

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月9日(09.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/118905 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/77 (2020.01) A61C 13/083 (2006.01)
A61C 5/70 (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044173

(22) 国際出願日: 2021年12月1日(01.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-200643 2020年12月2日(02.12.2020) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 櫻木 信介 (KASHIKI Nobusuke); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 竹内 祐太 (TAKEUCHI Yuta); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PASTE-TYPE DENTAL GLASS COMPOSITION

(54) 発明の名称: ペースト状歯科用ガラス組成物

(57) Abstract: The present invention provides a paste-type dental glass composition that exhibits a good usability and a suppression of paste sagging, and that enables a precise adjustment of the color post-firing free of discoloration, e.g., to black or grey. The present invention relates to a paste-type dental glass composition comprising a glass powder (A) and an organic solvent (B) that has a viscosity at 20° C of not more than 2,500 mPa · s and has no more than two hydroxyl groups in the molecule, wherein the composition substantially does not contain an organic compound having three or more hydroxyl groups in the molecule.

(57) 要約: 本発明は、焼成後に黒色、又は灰色等に変色することなく色調を正確に調整でき、かつ、ペーストの垂れが抑制されて、操作性が良好であるペースト状歯科用ガラス組成物を提供する。本発明は、ガラス粉末 (A)、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20°Cにおける粘度が2500 mPa · s以下の有機溶媒 (B) を含有し、分子内に3個以上の水酸基を有する有機化合物を実質的に含まない、ペースト状歯科用ガラス組成物に関する。

WO 2022/118905 A1

明 細 書

発明の名称：ペースト状歯科用ガラス組成物

技術分野

[0001] 本発明は、天然歯に近い審美性を有する人工歯等の補綴修復に使用され、歯科技工士の手作業による築盛時に操作性が良好で、かつ焼成後に黒色、又は灰色等に変色することがないペースト状歯科用ガラス組成物に関する。

背景技術

[0002] セラミックは天然歯に似た透明感と色調を持つため、審美性が必要とされる歯冠作製には欠かせない材料となっている。

[0003] この歯冠作製工程には、一般的に陶材と水、有機溶媒等からなる歯科用練和液もしくは、予め水、有機溶媒等とセラミックを混合しペースト状にした陶材を用い、支台歯を被覆するフレーム（例えば、金属フレーム、セラミックスフレーム）に対して築盛して焼成する操作を繰り返すことにより歯冠が作製されている。特に、セラミックス材料の需要が益々増大し、個々の審美要求が高まっていることに伴い、歯科用陶材の使用頻度が増えることが予想される。

[0004] このペースト状にした陶材においては、歯科技工士による作業の際、水や有機溶媒等が蒸発して陶材が乾かないように、揮発性の低い溶媒が用いられている。また、陶材には、一般的に微粉末のガラス粉末が使用されるため、溶媒には粉末との馴染みがよく、歯科技工士が操作性良く作業できるペースト性状を調整することが求められる。また、焼成後の変色（主に、灰色から黒色の変色）要因となるため、焼成後に有機物が残留しないことが求められる。

[0005] 例えば、特許文献1には、2価及び3価のアルコール、ヒドロキシル基の残存したエーテル、並びにヒドロキシ（メタ）アクリレートから選ばれた一種又は二種以上の有機溶媒及び／又は水に、合成及び／又は天然の親水基を持った高分子材料が溶解された成分を含む歯科用ペースト状陶材が開示され

、高分子材料が陶材築盛後に効率良く分解燃焼することが提案されている。

[0006] また、特許文献2には、焼成の際に脱色する着色剤、有機溶媒、及び陶材粉末を含有する歯科用ペースト状陶材が開示され、焼成後に有機物が残留せず変色することがないことが提案されている。

[0007] しかしながら、特許文献1及び2において、陶材築盛後の焼成温度によっては、焼成後に有機物が残存し、黒色、又は灰色に変色する問題があることがわかった。また、選択する有機溶媒（例えば、グリセリン（沸点：290℃））又は高分子材料（例えば、メチルセルロース）によっては、陶材築盛後の焼成中に、陶材粉末に含有するホウ素成分と縮合反応や重合反応を起こし、焼成後に有機物が残存して、黒色、又は灰色等に変色する問題があることがわかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-079019号公報

