



(10) 授权公告号 CN 114929158 B

(45) 授权公告日 2023.10.20

(21) 申请号 202180008256.5

(22) 申请日 2021.02.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114929158 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(30) 优先权数据
2020-045974 2020.03.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/007343 2021.02.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/187056 JA 2021.09.23

(73) 专利权人 株式会社德山齿科
地址 日本东京

(72) 发明人 岩崎昭子 山崎达矢 铃木健

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313
专利代理师 卜晨 王艳波

(51) Int.Cl.
A61C 13/10 (2006.01)
A61C 13/01 (2006.01)
A61C 13/15 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2019521188 A, 2019.07.25
JP 2012505775 A, 2012.03.08
CN 104853693 A, 2015.08.19
CN 107427347 A, 2017.12.01
CN 107205884 A, 2017.09.26

审查员 李慧子

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

有床义齿的制造方法、光成型用固化性组合物以及有床义齿制造用套件

(57) 摘要

本公开提供一种有床义齿的制造方法, 在使用了光成型3D打印机的有床义齿制造方法中, 能够更加简化制造工序且在短时间制造有床义齿, 且咬合优异。通过使存在于该义齿床表面的未聚合的光成型用固化性组合物聚合而将人工齿和由光成型3D打印机进行光成型的义齿床粘接的有床义齿的制造方法解决上述课题。此外, 通过在光成型用固化性组合物中混合用于光成型的光聚合引发剂以外的聚合引发剂, 实现更加牢固地粘接人工齿和义齿床。

1. 一种有床义齿的制造方法,其特征在于,

使用包含用于光成型的第一聚合引发剂以及与该第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂的一种光成型用固化性组合物,通过使用具有对所述第一聚合引发剂的聚合引发照射有效的吸收波长的光的光源的3D打印机的光成型制作具有人工齿排列凹部,由所述光成型用固化性组合物的固化体构成,且在表面存在包含所述第二聚合引发剂的所述光成型用固化性组合物的未聚合部的义齿床,

不通过使用溶剂的清洗除去存在于所述义齿床的表面的所述未聚合部,通过在所述义齿床的所述人工齿排列凹部内排列人工齿后使所述第二聚合引发剂作用而使所述未聚合部聚合,从而不使用粘接剂而将所述人工齿与所述义齿床直接粘接,

所述人工齿用与基于所述3D打印机的光成型法不同的方法与所述义齿床分别形成,

所述第二聚合引发剂具有比用于光成型的所述第一聚合引发剂的有效引发聚合的吸收波长的上限长30nm以上的有效引发聚合的吸收波长的下限。

2. 根据权利要求1所述的有床义齿的制造方法,其中,

在使所述人工齿与所述义齿床通过扣合而嵌合的状态下进行粘接。

3. 根据权利要求1或2所述的有床义齿的制造方法,其中,

所述第二聚合引发剂为自由基聚合引发剂。

4. 根据权利要求1或2所述的有床义齿的制造方法,其中,

所述第二聚合引发剂为具有与所述第一聚合引发剂的激发波长不同的激发波长的光聚合引发剂。

有床义齿的制造方法、光成型用固化性组合物以及有床义齿制造用套件

技术领域

[0001] 本发明涉及使用了光成型3D打印机的有床义齿的制造方法。

背景技术

[0002] 有床义齿由于是与患者的口腔形状相配合一件一件通过手工作业制作,所以为了制作需要大量时间,牙科医院、牙科技工所以及患者的负担较大。因此,希望简便的方法。

[0003] 近几年,提出利用了CAD/CAM系统的义齿床以及有床义齿的制造。在义齿床以及有床义齿的制造中,通过获取患者的口腔内3D数据,利用CAD/CAM系统制作义齿床以及有床义齿,从而具有实现作业的效率化,能够制作品质稳定的有床义齿的优点。

[0004] 作为利用CAD/CAM系统制作义齿床以及有床义齿的方法,公开有各种方法。

[0005] 例如,专利文献1提出利用CAD/CAM系统设计义齿床以及有床义齿,通过铣块的切削加工制造的方法。

[0006] 此外,专利文献2提出利用CAD/CAM系统制造义齿床,由牙科用复合树脂将人工齿粘接于义齿床而制造有床义齿的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2014-155878号公报

[0010] 专利文献2:日本特表2016-525150号公报

发明内容

[0011] 专利文献1所记载的方法是对铣块切削加工而制造的方法。铣块必须足够大以能够应对尽可能多的有床义齿形态。此外,在大多数情况下,需要从铣块切削大量的材料。因此,在该方法中,存在不仅浪费除去的材料,而且切削所使用的铣削工具的磨损或切削加工耗费的缺点。而且,由于铣块是固化物,所以在人工齿的接合中需要粘接剂,在人工齿的接合中存在成本高和耗费的缺点。

[0012] 此外,专利文献2所记载的方法是使用光成型3D打印机的成型,首先分别成型义齿床和人工齿。在由染成义齿床的颜色的光固化性组合物构成的浴层中成型义齿床,在由染成人工齿色的光固化性组合物构成的浴层中成型人工齿。在由异丙醇清洗成型的义齿床和人工齿之后,使用牙科用粘接剂对义齿床与人工齿接合从而制造有床义齿。像这样通过光成型制造有床义齿的现有工序中,由于需要清洗未固化的树脂的工序且在义齿床与人工齿的接合中需要粘接剂,所以在有床义齿的制造中存在成本高和耗费的缺点。这是因为即使在使用了事先通过模具等成型的现有人工齿的情况下,也需要清洗成型的义齿床,在义齿床与人工齿的接合中也需要粘接剂,所以具有同样的问题。

[0013] 这样,在专利文献1以及2所记载的方法中,需要经由粘接剂粘接义齿床与人工齿,由于通过基于制作者的作业进行粘接剂的涂布,所以粘接剂的涂布量在各人工齿中容易不

同。由此,这些方法具有在齿列的高度或位置产生偏差,咬合不稳定的缺点。

[0014] 因此,希望更加简化有床义齿制作工序而在短时间能够制成且咬合优异的有床义齿的制成方法。

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而反复努力研究。其结果是,发现在粘接人工齿与通过光成型3D打印机进行光成型的义齿床时,如果通过使由存在于该义齿床表面的未聚合的光成型用固化性组合物构成的未聚合部聚合而粘接,能够简化有床义齿制作工序且能够以短时间制作,且得到咬合优异的有床义齿,从而完成本发明。

[0016] 即,本发明是一种有床义齿的制造方法,其特征在于,通过使存在于该义齿床表面的由未聚合的光成型用固化性组合物构成的未聚合部聚合而将人工齿与由光成型3D打印机进行光成型的义齿床粘接。

[0017] 在本发明中,优选在使人工齿与义齿床嵌合的状态下粘接。

[0018] 此外,优选通过与用于光成型的第一聚合引发剂不同的用于粘接的第二聚合引发剂使存在于义齿床表面的由未聚合的光成型用固化性组合物构成的未聚合部聚合,更加优选第二聚合引发剂为自由基聚合引发剂。

[0019] 此外,优选作为第二聚合引发剂使用的自由基聚合引发剂为具有与用于光成型的第一聚合引发剂的激发波长不同的激发波长的光聚合引发剂。

[0020] 第二本发明是一种光成型用固化性组合物,含有用于光成型的第一聚合引发剂以及与第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂。

[0021] 第三本发明是一种有床义齿制造用套件,由含有用于光成型的第一聚合引发剂以及与第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂的光成型用固化性组合物以及人工齿构成。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供制造缩短有床义齿制作时间且咬合优异的稳定品质的有床义齿的方法。

具体实施方式

[0024] 在本实施方式涉及的有床义齿的制造方法中,由使用光成型3D打印机的光成型制造义齿床。一般来说,在通过光成型3D打印机对义齿床进行光成型的情况下,由于在光成型体的表面残留未聚合的光成型用固化性组合物(以下,也称为光成型材料),为了除去这些,通过乙醇或异丙醇等进行清洗。在本发明中,并未进行这种清洗,有效利用残留于进行人工齿的排列的义齿床表面的未聚合的光成型材料进行义齿床与人工齿的粘接。此时,优选形成已形成人工齿排列用的凹部分的义齿床。

