



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117597099 A

(43) 申请公布日 2024.02.23

(21) 申请号 202280047047.6

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

2021-107966 2021.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025853 2022.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/277042 JA 2023.01.05

(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 坂本纮之 木信介 吉田干

野崎哲 原千寻

(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 高旭轶 梅黎

(51) Int.Cl.

A61K 6/896 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

牙科用固化性组合物

(57) 摘要

本发明提供操作性优异、可抑制基材的色调变化、且固化物的润泽耐久性优异的牙科用固化性组合物和使用其的牙科用修补物。本发明涉及牙科用固化性组合物,其包含聚合性化合物(A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)。

1. 牙科用固化性组合物,其包含:聚合性化合物(A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)。

2. 根据权利要求1所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(C)包含聚倍半硅氧烷(C-1)。

3. 根据权利要求1或2所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚合性化合物(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)、和/或聚合性单体(A-2)。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B)包含在1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B)中的巯基与仲碳原子或叔碳原子键合。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(C)在25°C为液体。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,进一步包含填料(E)。

9. 根据权利要求8所述的牙科用固化性组合物,其中,前述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

10. 根据权利要求9所述的牙科用固化性组合物,其中,前述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为5~100nm。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述牙科用固化性组合物为用于将基材被覆的被覆剂。

12. 根据权利要求11所述的牙科用固化性组合物,其中,前述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、硅酸锂玻璃、丙烯酸系树脂、和包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种。

13. 根据权利要求12所述的牙科用固化性组合物,其中,前述氧化锆包含氧化锆、和可抑制氧化锆的相变的稳定剂。

14. 牙科用修补物,其包含基材和树脂层,其中,
前述树脂层包含牙科用固化性组合物的聚合固化物,所述牙科用固化性组合物包含聚合性化合物(A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)。

15. 根据权利要求14所述的牙科用修补物,其中,前述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、硅酸锂玻璃、丙烯酸系树脂、和包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种。

16. 根据权利要求15所述的牙科用修补物,其中,前述氧化锆包含氧化锆、和可抑制氧化锆的相变的稳定剂。

17. 根据权利要求14~16中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述树脂层的厚度为1 μ m~500 μ m。

18. 根据权利要求14~17中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚硅氧烷(C)包含

聚倍半硅氧烷(C-1)。

19. 根据权利要求14~18中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚合性化合物(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)、和/或聚合性单体(A-2)。

20. 根据权利要求14~19中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述多官能硫醇(B)包含在1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇。

21. 根据权利要求14~20中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述多官能硫醇(B)中的巯基与仲碳原子或叔碳原子键合。

22. 根据权利要求14~21中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚硅氧烷(C)在25℃为液体。

23. 根据权利要求14~22中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

24. 根据权利要求14~23中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述树脂层还包含填料(E)。

25. 根据权利要求24所述的牙科用修补物,其中,前述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

26. 根据权利要求25所述的牙科用修补物,其中,前述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为5~100nm。

牙科用固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及牙科用固化性组合物、和牙科用修补物。进而详细地,涉及将基材被覆的牙科用固化性组合物、和包含基材和树脂层的牙科用修补物。

背景技术

[0002] 以前,作为牙科用修补物(例如,被覆冠、牙冠、冠(クラウン)、假牙等),常使用金属。然而,金属具有缺乏审美性的缺点,同时有时还引起由金属的溶出导致的过敏。因此,为了消除与金属使用相伴随的问题,开始在牙科用制品中代替金属,而使用氧化铝(alumina)、氧化锆(zirconia)、石英玻璃、硅酸锂玻璃等的陶瓷材料、丙烯酸系树脂、包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料等。特别地,氧化锆在审美性和强度方面优异,特别是再加上近年来的低价格化,需求增加。

[0003] 为了提高口腔内的审美性,需要使牙科用修补物的外观与天然牙的外观近似。然而,对于氧化锆(烧结物)本身,难以再现与天然牙同样的外观、特别是透明度、光泽(光亮(ツヤ))和色调。因此,可使用被覆冠,其中,不使氧化锆露出,在由氧化锆形成的框、即基材的露出面,烧接称为陶材的陶瓷材料(例如参考专利文献1和专利文献2),想要再现与天然牙同样的外观(例如参考专利文献3)。这种牙科用制品被称为烧接有陶材的氧化锆冠(PFZ: Porcelain Fused to Zirconia)。

[0004] 另外,在成为基材的高强度的陶瓷架上涂布粘接剂,构筑几层以聚合性单体、无机填充材料和聚合触媒作为主成分的聚合性组合物(通称,牙科用复合树脂),使其聚合固化,由此得到天然牙这样的审美的外表。例如,在专利文献1中,使用聚合性单体被覆氧化锆牙科修补物,专利文献2是在陶瓷架(基材)上构筑聚合性组合物(牙科用复合树脂),在专利文献3中,用包含无机微粒的组合物被覆,所述无机微粒是表面用在(甲基)丙烯酸酯单体具有不饱和双键的烷氧基硅烷修饰的微粒,在专利文献4中,报道了使用包含 α -二酮化合物、胺化合物的聚合性单体被覆,进行聚合固化,由此保护审美的牙科用修补物或牙质的方法。另外,在专利文献5中,公开了包含聚合性单体、无机填充材料、聚有机倍半硅氧烷粒子、和聚合引发剂的、研磨润泽性(滑沢性)优异的牙科用固化性组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2018-89312号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2001-149385号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2005-154312号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2021-54813号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2016-153382号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 通常,PFZ通过下述这样制作:在基材上涂布含有成为陶材的陶瓷材料的浆料后,在数百℃下烧成,在基材上烧接陶材。因此,为了抑制烧成时缺陷的产生,作为陶材,需要选择具有与基材的热膨胀系数接近的热膨胀系数的材料。例如,基材中使用氧化锆烧结物时,作为陶材,需要选择具有与氧化锆烧结物的热膨胀系数接近的热膨胀系数的陶瓷材料。另外,制作PFZ时,需要在氧化锆表面涂布陶材的浆料后,在电炉中加热至陶材熔融的温度(通常为约900~1000℃)的工序。由此,期望即使不使用陶材,也可利用更简便的方法制作审美性高的氧化锆修补物的方法。

[0014] 在专利文献1中,公开了被覆聚合性单体而得到修补物,使作为基材的氧化锆的透光性提高的方法,在专利文献2中,公开了将氧化铝作为基材而构筑聚合性组合物的牙科用修补物,然而均存在下述课题:对于记载的聚合性单体,在口腔内的恶劣环境下,不能维持用于维持光泽的充分的耐久性。另外,在专利文献1中,虽然可得到良好的透光性,但是有时由于聚合固化,导致被覆基材的树脂层的色调变化,除了透明性以外,而且在被覆基材时的色调变化的抑制方面存在改善的空间。

[0015] 专利文献3记载的光聚合型牙科用被覆材料组合物具有在保管中产生凝胶化、表面固化性经时性降低的课题,专利文献4记载的光聚合型牙科用被覆材料组合物具有在口腔内的恶劣的环境下,不能维持用于维持光泽的充分的耐久性的课题,也没有进行对于陶瓷材料的研究。另外,对于专利文献5记载的牙科用固化性组合物而言,可知虽然透明性等优异,但是为了得到与天然牙同等的外观,对于光泽度存在进一步的改善的空间,对于构筑牙科用固化性组合物时的操作性也存在进一步的改善的空间。

[0016] 本发明的目的在于提供操作性优异、可抑制基材的色调变化、且固化物的润泽耐久性优异的牙科用固化性组合物和使用其的牙科用修补物。

[0017] 用于解决课题的方案

[0018] 本发明人等为了解决上述课题,反复进行了努力研究,结果发现:在牙科用固化性组合物中,包含聚硅氧烷(C)与其他成分组合的组合物,与基材化学性、机械性粘接而形成的被覆层维持合适的硬度和光泽性、光的反射,对于牙科用修补物能够简便地长期维持自然的光泽感。进而,基于该见解进一步进行了研究,从而完成了本发明。另外,对于包含基材和树脂层的牙科用修补物而言,发现前述树脂层含有包含聚合性化合物(A)、多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)的固化性组合物的聚合固化物,以一定的厚度被覆在基材上而得的牙科用修补物是有用的,基于该见解进一步进行了研究,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及以下的发明。

[0020] [1]牙科用固化性组合物,其包含:聚合性化合物(A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)。

[0021] [2]根据[1]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(C)包含聚倍半硅氧烷(C-1)。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚合性化合物(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)、和/或聚合性单体(A-2)。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B)包含在1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇。

[0024] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇

(B) 中的巯基与仲碳原子、或叔碳原子键合。

[0025] [6] 根据[1] ~ [5]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(C)在25℃为液体。

[0026] [7] 根据[1] ~ [6]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

[0027] [8] 根据[1] ~ [7]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,进一步包含填料(E)。

[0028] [9] 根据[8]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

[0029] [10] 根据[9]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为5 ~ 100nm。

[0030] [11] 根据[1] ~ [10]中任一项所述的牙科用固化性组合物,其中,前述牙科用固化性组合物为用于被覆基材的被覆剂。

[0031] [12] 根据[11]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、硅酸锂玻璃、丙烯酸系树脂、和包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种。