特許文献2：特開2017-193492号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本発明は、焼成後に黒色、又は灰色等に変色することなく色調を正確に調整でき、かつ、ペーストの垂れが抑制されて、操作性が良好であるペースト状歯科用ガラス組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ガラス粉末（A）、及び分子内に2個以下の水酸基を有する特定の有機溶媒（B）を含有するペースト状歯科用ガラス組成物により、上記の課題が解決されることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] ガラス粉末（A）、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20

℃における粘度が $2500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の有機溶媒（B）を含有し、分子内に3個以上の水酸基を有する有機化合物を実質的に含まない、ペースト状歯科用ガラス組成物。

[2] 増粘剤（C）をさらに含有し、前記増粘剤（C）が、 20°C における粘度が $2500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より大きい有機化合物（C-1）、常温で固体である有機化合物（C-2）、及び無機化合物（C-3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[1]に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[3] 前記有機溶媒（B）が2価アルコール化合物である、[1]又は[2]に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[4] 前記有機溶媒（B）が、炭素数3～20の分岐鎖を有する2価アルコール化合物である、[1]～[3]のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[5] 前記炭素数3～20の分岐鎖を有する2価アルコール化合物が、1-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、及び2-エチル-1,3-ヘキサンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[4]に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[6] 前記有機溶媒（B）の沸点が $100\sim 350^\circ\text{C}$ である、[1]～[5]のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[7] 前記有機溶媒（B）の 20°C における粘度が $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である、[1]～[6]のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[8] 前記ガラス粉末（A）のガラス転移温度が $400\sim 600^\circ\text{C}$ である、[1]～[7]のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[9] 前記ガラス粉末（A）の軟化点が $500\sim 680^\circ\text{C}$ である、[1]～[8]のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

[10] [1] ~ [9] のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物を700~1050℃で焼成する工程を含む、歯科用補綴物の製造方法。

[11] ガラス粉末(A)、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20℃における粘度が2500 mPa・s以下の有機溶媒(B)を混合する工程を含む、[1] ~ [9] のいずれかに記載のペースト状歯科用ガラス組成物の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、焼成後に有機物が残留せず変色することがなく、色調を正確に調整でき、かつ、ペーストの垂れも抑制されて、操作性が良好であるため、陶材の色調調整を容易にすることができる。また、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、築盛時においてペーストが乾くこともなく、操作性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

[0014] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、ガラス粉末(A)、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20℃における粘度が2500 mPa・s以下の有機溶媒(B) (以下、単に「有機溶媒(B)」と称することがある) を含有し、分子内に3個以上の水酸基を有する有機化合物を実質的に含まない。

[0015] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、焼成後の審美性が良好であり、焼成することで燃え抜けの状態になる。燃え抜けとは、(1) 焼成後の色調が、残留有機物によって黒ずんでいない、(2) 焼成後に大きな気泡を含んでいない等を意味する。

[0016] <ガラス粉末(A)>

まず、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物に含有されるガラス粉末(A)について説明する。

[0017] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物に用いるガラス粉末(A)は、歯科用ガラス組成物として使用できるものであれば特に限定されず、結晶を含

んでいてもよい。ガラス粉末の材料としては、例えば、 SiO_2 を主成分（含有量が一番多い材料（例えば、45質量%以上、50質量%以上、55質量%以上））とするガラス、又は結晶化ガラスが挙げられる。このようなガラスは、 SiO_2 以外に、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 Sb_2O_3 等を含んでいてもよい。ガラスにおいて、例えば、 SiO_2 の含有量は、55～75質量%であってもよく、57～72質量%であってもよく、58～70質量%であってもよい。 Al_2O_3 の含有量は、3～18質量%であってもよく、3.5～16質量%であってもよく、4～15質量%であってもよい。 B_2O_3 の含有量は、0～25質量%であってもよく、0～20質量%であってもよく、0～18質量%であってもよい。 ZnO の含有量は、0～5質量%であってもよく、0～3質量%であってもよく、0～1質量%であってもよい。 K_2O の含有量は、0～10質量%であってもよく、0～9質量%であってもよく、0～8質量%であってもよい。 Na_2O の含有量は、0～10質量%であってもよく、1～9質量%であってもよく、1～8質量%であってもよい。 Li_2O の含有量は、0～1.5質量%であってもよく、0～1.0質量%であってもよく、0～0.9質量%であってもよい。 CaO の含有量は、0～10質量%であってもよく、0～9質量%であってもよく、0～8質量%であってもよい。 ZrO_2 の含有量は、0～5質量%であってもよく、0～4質量%であってもよく、0～3質量%であってもよい。 MgO の含有量は、0～10質量%であってもよく、0～9質量%であってもよく、0～8質量%であってもよい。 Sb_2O_3 の含有量は、0～3質量%であってもよく、0～2質量%であってもよく、0～1質量%であってもよい。具体的には、アモルファスタイプのカリアルミノシリケートガラス（ $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ）、リューサイト結晶タイプのカリアルミノシリケートガラス、フルオロアパタイトガラス、リチウムシリケートガラスのうち少なくとも1種を使用することができる。このうち、特にリューサイト結晶タイプのカリアルミノシリケートガラスが好ましい。また、前記結晶としては、例えば、リューサイト、カリ長石、フッ素