[0025] 在本实施方式中,“光成型”是使用了3D打印机的三维成型方法之中的一种。作为光成型的方式,列举出SLA(Stereo Lithography Apparatus:立体光刻造型)方式、DLP(Digital Light Processing:数字光学处理)方式、喷墨方式等。本实施方式的光固化性组合物尤其适合于SLA方式或者DLP方式的光成型。

[0026] 作为SLA方式,列举出通过向光成型用固化性组合照射点状的激光光束或LED光从而得到立体成型物的方式。在通过SLA方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,例如,将后述的光成型用固化性组合物储存在容器中,向光成型用固化性组合物的液面选择性地照射点状的激光光束或LED光以得到期望的图案而使光成型用固化性组合物固化,在成型台

上形成期望厚度的固化层,接着,重复使成型台下降或者上升,向固化层上供给一层用量的光成型用固化性组合物,同样地使其固化,得到连续的固化层的层积操作即可。由此,能够制作牙科修补物等。

[0027] 作为DLP方式,列举出通过向光成型用固化性组合物照射面状的光从而得到立体成型物的方式。关于通过DLP方式得到立体成型物的方法,例如,能够适当参照专利第5111880号公报以及专利第5235056号公报的记载内容。在通过DLP方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,例如,作为光源使用高压水银灯、超高压水银灯、低压水银灯等的发射激光光束以外的光的灯或LED等,在光源与光成型用固化性组合物的成型面之间,配置面状地配置多个数字微镜快门式的面状描绘掩模,经由所述面状描绘掩模向光成型用固化性组合物的成型面照射光而依次层积具有规定形状图案的固化层即可。由此,能够制作义齿床等的牙科修补物。

[0028] 作为喷墨方式,列举出从喷墨喷嘴向基材连续喷出光成型用固化性组合物的液滴,通过向附着于基材的液滴照射光从而得到立体成型物的方式。在通过喷墨方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,例如,在平面内扫描具备喷墨喷嘴以及光源的头部,并且从喷墨喷嘴向基材喷出光成型用固化性组合物,且向喷出的光成型用固化性组合物照射光而形成固化层,重复这些操作,依次层积固化层即可。由此,能够制作义齿床等的牙科修补物。

[0029] 光成型3D打印机的光源只要能够固化后述的光成型用固化性组合物,则可以没有限制地使用公知的任何光源。作为光源照射的光,例如,列举出远红外线、红外线、可见光、近紫外线、紫外线等。它们之中,从固化作业容易性以及效率性的观点来看,优选近紫外线或者紫外线。具体来说,能够使用在350nm~410nm的范围具有极大波长的激光光束或LED等。

[0030] (光成型用固化性组合物)

[0031] 本发明中的光成型用固化性组合物可以没有限制地使用公知的任何组合物,一般来说由光固化性单体、用于光成型的第一聚合引发剂、其他成分等构成。以下示出各成分的具体例。

[0032] <光固化性单体>

[0033] 作为光固化性单体,使用通过由光照射产生的自由基或离子等的作用能够固化或者聚合的单体。作为聚合性官能团,能够没有限制地使用具有自由基聚合性基团、阳离子聚合性基团、具有自由基聚合性以及阳离子聚合性这两方的聚合性的官能团的现有公知的单体。例如,作为自由基聚合性基团,列举出(甲基)丙烯酸基、乙烯基酯基、苯乙烯基等,作为阳离子聚合性基团,列举出乙烯基醚基、环氧树脂、氧杂环丁烷等,作为具有自由基聚合性以及阳离子聚合性这两方的聚合性的官能团列举出苯乙烯基等。

[0034] 其中,优选具有自由基聚合性基团的单体,从入手的容易性、容易获得基于高透明性的审美性或生物体安全性高的观点来看,能够合适地利用具有(甲基)丙烯酸基的单体(以下也称为(甲基)丙烯酸类单体)。

[0035] 作为(甲基)丙烯酸类单体的具体例,列举出下述(1)~(3)所记载的(甲基)丙烯酸类单体。

[0036] (1)单官能聚合性单体

[0037] 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基

丙烯酸羟四氢糠酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等的甲基丙烯酸酯、以及与这些甲基丙烯酸酯对应的丙烯酸酯等的单官能的(甲基)丙烯酸酯类单体。

[0038] (2) 二官能聚合性单体

[0039] (i) 芳香族化合物类的单体

[0040] 2,2-双(甲基丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双[4-(3-甲基丙烯酰氧基)-2-羟基丙氧基苯基]丙烷(以下,简称为bis-GMA)、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(以下,简称为D-2.6E)、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-甲基丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-甲基丙烯酰氧基二丙氧基苯基)-2-(4-甲基丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基异丙氧基苯基)丙烷以及这些甲基丙烯酸酯所对应的丙烯酸酯;甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯等的甲基丙烯酸酯或这些甲基丙烯酸酯所对应的丙烯酸酯那样的具有-OH基的(甲基)丙烯酸酯类单体与甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯那样的具有芳香族基的二异氰酸酯化合物的加成所得的二加成物等。

[0041] (ii) 脂肪族化合物类的单体

[0042] 乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(以下,简称为3G)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯以及与这些甲基丙烯酸酯对应的丙烯酸酯;甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯等的甲基丙烯酸酯或者与这些甲基丙烯酸酯对应的丙烯酸酯那样的具有-OH基的(甲基)丙烯酸酯类单体与六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)那样的二异氰酸酯化合物的加成产物所得到的二加成物;1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙酯;聚氨酯二甲基丙烯酸酯、二聚氨酯二甲基丙烯酸酯等。

[0043] (3) 三官能聚合性单体以上

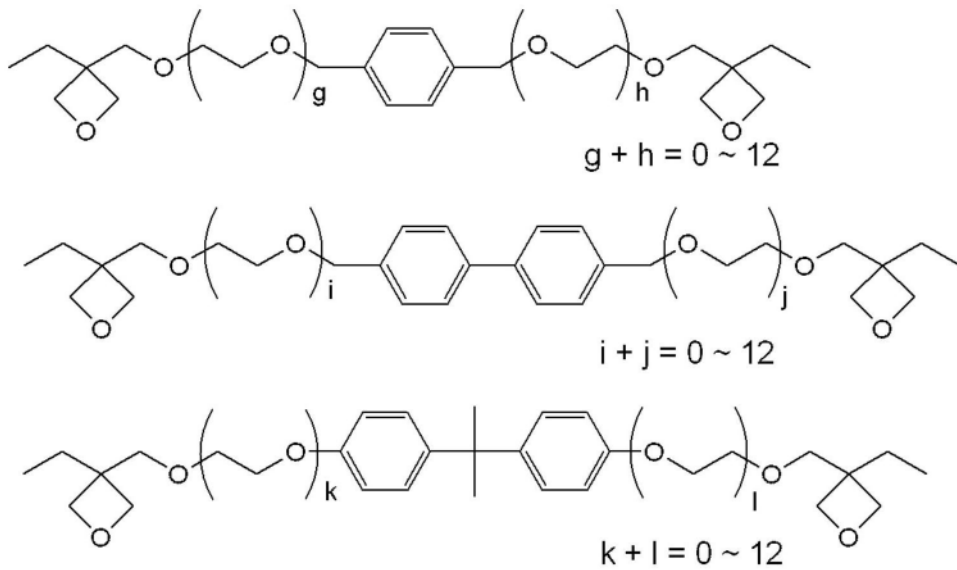
[0044] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三甲基丙烯酸酯等的三官能甲基丙烯酸酯以及与这些甲基丙烯酸酯对应的三官能丙烯酸酯等;季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等的四官能(甲基)丙烯酸酯类单体;甲苯二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯那样的二异氰酸酯化合物和二甲基丙烯酸缩水甘油酯的加成产物得到的二加成物等。

[0045] 作为具有阳离子聚合性基团的单体,列举出乙烯基醚化合物;环氧树脂化合物、氧杂环丁烷化合物、四氢呋喃、氧杂环庚等的环醚化合物;双环原酸酯、螺环原酸酯等的双环状原酸酯化合物;螺环原碳酸酯、环状碳酸酯、1,3,5-三噁烷、1,3-二噁烷、1,3-二氧杂环庚、4-甲基-1,3-二氧杂环庚、1,3,6-三环氧辛烷等的环状缩醛化合物;2,6-二氧杂双环[2.2.1]庚烷、2,7-二氧杂双环[2.2.1]庚烷、6,8-二氧杂双环[3.2.1]辛烷等的双环状缩醛

