试样并且折射率比试样高的溶剂(溴萘)滴加到试样中,与固化前折射率同样地进行折射率 n_p 的测定。

[0194] [表3]

基体	聚合性单体组成	折射率	
		固化前	固化后： 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

[0196] 实施例8[牙科用固化性组合物CR1的制备和评价]

[0197] 在红色光下,相对于100质量份的基体M1,加入0.6质量份的CQ、1.0质量份的DMBE、0.15质量份的HQME,并混合,制备均匀的聚合性单体组合物。量取200质量份的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1(表面处理)于研钵中,在红色光下慢慢添加上述聚合性单体组合物,用研杵充分混炼,制成均匀的固化性糊。进一步将该糊脱泡在减压环境下去除气泡,制造牙科用固化性组合物CR1。根据以下所示的评价方法,测定得到的CR1的分光反射率。组成和评价结果在表4中示出。

[0198] <牙科用固化性组合物的固化物的分光反射率测定方法>

[0199] 将制备的牙科用固化性组合物CR1放入具有 $7\text{mm}\phi \times$ 厚度以及1mm和3mm的孔的模具中,在两面压接聚酯膜。之后,使用光量 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 的卤素型牙科用光照射器(“Demetron LC”, Sybron公司制)进行30秒光照射,使其固化后,从模具取出,对表面进行镜面抛光,制成1mm厚的固化物试样A和3mm厚的固化物试样B。根据该试样,使用分光光度计(东京电色制,“TC-1800MKII”、卤素灯:12V100W,测定波长范围380~780nm),用使用了黑色碳带的背景色黑测定分光反射率,得到分光反射率曲线。读取该分光反射率曲线的波长450nm的分光反射率R,求出 R_B/R_A (R的下标表示固化物试样名称)。

[0200] 实施例9、10、14以及比较例5

[0201] 使用表4所记载的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,除此以外,通过与实施例8相同的操作,制造牙科用固化性组合物CR2、3、7、8并进行评价。组成和结果在表4中示出。另外,表中的“↑”是指“同上”。

[0202] 实施例11和13

[0203] 在红色光下,相对于100质量份的基体M2,加入0.6质量份的CQ、1.0质量份的DMBE、0.15质量份的HQME,并混合,制备均匀的聚合性单体组合物。量取200质量份的表4所示的二氧化硅系复合氧化物粉粒体于研钵中,在红色光下慢慢添加上述聚合性单体组合物,用研杵充分混炼,制成均匀的固化性糊。进一步将该糊脱泡在减压环境下去除气泡,制造牙科用

固化性组合物CR4和CR6,与实施例8相同地进行评价。组成和评价结果在表4中示出。

[0204] 实施例12

[0205] 在红色光下,相对于100质量份的基体M3,加入0.6质量份的CQ、1.0质量份的DMBE、0.15质量份的HQME,并混合,制备均匀的聚合性单体组合物。量取200质量份的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F5于研钵中,在红色光下慢慢添加上述聚合性单体组合物,用研杵充分混炼,制成均匀的固化性糊。进一步将该糊脱泡在减压环境下去除气泡,制造牙科用固化性组合物CR5,与实施例8相同地进行评价。组成和评价结果在表4中示出。

[0206] [表4]

No.		牙科用固化性组合物	基体 (质量份)	球状颗粒 (质量份)	$n_F - n_P$	R_B/R_A
[0207]	8	CR 1	M1 (100)	F 1 (200)	0.016	1.0
	9	CR 2	↑	F 2 (200)	↑	1.1
	10	CR 3	↑	F 3 (200)	↑	1.1
	11	CR 4	M2 (100)	F 4 (200)	0.011	0.9
	12	CR 5	M3 (100)	F 5 (200)	0.015	1.0
	13	CR 6	M2 (100)	F 6 (200)	0.010	1.1
	14	CR 7	M1 (100)	F 7 (200)	0.016	1.0
比较例5		CR 8	↑	F 12 (200)	0.017	2.5

[0208] 如表4所示,可知使用不具有二氧化硅核结构的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1~F7的CR1~CR7满足基于厚度的分光反射率的比 R_B/R_A 为0.8以上且小于2.0,蓝色散射光的影响小。与此相对,可知使用具有二氧化硅核结构的粉粒体F12的CR8的 R_B/R_A 大于2.0,呈现蓝色散射光。

[0209] 3. 与牙科切削加工用坯料(HR坯料)相关的实施例和比较例

[0210] 用于制备HR坯料的聚合引发剂和颜料的缩写如下所示。

[0211] • BPO:过氧化苯甲酰

[0212] • R:红色颜料(颜料红166)

[0213] • Y:黄色颜料(颜料黄95)

[0214] • B:蓝色颜料(颜料蓝60)

[0215] 实施例15

[0216] 在将20质量份的基体M1和1.0质量份的BPO混合后,添加80质量份的二氧化硅系复合氧化物粉粒体F1,使用行星搅拌机进行混合直至均匀,从而使其糊化。在100质量份的上述糊中添加将650质量ppm的R、1800质量ppm的Y以及1000质量ppm的B混合制备成的着色剂,在1mm厚的条件下,制备调色为VITA比色板的A3色度的着色糊。在将该着色糊真空脱泡后,填充至具有厚度为14.5mm、截面具有14.5mm×18mm的大致矩形形状的柱状的空洞的模具的上述空洞内,在加压容器内进行0.4MPa的氮加压,静置在90℃的加热装置内。在该状态下加热15小时,从而进行聚合固化,在以冷却速度20℃/min进行冷却至室温后,从模具拔出,从而得到与上述空洞形状对应的块状的着色HR(固化物)。