金雲母、ディオプサイド、マイカ、 β -スポジュメン ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、 β -メタリン酸カルシウム、アパタイト、チタン酸マグネシウム、 β -ユークリプタイト、アルミナ等が挙げられる。また、金属焼き付け用陶材、オールセラミックス、ラミネートベニア等の用途に応じて、ガラス粉末 (A) は、1種又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0018] また、ガラス粉末 (A) の原料物質には、幅広く一般的に使われているセラミックス原料を使うことができ、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 BaO 、 SnO_2 等の各成分そのもの、及び／又は大気中で加熱されたときに前記の成分になり得る物質が使用できる。その場合、予め得られるガラス組成を計算により求め、各原料調合を決定して混合される。原料物質を混合する方法は特に限定されることなく、均一に分散されることが好ましい。

[0019] これら混合された原料物質を約700℃以上で熱処理し、ガラスを生成させる。熱処理する方法は特に限定されることなく、混合原料物質が全て溶解し均一に非晶質形成し、成分の昇華等が起こることがなければよい。続く、熔融物を冷却する方法についても特に限定されることはなく、空冷等であることができる。

[0020] このようにして得られたガラス塊を粉砕して、分級し、粒度の調整された粉末とされる。ガラス塊を粉砕して分級する方法は特に限定されることなく、粉砕装置としては、例えば、ジョークラッシャー、コーンクラッシャー等の圧縮粉砕機；振動ボールミル、遊星ミル等のボールミル類；塔式粉砕機、攪拌槽型粉砕機、アニュラー型粉砕機等の媒体攪拌型粉砕機；ピンミル、ディスクミル等の高速回転式衝撃粉砕機；その他ロールミル、ジェット粉砕機、自生粉砕機等が挙げられる。分級装置としては、例えば、振動ふるい、シフター等のふるい分級機、サイクロン等の遠心式分級機、沈降分級機等の湿式分級機等が挙げられる。なお、これら粉砕装置、もしくは分級装置において、金属不純物の混入を避けるため、樹脂もしくはガラス等でコーティングされた装置を用いるのが好ましい。

[0021] 本発明では、ガラス粉末（A）に含有する成分と含有量は、特に限定されないが、ガラス転移温度、又は軟化点の低下によって、より低温での焼成が可能で、焼成時間の短縮などができることから、ホウ素成分を含有することが好ましい。本発明では、ホウ素成分との縮合反応や重合反応を抑制できるため、ガラス粉末（A）のホウ素成分の含有量が多い場合でも、焼成後に有機物が残留せず、黒色や灰色等に変色することはない。例えば、ホウ素成分の含有量が、ガラス粉末（A）全体に対して、2.0質量%以上、さらには5.0質量%以上、さらには10質量%以上、さらには15質量%以上の場合においても、焼成後に有機物が残留せず、黒色や灰色等に変色することはない。