[0032] [13] 根据[12]所述的牙科用固化性组合物,其中,前述氧化锆包含氧化锆、和可抑制氧化锆的相变的稳定剂。

[0033] [14] 牙科用修补物,其包含基材和树脂层,其中,

[0034] 前述树脂层包含牙科用固化性组合物的聚合固化物,所述牙科用固化性组合物包含聚合性化合物(A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)。

[0035] [15] 根据[14]所述的牙科用修补物,其中,前述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、硅酸锂玻璃、丙烯酸系树脂、和包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种。

[0036] [16] 根据[15]所述的牙科用修补物,其中,前述氧化锆包含氧化锆、和可抑制氧化锆的相变的稳定剂。

[0037] [17] 根据[14] ~ [16]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述树脂层的厚度为1 μm ~ 500 μm。

[0038] [18] 根据[14] ~ [17]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚硅氧烷(C)包含聚倍半硅氧烷(C-1)。

[0039] [19] 根据[14] ~ [18]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚合性化合物(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)、和/或聚合性单体(A-2)。

[0040] [20] 根据[14] ~ [19]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述多官能硫醇(B)包含在1分子中具有2 ~ 4个巯基的多官能硫醇。

[0041] [21] 根据[14] ~ [20]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述多官能硫醇(B)中的巯基与仲碳原子或叔碳原子键合。

[0042] [22] 根据[14] ~ [21]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚硅氧烷(C)在25℃为液体。

[0043] [23]根据[14]~[22]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

[0044] [24]根据[14]~[23]中任一项所述的牙科用修补物,其中,前述树脂层还包含填料(E)。

[0045] [25]根据[24]所述的牙科用修补物,其中,前述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

[0046] [26]根据[25]所述的牙科用修补物,其中,前述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为5~100nm。

[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明,可提供操作性优异、可抑制基材的色调变化、且固化物的润泽耐久性优异的牙科用固化性组合物和使用其的牙科用修补物。

[0049] 另外,根据本发明,牙科用固化性组合物的固化性优异,能够使牙科用固化性组合物在短时间聚合固化。

[0050] 进一步地,根据本发明,可提供被覆于表面的树脂层具有合适的硬度、与基材化学性、机械性地粘接、耐摩擦性提高、保护对颌的天然牙(对颌牙)或修补物、基材自身的摩擦、可维持长期的光泽的牙科用固化性组合物以及牙科用修补物。

具体实施方式

[0051] 以下,对于本发明的牙科用固化性组合物中的各成分进行详细地说明。应予说明,在本说明书中,“常温”严格来说是指25℃。

[0052] <聚合性化合物(A)>

[0053] 首先,对于本发明中包含的聚合性化合物(A)进行说明。本发明中包含的聚合性化合物(A)优选包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)。前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)为了对于本发明的牙科用固化性组合物的固化物赋予硬度、韧性而被使用。另外,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)在与后述的聚合性单体(A-2)组合的情况下,还有助于固化物的固化性、韧性。

[0054] 另外,在本说明书中,具有聚合性基团(例如乙烯基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基等)、且在1分子中具有2个以上巯基的化合物也包含在多官能硫醇(B)中。

[0055] 进而,在本说明书中,硅原子经由氧原子彼此键合、至少一部分的硅原子与有机基团键合的聚合物、且具有聚合性基团的化合物包含在聚硅氧烷(C)中。

[0056] 应予说明,在本说明书中,“(甲基)丙烯基”是指甲基丙烯基和丙烯基,“(甲基)丙烯酰基”是指甲基丙烯酰基和丙烯酰基。

[0057] 本发明的牙科用固化性组合物中使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)是具有氨基甲酸酯官能团-NHC(O)O-的低聚物,其在1分子中可具有选自聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚氨酯、和聚共轭二烯中的至少1种结构。

[0058] 从组合物的固化性、粘性和涂布性的观点考虑,前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的25℃时的粘度优选为4000~250000mPa·s,更优选为6000~200000mPa·s,进一步优选为8000~150000mPa·s。粘度例如可以在25℃、20rpm的条件下用B型粘度计(Brookfield粘度计)进行测定。

[0059] 从组合物的硬度的观点考虑,前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的固化膜的铅笔硬度优选为F以上,更优选为H以上,进一步优选为2H以上。

[0060] 固化膜的铅笔硬度例如能够通过JIS K 5600-5-4:1999进行测定。

[0061] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)在与后述的聚合性单体(A-2)组合时,从得到优选的固化性、粘度、硬度的方面出发,能够使用市售品。该氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的例子示于以下。

[0062] 可举出例如,由ダイセル・オルネクス株式会社市售的聚氨酯丙烯酸酯低聚物“EBECRYL8807”、“EBECRYL8465”、“EBECRYL8800”、“EBECRYL4101”、“EBECRYL4201”、“KRM7735”等;由三菱化学株式会社市售的聚氨酯丙烯酸酯低聚物“UV-1700B”、“UV-6300B”(固化膜的铅笔硬度:2H~3H)、“UV-7550B”(固化膜的铅笔硬度:F)、“UV-7600B”(固化膜的铅笔硬度:3H)、“UV-7605B”(固化膜的铅笔硬度:3H~4H)、“UV-7630B”(固化膜的铅笔硬度:3H)、“UV-7640B”(固化膜的铅笔硬度:3H~4H)、“UV-7650B”(固化膜的铅笔硬度:2H)等;由Sartomer Company, Exton, PA市售的聚氨酯丙烯酸酯低聚物“CN9006NS”等;由共荣社化学株式会社市售的季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306H”、季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306T”、季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306I”、二季戊四醇五丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-510H”等;由根上工业株式会社市售的具有聚醚骨架的聚氨酯丙烯酸酯低聚物“UN-2600”、“UN-6202”、“UN-6304”等。其中,优选为聚氨酯丙烯酸酯低聚物“UV-1700B”(25℃时的粘度:40000~100000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:4H)、季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306H”(25℃时的粘度:10000~40000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:6H)、季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306T”(25℃时的粘度:10000~40000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:5H)。它们可以单独使用1种,也可以将2种以上并用,还可以使用这些混合物的聚合物。

[0063] 从固化性、硬度、粘度和涂布性的观点考虑,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的含量在牙科用固化性组合物的总量中,优选为25~55质量%,更优选为30~50质量%,进一步优选为35~45质量%。

[0064] 另外,在某些实施方式中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的含量在聚合性化合物(A)的总量100质量份中,优选为15~80质量份,更优选为20~75质量份,进一步优选为25~70质量份。

[0065] 本发明中包含的聚合性化合物(A)优选包含聚合性单体(A-2)。在本发明中,聚合性单体(A-2)可用于提高固化性、向基材的粘接性。另外,聚合性单体(A-2)在与前述的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)组合时,还有助于固化物的固化性。

[0066] 作为前述聚合性单体(A-2),在牙科用组合物中可使用的公知的聚合性单体可以没有任何限制地使用。作为所述聚合性单体(A-2)的具体例,可举出 α -氰基丙烯酸、(甲基)丙烯酸、 α -卤素化丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、马来酸、衣康酸等的酯类、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺衍生物、乙烯基酯类、乙烯基醚类、单-N-乙烯基衍生物、苯乙烯衍生物等。特别地,适合使用(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺。

[0067] 作为前述(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺系的聚合性单体,可举出单官能(甲基)丙烯酸酯、单官能(甲基)丙烯酰胺等的单官能性单体、二官能(甲基)丙烯酸酯、三官能

以上的(甲基)丙烯酸酯等的多官能性单体(适合为多官能(甲基)丙烯酸酯单体)。适合的聚合性单体的例子示于以下。

[0068] 单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺单体(a-1)

[0069] 可举出(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二溴丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基十二烷基吡啶鎓溴化物、(甲基)丙烯酰氧基十二烷基吡啶鎓氯化物、(甲基)丙烯酰氧基十六烷基吡啶鎓氯化物、(甲基)丙烯酰氧基癸基氯化铵等。

[0070] 二官能(甲基)丙烯酸酯单体(a-2)

[0071] 可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油基丙烯酸酯(2,2-双[4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷)、双酚A二缩水甘油基甲基丙烯酸酯(2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、通称“Bis-GMA”)、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(乙氧基的平均加成摩尔数:2.6)、1,2-双(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、[2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰基氧基乙基)]二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0072] 三官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体(a-3)

[0073] 可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四(甲基)丙烯酸酯、2,2,6,6-四(丙烯酰氧基甲基)-4-氧杂庚烷-1,7-二醇1-(甲基)丙烯酸酯等。

[0074] 在前述聚合性单体(A-2)中,从固化性的观点考虑,优选为三官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体(a-3),进而从操作性和安全性的观点考虑,更优选为季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0075] 前述聚合性单体(A-2)可以单独配混1种,也可以将2种以上组合配混。例如,多官能(甲基)丙烯酸酯单体(二官能(甲基)丙烯酸酯单体(a-2)、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体(a-3))可以单独配混1种,也可以将2种以上组合配混。

[0076] 从固化性、硬度、粘度和涂布性的观点考虑,聚合性单体(A-2)的含量在牙科用固化性组合物的总量中,优选为20~55质量%,更优选为25~50质量%,进而优选为30~45质量%。

[0077] 另外,聚合性单体(A-2)的含量在聚合性化合物(A)的总量100质量份中,优选为15~80质量份,更优选为20~75质量份,进一步优选为25~70质量份。