[0217] 从上述着色HR切出具有14.5mm×18mm的主平面的厚度1mm和3mm的板状试验片,将上述主平面光泽抛光,作为目视评价试验片。将该目视评价用试验片和“A3”的VITA比色板在黑色背景下排列,通过目视评价按下述评价基准评价色调适配性。结果在表5中示出。

[0218] <评价基准>

[0219] A:色调与VITA比色板的色调良好一致。

[0220] B:色调与VITA比色板的色调类似。

[0221] C:色调与VITA比色板的色调类似,但适配性不好。

[0222] D:色调与VITA比色板的色调不适配。

[0223] 实施例16~21

[0224] 使使用的基体和二氧化硅系复合氧化物粉粒体为表5记载的基体和二氧化硅系复合氧化物粉粒体,除此以外,用与实施例15相同的方法制造着色HR(固化物),进行与实施例15相同的评价。结果在表5中示出。

[0225] 比较例6

[0226] 在将20质量份的基体M1和1.0质量份的BPO混合后,添加80质量份的F12,使用行星搅拌机进行混合直至均匀,从而使其糊化。在100质量份的上述糊中添加将850质量ppm的R、2000质量ppm的Y以及900质量ppm的B混合制备成的着色剂,在1mm厚度的条件下,制备调色为VITA比色板的A3色度的着色糊。对于该着色糊,进行与实施例15相同的操作,进行聚合,制造着色HR(固化物),进行与实施例15相同的评价。结果在表5中示出。

[0227] [表5]

[0228]

No.	基体	二氧化硅系 复合氧化物 粉粒体	色调适配性评价结果	
			1mm厚度	3mm厚度
实施例15	M1	F1	A	A
实施例16	↑	F2	A	B
实施例17	↑	F3	A	B
实施例18	M2	F4	A	A
实施例19	M3	F5	A	A
实施例20	M2	F6	A	B
实施例21	M1	F7	A	A
比较例6	↑	F12	A	C

[0229] 如表5所示,可知满足本发明的条件的实施例15~21在1mm厚度和3mm厚度这两者都表现出与VITA比色板良好的色调适配性。与此相对,在比较例6中,虽然在1mm厚度表现出与VITA比色板良好的色调适配性,但在3mm厚度看起来彩度比VITA比色板高(色彩强),色调适配性比实施例差。

1. [修改后]一种二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法,其特征在于,包括:

通过在含有第一有机溶剂的第一溶剂中溶解缩合性硅化合物和缩合性金属化合物,从而准备原料溶液的工序;以及

在包含第二溶剂的碱性溶液中添加所述原料溶液,使所述缩合性硅化合物和所述缩合性金属化合物水解、缩合,由此使由球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出的工序,所述第二溶剂含有第二有机溶剂和水,所述球状颗粒由硅与至少包含钛或锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%,

所述第一有机溶剂中,甲醇的含有率为80质量%以上,

所述第二有机溶剂中,具有碳原子数为3的烷基的醇和具有碳原子数为4~5的烷基的醇的合计含有率为80质量%以上,并且具有碳原子数为3以下的烷基的醇的含有率为5~50质量%,

在所述碱性溶液中添加所述原料溶液以使得相对于所述第一有机溶剂和所述第二有机溶剂的合计质量,具有碳原子数为3~5的烷基的醇的含有率成为65质量%以上,由此使平均一次粒径为350~600nm、在所述球状颗粒的内部不具有二氧化硅核的所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体析出。

2. [修改后]根据权利要求2所述的二氧化硅系复合氧化物粉粒体的制造方法,其中,所述原料溶液的准备工序包括:

将硅醇盐、甲醇、水、以及酸混合,从而制备溶解有所述硅醇盐的部分水解物和/或该部分水解物缩合而成的低聚物的第一组合物的工序;

将所述金属的金属醇盐和溶解该金属醇盐的极性有机溶剂混合,从而制备溶解有所述金属醇盐、其部分水解物、以及该部分水解物缩合而成的低聚物中的至少一者的第二组合物的工序;以及

将所述第一组合物和所述第二组合物混合,制备所述原料溶液的工序。

3. [修改后]根据权利要求1或2所述的二氧化硅系复合氧化物球状粉粒体的制造方法,其中,所述平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

4. [修改后]一种牙科用填充材料,其配合在含有自由基聚合性单体的牙科用固化性组合物中,其特征在于,

所述牙科用填充材料为由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化物粉粒体,所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与包含锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm,该平均一次粒径的标准差值在1.00~1.30的范围内。

5. [修改后]根据权利要求4所述的牙科用填充材料,其中,所述自由基聚合性单体是(甲基)丙烯酸化合物系自由基聚合性单体,

在以 n_F 表示所述球状颗粒在25℃、对波长589nm的光的折射率,以 n_p 表示所述自由基聚合性单体的固化物在25℃、对波长589nm的光的折射率时,

满足公式:式: $0.01 < n_F - n_p < 0.1$ 。

6. [修改后]一种牙科用固化性组合物,其包含:

100质量份的自由基聚合性单体;以及

100~800质量份的由内部不具有二氧化硅核的球状颗粒构成的二氧化硅系复合氧化

物粉粒体,

所述二氧化硅系复合氧化物粉粒体由硅与包含锆的金属的复合氧化物构成、二氧化硅含有率为80~92摩尔%、平均一次粒径为350~600nm。

7. [修改后]根据权利要求6所述的牙科用固化性组合物,其中,所述平均一次粒径的标准差值为1.00~1.30。

8. [修改后]根据权利要求6或7所述的牙科用固化性组合物,其中,所述牙科用固化性组合物还包含色素。

9. [修改后]一种牙科切削加工用坯料,其具有包含权利要求6~8中的任一项所述的牙科用固化性组合物的固化物的被切削加工部。