[0022] ガラス粉末（A）のガラス転移温度は、より低温での焼成が可能で、焼成時間の短縮などができる観点から、400～600℃が好ましく、420～580℃がより好ましく、450～550℃がさらに好ましい。また、同様の観点から、ガラス粉末（A）の軟化点は、500～680℃が好ましく、520～650℃がより好ましく、550～630℃がさらに好ましい。ガラス転移温度が400℃未満、又は軟化点が500℃未満の場合、焼成中に垂れてしまうおそれがある。また、ガラス転移温度が600℃より大きい、又は軟化点が680℃より大きい場合、低温での焼成ができず、高温での焼成が必要となり、二ケイ酸リチウム系ガラスセラミックス等で作製されたセラミックスフレームが変形するおそれがある。ガラス転移温度及び軟化点の測定方法は後述する実施例に記載のとおりである。

[0023] ガラス粉末（A）の線熱膨張係数（50～500℃）は、支台歯の材質もしくはフレームの材質等に応じて適宜選択でき、特に限定されないが、 $4.0 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。他のある実施形態においては、ガラス粉末（A）の線熱膨張係数（50～500℃）は、 $6.1 \times 10^{-6} \sim 13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度であってもよく、 $6.3 \times 10^{-6} \sim 12.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。例えば、ジルコニアを主成分（例えば、50質量%以上、70質量%以上）とするフレーム用に歯科用陶材と

してペースト状歯科用ガラス組成物を用いる場合には、 $9.0 \times 10^{-6} \sim 11.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。アルミナを主成分（例えば、50質量%以上、70質量%以上）とするフレーム用に歯科用陶材としてペースト状歯科用ガラス組成物を用いる場合には、 $6.1 \times 10^{-6} \sim 8.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。線熱膨張係数は、試料を熱機械分析装置TMA8311（株式会社リガク製、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ）にて室温から 500°C まで加熱し、測定することができる。線熱膨張係数の調整は、公知の方法で行うことができ、例えば、 K_2O の含有量によって調整できる。

[0024] ガラス粉末（A）は、無機顔料、乳濁材等の顔料を含有してもよい。ガラス粉末（A）に含まれる無機顔料としては、例えば、酸化プラセオジウム、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化マンガン、酸化セリウム、酸化スズ化合物（例えば、酸化スズ（II）、酸化スズ（IV）、酸化スズ（IV）を成分とした複合酸化物（例えば、バナジウムスズ黄、クロムスズピンク等））、ピスマスバナジウム黄、バナジウムジルコニウム黄、プラセオジウム黄、コバルト青、マンガンピンク、クロムアルミナピンク、クロム鉄亜鉛、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）等が挙げられる。また、乳濁材としては、例えば、ケイ酸ジルコニウム、酸化スズ（IV）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化亜鉛、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化アルミニウム等が挙げられる。これらは、所望する色調に応じて適宜含有される。顔料は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] ガラス粉末（A）は、表面処理剤によって、表面処理されたものであってもよい。表面処理剤としては、シランカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特に限定されないが、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3,3,3-トリフル

オロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルブロモシラン、ジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 ω - (メタ) アクリロキシアルキルトリメトキシシラン ((メタ) アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数: 3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等)、 ω - (メタ) アクリロキシアルキルトリエトキシシラン ((メタ) アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数: 3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等) 等が挙げられる。表面処理剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] ガラス粉末 (A) としては、市販品を使用することもできる。市販品としては、無機顔料を含むものであってもよい。無機顔料を含まない市販品をガラス粉末 (A) として使用する場合、前記市販品に、無機顔料を加えて使用することができる。無機顔料を含むガラス粉末 (A) として使用できる市販品としては、セラビアン (登録商標) Z R (商品名、クラレノリタケデンタル株式会社製)、セラビアン (登録商標) Z R プレス (商品名、クラレノリタケデンタル株式会社製) 等が挙げられる。他の市販品としては、「ヴィン

テージAL」及び「ヴィンテージZR」（商品名、株式会社松風製）、「ノーベルロンド」（商品名、ノーベル・バイオケア・ジャパン株式会社製）、「セルコンセラムS」（商品名、デンツプライ三金株式会社製）等が挙げられる。

[0027] ガラス粉末（A）の含有量は、特に限定されないが、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物全体に対して、50～90質量%が好ましく、52～88質量%がより好ましく、54～84質量%がさらに好ましい。含有量が90質量%を越えると、ガラス粉末（A）と有機溶媒（B）の混練性が低下し、ペースト化しにくいおそれがある。一方、前記ガラス粉末の含有量が50質量%未満では、ガラス粉末と有機溶媒の混練物の粘性が低下し、築盛時の操作性が悪くなるおそれがある。なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は、本発明の効果を妨げない限り特に限定されず、適宜組み合わせ可能である。