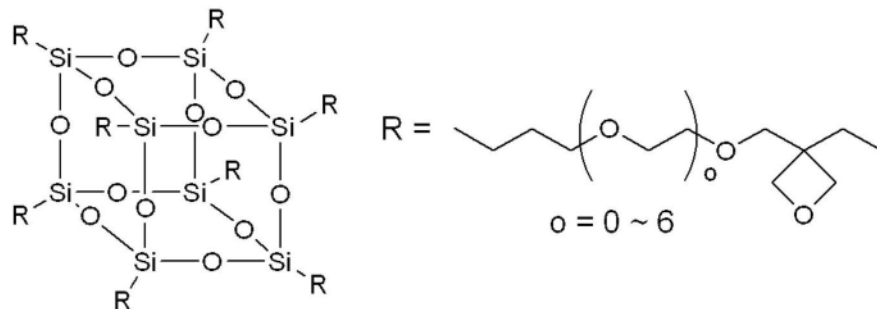
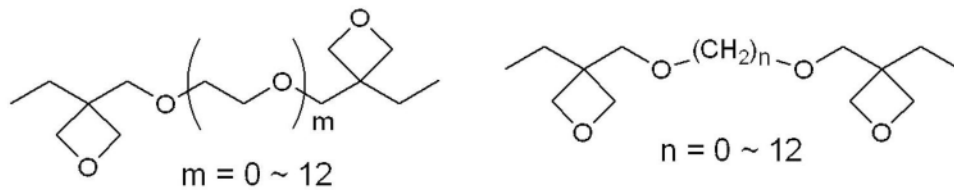
化合物,在尤其考虑牙科用途的情况下,在入手容易且体积收缩较小,聚合反应快的方面,首先合适地使用氧杂环丁烷化合物以及环氧树脂化合物。

[0046] 作为氧杂环丁烷化合物,可以不受限制地使用现有公知的化合物,但如果具体地例示,则列举出三氧杂环丁烷、3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基)氧杂环丁烷等的具有一个氧杂环丁烷环的化合物;1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)苯、4,4'-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)联苯、4,4'-双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基甲基)联苯、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚类、二乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚类、双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)二苯酚酯、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚类、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚类等。或者也列举出如下述所示的化合物等的具有两个以上的氧杂环丁烷环的化合物。

[0047] (化合物1)



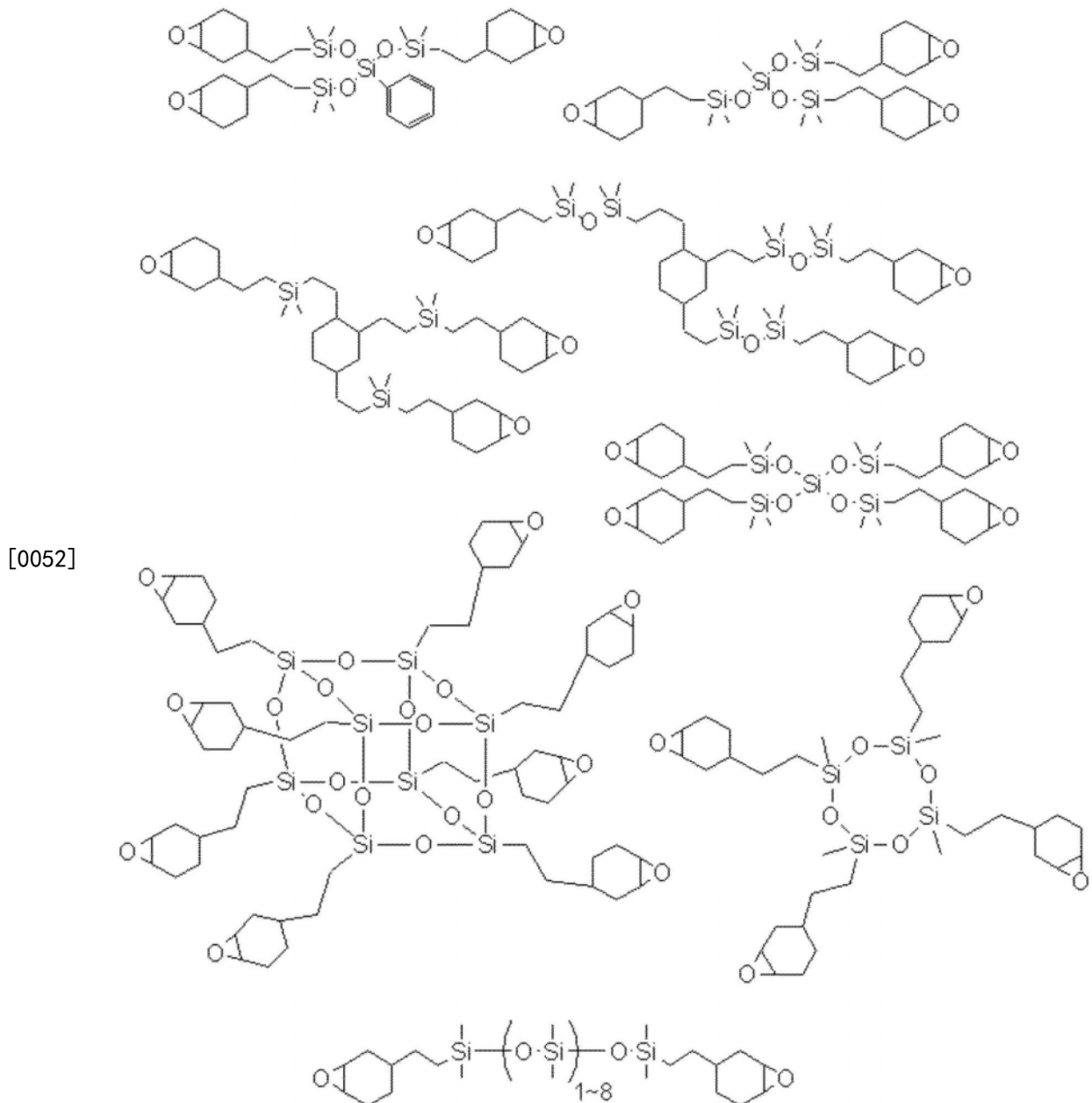
[0048]



[0049] 尤其是从得到的固化物的物理性质的点来看,合适地使用在一个单体分子中具有两个以上氧杂环丁烷环的化合物。

[0050] 此外,作为环氧树脂化合物,能够没有限制地使用现有公知的组合物,若具体例示,则列举出二甘油聚缩水甘油醚、五赤藓糖醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、己二酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二羟基萘二缩水甘油醚、二溴苯基缩水甘油醚、1,2,7,8-二环氧辛烷、2,2-双[4-缩水甘油醚氧基苯基]丙烷、1,4-(3,4-环氧环己基甲氧基甲基)苯、双(4-缩水甘油醚氧基苯基)甲烷、苯酚清漆型环氧树脂、 α -萘酚清漆型环氧树脂、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己氧基硅烷、乙二醇-双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、4-乙烯基环氧环己烷、苈烯单氧化物、4-乙基环氧环己烷、4-甲氧基甲基环氧环己烷、4-苄氧基甲基环氧环己烷、1,2,5,6-二环氧环辛烷、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧环己基)甲烷、1,4-双(3,4-环氧环己基甲氧基甲基)苯、1,4-双(3,4-环氧环己基甲氧基甲基)联苯、甲基双[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]苯基硅烷、二甲基双[(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)甲基]硅烷、甲基[(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)甲基][2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]硅烷、1,4-亚苯基双[二甲基[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]]硅烷、1,2-亚乙基双[二甲基[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]]硅烷、二甲基[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]硅烷、1,3-双[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、2,5-二环[2.2.1]亚庚基双{二甲基[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]}硅烷、1,6-亚己基双{二甲基[2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)乙基]}硅烷等。或者也列举出如下述所示的化合物等。

[0051] (化合物2)



[0053] 其中,由于阳离子聚合活性高,所以优选具有环氧环己烷基等的脂环式环氧基的化合物。此外,从机械性强度等的固化物物理性质的观点来看,尤其优选具有2个以上、合适地具有2~8个该环氧基的化合物。