[0078] 作为某合适的实施方式,可举出聚合性化合物(A)包含聚合性单体(A-2)、前述聚合性单体(A-2)包含在1分子中至少具有1个酸性基的粘接性单体(a-4)(以下也称为“具有酸性基的粘接性单体(a-4)”)的牙科用固化性组合物。包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)时,能够将基材与在基材上构筑的树脂层、即组合物的固化物的界面更为牢固地粘接。

[0079] 进而,除了本发明的牙科用固化性组合物以外,另外也可以将包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)的牙科用粘接性组合物(F)(以下称为“粘接性组合物(F)”)与本发明的牙科用固化性组合物一起使用。作为某合适的实施方式,可举出具备本发明的牙科用固化性组合物、和包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)的牙科用粘接性组合物(F)的牙科用试剂盒。在所述牙科用试剂盒中使用的本发明的牙科用固化性组合物可包含具有酸性基的粘接性单体(a-4),也可以不包含。以下,牙科用粘接性组合物(F)除了包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)、而且包含挥发性有机溶剂(G)时,称为“底涂组合物(F)”。作为在所述牙科用试剂盒中使用的牙科用粘接性组合物(F),可使用市售品(例如,商品名“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(可乐丽则武齿科株式会社制)等)。包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)的粘接性组合物(F)能够将基材与在基材上构筑的树脂层、即组合物的固化物的界面更牢固地粘接。

[0080] 具有酸性基的粘接性单体(a-4)是具有磷酸基、膦酸基、焦磷酸基、硫代磷酸基、羧酸基或磺酸基等酸性基的聚合性单体,作为具体例,可举出以下物质。

[0081] 作为含有磷酸基的聚合性单体,可举出例如磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、磷酸二氢20-(甲基)丙烯酰氧基二十烷基酯、磷酸二氢1,3-二(甲基)丙烯酰氧基丙-2-酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基磷酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2'-溴乙基磷酸、磷酸(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基酯等、和它们的酰氯。

[0082] 作为含有膦酸基的聚合性单体,可举出例如膦酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基酯、3-膦酰丙酸5-(甲基)丙烯酰氧基戊酯、3-膦酰丙酸6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、3-膦酰丙酸10-(甲基)丙烯酰氧基癸基酯、膦酰乙酸6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、膦酰乙酸10-(甲基)丙烯酰氧基癸基酯、和它们的酰氯等。

[0083] 作为含有焦磷酸基的聚合性单体,可举出例如焦磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、焦磷酸双(4-(甲基)丙烯酰氧基丁基)酯、焦磷酸双(6-(甲基)丙烯酰氧基己基)酯、焦磷酸双(8-(甲基)丙烯酰氧基辛基)酯、焦磷酸双(10-(甲基)丙烯酰氧基癸基)酯等、和它们的酰氯。

[0084] 作为具有硫代磷酸基的聚合性单体,可举出例如二硫代磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、硫代磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯等、和它们的酰氯。

[0085] 作为含有羧酸基的聚合性单体,可举出例如(甲基)丙烯酸、琥珀酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、间苯二甲酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、4-乙烯基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基羰基邻苯二甲酸酐、5-(甲基)丙烯酰基氨基戊基甲酸、11-(甲基)丙烯酰氧基-1,1-十一烷二甲酸等和它们的酰氯。

[0086] 作为含有磺酸基的聚合性单体,可举出对苯乙烯磺酸等。

[0087] 在这些化合物中,从界面的粘接力优异的方面出发,优选是含有磷酸基的聚合性单体或含有膦酸基的聚合性单体,其中,优选是磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、2-(甲

基) 丙烯酰氧基乙基苯基磷酸、磷酸2-(甲基) 丙烯酰氧基乙基苯酯。这些具有酸性基的粘接性单体(a-4) 可以使用1种或将2种以上并用。

[0088] 粘接性组合物(F) 中的具有酸性基的粘接性单体(a-4) 的含量没有特别限定, 在粘接性组合物(F) 的总量中, 优选为0.1~10质量%, 更优选为1~5质量%, 进一步优选为1~3质量%。牙科用固化性组合物包含具有酸性基的粘接性单体(a-4) 时, 具有酸性基的粘接性单体(a-4) 的含量在聚合性化合物(A) 的总量100质量份中, 优选为1~35质量份, 更优选为2~30质量份, 进一步优选为5~25质量份。

[0089] <多官能硫醇(B)>

[0090] 接着, 对于本发明中包含的在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B) (以下也称为“多官能硫醇(B)”) 进行说明。

[0091] 本发明中使用的多官能硫醇(B) 是在1分子中具有2个以上巯基的化合物, 通过与后述的聚合引发剂(D) 组合, 促进聚合性化合物(A) 的固化性, 提高交联密度, 能够得到更牢固的耐冲击性高的固化物。由此, 固化物具有所期望的铅笔硬度。另外, 也由于固化物的耐冲击性优异, 从而牙科用固化性组合物的固化物的耐摩耗性优异。进而, 牙科用固化性组合物的固化物不仅其自身的耐摩耗性优异, 而且对颌牙的耐摩耗性也优异。另外, 为了促进固化性, 能够降低聚合引发剂(D) 的含量, 能够抑制固化时的收缩。进而, 通过使巯基与成为基材的陶瓷表面的OH基进行氢键合, 能够提高树脂层与基材的粘接性能, 能够通过分子中存在的硫原子而提高折射率。因此, 能够更为抑制用牙科用固化性组合物被覆基材时的色调变化。

[0092] 另外, 通过将多官能硫醇(B) 和聚硅氧烷(C) (合适的是聚倍半硅氧烷(C-1), 更合适的是在25°C为液体的聚倍半硅氧烷组合物) 组合, 可得到更为优异的润泽耐久性。

[0093] 作为多官能硫醇(B), 只要是在1分子中具有2个以上巯基的化合物即可, 没有特别限定。作为具体例, 可举出在1分子中具有2个巯基的化合物、在1分子中具有3个巯基的化合物、在1分子中具有4个巯基的化合物、和在1分子中具有6个巯基的化合物。其中, 从固化性的提高效果优异、能够使固化时间为更短时间的方面出发, 优选为在1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇, 从被覆基材时的色调变化的抑制效果更优异、得到更优异的润泽耐久性的方面出发, 更优选为在1分子中具有3个巯基的多官能硫醇、在1分子中具有4个巯基的多官能硫醇。

[0094] 作为在1分子中具有2个巯基的化合物的例子, 可举出丁二醇双(2-巯基乙酸酯)、己二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、2,2'-(亚乙基二硫) 二乙烷硫醇、乙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、丙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、丁二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、辛二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、邻苯二甲酸双(3-巯基-2-甲基丙酸) 酯等在1分子中具有2个伯巯基的化合物; 1,4-双(3-巯基丁酰基氧基) 丁烷、邻苯二甲酸双(1-巯基乙基) 酯、邻苯二甲酸双(2-巯基丙基) 酯、邻苯二甲酸双(3-巯基丁基) 酯、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丙二醇双(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丁二醇双(2-巯基丙酸酯)、辛二醇双(2-巯基丙酸酯)、乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丙二醇双(4-巯基异戊酸酯)、二乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丁二醇双(4-巯基戊酸酯)、辛二醇双(4-巯基戊酸酯)、乙二醇双

(3-巯基戊酸酯)、丙二醇双(3-巯基戊酸酯)、二乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、丁二醇双(3-巯基戊酸酯)、辛二醇双(3-巯基戊酸酯)等在1分子中具有2个仲巯基的化合物;乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(2-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(2-巯基异丁酸酯)等在1分子中具有2个叔巯基的化合物等。应予说明,在本说明书中,“伯巯基”是指在伯碳原子上结合的巯基,“仲巯基”是指在仲碳原子上结合的巯基,“叔巯基”是指在叔碳原子上结合的巯基。

[0095] 另外,作为在1分子中具有3个巯基的化合物的例子,可举出三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、3-(3-巯基-丙氧基)-2,2-双-(3-巯基-丙氧基甲基)-丙烷-1-醇等在1分子中具有3个伯巯基的化合物;三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基戊酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等在1分子中具有3个仲巯基的化合物;三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)等在1分子中具有3个叔巯基的化合物等。

[0096] 进而,作为在1分子中具有4个巯基的化合物的例子,可举出季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)等在1分子中具有4个伯巯基的化合物;二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基-2-丙酸酯)、季戊四醇四(4-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(3-巯基戊酸酯)等在1分子中具有4个仲巯基的化合物;季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯)等在1分子中具有4个叔巯基的化合物等。

[0097] 进而,作为在1分子中具有6个巯基的化合物的例子,可举出二季戊四醇六(3-巯基-2-甲基丙酸酯)等在1分子中具有6个伯巯基的化合物;二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(4-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基戊酸酯)等在1分子中具有6个仲巯基的化合物;二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯)等在1分子中具有6个叔巯基的化合物等。