[0054] 从在这些聚合性单体之中也能够调制光成型所适合的粘度的点来看,优选兼用多个种类而使用。尤其是,在组合单官能单体与二官能或者三官能以上的单体而使用的情况下,通过较多地混合该二官能或者三官能以上的单体,由于得到的效果物的强度或者耐久性等的机械性物理性质也能够良好,所以优选。此外,根据需要,二官能以及三官能以上单体能够使用加热处理而低聚物化的产物。在任意一种情况下,如果由于过多的添加而导致粘度增加过多,则不适合光成型。

[0055] <用于光成型的第一聚合引发剂>

[0056] 作为用于光成型的第一聚合引发剂,使用光聚合引发剂。光聚合引发剂通过光的作用活性化而开始光固化性单体的聚合。在本发明的有床义齿的制造方法中,使用包含光

聚合引发剂的光成型用固化性组合物,通过3D打印机对有床义齿的形状成型,但在本发明中,用于光成型的光聚合引发剂是指基于3D打印机的光成型所利用的光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如,除了通过光的作用产生自由基的光自由基聚合引发剂之外,还列举出由光产生酸的光酸产生剂(以下也称为光阳离子聚合引发剂)。光聚合引发剂既可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0057] 当示出光自由基聚合引发剂的具体例时,例如,能够使用安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚等的安息香烷基醚类、苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮等的苄基缩酮类、二苯甲酮、蒽醌、噻吨酮等的二芳基酮类、双乙酰、偶苯酰、樟脑醌、9,10-菲醌的 α -二酮类、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、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、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸甲酯、2-甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、新戊酰基苯基次膦酸异丙酯、双(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等的酰基氧化膦类等。

[0058] 上述光自由基聚合引发剂能够与光成型3D打印机的光源波长相配合任意地选择。例如,在光源使用405nm的光成型3D打印机成型的情况下,优选在400nm附近有吸收的酰基氧化膦类,其中基于活性高,更加优选双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等的双酰基氧化膦类。

[0059] 光自由基聚合引发剂的混合量没有特别限定,从聚合速度或固化物的机械性物理性质的观点来看,优选相对于光固化性单体100质量份为0.01~10质量份的范围。尤其优选为0.05~5质量份,更加优选为0.1~2质量份。

[0060] 此外,在光自由基聚合引发剂中,经常添加还原性的化合物,作为其例子,能够列举出甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯、N-甲基二乙醇胺、二甲氨基苯甲醛等的叔胺类、2-巯基苯并噁唑、1-癸烷醇、硫代硫酸、硫代安息香酸等的含硫化合物、N-苯基丙氨酸等。

[0061] 还原性的化合物的混合量相对于光固化性单体100质量份,优选为0.01~10质量份,更加优选为0.05~5质量份,尤其优选为0.1~2质量份。

[0062] 本发明所使用的光阳离子聚合引发剂使用通过光照射产生具有针对阳离子聚合性基团的单体的聚合引发物的聚合引发剂。尤其合适地使用通过光照射产生布伦斯特酸或者路易斯酸等的光酸产生剂。

[0063] 作为这样的光阳离子聚合引发剂,列举出重氮盐类化合物、芳茂铁络合物盐类化合物、二芳基碘鎓盐类化合物、铈盐类化合物、吡啶鎓盐类化合物、磺酸酯化合物以及卤甲基取代-S-三嗪衍生物等。

[0064] 它们之中,二芳基碘鎓盐类化合物以及铈盐类化合物的优点在于聚合活性尤其高。如果例示二芳基碘鎓盐类化合物的具体例,则列举出由二苯基碘鎓、双(对氯苯基)碘鎓、二甲苯基碘鎓、双(对叔丁基苯基)碘鎓、对异丙基苯基对甲基苯基碘鎓、双(间硝基苯基)碘鎓、对叔丁基苯基苯基碘鎓、对甲氧基苯基苯基碘鎓、双(对甲氧基苯基)碘鎓、对辛氧基苯基苯基碘鎓、对苯氧基苯基苯基碘鎓等的阳离子与氯离子、溴离子、对甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根、四氟硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)没食子酸根、六氟磷酸根、六

氟砷酸根、六氟铋酸根等的阴离子构成的二芳基碘鎓盐类化合物。

[0065] 此外,作为铊盐类化合物,列举出由二甲基苯甲酰甲基铊、二甲基苄基铊、二甲基-4-羟基苯基铊、二甲基-4-羟基萘基铊、二甲基-4,7-二羟基萘基铊、二甲基-4,8-二羟基萘基铊、三苯基铊、对三苯基铊、对叔丁基苯基二苯基铊、二苯基-4-苯基硫代苯基铊等的阳离子与氯离子、溴离子、对甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根、四氟硼酸根、四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)没食子酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟铋酸盐等的阴离子构成的铊盐类化合物。

[0066] 光阳离子聚合引发剂的混合量如果是能够通过光照射开始聚合的量则无特别限制,为了兼顾适当的聚合的进行速度和得到的固化物的各种物理性质(例如,耐候性或硬度),相对于所述光固化性单体100质量份,优选为0.001~10质量份,更加优选为0.01~5质量份。

[0067] 除此之外,除了上述光酸产生剂之外,也可以根据需要将在近紫外~可见区域具有吸收的化合物作为增感剂进一步混合。作为这样的增感剂使用的化合物例如列举出吡啶类色素、苯并黄素类色素、蒽、茈等的缩合多环式芳香族化合物、吩噻嗪等。

[0068] 在这些增感剂之中,在聚合活性良好的方面,优选缩合多环式芳香族化合物,进一步合适的是具备具有至少一个氢原子的饱和碳原子与缩合多环式芳香族环结合的构造的缩合多环式芳香族化合物。

[0069] 当具体地例示这种具备具有至少一个氢原子的饱和碳原子与缩合多环式芳香族环结合的构造的缩合多环式芳香族化合物时,列举出1-甲基萘、1-乙基萘、1,4-二甲基萘、二氢茈、1,2,3,4-四氢菲、1,2,3,4-四氢蒽、苯并[f]二氢异苯并呋喃、苯并[g]苯并二氢吡喃、苯并[g]异苯并二氢吡喃、N-甲基苯并[f]二氢吡喃、N-甲基苯并[f]异二氢吡喃、非那烯、4,5-二甲基菲、1,8-二甲基菲、醋菲、1-甲基蒽、9-甲基蒽、9-乙基蒽、9-环己基蒽、9,10-二甲基蒽、9,10-二乙基蒽、9,10-二环己基蒽、9-甲氧基甲基蒽、9-(1-甲氧基乙基)蒽、9-己氧基甲基蒽、9,10-二甲氧基甲基蒽、9-二甲氧基甲基蒽、9-苯基甲基蒽、9-(1-萘基)甲基蒽、9-羟甲基蒽、9-(1-羟乙基)蒽、9,10-二羟甲基蒽、9-乙酰氧基甲基蒽、9-(1-乙酰氧基乙基)蒽、9,10-二乙酰氧基甲基蒽、9-苯甲酰氧基甲基蒽、9,10-二苯甲酰氧基甲基蒽、9-乙基硫代甲基蒽、9-(1-乙基硫代乙基)蒽、9,10-双(乙基硫代甲基)蒽、9-巯基甲基蒽、9-(1-巯基乙基)蒽、9,10-双(巯基甲基)蒽、9-乙基硫代甲基-10-甲基蒽、9-甲基-10-苯基蒽、9-甲基-10-乙烯基蒽、9-烯丙基蒽、9,10-二烯丙基蒽、9-氯甲基蒽、9-溴甲基蒽、9-碘甲基蒽、9-(1-氯乙基)蒽、9-(1-溴乙基)蒽、9-(1-碘乙基)蒽、9,10-二氯甲基蒽、9,10-二溴甲基蒽、9,10-二碘甲基蒽、9-氯-10-甲基蒽、9-氯-10-乙基蒽、9-溴-10-甲基蒽、9-溴-10-乙基蒽、9-碘-10-甲基蒽、9-碘-10-乙基蒽、9-甲基-10-二甲氨基蒽、醋蒽、7,12-二甲基苯并(a)蒽、7,12-二甲氧基甲基苯并(a)蒽、5,12-二甲基并四苯、胆蒽、3-甲基胆蒽、7-甲基苯并(a)茈、3,4,9,10-四甲基茈、3,4,9,10-四(羟甲基)茈、紫蒽、异紫蒽、5,12-二甲基并四苯、6,13-二甲基并五苯、8,13-二甲基戊烯、5,16-二甲基己烯、9,14-二甲基并六苯等。