[0098] 在这些多官能硫醇(B)中,从抑制固化性组合物的不愉快的臭味、提高保存稳定性的观点考虑,优选为不具有伯巯基、且仲巯基的数目与叔巯基的数目的总数为2个以上的化合物。例如优选是在1分子中具有2个仲巯基的化合物、在1分子中具有2个叔巯基的化合物、在1分子中具有3个仲巯基的化合物、在1分子中具有3个叔巯基的化合物、在1分子中具有4个仲巯基的化合物、在1分子中具有4个叔巯基的化合物、在1分子中具有6个仲巯基的化合物、在1分子中具有6个叔巯基的化合物,更优选为在1分子中具有2个仲巯基的化合物、在1分子中具有2个叔巯基的化合物、在1分子中具有3个仲巯基的化合物、在1分子中具有3个叔巯基的化合物、在1分子中具有4个仲巯基的化合物、在1分子中具有4个叔巯基的化合物,进一步优选为在1分子中具有3个仲巯基的化合物、在1分子中具有3个叔巯基的化合物、在1分子中具有4个仲巯基的化合物、在1分子中具有4个叔巯基的化合物。

[0099] 作为多官能硫醇(B),特别优选为季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0100] 多官能硫醇(B)可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。另外,多官能硫醇(B)的分子量没有特别限定,从固化性组合物的固化性提高的观点考虑,优选为200~1000。

[0101] 多官能硫醇(B)作为市售品能够容易获得。作为在1分子中具有2个以上巯基的多

官能硫醇中作为市售品容易获得的产品,可举出1,4-双(3-巯基丁酰基氧基)丁烷(昭和电工株式会社制的商品名“カレンズMT(注册商标)BD1”)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制的商品名“カレンズMT(注册商标)PE1”)、1,3,5-三(3-巯基丁酰基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(昭和电工株式会社制的商品名“カレンズMT(注册商标)NR1”)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制的商品名“TPMB”)等。

[0102] 多官能硫醇(B)的折射率从固化物的光泽的观点考虑,优选为1.40以上,更优选为1.45以上,进一步优选为1.50以上。多官能硫醇(B)的折射率能够利用阿贝折射计测定。折射率可将JIS K 0062:1992进行一部分改变而测定,具体地,可使用阿贝折射计,将钠的D线作为光源,在23℃下用液浸法进行测定。作为液体,通过将2种以上的与试样的填料(多官能硫醇(B))的设想的折射率相近的折射率的液体组合,制备多种具有不同的折射率的液体。在23℃氛围下使试样悬浮于各液体中,通过肉眼观察选择看起来最透明的液体。将该液体的折射率设为试样的折射率,利用阿贝折射计测定液体的折射率。能够使用的液体例如为溶解有硫的二碘代甲烷、1-溴萘、水杨酸甲酯、二甲基甲酰胺、1-戊醇等。

[0103] 聚合性化合物(A)与多官能硫醇(B)的含量从固化性提高的观点考虑,优选基于聚合性化合物(A)的不饱和基团的数目和多官能硫醇(B)的巯基的数目决定。即,聚合性化合物(A)所具有的不饱和基团的数目相对于多官能硫醇(B)所具有巯基的数目的比例([不饱和基团的数目]/[巯基的数目])优选为0.25~4的范围内。由于不饱和基团与巯基的反应为等价,因此若不饱和基团的数目相对于巯基的数目过量,则担心由于热而容易产生自由基,导致固化物的劣化。另外,若巯基的数目相对于不饱和基团的数目过量,则担心由于基于热或湿热的固化物的分解,多官能硫醇(B)游离,产生不优选的臭味。

[0104] 根据与上述同样的观点、和与基材的粘接性提高的观点,多官能硫醇(B)的含量在牙科用固化性组合物的总量中,优选为5~40质量%,更优选为10~35质量%,进一步优选为15~30质量%。如果固化性组合物中的多官能硫醇(B)的含量为上述范围内,则可得到除了耐摩耗性、基材的色调变化的抑制效果、润泽耐久性等、而且固化性组合物的固化前后的臭味少、固化性或对于基材的粘接性提高的固化物。

[0105] 应予说明,在本发明中,聚合性化合物(A)的不饱和基团的数目是指属于聚合性化合物(A)的全部化合物的不饱和基团的数目的总计(摩尔数),多官能硫醇(B)的巯基的数目是指属于多官能硫醇(B)的全部化合物的巯基的数目的总计(摩尔数)。

[0106] <聚硅氧烷(C)>

[0107] 接着,对于本发明中包含的聚硅氧烷(C)进行说明。聚硅氧烷(C)只要是硅原子经由氧原子彼此键合、至少一部分的硅原子与有机基团键合的聚合物即可,没有特别限定。聚硅氧烷(C)使对于基材(合适为陶瓷基材)的粘接性提高。聚硅氧烷(C)可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0108] 作为某合适的实施方式,可举出聚硅氧烷(C)包含聚倍半硅氧烷(C-1)的牙科用固化性组合物。

[0109] 以下,作为合适的实施方式,使用聚倍半硅氧烷(C-1)进行说明。

[0110] <聚倍半硅氧烷(C-1)>

[0111] 本发明中包含的聚倍半硅氧烷(C-1)使对于基材(适合为陶瓷基材)的粘接性提

高。另外,聚倍半硅氧烷(C-1)在与后述的填料(E)组合时,能够与填料(E)作用,提高与聚合性化合物(A)的亲合性,提高固化物的强度。

[0112] 聚倍半硅氧烷(C-1)只要是具有Si-O键(硅氧烷键)的直链状、支链状或网目状的化合物即可,没有特别限定。作为聚硅氧烷(C),可举出例如用下述通式(I)所示的单元构成的物质。在下述通式(I)中,对于聚倍半硅氧烷(C-1)的情况, $n=1$ 。



[0114] (式中,R表示有机基团。 n 表示大于0且小于4的数。)

[0115] 作为前述通式(I)中的R,可举出例如烷基、环烷基、卤代烷基、烯基、芳基、芳基烷基等。

[0116] 作为烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基等碳数1~10的烷基等。

[0117] 作为环烷基,可举出环戊基、环己基等碳数3~10的环烷基等。

[0118] 作为卤代烷基,可举出3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等碳数1~10的卤代烷基等。

[0119] 作为烯基,可举出乙烯基、烯丙基、丁烯基等碳数2~10的烯基等。

[0120] 作为芳基,可举出苯基、甲苯基、萘基等碳数6~20的芳基等。

[0121] 作为芳基烷基,可举出苄基、苯乙基等具有碳数6~12芳基的碳数1~4烷基等。

[0122] 作为R的有机基,优选为甲基、苯基、烷基、烯基(乙烯基等)、氟C1~6烷基。

[0123] 作为聚倍半硅氧烷(C-1),可举出例如聚二甲基硅氧烷等的聚二烷基硅氧烷;聚甲基乙烯基硅氧烷等的聚烷基烯基硅氧烷;聚甲基苯基硅氧烷等的聚烷基芳基硅氧烷;聚二苯基硅氧烷等的聚二芳基硅氧烷;由聚有机硅氧烷单元构成的共聚物[二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物等]等。聚倍半硅氧烷(C-1)可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0124] 聚倍半硅氧烷(C-1)能够使用将硅烷偶联剂等的有机硅化合物进行加热处理而得的组合物。例如,可举出使硅烷偶联剂溶解于溶剂中、在70°C加热3小时而得到溶胶溶液后,在真空条件下、70°C馏去溶剂等而得的组合物,优选在25°C为液体的物质。用前述方法得到的聚倍半硅氧烷(C-1)能够以包含未反应的有机硅化合物的组合物的方式使用。从提高牙科用固化性组合物的固化性的方面出发,可作为使用后述的具有不饱和基团的有机硅化合物、包含未反应物的组合物的形式使用。通过使用在25°C为液体的聚倍半硅氧烷(聚倍半硅氧烷组合物),均匀的涂敷变得更容易,在基材上构筑牙科用固化性组合物时的操作性优异。另外,通过将25°C为液体的聚倍半硅氧烷组合物与多官能硫醇(B)组合使用,还能够抑制将基材被覆时的色调变化,得到更优异的润泽耐久性。

[0125] 作为使用的有机硅化合物,可举出例如苯基三乙氧基硅烷、三甲氧基(苯基乙基)硅烷(1-苯基乙基、2-苯基乙基混合物)、(1E,4E)-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-5-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,4-戊二烯-3-酮、三甲氧基(4-乙烯基苯基)硅烷、三甲氧基(4-甲氧基苯基)硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷等具有苯基的有机硅化合物;甲基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、环己基二甲氧基甲基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷等具有烷基的有机硅化合物;三甲氧

基(4-乙氧基苯基)硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷等具有不饱和基的有机硅化合物等。有机硅化合物可以单独使用1种,或可以将2种以上混合,从对于陶瓷基材的粘接性提高、与后述的填料(E)组合时的与聚合性化合物(A)的亲合性提高的观点考虑,优选为具有苯基的有机硅化合物、具有不饱和基的有机硅化合物、和它们的混合物,更优选为苯基三乙氧基硅烷、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、和它们的混合物。

[0126] 从对于陶瓷基材的粘接性的提高、与后述的填料(E)组合时的与聚合性化合物(A)的亲合性的提高的观点考虑,聚硅氧烷(C)(合适的是聚倍半硅氧烷(C-1))的含量在牙科用固化性组合物的总量中优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。另外,从固化物的硬度的观点考虑,聚硅氧烷(C)(合适的是聚倍半硅氧烷(C-1))的含量优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。也可以设为这些任意的上限值与下限值的组合所产生的范围。聚硅氧烷(C)的含量例如优选为0.1~10质量%,更优选为0.2~8质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0127] <聚合引发剂(D)>