[0070] 此外,作为上述以外的缩合多环式芳香族化合物,列举出萘、菲、蒽、并四苯、苯并[a]蒽、茈、茈等。

[0071] 增感剂的添加量根据组合的其他的成分或聚合性单体的种类而不同,相对于所述光阳离子聚合引发剂1摩尔,优选增感剂为0.001~20摩尔,更加优选为0.005~10摩尔。

[0072] 作为用于光成型的第一聚合引发剂的光聚合引发剂不限于这些示例,只要相对于3D打印机的光源激发并发挥催化活性即可。这些既可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0073] <其他成分>

[0074] 在本发明中,以光固化性单体的粘度调整以及对义齿床赋予机械性强度的目的,作为其他成分,也可以添加填料。作为填料,能够无特别限制地使用公知填料,列举出无机填料或有机填料、有机无机复合填料等。

[0075] 例如作为无机填料,能够列举出石英、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-钛、二氧化硅-氧化锆、镧玻璃、钡玻璃、锶玻璃等的金属氧化物。

[0076] 上述无机填料从提高与自由基聚合性单体的相容性或者提高机械性强度或耐久性的观点出发,优选以硅烷偶联剂为代表的表面处理剂进行表面处理。

[0077] 作为所述表面处理的方法,能够列举出公知的方法,此外,作为所述硅烷偶联剂,能够列举出例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷等。此外,作为所述填料,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0078] 无机填料的粒径无特别限定,优选平均粒子直径为0.001~100μm,更加优选为0.01~10μm,而且考虑到得到的固化物的机械性强度的提高和研磨性的确保,尤其优选为0.1~5μm。

[0079] 作为有机填料,能够列举出聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、高度交联的PMMA珠粒、聚(甲基丙烯酸甲酯/乙酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯/丁基)、橡胶改性PMMA、交联聚丙烯酸酯、热塑性以及交联聚氨酯、粉碎的本发明的聚合性化合物、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯以及聚环氧化物等。

[0080] 有机填料的粒径无特别限定,优选平均粒子直径为0.1~200μm,更加优选为1~100μm,而且考虑到得到的固化物的机械性强度,尤其优选为5~75μm。

[0081] 此外,作为有机无机复合填料,列举出将前述的无机填料与作为光固化性单体的前述单体预先复合化的填料等。有机无机复合填料的粒径无特别限定,优选平均粒子直径为0.1~200μm,更加优选为1~100μm,而且考虑到得到的固化物的机械性强度,尤其优选为5~75μm。

[0082] 此外,在本发明中,填料的平均粒子直径是通过激光衍射/散射法测量的中值粒径。具体来说,包含乙醇、水和乙醇的混合溶剂或表面活性剂的水等的填料良好地分散,且使用有机填料或有机无机复合填料不溶解或者不膨润的分散介质,通过夫琅禾费衍射法测量平均粒子直径。

[0083] 填料的形状无特别限定,可以为球状、大致球状、不规则形状或者不确定形状,从粘度调整的容易性的观点来看优选为球状。此外,在使机械性强度提高的目的下也可以使用具有细孔的填料。

[0084] 在这些填料中,PMMA对光成型用固化性组合物赋予良好的机械特性这一点所以优选,从流动性的易调整性的观点来看优选PMMA的分子量为大约10000~400000g/mol。

[0085] 填料的混合是任意的,无特别限定,其混合量相对于光成型用固化性组合物中的

填料以外的成分的合计100质量份优选为0~300质量份,更加优选为2~200质量份,尤其优选为5~100质量份的范围。

[0086] 在本发明中,在光成型用固化性组合物中,也可以包含一种以上的光稳定剂。具体来说,无特别限制,例如能够列举对苯二酚、对苯二酚单甲基醚类、二丁基羟基甲苯等。

[0087] 此外,从审美性的观点来看,为了着色为接近齿壁的颜色,也可以任意选择颜料或者包含颜料组合的颜料组合物。颜料如果不妨碍基于3D打印机的光成型且难以变色,则无特别限定。而且,从耐光性的观点来看也可以包含紫外线吸收剂。

[0088] <用于人工齿粘接的第二聚合引发剂>

[0089] 在本发明的有床义齿的制造方法中,为了通过使存在于该义齿床表面的由未聚合的光成型用固化性组合物构成的未聚合部聚合从而将光成型的义齿床与人工齿粘接,还可以使用除了前述用于光成型的第一聚合引发剂以外的第二聚合引发剂。尤其是,通过使用与用于光成型的第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂,能够使义齿床与后述的人工齿的粘接更加牢固。作为这样的第二聚合引发剂,作为自由基聚合引发剂存在热聚合引发剂或光聚合引发剂等。

[0090] 作为热聚合引发剂,列举出有机过氧化物、无机过氧化物、偶氮化合物类。

[0091] 作为有机过氧化物的具体例,作为过氧化酮,列举出例如过氧化甲乙酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化甲基环己酮以及过氧化环己酮等。作为过氧化氢,列举出例如2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢以及1,1,3,3-四甲基甲基丁基过氧化氢等。作为二酰基过氧化物,列举出例如过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化苯甲酰、过氧化癸酰、3,5,5-过氧化三甲基己酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰以及过氧化月桂酰等。作为二烷基过氧化物,列举出例如二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯以及2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-3-己炔等。作为过氧缩酮,列举出例如1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷、2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷、2,2-双(过氧化叔丁基)辛烷以及4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯等。作为过氧化酯,列举出例如过氧化新癸酸- α -枯酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化-2,2,4-三甲基戊基-2-乙基己酸酯、过氧化叔戊基-2-乙基己酸酯、过氧化叔丁基-2-乙基己酸酯、过氧化二叔丁基异酞酸酯、过氧化二叔丁基六氢对苯二甲酸酯、过氧化叔丁基-3,3,5-三甲基己酸酯、过氧化叔丁基乙酸酯、过氧化叔丁基苯甲酸酯以及过氧化叔丁基戊酸等。作为过氧化二碳酸酯,列举出例如二-3-甲氧基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、二-正丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧化二碳酸酯以及二烯丙基过氧化二碳酸酯等。

[0092] 此外,作为无机过氧化物,能够适用过氧二硫酸盐、碱金属过氧化物、碱土类金属过氧化物、过渡金属过氧化物等的公知的无机过氧化物。作为所述过氧二硫酸盐,列举出过氧二硫酸钠、过氧二硫酸钾、过氧二硫酸铝、过氧二硫酸铵等。作为所述碱金属过氧化物,列举出过氧化锂、过氧化钠、过氧化钾等。作为所述碱土类金属过氧化物,列举出过氧化镁、过氧化钙、过氧化钡等。作为所述过渡金属过氧化物,列举出过氧化锌、过氧化镉、过氧化汞等。

[0093] 此外,作为偶氮化合物,列举出例如2,2-偶氮二异丁腈、2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1-偶氮双(1-环己烷甲腈)、二甲基-2,2-偶氮二异丁酸酯、2,2-偶氮双(2-氨基丙烷)二盐酸盐等。

[0094] 作为第二聚合引发剂的热聚合引发剂也可以预先混合于光成型用固化性组合物。即,光成型用固化性组合物也可以设为含有作为用于光成型的第一聚合引发剂以及与第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂的热聚合引发剂的构成。在预先混合的情况下,在上述热聚合引发剂之中,从光成型用固化性组合物的稳定性以及聚合活性的观点来看,优选偶氮化合物类,在其中更加优选1,1-偶氮双(1-环己烷甲腈)。

[0095] 此外,热聚合引发剂从光成型固化性组合物的保存稳定性的方面来看,也可以在通过光成型得到的义齿床表面的未聚合部之后添加。之后添加的方法无特别限制,优选在人工齿表面的涂布、附着、使该人工齿与未聚合部接触从而溶解于未聚合部的方法。在之后添加的情况下,在上述热聚合引发剂之中,优选有机过氧化物,在其中优选二酰基过氧化物。从在中反应性以及溶解性的方面来看,更加优选使用过氧化苯甲酰。