[0128] 接着,对于本发明中包含的聚合引发剂(D)进行说明。作为聚合引发剂(D),能够从通常可使用的聚合引发剂中选择并使用,优选使用特别用于牙科用途的聚合引发剂。其中,可将光聚合引发剂(D-1)或化学聚合引发剂(D-2)1种单独或2种以上适当组合使用,从表面固化性的观点考虑,优选为光聚合引发剂(D-1)。

[0129] 作为光聚合引发剂(D-1),可举出 α -二酮类、缩酮类、噻吨酮类、酰基氧化膦类、 α -氨基苯乙酮类。

[0130] 作为 α -二酮类,可举出d1-樟脑醌、偶苯醌、2,3-戊二酮。

[0131] 作为缩酮类,可举出苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮。

[0132] 作为噻吨酮类,可举出2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮。

[0133] 作为酰基氧化膦类,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、三(2,4-二甲氧基苯甲酰基)氧化膦、三(2-甲氧基苯甲酰基)氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二(2,6-二甲氧基苯基)膦酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、日本特公平3-57916号公报中公开的水溶性的酰基氧化膦化合物。

[0134] 作为 α -氨基苯乙酮类,可举出2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丙酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丙酮、2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-戊酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-戊酮。

[0135] 作为光聚合引发剂(D-1),可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。光聚合引发剂(D-1)的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份,优选为0.01~15质量份,更优选为0.05~12质量份,进一步优选为0.1~10质量份。

[0136] 光聚合引发剂(D-1)可以仅单独使用,也可以为了促进光固化性而与叔胺类、醛类、具有硫醇基的化合物等聚合促进剂并用。

[0137] 作为叔胺类,可举出(甲基)丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、N,N-双((甲基)丙烯酰氧

基乙基)-N-甲基胺、N-甲基二乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺单(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺三(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺等的脂肪族叔胺；4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸丁酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸丁氧基乙酯、N-甲基二乙醇胺、4-(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮、N,N-二(2-羟基乙基)-对甲苯胺等的芳香族叔胺。

[0138] 作为醛类,可举出二甲基氨基苯甲醛、对苯二甲醛。

[0139] 作为具有硫醇基的化合物,可举出2-巯基苯并噁唑、癸硫醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、硫代苯甲酸等在1分子中具有1个巯基的化合物。

[0140] 聚合促进剂可以单独使用1种,根据需要也可以将2种以上并用。聚合促进剂的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份,优选为0.01~15质量份,更优选为0.05~12质量份,进一步优选为0.1~10质量份。

[0141] 作为化学聚合引发剂(D-2),优选由氧化剂和还原剂形成的氧化还原系的聚合引发剂。使用氧化还原系的聚合引发剂时,需要将聚合性化合物(A)的包装形式分成2个以上,以使氧化剂与还原剂分开。

[0142] 作为氧化还原系的聚合引发剂的氧化剂,可举出二酰基过氧化物类、过氧酯类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、酮过氧化物类、氢过氧化物类等的有机过氧化物。

[0143] 作为二酰基过氧化物类的具体例,可举出过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化间甲苯酰等。作为过氧酯类的具体例,可举出过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化邻苯二甲酸双叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧)己烷、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯。作为二烷基过氧化物类的具体例,可举出过氧化二枯基、二叔丁基过氧化物和过氧化月桂酰。作为过氧化缩酮类的具体例,可举出1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。作为酮过氧化物类的具体例,可举出过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化乙酰乙酸甲酯。作为氢过氧化物类的具体例,可举出叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯和对二异丙基苯过氧化物。

[0144] 作为氧化还原系的聚合引发剂的还原剂,优选为芳香族叔胺、脂肪族叔胺以及亚磺酸及其盐。

[0145] 作为芳香族叔胺,可举出N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二乙基-对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-二(2-羟基乙基)-对甲苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二丁基苯胺、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸正丁氧基乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸(2-甲基丙烯酰氧基)乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮等。

[0146] 作为脂肪族叔胺,可举出三甲胺、三乙胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、三乙醇胺、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺单甲基丙烯酸酯、三乙

醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺三甲基丙烯酸酯。

[0147] 作为亚磺酸及其盐,可举出苯亚磺酸、苯亚磺酸钠、苯亚磺酸钾、苯亚磺酸钙、苯亚磺酸锂、对甲苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钾、对甲苯亚磺酸钙、对甲苯亚磺酸锂、2,4,6-三甲基苯亚磺酸、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钠、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钾、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钙、2,4,6-三甲基苯亚磺酸锂、2,4,6-三乙基苯亚磺酸、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钠、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钾、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钙、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钠、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钾、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钙。

[0148] 氧化剂和还原剂分别可以单独使用1种,根据需要也可以将2种以上并用。氧化剂和还原剂的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份,均优选为0.01~15质量份,更优选为0.05~12质量份,进一步优选为0.1~10质量份。

[0149] <填料(E)>

[0150] 为了提高机械强度和耐磨耗性、另外为了调整涂布时的涂布性、流动性等,本发明的牙科用固化性组合物也可以包含填料(E)。作为填料(E),可以使用无机填料、有机填料或无机/有机复合填料。

[0151] 作为无机填料,可举出二氧化硅、高岭土、粘土、云母、云母(マイカ)等的以二氧化硅作为基材的矿物;以二氧化硅作为基材、含有 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO_2 、 CaO 、 P_2O_5 等的陶瓷或玻璃。作为所述玻璃的具体例,可举出镧玻璃、钡玻璃、锶玻璃、钠玻璃、硼硅酸锂玻璃、铝硅酸盐玻璃、钡硼铝硅酸盐玻璃、锶硼铝硅酸盐玻璃、锌玻璃、氟铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、钙氟铝硅酸盐玻璃、锶氟铝硅酸盐玻璃、钡氟铝硅酸盐玻璃、锶钙氟铝硅酸盐玻璃、生物玻璃。进而,作为无机填料,也可举出结晶石英、羟基磷灰石、氧化铝、氧化钛、氧化钇、氧化锆、磷酸钙、硫酸钡、氢氧化钙、氟化钠、氟化钾、单氟磷酸钠、氟化锂、氟化钙、氟化锶、氟化钇。其中,优选为二氧化硅、氧化铝、氧化钛,更优选为二氧化硅。

[0152] 作为无机填料的粒径,从提高固化物的强度的观点考虑,优选平均一次粒径为100nm以下,更优选为95nm以下,进一步优选为90nm以下,特别优选为80nm以下。另外,从组合物的粘度的观点考虑,优选平均一次粒径为5nm以上,更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上,特别优选为25nm以上。也可以设为它们的任意组合而产生的范围。平均一次粒径例如优选为5~100nm,优选为15~95nm,更优选为20~90nm,进一步优选为25~80nm。

[0153] 作为某实施方式,可举出无机填料(合适为疏水性二氧化硅(E-1))的平均一次粒径为15~100nm的牙科用固化性组合物。

[0154] 作为无机填料,从提高与聚合性化合物(A)和/或多官能硫醇(B)的亲和性的观点或提高防污性的观点考虑,优选包含疏水性无机填料,更优选包含疏水性二氧化硅(E-1)。

[0155] 作为疏水性无机填料,优选甲醇疏水化度为15%以上,更优选为20%以上,进一步优选为25%以上。

[0156] 甲醇疏水化度如下述这样测定。即,在200mL的烧杯中计量试样0.1g,加入离子交换水50mL,用磁力搅拌器进行搅拌。接着,使用滴定管,每次10秒滴加约2mL甲醇,以浮在液面上的试样完全消失的状态作为终点,由下式算出甲醇疏水化度。

[0157] 甲醇疏水化度(%) = $[\text{滴定量}/(\text{滴定量}+50)] \times 100$

[0158] 从与聚硅氧烷(C)的相互作用强、使亲和性提高的观点考虑,优选无机填料通过表面处理剂进行了表面处理。由此,无机填料的凝集被抑制,使组合物的粘度降低,同时使固

化物的强度、耐摩耗性提高。作为表面处理剂,可举出硅烷偶联剂等。作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可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-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油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甲氧基硅烷、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数:3~12,例如 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等)等。

[0159] 作为粒子的形状,没有特别限制,能够作为不定形或球形的粒子的粉末使用。

[0160] 作为无机填料,可以使用市售品。可举出例如EVONIK INDUSTRIES公司制(制造公司)(售卖公司:日本アエロジル株式会社)的“アエロジル(注册商标)OX50”、“アエロジル(注册商标)50”、“アエロジル(注册商标)130”、“アエロジル(注册商标)200”、“アエロジル(注册商标)380”、“アエロジル(注册商标)MOX80”、“アエロジル(注册商标)R972”、“AEROSIL(注册商标)R7200”、“アエロジル(注册商标)RY50”、“アエロジル(注册商标)NAX50”、“アエロジル(注册商标)NX90G”、“アエロキサイド(注册商标)AluC”、“アエロキサイド(注册商标)TiO₂ P25”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ PH”、信越化学工业株式会社制的“QSG-30”、“QSG-80”、テイカ株式会社制的“MSP-001”、“MSP-005”、“MSP-009”、“MSP-011”、“MSP-012”、“MSP-013”、“MSP-015”、“MSP-016”、株式会社アドマテックス制的“YA050C-SP3”、“YA050C”、“YA010C”、“YC100C”等。其中,优选为“AEROSIL(注册商标)R7200”(二氧化硅微粒、平均一次粒径:12nm、疏水性气相法二氧化硅、使用了含有甲基丙烯酰氧基甲硅烷基的硅烷化合物的表面处理)、“アエロジル(注册商标)NAX50”(二氧化硅微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:28%、使用了六甲基二硅氮烷的表面处理)、“QSG-30”(二氧化硅球状微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:67%、使用了甲基三甲氧基硅烷、和六甲基二硅氮烷的表面处理)、“MSP-011”(二氧化硅微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:41%、使用了甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷的表面处理)、“YA050C-SP3”(二氧化硅球状微粒、平均一次粒径:50nm、甲醇疏水化度:47%、使用了苯基甲氧基硅烷的表面处理)。

[0161] 平均一次粒径可以通过激光衍射散射法或粒子的电子显微镜观察而求得。具体地,对于0.1 μ m以上的粒径测定,激光衍射散射法是简便的,对于小于0.1 μ m的超微粒的粒径测定,电子显微镜观察是简便的。0.1 μ m是通过激光衍射散射法测定的值。激光衍射散射法例如可以将0.2%六偏磷酸钠水溶液用于分散介质,以体积基准计利用激光衍射式粒径分

布测定装置 (SALD-2300、株式会社岛津制作所制) 进行测定。电子显微镜观察可以使用扫描型电子显微镜 (株式会社日立ハイテクノロジーズ制、SU3800、S-4000等)。电子显微镜观察可以通过下述这样求得: 拍摄粒子的电子显微镜照片, 使用图像解析式粒度分布测定软件 (Mac-View (株式会社マウンテック)) 测定在该照片的单位视野内观察的粒子 (200个以上) 的粒径。此时, 粒径作为粒子的最长的长度和最短的长度的算术平均值而求得, 由粒子的数量和其粒径, 算出平均一次粒径。

[0162] 作为有机填料, 可举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯与聚甲基丙烯酸乙酯的共聚物、多官能甲基丙烯酸酯的聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯丁橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0163] 作为无机/有机复合填料, 可举出在有机填料中分散有无机填料的物质、用各种聚合性单体 (A-2) 涂布无机填料的表面而得的物质。

[0164] 填料 (E) 可以单独使用1种, 根据需要也可以将2种以上并用。从得到充分的耐冲击性的观点考虑, 填料 (E) 的含量在牙科用固化性组合物的总量中, 优选为20质量%以下, 更优选为10质量%以下, 进一步优选为5质量%以下。另外, 从得到充分的耐摩耗性、防污性的观点考虑, 优选为0.1质量%以上, 更优选为0.5质量%以上, 进一步优选为1.0质量%以上。也可以设为将它们任意的组合所产生的范围。填料 (E) 的含量例如优选为0.1~20质量%, 更优选为0.5~10质量%, 进一步优选为1.0~5.0质量%。

[0165] 在本发明使用的牙科用固化性组合物中, 根据需要, 可以将有机溶剂等的溶剂、着色剂 (颜料、荧光颜料)、紫外线吸收剂、抗氧化剂等添加剂以不损害本发明效果的程度适当添加。

[0166] 本发明的牙科用固化性组合物的粘度从在基材上的涂布性的观点考虑, 优选为10~1000mPa·s, 更优选为20~800mPa·s, 进一步优选为40~600mPa·s。通过设为该范围, 固化性组合物不下滴, 能够容易地在所需的范围涂布。粘度例如可以在常温下、20rpm的条件下、利用B型粘度计 (Brookfield粘度计) 测定。

[0167] 本发明的牙科用固化性组合物的固化膜 (固化物) 的铅笔硬度从耐摩耗性和耐冲击性的观点考虑, 优选为F以上, 更优选为H以上, 进一步优选为2H以上。

[0168] 固化膜的铅笔硬度可以例如通过JIS K 5600-5-4:1999测定。

[0169] 作为本发明的另外的侧面, 作为其他实施方式, 可举出牙科用固化性组合物 (X), 其包含聚合性化合物 (A)、聚倍半硅氧烷 (C-1)、和聚合引发剂 (D), 聚倍半硅氧烷 (C-1) 在25℃为液体。牙科用固化性组合物 (X) 中的各成分如上所述。

[0170] 牙科用固化性组合物 (X) 不含多官能硫醇 (B), 但对于任意的成分 (例如填料 (E)、聚合促进剂、添加剂), 也可以与包含聚合性化合物 (A)、在1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇 (B)、聚倍半硅氧烷 (C-1)、和聚合引发剂 (D) 的牙科用固化性组合物同样地包含。

[0171] 另外, 牙科用固化性组合物 (X) 的粘度、铅笔硬度等的限定也同样。

[0172] 在牙科用固化性组合物 (X) 中, 通过使用在25℃为液体的聚倍半硅氧烷 (聚倍半硅氧烷组合物), 均匀的涂敷变得更容易, 在基材上构筑牙科用固化性组合物时的操作性优异。

[0173] <基材>

[0174] 本发明的牙科用固化性组合物优选在用于被覆基材的被覆剂的用途中使用。因此,对于本发明的被覆的基材进行说明。基材能够从通常可使用的牙科用修补物的材料中选择并使用,优选包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、硅酸锂玻璃、丙烯酸系树脂、包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种,更优选包含氧化锆。氧化锆包含氧化锆作为主成分,包含将氧化锆烧结后的氧化锆烧结物。

[0175] 氧化锆烧结物主要是将氧化锆结晶粒子烧结而得的物质。因此,在本说明书中,对于烧结前的氧化锆进行说明,该说明除了另有记载的情况以外,在没有问题的情况下,可将“氧化锆”替换为“氧化锆烧结物”。另外,反之也同样。例如,氧化锆烧结物能够含有氧化锆和可抑制氧化锆的相变的稳定剂(以下也简单地称为“稳定剂”)。即,烧结前的基材能够含有氧化锆和可抑制氧化锆的相变的稳定剂。

[0176] 作为该稳定剂,可举出例如氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化钇(Y_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、氧化钪(Sc_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化镧(La_2O_3)、氧化铒(Er_2O_3)、氧化镨(Pr_2O_3 、 Pr_6O_{11})、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铈(Eu_2O_3)、氧化铥(Tm_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铟(In_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3)等的氧化物,优选为氧化钇。该稳定剂可以单独配混1种,也可以将2种以上组合配混。

[0177] 本发明的氧化锆中的稳定剂的含有率可以通过例如电感耦合等离子体(ICP; Inductively Coupled Plasma)发光分光分析、荧光X射线分析(XRF)等测定。

[0178] 稳定剂含有氧化钇时,氧化钇的含有率从烧结物的强度和透光性的观点考虑,相对于氧化锆与稳定剂的总计mol,优选为3.0~7.5mol%,更优选为3.5~7.0mol%,进一步优选为4.0~6.5mol%。若氧化钇的含有率为3.0mol%以上,则能够提高烧结物的透光性,若为7.5mol%以下,则能够抑制烧结物的强度降低。

[0179] 氧化锆含有氧化钙时,氧化钙的含有率在氧化锆与稳定剂的总计100摩尔%中,优选为1摩尔%以下,更优选为0.3摩尔%以下。

[0180] 氧化锆含有氧化镁时,氧化镁的含有率在氧化锆与稳定剂的总计100摩尔%中,优选为1摩尔%以下,更优选为0.3摩尔%以下。

[0181] 氧化锆含有氧化铈时,氧化铈的含有率在氧化锆与稳定剂的总计100摩尔%中,优选为1摩尔%以下,更优选为0.3摩尔%以下。

[0182] 氧化锆烧结物不仅包含使成形过的氧化锆粒子在常压下或非加压下烧结而得的烧结物,而且还包含通过HIP(Hot Isostatic Pressing;热等静压)处理等的高温加压处理进行致密化而得的烧结物。

[0183] 氧化锆烧结物优选具有部分稳定化氧化锆和完全稳定化氧化锆中的至少一者作为基体相。在氧化锆烧结物中,氧化锆的主要的结晶相为四方晶和立方晶中的至少一者。氧化锆可含有四方晶和立方晶这两者。氧化锆烧结物优选实质上不含单斜晶。应予说明,添加稳定剂而部分地稳定化的氧化锆称为部分稳定化氧化锆(PSZ;Partially Stabilized Zirconia),完全稳定化的氧化锆称为完全稳定化氧化锆。

[0184] 基材的形状和大小(尺寸)可以根据用途、患者的口腔环境等而适当选择。

[0185] 接着,对于本发明的牙科用修补物进行说明。本发明的牙科用修补物是包含基材和树脂层的牙科用修补物,其中,前述树脂层包含:包含聚合性化合物(A)、多官能硫醇(B)、聚硅氧烷(C)、和聚合引发剂(D)的固化性组合物的聚合固化物。前述基材的一部分或全部

被前述树脂层覆盖。该树脂层可通过在前述基材上涂布前述牙科用固化性组合物、并使其聚合固化而得到。

[0186] 本发明的牙科用修补物可具有：具有不同组成的2种以上的树脂层。能够使2种以上的树脂层在基材上叠层。

[0187] 通过将基材的表面用树脂层被覆，与单独基材的情况相比，透光性提高。若树脂层的厚度过于薄，则不能充分表现透光性的提高效果，另一方面，若树脂层的厚度过于厚，则产生透光性降低的倾向。因此，基材上的树脂层的厚度（具备具有不同组成的2种以上的树脂层的情况下为总厚度）优选为1~500 μm ，更优选为7~100 μm ，进一步优选为7~80 μm ，最优选为7~50 μm 。树脂层的厚度优选为最厚部分的厚度。