[0096] 热聚合引发剂的使用量相对于光固化性单体100质量份,优选为0.01~10质量份。

[0097] 为了将这些热聚合引发剂活性化,使义齿床与人工齿的粘接更加牢固,也可以加热。加热温度、加热时间只要在不损害生成的有床义齿的性能的范围则没有特别问题,可以由热聚合引发剂的半衰期决定。更加具体来说,以热聚合引发剂的半衰期为一小时以下的温度加热一小时即可。加热方法能够没有特别限制地使用公知的方法,作为具体例,能够使用干燥机、真空干燥机、送风干燥器、保温箱、内烘箱等。

[0098] 此外,上述有机过氧化物通过与聚合促进剂,能够降低加热温度,在常温下活性化。

[0099] 作为聚合促进剂,具体来说,列举出胺类、亚磺酸及其盐、铜化合物、锡化合物等。

[0100] 作为聚合促进剂使用的胺类分为脂肪族胺以及芳香族胺。作为脂肪族胺,例如列举出正丁胺、正己胺、正辛胺等的脂肪族伯胺;二异丙胺、二丁胺、N-甲基乙醇胺等的脂肪族仲胺;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、2-(二甲氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、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、三甲胺、三乙胺、三丁胺等的脂肪族叔胺等。

[0101] 此外,作为芳香族胺,例如列举出N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)对甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二-叔丁基苯胺、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、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸甲酯、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸正丁氧基乙酯、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、4-(N,N-二甲氨基)二苯甲酮、4-二甲氨基安息香酸丁酯等。在这些中,从能够对组合物赋予优异的固化性的观点来看,优选使用从由N,N-双

(2-羟乙基)对甲苯胺、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸正丁氧基乙酯以及4-(N,N-二甲氨基)二苯甲酮构成的组选择的至少一种。

[0102] 作为用作聚合促进剂的亚磺酸以及其盐,例如列举出对甲苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钾、对甲苯亚磺酸锂、对甲苯亚磺酸钙、苯亚磺酸、苯亚磺酸钠、苯亚磺酸钾、苯亚磺酸锂、苯亚磺酸钙、2,4,6-三甲苯亚磺酸、2,4,6-三甲苯亚磺酸钠、2,4,6-三甲苯亚磺酸钾、2,4,6-三甲苯亚磺酸锂、2,4,6-三甲苯亚磺酸钙、2,4,6-三乙苯亚磺酸、2,4,6-三乙苯亚磺酸钠、2,4,6-三乙苯亚磺酸钾、2,4,6-三乙苯亚磺酸锂、2,4,6-三乙苯亚磺酸钙、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锂、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钙等,优选苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钠、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钠。

[0103] 作为用作聚合促进剂的铜化合物,例如合适地使用乙酰丙酮铜、乙酸铜、油酸铜、氯化铜、溴化铜等。

[0104] 作为用作聚合促进剂的锡化合物,列举出例如,二苹果酸二正丁基锡、二苹果酸二正辛基锡、二月桂酸二正辛基锡、二月桂酸二正丁基锡等。其中合适的锡化合物为二月桂酸二正辛基锡以及二月桂酸二正丁基锡。

[0105] 在这些聚合促进剂之中,从反应性以及保存稳定性的观点来看,优选芳香族叔胺,其中,最优选N,N-双(2-羟乙基)对甲苯胺。此外,这些聚合促进剂根据需要可以使用两种以上。

[0106] 这些聚合促进剂的混合方法无特别限制,优选预先与光成型树脂混合。通过预先与光成型树脂混合,残留于制成的义齿床的未聚合部,人工齿表面的有机过氧化物与聚合促进剂接触从而能够粘接人工齿和义齿床。

[0107] 聚合促进剂的混合量相对于光固化性单体100质量份优选为0.1~1质量份。

[0108] 作为第二聚合引发剂也优选使用光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂能够使用作为用于光成型的光聚合引发剂列举的光聚合引发剂,可以选择与作为用于光成型的光聚合引发剂使用的光聚合引发剂不同的光聚合引发剂。具体来说,可以为通过与用于光成型的第一聚合引发剂不同的波长的光激发而能够开始聚合的光聚合引发剂。尤其是,优选具有比用于光成型的第一聚合引发剂的有效引发聚合的吸收波长的上限长30nm以上的有效引发聚合的吸收波长的下限的光聚合引发剂。通过作为第二聚合引发剂利用具有比用于光成型的第一聚合引发剂的激发波长长的激发波长,使用限定了波长的LED灯,从而能够短时间且更牢固地粘接义齿床和人工齿。

[0109] 当示出这样的光聚合引发剂的具体例时,在用于光成型的光聚合引发剂为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦的情况下,第二聚合引发剂优选光自由基聚合引发剂为 α -二酮、还原性的化合物为叔胺的组合,更优选樟脑醌和芳香族叔胺的组合。具体来说,更优选樟脑醌与4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯的组合。作为第二聚合引发剂的光聚合引发剂的混合方法无特别限制,更优选预先与光成型用固化性组合物混合。即,光成型用固化性组合物更优选设为含有作为用于光成型的第一聚合引发剂以及与第一聚合引发剂不同的第二聚合引发剂的光聚合引发剂的构成。

[0110] 作为这些第二聚合引发剂的光聚合引发剂以及还原性的化合物的混合量与上述用于光成型的第一聚合引发剂的情况相同。在第二聚合引发剂为樟脑醌与4-(N,N-二甲氨基

基)安息香酸乙酯的组合的情况下,其混合量相对于光固化性单体100质量份,优选为樟脑醌0.1~1质量份、4-(N,N-二甲氨基)安息香酸甲基0.1~1质量份的范围。

[0111] 在本发明中,光成型用固化性组合物从针对基于光成型的义齿床等的牙科修补物的制作的合适性观点来看,可以根据光成型的方式适当调整使用E型粘度计测定的在25℃、50rpm中的粘度。

[0112] 例如,在通过SLA方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,所述粘度优选为50mPa·s~1500mPa·s,更加优选为50mPa·s~1000mPa·s。在通过DLP方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,所述粘度优选为50mPa·s~500mPa·s,更优选为50mPa·s~250mPa·s。在通过喷墨方式制作义齿床等的牙科修补物的情况下,所述粘度优选为20mPa·s~500mPa·s,更优选为20mPa·s~100mPa·s。

[0113] <人工齿>

[0114] 作为人工齿,列举出丙烯酸类树脂性的树脂齿、以及硬质树脂齿等,也可以含有填充材料等。人工齿能够使用市售的产品,能够使用基于使用CAD/CAM系统制成的形状数据,通过光成型法、粉末烧结层积法、热溶解层积法等三维成型或NC加工(切削加工)制作的产品。例如,在通过光成型法制作人工齿的情况下,能够使用着色为齿冠色的前述的光成型用固化性组合物。此外,人工齿优选为单个齿,也可以是连结两个齿以上的连结人工齿。

[0115] 此外,人工齿也可以具有与义齿床嵌合的形状。通过以使人工齿与义齿床嵌合的状态粘接,不仅能够将义齿床与人工齿的粘接变牢固,还能够将人工齿可靠地排列在正确的位置。嵌合的形状是指义齿床的人工齿排列部、优选为凹形状的排列部分与人工齿基部成为扣合形状,成为通过利用材料的弹性,防止机械性脱落的形状。作为扣合的锁形状,能够使用悬臂锁、刨花锁、陷阱锁、扭力锁、环形锁等。环形锁是锁扣和边缘连接为圆筒状的形状,作为人工齿和义齿床的嵌合形状优选。例如,使用具有在人工齿侧面连接成圆筒状的脊(边缘)的人工齿,在义齿床的人工齿排列凹部侧面赋予与人工齿侧面的边缘成对的圆筒状的凹槽形状(锁扣),能够通过人工齿的边缘与义齿床的锁扣的嵌合,相对于义齿床将人工齿定位在正确的位置。

[0116] <义齿床>

[0117] 在本发明中,义齿床既可以是全部床义齿(即全口假牙)用的义齿床,也可以是局部床义齿(即部分假牙)用的义齿床。此外,义齿床既可以是上颌用义齿的义齿床,也可以是下颌用义齿的义齿床,还可以是上颌用义齿床和下颌用义齿床的组合。

[0118] 在本发明中,作为义齿床的制造方法,可以包含通过CAD/CAM系统制作义齿床的公知方法,例如包含获取表示人工齿的三维形状的人工齿形状数据的工序、使用人工齿形状数据制成有床义齿的三维模型的工序、通过从有床义齿的三维模型删除与人工齿形状数据对应的形状部分赋予人工齿排列凹部,制成表示义齿床的三维形状的义齿床形状数据的工序、和基于义齿床形状数据制作义齿床的工序。在制成义齿床形状数据的工序中,也可以将与赋予人工齿的形状成对的扣合形状赋予义齿床的人工齿排列凹部。

[0119] 在制作义齿床的工序中,使用输入义齿床形状数据的三维打印机制作义齿床。在本工序中能够使用的三维打印机能够采用SLA方式、DLP方式、喷墨方式等的光成型。

[0120] 在使用现有的光成型3D打印机的成型中,在基于3D打印机的成型之后,使用异丙醇等的溶剂进行清洗,除去未聚合的单体,在本发明中,不进行该清洗,也能够利用存在于

光成型中得到的成型物的表面的未聚合的光成型用固化性组合物进行人工齿的粘接。

[0121] <义齿床和人工齿的粘接工序>

[0122] 在本发明的有床义齿的制造方法中,包含通过使存在于义齿床表面的由未聚合的光成型用固化性组合物构成的未聚合部聚合而将光成型的义齿床和人工齿粘接的工序。在这种情况下,光成型后的义齿床不清洗而直接排列人工齿,之后,通过照射与光成型用固化性组合物对应的波长的光,能够使未聚合的光成型用固化性组合物聚合而将人工齿粘接于义齿床。而且,通过使第二聚合引发剂存在于光成型用固化性组合物,能够通过第二聚合引发剂使未聚合的光成型用固化性组合物聚合,能够使人工齿的粘接更加牢固。具体的粘接工序通过有无混合第二聚合引发剂、第二聚合引发剂的种类如下区分。

[0123] [1]没有使用第二聚合引发剂的情况

[0124] 使用光成型用光固化性组合物通过光成型3D打印机制作义齿床。得到的义齿床从装置取出之后,不清洗而在未聚合的光成型用固化性组合物存在于义齿床表面的状态下进行人工齿的排列。接着,使用能够照射与光成型用光固化性组合物中的用于光成型的第一聚合引发剂对应的波长的光的照射器,向义齿床照射光而进行义齿床与人工齿的粘接。即,作为用于人工齿粘接的聚合引发剂,使用用于光成型的第一聚合引发剂。

[0125] [2]使用第二聚合引发剂的情况

[0126] 作为第二聚合引发剂,优选使用与第一聚合引发剂不同的光聚合引发剂。使用包含由与光成型不同的激发波长引发聚合的光聚合引发剂的丙烯酸类光固化性树脂,通过光成型3D打印机制作义齿床。得到的义齿床从装置取出之后,不清洗而进行人工齿的排列。接着,使用能够照射与作为第二聚合引发剂的光聚合引发剂对应的光波长的照射器,向义齿床进行光照射而进行义齿床与人工齿的粘接。

[0127] 作为具体例,例如除了作为通过光源为405nm的光成型打印机能够聚合固化的用于光成型的光聚合引发剂包含双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(有效引发聚合的吸收波长:紫外~420nm)等以外,还准备作为通过405nm的光照射实质上不产生聚合活性的第二聚合引发剂的光聚合引发剂包含樟脑醌(有效引发聚合的吸收波长:450~490nm)等的光成型用固化性组合物。接着,使用准备的光成型用固化性组合物,进行基于具有405nm的光源的光成型3D打印机的义齿床的成型。得到的义齿床从装置取出之后,以不清洗而未聚合的光成型用固化性组合物存在于义齿床表面的状态进行人工齿的排列。接着,为了进行基于作为光成型用光固化性组合物中的其他光聚合引发剂的樟脑醌的聚合而使用能够照射470nm的波长的光的光照射器,通过进行光照射进行义齿床与人工齿的粘接。

[0128] 除了作为用于光成型的第一聚合引发剂的光聚合引发剂以外,通过包含作为在光成型时不产生聚合活性的第二聚合引发剂的光聚合引发剂,在人工齿粘接时,进行与其他光聚合引发剂对应的光照射从得到高聚合活性,能够更加牢固地粘接义齿床与人工齿。

[0129] 实施例

[0130] 以下,基于实施例以及比较例具体地说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。以下示出使用的材料。

[0131] <化合物>

[0132] 光固化性单体;

[0133] 甲基丙烯酸甲酯、

- [0134] 聚氨酯二甲基丙烯酸酯、
- [0135] 2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(以下,简称为D-2.6E)、
- [0136] 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。
- [0137] 光聚合引发剂(有效引发聚合的吸收波长);
- [0138] 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(紫外~420nm)
- [0139] 樟脑醌(450~490nm)
- [0140] 还原性的化合物;
- [0141] 4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯
- [0142] 填料;
- [0143] PMMA(分子量100000~400000):根上工业公司制、D250ML、平均粒子直径36 μ m
- [0144] <人工齿>
- [0145] 丙烯酸类树脂性的人工齿;
- [0146] 市售人工齿:新王牌(New Ace)前齿以及百万(Million)白齿(山八齿材工业公司制)
- [0147] 定制人工齿:以新王牌前齿以及百万白齿形状为基础赋予连结人工齿侧面周围的高度1mm的凸形状(用于扣合的边缘构造)的定制人工齿
- [0148] 定制人工齿是使用模型扫描仪(牙齿翅膀(Dental Wings)公司制、3系列)获取新王牌前齿以及百万白齿的三维数据,以从得到的三维数据的人工齿侧面的人工齿基底面连结1mm的位置的方式赋予高度1mm的凸形状从而制成定制人工齿的三维数据。将PMMA制的树脂盘(山八齿材工业公司制,制品名树脂盘)设置于切削加工机DWX-50(罗兰DG公司制),基于定制人工齿的三维数据对树脂盘切削加工,制作具有边缘的定制人工齿。
- [0149] <有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法>
- [0150] 用于制作上颌有床义齿的上颌有床义齿的设计以及上颌义齿床的三维数据如以下生成。
- [0151] 准备与上颌无牙颌模型对合的下颌模型(具有14个牙齿),使用模型扫描仪(牙齿翅膀(Dental Wings)公司制、3系列),获取上颌无牙颌模型和下颌模型的三维数据。此外,使用模型扫描仪,获取使用的人工齿(前齿以及白齿、合计14个齿)的三维数据。相对于得到的上颌无牙颌模型的三维数据,将14个齿的人工齿的三维数据配置在理想的位置之后,以下颌模型的三维数据与所有人工齿咬合的方式调制配置于上颌无牙颌模型的人工齿数据的位置,与无牙颌粘膜面相配合赋予义齿床形状,生成有床义齿(总义齿)的三维数据。在最后,从有床义齿(总义齿)的三维数据删除人工齿的形状数据,生成具有人工齿排列凹部的上颌义齿床的三维数据。
- [0152] 以下示出评价方法。
- [0153] <有床义齿制作时间的评价>
- [0154] 将义齿床制作时间、清洗工序时间、人工齿粘接或者制作时间的合计作为有床义齿制作时间,比较其长度。
- [0155] (有床义齿床制作时间)
- [0156] 将在通过光成型或者切削加工对义齿床成型时,3D打印机或者切削加工机实际上驱动的时间设为义齿床制作时间。

[0157] (清洗工序时间)

[0158] 将清洗作业所需要的时间设为清洗工序时间。在没有清洗工序的情况下,设为无。

[0159] (人工齿粘接或者制作时间)

[0160] 对于成型的义齿床,将粘接剂的涂布(仅需要的情况)、人工齿的配置、为了人工齿粘接的聚合作业、或者向义齿床上光成型人工齿所需要的时间设为人工齿粘接或者制作时间。

[0161] <有床义齿的咬合评价>

[0162] 有床义齿的咬合以目视观察有床义齿(上颌总义齿)和下颌模型的咬合,以下述的基准评价。

[0163] A:非常好。上颌总义齿的所有人工齿咬合接触。

[0164] B:好。上颌总义齿的8个齿以上的人工齿咬合接触,没有产生间隙。

[0165] C:存在一部分间隙。上颌总义齿的4~7个齿咬合接触,稍微产生间隙。

[0166] D:间隙较多。上颌总义齿的3个齿以下咬合接触,以两个位置的咬合接触作为支点产生间隙。

[0167] <人工齿与义齿床的粘接性评价>

[0168] 以实施例记载的方法制作粘接评价用的试件,进行粘接性的评价。

[0169] 粘接性的评价以接下来的方法进行。预先在有床义齿(上颌总义齿)的右侧中切齿的中央开孔,将S形钩挂在上述得到的试件的齿上,放上10Kg的重量,以下述的基准评价用手拉动义齿床时的粘接程度。