[0188] 接着，对于牙科用修补物的制造方法进行说明。

[0189] 首先，制作具有规定的形状和尺寸的基材。例如，使用公知的方法，利用上述的基材制作患者的牙科用修补物。接着，将牙科用固化性组合物涂布于基材。在涂布牙科用固化性组合物的范围，根据需要预先另外准备的粘接性组合物(F)涂布于基材。涂布例如可以使用笔进行。涂布牙科用固化性组合物的基材的区域可以根据患者的口腔环境而适当选择。涂布牙科用固化性组合物的区域优选为在口腔内露出的区域。涂布牙科用固化性组合物的区域可以是面向基牙的区域。接着，将涂布有牙科用固化性组合物的基材聚合。聚合条件例如可以使用发出500nm的波长区域的光的照射器照射90秒。形成多层的作为牙科用固化性组合物的聚合固化物的树脂层时，可以反复进行相同的工序。进一步根据需要进行形态修正，实施研磨，由此能够得到本发明的牙科用修补物。

[0190] 另外，也可优选使用基材与牙科用固化性组合物的界面用包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)的粘接性组合物(F)粘接的方法。从涂布性的容易性、粘接性的方面出发，也可优选使用将包含具有酸性基的粘接性单体(a-4)和挥发性有机溶剂(G)的底涂组合物(F)预先涂布于基材上后，涂布牙科用固化性组合物的方法。作为前述底涂组合物(F)中包含的挥发性有机溶剂(G)的例子，优选常压下的沸点为150 $^{\circ}\text{C}$ 以下的溶剂，更优选常压下的沸点为100 $^{\circ}\text{C}$ 以下的溶剂。使用常压下的沸点超过150 $^{\circ}\text{C}$ 的挥发性有机溶剂的情况下，有时牙科用固化性组合物的表面固化性降低。作为挥发性有机溶剂，可举出乙醇、甲醇、1-丙醇、异丙醇等的醇类；丙酮、甲基乙基酮、二乙酮等的酮类；1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃等的醚类；甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等的羧酸酯类；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯等的(甲基)丙烯酸酯类。其中，从能够与聚合性单体同时固化的方面出发，优选为(甲基)丙烯酸酯类，进一步从毒性低、沸点低的方面出发，特别优选为甲基丙烯酸甲酯。

[0191] 挥发性有机溶剂(G)可以单独使用1种，根据需要也可以将2种以上并用。挥发性有机溶剂(G)的含量从涂布性、操作性的方面出发，相对于底涂组合物(F)的总量，优选为90~99.9质量%，更优选为95~99质量%，进一步优选为97~99质量%。

[0192] 本发明的牙科用修补物与基材单体的情况相比，能够提高透明度。另外，本发明的牙科用修补物与基材单体相比，能够具有较高的光泽性。由此，本发明的牙科用修补物与基材单体相比，能够具有更接近于天然牙的外观。

[0193] 本发明只要起到本发明的效果，在本发明的技术思想的范围内，包含将上述的构成进行各种组合的实施方式。

- [0194] 实施例
- [0195] 接着,列举实施例,进而具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定,在本发明的技术思想的范围内,可通过具有在本领域中通常知识的人员进行多种变形。
- [0196] [氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)]
- [0197] UV-1700B:氨基甲酸酯丙烯酸酯(三菱化学株式会社制的商品名“UV-1700B”)
- [0198] UA-306T:季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物(共荣社化学株式会社制的商品名“UA-306T”)
- [0199] [聚合性单体(A-2)]
- [0200] SR454NS:乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer Company,Exton,PA公司制的“SR454NS”)
- [0201] SR9003NS:丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯(Sartomer Company,Exton,PA公司制的“SR9003NS”)
- [0202] DPHA:二季戊四醇六丙烯酸酯(Sartomer Company,Exton,PA公司制的“DPHA”)
- [0203] TMPTA:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯
- [0204] MMA:甲基丙烯酸甲酯
- [0205] D2.6E:2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(乙氧基的平均加成摩尔数:2.6)
- [0206] 3G:三乙二醇二甲基丙烯酸酯
- [0207] MDP:磷酸二氢10-甲基丙烯酰氧基癸酯
- [0208] [多官能硫醇(B)]
- [0209] MT-PE-1:四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯(昭和电工株式会社制的商品名“カレンズMT(注册商标)PE1”)
- [0210] 3-MPO:3-(3-巯基-丙氧基)-2,2-双-(3-巯基-丙氧基甲基)-丙烷-1-醇
- [0211] [单官能硫醇]
- [0212] 3-MPE:3-巯基丙酸乙酯
- [0213] [聚硅氧烷(C)]
- [0214] 将苯基三乙氧基硅烷5.9g(24.5mmol)、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯51.1g(218.1mmol)、水23.4g(1.3mol)、乙醇9.2g(0.2mol)、和乙酸0.3g(4.2mmol)混合,将该混合物在70℃加热3小时,得到聚倍半硅氧烷组合物的溶胶溶液。接着,在真空条件下、在70℃加热10分钟,馏去溶剂,在25℃得到液体的聚倍半硅氧烷(C-1)。
- [0215] KMP-702:信越化学工业株式会社制的聚倍半硅氧烷粒子
- [0216] [聚合引发剂(D)]
- [0217] BAPO:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦
- [0218] Lucirin-TPO:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦
- [0219] CQ:d1-樟脑醌
- [0220] [填料(E)]
- [0221] QSG-30:信越化学工业株式会社制的二氧化硅球状微粒(平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:67%、使用了甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷的表面处理)
- [0222] R7200:EVONIK INDUSTRIES公司制的商品名“AEROSIL(注册商标)R7200”(平均一

次粒径:12nm、疏水性气相法二氧化硅、使用了含有甲基丙烯酰氧基甲硅烷基的硅烷化合物的表面处理)

[0223] Ba-1:对于钡玻璃(シヨウト公司制、GM27884 NF180、平均一次粒径0.18 μ m)100质量份,用7质量份的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行了表面处理的填料

[0224] Ba-2:对于钡玻璃(シヨウト公司制、GM27884 UF0.4、平均一次粒径:0.4 μ m)100质量份,用8质量份的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行了表面处理的填料

[0225] [其他]

[0226] DMBE:4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯

[0227] DMEM:甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯

[0228] 实施例1~13、比较例1~3、6~7

[0229] 将各实施例、比较例的牙科用固化性组合物和基材如下这样制备,评价其特性。结果示于表1。

[0230] [牙科用固化性组合物的制备]

[0231] 将表1记载的各成分以表1记载的质量比,在常温下使用游星式混炼机(クラボウ公司制マゼルスター)进行混合,制备各组合物。

[0232] [作为基材的氧化锆陶瓷材料的制备]

[0233] 作为相当于本发明的牙科用修补物的试样,使用牙科用切削加工机DWX-51D(ローランドディー.ジー.株式会社制)由牙科用氧化锆(商品名“KATANA(注册商标)Ziroconia STML NW”、厚度14mm、可乐丽则武齿科株式会社)削出直径12mm的半球状的形状、或厚度2.4mm、纵向36mm、横向24mm的长方体的形状、或直径22mm、厚度1.2mm的圆盘状的形状,制作成形物。

[0234] 接着,使用SKメディカル电子株式会社制的烧成炉(商品名“ノリタケカタナ(注册商标)F-1N”),将该成形物在1550 $^{\circ}$ C烧成2小时,制作由直径10mm的半球状的形状、或厚度2mm、纵向30mm、横向20mm的长方体的形状、或直径18mm、厚度1mm的圆盘状的形状的氧化锆烧结物构成的基材。接着,使用50 μ m的氧化铝粒子,以0.2MPa的压力在半球面上、或圆盘面上进行喷砂处理后,在丙酮中将基材进行超声波洗涤,使其干燥,进行用于在基材上被覆的前准备。

[0235] 比较例4

[0236] 作为将基材被覆的材料,使用了作为包含单体(多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯)、表面处理二氧化硅系微填料、光聚合催化剂的市售产品的セシード(注册商标)Nカラーコートクリア(可乐丽则武齿科株式会社制)。

[0237] 比较例5

[0238] 作为将基材被覆的材料,使用了作为包含钾铝硅酸盐玻璃、无机颜料、甘油、1,3-丁二醇的市售产品的セラビアン(注册商标)ZR FCペーストステインクリアグレース(可乐丽则武齿科株式会社制)。

[0239] [牙科用固化性组合物的粘度测定]

[0240] 在25 $^{\circ}$ C、20rpm的条件下,使用B型粘度计(Brookfield粘度计)测定前述制备的组合物,算出平均值(n=3)。

[0241] [牙科用固化性组合物的聚合固化物的铅笔硬度的测定]

[0242] 基于JIS K 5600-5-4:1999测定前述制备的组合物的固化物(n=1)。

[0243] [牙科用固化性组合物的操作性的评价]

[0244] 对于前述制备的组合物的操作性,在所述制备的氧化锆基材上涂布前述组合物时,按照以下的基准进行评价(n=5)。

[0245] ○:利用一次的涂布,能够形成均匀的薄膜

[0246] △:利用一次的涂布,产生拉伤、磨伤,但利用多次涂布,能够形成均匀的被膜

[0247] ×:即便利用多次涂布,也不能形成均匀的被膜面

[0248] [针对牙科用固化性组合物的聚合固化物的、模拟咬合的耐摩耗性的评价]