[0170] A:拉动30秒以上也拔不下来。

[0171] B:拉动30秒时拔下来。

[0172] C:人工齿马上脱离。

[0173] (实施例1)

[0174] 作为有床义齿,制作上颌有床义齿。

[0175] 首先,使用表1记载的光成型用光固化性组合物,用光成型3D打印机(形式实验室(Formlabs)公司形式2(Form2)照射波长405nm),通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法进行与市售人工齿相配合设计而得到的上颌义齿床数据的光成型,制作具有人工齿排列用的凹形状的上颌义齿床。之后,得到的义齿床不进行清洗,将市售人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行有床义齿的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0176] 此外,同样地用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)以纵30mm×横30mm×高度10mm成型具有能够排列市售人工齿的上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。之后,得到的义齿床不进行清洗,将市售人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。

[0177] 表2中示出评价结果。

[0178] (实施例2)

[0179] 使用表1记载的成型用光固化性组合物,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式

2照射波长405nm)通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法进行与具有用于扣合的边缘构造的定制人工齿相配合设计得到的上颌义齿床数据的光成型,制作具有与和将人工齿赋予人工齿排列用的凹形状的边缘构造对应的锁扣构造的上颌义齿床。之后,得到的义齿床不进行清洗,以将上述定制人工齿嵌入凹部分的方式排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行有床义齿的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0180] 此外,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)以纵30mm×横30mm×高度10mm成型具有能够排列上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。此时,以凹形状赋予与用于使用的定制人工齿的扣合的边缘构造对应的锁扣构造的方式生成三维数据并成型。之后,得到的义齿床清洗,将定制人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。

[0181] 表2中示出评价结果。

[0182] (实施例3)

[0183] 使用表1记载的光成型用光固化性组合物,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法进行与市售人工齿相配合设计得到的上颌义齿床数据的光成型,制作具有人工齿排列用的凹形状的上颌义齿床。之后,得到的义齿床不进行清洗,将市售人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行有床义齿的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0184] 此外,同样地用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)以纵30mm×横30mm×高度10mm成型具有能够排列市售人工齿的上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。之后,得到的义齿床不进行清洗,将市售人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。之后,进行粘接性的评价。

[0185] 表2中示出评价结果。

[0186] (比较例1)

[0187] 将作为丙烯酸类树脂制的义齿床切削加工用树脂盘的义获基底(IvoBase)(义获嘉公司制)安装于切削加工机(罗兰公司DWX-50),使用通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法与市售人工齿相配合设计得到的上颌义齿床数据,通过切削加工制作具有人工齿排列用的凹形状的上颌义齿床。之后,作为预粘接剂,将作为牙科用复合树脂的松风有限公司制的美丽(Beautiful)II少量(0.1~0.3g)盛装于各凹部之后,将市售人工齿排列于盛装了预粘接剂的凹部之后,用可视光照射器(光源波长470nm)照射30秒,使预粘接剂固化,使上颌义齿床预粘接于市售人工齿。接着,作为丙烯酸类树脂使赫勒斯库尔泽(Heleus Kurzer)公司制Para Express Ultra(化学聚合型义齿床用树脂)流入义齿床与人工齿的空隙并聚合,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0188] 此外,同样地,使用切削加工机(罗兰公司DWX-50)以纵30mm×横30mm×高度10mm制作具有能够排列市售人工齿的上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。之后,作为预粘接剂,将作为牙科用复合树脂的松风有限公司制的美丽II少量(0.1~0.3g)盛装于凹部之后,将市售人工齿排列于盛装了预粘接剂的凹部之后,用可视光照射器(光源波长470nm)照射30秒,使预粘接剂固化,预粘接于义齿床。接着,作为丙烯酸类树脂,使赫勒斯库尔泽公司制Para Express Ultra(化学聚合型义齿床用树脂)流入义齿床与人工齿的间隙并聚合,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。

[0189] 表2中示出评价结果。

[0190] (比较例2)

[0191] 使用表1记载的光成型用光固化性组合物,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm),通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法进行与市售人工齿相配合设计得到的上颌义齿床数据的光成型,制作具有人工齿排列用的凹形状的上颌义齿床。之后,将得到的义齿床浸泡在异丙醇的清洗浴中,清洗两次,进行干燥。之后,作为预粘接剂,将作为牙科用复合树脂的松风有限公司制的美丽II少量(0.1~0.3g)盛装于各凹部之后,将市售人工齿排列于盛装了预粘接剂的凹部之后,用可视光照射器(光源波长470nm)照射30秒,使预粘接剂固化,预粘接于义齿床。接着,作为丙烯酸类树脂,使赫勒斯库尔泽公司制Para Express Ultra(化学聚合型义齿床用树脂)流入义齿床与人工齿的空隙并聚合,将人工齿与义齿床粘接,进行有床义齿的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0192] 此外,同样地用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)以纵30mm×横30mm×高度10mm成型具有能够排列市售人工齿的上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。之后,浸泡在异丙醇的清洗浴中,清洗两次,进行干燥。之后,作为预粘接剂,将作为牙科用复合树脂的松风有限公司制的美丽II少量(0.1~0.3g)盛装于各凹部之后,将市售人工齿排列于盛装了预粘接剂的凹部之后,用可视光照射器(光源波长470nm)照射30秒,使预粘接剂固化,粘接于义齿床。接着,作为丙烯酸树脂,使赫勒斯库尔泽公司制Para Express Ultra(化学聚合型义齿床用树脂)流入义齿床与人工齿的空隙并聚合,将人工齿与义齿床粘接,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。

[0193] 表2中示出评价结果。

[0194] (比较例3)

[0195] 使用表1记载的光成型用光固化性组合物,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm),通过所述有床义齿的设计以及义齿床的三维数据生成方法进行与市售人工齿相配合设计得到的上颌义齿床数据的光成型,制作具有人工齿排列用的凹形状的上颌义齿床。将得到的上颌义齿床浸泡在异丙醇的清洗浴中,清洗两次,进行干燥。之后,将市售人工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,进行有床义齿的制作。之后,进行有床义齿制作时间的评价以及有床义齿的咬合评价。

[0196] 此外,同样地,用光成型3D打印机(形式实验室公司形式2照射波长405nm)以纵30mm×横30mm×高度10mm成型具有能够排列市售人工齿的上颌右侧中切齿的凹形状的义齿床。之后,得到的义齿床浸泡在异丙醇的清洗浴中,清洗两次,进行干燥。之后,将市售人

工齿沿凹部分排列,在浸渍于40℃的热水的状态下,用牙科技工用聚合装置(森田α灯V波长400~408nm、465~475nm)照射三分钟光,进行试件的制作。之后,进行粘接性的评价。

[0197] 表2中示出评价结果。

[0198] (表1)

光成型用固化性组合物的成分(质量份)		实施例1、2	实施例3	比较例2、3
光固化性单体	甲基丙烯酸甲酯	20	20	20
	D-2.6E	38	38	38
	聚氨酯二甲基丙烯酸酯	30	30	30
	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	10	10	10
第一聚合引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦	2	1.2	2
填料	PMMA	10	10	10
第二聚合引发剂	樟脑醌	—	0.6	—
	4-(N,N-二甲氨基)安息香酸乙酯	—	0.2	—

[0200] (表2)

	义齿制作时间						咬合	粘接强度
	义齿床制作		清洗工序	人工齿粘接或者制作		合计		
	方法	时间	时间	方法	时间	时间		
实施例1	光成型	1小时30分	无	仅光照射	5分钟	1小时35分	B	B
实施例2	光成型	1小时30分	无	人工齿嵌合形状+光照射	5分钟	1小时35分	A	A
实施例3	光成型	1小时30分	无	光成型×光聚合(不同的波长)	5分钟	1小时35分	A	A
比较例1	切削加工	5小时	无	牙科用树脂粘接	30分钟	5小时30分	D	B
比较例2	光成型	1小时30分	10分钟	牙科用树脂粘接	30分钟	2小时10分	D	B
比较例3	光成型	1小时30分	10分钟	清洗而光照射	5分钟	1小时45分	D*	C

[0202] *:人工齿与义齿床不粘接