[0249] 在所述制备的半球状的氧化锆基材上,涂布“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(可乐丽则武齿科株式会社制),利用鼓风使其干燥后,涂布前述制备的组合物,在表1记载的固化条件(仅比较例5进行加热聚合)下使其固化,得到试验片。应予说明,光照射使用アルファライト(注册商标)III(株式会社モリタ制)。

[0250] 另外,用#1000研磨另外准备的牛齿的牙釉质,削出平坦面。

[0251] 将前述试验片和削出平坦面的牛齿的牙釉质设置于摩耗试验机(ナビック公司制)中,在室温水,对于固定的牛齿的牙釉质,从接触上述半球状的样品的状态(初始状态)起,在维持接触的状态下,一边以塞入样品的方式施加负荷一边旋转35°。此时的负荷设为7.8kgf,动作时间设为1秒。接着,在1秒后一边旋转35°一边解除负荷,恢复至初始状态。将该循环反复10万次。

[0252] 然后,以没有接触样品的牛齿牙釉质的平坦面部分作为基准(摩耗深度0μm),利用表面粗糙度计“激光聚焦位移计LT-8100”(株式会社キーエンス制)测定摩耗痕的宽度和深度来作为牛齿牙釉质的摩耗量(摩耗体积、摩耗直径、摩耗深度)。将其设为对于该牙科用研磨坯料(ミルブランク)的对颌牙的耐摩耗性的指标。关于牛齿牙釉质的摩耗量,分别对于摩耗体积、摩耗直径、摩耗深度,针对1个样品测定3次,设为测定2个样品得到的平均值。

[0253] 摩耗体积优选为0.15mm³以下,更优选为0.12mm³以下,进一步优选为0.10mm³以下,特别优选为0.08mm³以下,最优选为0.06mm³以下。

[0254] 摩耗体积例如可以为0.02mm³以上。

[0255] 摩耗直径优选为2.1mm以下,更优选为2.0mm以下,进一步优选为1.9mm以下,特别优选为1.8mm以下,最优选为1.7mm以下。

[0256] 摩耗深度优选为70μm以下,更优选为65μm以下,进一步优选为60μm以下,特别优选为55μm以下。

[0257] 摩耗深度例如可以是10μm以上。

[0258] 另外,作为聚合固化物(被覆层)的摩耗量,利用数码显微镜(株式会社キーエンス制、商品名“VHX-S50”)测定摩耗体积。

[0259] 对于聚合固化物的摩耗量的测定,也设为与牛齿牙釉质的摩耗量同样的平均值。

[0260] 被覆层的摩耗体积优选为0.075mm³以下,更优选为0.07mm³以下,进一步优选为0.065mm³以下,特别优选为0.06mm³以下。摩耗体积例如可以为0.02mm³以上。

[0261] [对于牙科用固化性组合物的聚合固化物的牙刷摩耗性的评价]

[0262] 在所述制备的长方体的氧化锆基材上,涂布“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(可乐丽则武齿科株式会社制),利用鼓风使其干燥后,涂布前

述制备的组合物,在表1记载的条件下使其固化,得到试验片。在行程式磨耗试验机(株式会社东京技研制)中固定市售牙刷(Between锯齿刷毛、普遍式裁剪、ライオン株式会社制),将被覆了试验片的面朝上,在市售的刷牙材料(デンタークリアMAX(ライオン))/蒸馏水=90/10质量份的悬浮液的存在下,进行负荷250g、40000循环的磨耗试验。在磨耗试验后,使用光泽计(日本电色工业社制VG-107)测定试验片表面的光泽度(n=2),将平均值以将镜子设为100%时的比例表示。测定的角度设为60°。

[0263] 光泽度从能够长期维持与天然牙同等的光泽的润泽耐久性的观点考虑,优选为70%以上,更优选为75%以上,进一步优选为80%以上,特别优选为85%以上。

[0264] 另外,磨耗试验后,用表面粗糙度计“激光聚焦位移计LT-8100”(株式会社キーエンス制)测定表面粗糙度(算术平均粗糙度Ra),算出平均值(n=2)。

[0265] 算术平均粗糙度Ra优选为3.8 μm 以下,更优选为3.3 μm 以下,进一步优选为2.8 μm 以下,特别优选为2.3 μm 以下。

[0266] 算术平均粗糙度Ra例如可以为1.0 μm 以上。表中,“磨耗后表面粗糙度(μm)”表示算术平均粗糙度Ra(μm)。

[0267] [色调变化的测定]

[0268] 对于前述制备的圆盘状的氧化锆基材,使用オリンパス株式会社制的分光测色仪“クリスタルアイ”,在测定模式7band、LED光源下,测定基于L*a*b*评价体系(JIS Z 8781-4:2013测色-第4部:CIE 1976L*a*b*色空间)的色度,将这些色度设为L*0、a*0、b*0。然后,在前述制备的圆盘状的氧化锆基材上,涂布“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(可乐丽则武齿科株式会社制),利用鼓风使其干燥后,涂布前述制备的组合物,在表1记载的条件下使其固化,得到试验片。

[0269] 利用与上述氧化锆基材的色度的测定同样的方法测定试验片的色度,将这些色度设为L*1、a*1、b*1。将所得的各自的值代入下式,求得作为变色的指标的 ΔE^* (n=1)。

[0270]
$$\Delta E^* = \{(L^*1 - L^*0)^2 + (a^*1 - a^*0)^2 + (b^*1 - b^*0)^2\}^{1/2}$$

[0271] 前述色差 ΔE^* 从对于基材的色调的影响的观点出发,越小越优选,优选为1.6以下,更优选为1.4以下,进一步优选为1.2以下,最优选为1.0以下。

[0272] 【表1】

[0273]

成分(质量份)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7				
氨基甲酸酯(甲基丙烯酸酯)聚物(A-1)	UV-1700B	36.0	37.5	36.0	36.0	40.0	40.0	53.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0							36.0	46.0			
	UA-306T								19.0	19.0	19.0	19.0	19.0								41.0	50.5		
聚合性单体(A-2)	SR454NS	41.0	32.0	41.0	43.7	43.7	30.7	16.7	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0											
	SR9003NS								38.5	38.5	38.5	38.5	18.5											
	DPHA												20.0											
	TMPTA													20.0										
	MMA													30.0	22.0									
	D2.6E															14.0								
多官能磺醇(B)	3G															5.9								
	MDP															6.0								
	MT-PE-1	19.5	26.5	19.5	12.8	12.8	12.8	12.8	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0											
	3-MPO													20.0										
单官能磺醇	3-MPE																							
	组合C-1	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0								1.0	1.0		
聚硅氧烷(C)	KMP-702																							
	QSG-30	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			1.1								
填料(E)	R7200							2.5																
	Ba-1																							
	Ba-2																							
聚合引发剂(D)	BAPO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.4											
	Lucirin-TPO								5.0				1.4											
其他	CO												1.2											
	DMBE																							
组合物粘度 (mPa·s)	DMEM																							
	100	500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	500											
组合物操作性	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H											
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0											
固化膜的铅笔硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H											
	10秒 ^{*)}	10秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}	20秒 ^{*)}											
固化条件	0.053	0.050	0.024	0.018	0.056	0.061	0.055	0.050	0.022	0.025	0.021	0.088	0.072											
	1.5	1.4	1.3	1.2	1.5	1.6	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.6	1.5											
模拟咬合的 耐磨耗试验	牛齿																							
	牙槽侧																							
耐磨耗试验	被覆层侧	50.5	49.7	32.5	27.1	51.1	53.2	51.2	50.2	33.2	30.2	60.2	55.4											
	摩擦体积(mm ³)	0.052	0.050	0.058	0.060	0.055	0.060	0.051	0.049	0.051	0.056	0.070	0.063											
摩擦试验	摩擦后光泽度(%)	87.9	87.5	88.2	87.0	86.1	85.2	86.5	87.0	89.0	89.5	89.2	76.8											
	摩擦后表面粗糙度(μm)	1.75	1.74	1.65	2.14	2.01	2.23	1.98	1.81	1.61	1.80	1.45	3.02											
色调变化的评价(E*)	0.77	0.74	0.25	0.69	0.32	0.45	0.38	0.41	0.25	0.19	1.38	0.78	1.34											
	3.92	3.54	3.61	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92											

*1)表示进行光照射的时间。

[0274] 如上述表1所示的那样,实施例1~13与比较例1、2、和7相比,牙科用固化性组合物的润泽耐久性和色调变化的抑制效果优异。

[0275] 另外,实施例1~13在所有的样品中操作性优异,与比较例3相比,操作性和润泽耐久性优异。

[0276] 进而,实施例1~13与比较例4的市售品相比,操作性、润泽耐久性和色调变化的抑制效果优异。

[0277] 另外,对于实施例1~13,与比较例5的市售品相比,可知牙科用固化性组合物的聚合固化物即使在口腔内环境下,也具有摩耗体积小等的良好的耐摩耗性。

[0278] 进而,对于实施例1~13,与含有单官能硫醇的比较例6相比,牙科用固化性组合物的润泽耐久性和色调变化的抑制效果优异。

[0279] 另外,对于实施例1~13,固化物的耐摩耗性优异,与比较例5~7相比,对颌牙的耐摩耗性也优异。