[0028] ガラス粉末（A）の粒径は、使用部位に応じて設定することができ、特に限定されないが、1.0～10 μ mが好ましい。例えば、オペーク陶材として使用される場合、ペースト状歯科用ガラス組成物に含まれるガラス粉末（A）の粉末の平均粒子径は3.0～10 μ mが好ましい。ステイン用粉末陶材の平均粒子径は、1.0～7.0 μ mが好ましい。

[0029] ガラス粉末（A）の平均粒子径は、レーザー回折散乱法を用いた測定により求めることができる。レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2300：株式会社島津製作所製）により、0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用いて体積基準で測定することができる。

[0030] <有機溶媒（B）>

次に、有機溶媒（B）について説明する。

[0031] 有機溶媒（B）は、ガラス粉末に含有するホウ素成分との縮合反応や重合反応を抑制するため、分子内に2個以下の水酸基を有する有機溶媒である必

要がある。分子内に3個以上の水酸基を持つ有機溶媒を用いると、築盛後の焼成中に、ガラス粉末に含有するホウ素成分との縮合反応や重合反応が進み、燃え抜けが悪化して焼成後に有機物が残存し、黒色、又は灰色等に変色する。そのため、有機溶媒(B)は分子内に3個以上の水酸基を持つ有機溶媒を実質的に含まない。分子内に3個以上の水酸基を持つ有機溶媒の含有量は、当該ペースト状歯科用ガラス組成物の質量に対して、例えば、1000質量ppm以下とすることができ、100質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以下であることがより好ましく、1質量ppm以下であることがさらに好ましく、0.1質量ppm以下であることが特に好ましく、0質量ppmであることが最も好ましい。分子内に3個以上の水酸基を持つ有機溶媒としては、例えば、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の3価アルコール化合物等が挙げられる。

[0032] また、有機溶媒(B)は、粘度が大きすぎる有機溶媒を単独で使用した場合には、粘度が高すぎるために、ペースト作製が困難になるおそれがある点から、20℃における粘度が2500mPa・s以下であり、混練性やペーストの粘度の観点から、2100mPa・s以下が好ましく、1700mPa・s以下がより好ましく、1300mPa・s以下がさらに好ましい。一方で、垂れずに操作性の良いペースト性状に調整するため、20℃における粘度が、20mPa・s以上の有機溶媒が好ましく、50mPa・s以上がより好ましく、100mPa・s以上がさらに好ましく、150mPa・s以上が特に好ましい。

[0033] 本発明の有機溶媒(B)は、焼成後の色調に影響を及ぼさない程度に、より十分に燃え抜ける必要があるため、沸点が、350℃以下であるものが好ましく、320℃以下であるものがより好ましく、300℃以下であるものがさらに好ましく、280℃以下であるものが特に好ましい。さらに、沸点が100℃未満の有機溶媒を用いると、室温でも有機溶媒が揮発してペーストの乾燥が進んでしまい、ペーストの性状を安定に保持し難くなり、築盛時

において必要となる操作性が得られないおそれがあるため、沸点が100℃以上の有機溶媒が好ましい。有機溶媒（B）としては、沸点が、100～350℃であるものが好ましく、100～320℃であるものがより好ましく、100～300℃であるものがさらに好ましく、100～280℃であるものが特に好ましい。

[0034] 本発明の有機溶媒（B）としては、2価アルコール化合物、1価アルコール化合物が挙げられる。2価アルコール化合物としては、例えば、1，2-エタンジオール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，2-ペンタンジオール、1，5-ペンタンジオール、2，4-ペンタンジオール、1，2-ヘキサジオール、2，5-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量：200～600）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の炭素数2～15（好適には炭素数3～12、より好適には炭素数4～10）の直鎖を有する2価アルコール化合物；1-メチル-1，3-プロパンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-メチル-1，4-ブタンジオール、3-メチル-1，3-ブタンジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール、2-エチル-1，3-ヘキサジオール等の炭素数3～20（好適には炭素数4～15、より好適には炭素数5～12）の分岐鎖を有する2価アルコール化合物；3-ベンジルオキシ-1，2-プロパンジオール、4-ベンジルオキシ-1，2-ブタンジオール、4-ベンジルオキシ-1，3-ブタンジオール等の炭素数6～14のアリール基を有する2価アルコール化合物等が挙げられる。1価アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタ

ノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、2,2-ジメチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等の炭素数1~15の脂肪族基を有する1価アルコール化合物；エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ベンジルアルコール、3-(ベンジルオキシ)-1-プロパノール、2-(ベンジルオキシ)-1-ブタノール、5-(ベンジルオキシ)-1-ペンタノール等の炭素数6~14のアリール基を有する1価アルコール化合物などが挙げられる。これらのうち、ガラス粉末(A)への馴染みや粘度の観点から、2価アルコール化合物が好ましく、分岐鎖を有する2価アルコール化合物がより好ましく、1-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールがさらに好ましく、3-メチル-1,3-ブタンジオール（沸点：約203℃、20℃における粘度：約250mPa・s）、3-メチル-1,5-ペンタンジオール（沸点：約250℃、20℃における粘度：約173mPa・s）、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール（沸点：約

264℃、20℃における粘度：約1650 mPa・s)、2-エチル-1,3-ヘキサジオール(沸点：約244℃、20℃における粘度：約271 mPa・s)が特に好ましい。これらの有機溶媒(B)は、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0035] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物では、特に、分岐炭素構造を持つ2価アルコール化合物を含有させることで、ペーストの垂れが抑制されて、操作性を良好にすることができる。その理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推定している。すなわち、2価アルコール化合物が所定の炭素数の分岐鎖を有することで適度な極性が生じることから、ガラス粉末との馴染みが良くなるため、また、炭素数を増加させたとしても常温で固体化せず、適切な粘度、かつ沸点を持つ液性状を維持できるため、ガラス粉末と混合した際に、ペーストが乾くこともなく、ペーストの垂れが抑制できると推定している。

[0036] <増粘剤(C)>

本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、さらに増粘剤(C)を含有してもよい。ただし、増粘剤(C)は、分子内に3個以上の水酸基を持つ有機化合物を除く。本発明のペースト状歯科用ガラス組成物では、有機溶媒(B)を含有させることで、増粘剤(C)を最小限にすることができる。増粘剤(C)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明に用いる増粘剤(C)は、20℃における粘度が2500 mPa・sより大きい有機化合物(C-1)、常温で固体である有機化合物(C-2)、及び無機化合物(C-3)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

[0037] 増粘剤(C)は、前記と同様の理由で、分子内に3個以上の水酸基を持つ有機化合物を実質的に含まない。分子内に3個以上の水酸基を持つ有機化合物の含有量は、当該ペースト状歯科用ガラス組成物の質量に対して、例えば、1000質量ppm以下とすることができ、100質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以下であることがより好ましく、1質量ppm以下であることがさらに好ましく、0.1質量ppm以下であることが

特に好ましく、0質量ppmであることが最も好ましい。分子内に3個以上の水酸基を持つ有機化合物としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシセルロース、ギドロキシエチルセルロース、キサンタンガム、グアーガム、カラギーナン、タマリンドシードガム、ペクチン等の多糖類化合物；ソルビトール、エリスリトール、キシリトール、トレハロース等の糖アルコール化合物；ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール等の合成ポリオール化合物等が挙げられる。本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、有機溶媒であっても、増粘剤であっても、分子内に3個以上の水酸基を持つ有機化合物を実質的に含まない。

[0038] 本発明に用いられる20℃における粘度が2500mPa・sより大きい有機化合物(C-1)(以下、単に「有機化合物(C-1)」と称することがある)としては、良好な増粘性が得られるものであれば特に限定されないが、例えば、2,2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-(メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン(通称「Bis-GMA」)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート(UDMA)等のラジカル重合性の多官能(メタ)アクリレート；ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル等が挙げられる。有機化合物(C-1)の粘度の上限値は特に限定されないが、高粘度すぎると、有機溶媒(B)の燃え抜けを阻害するおそれや、増粘剤(C)自身の燃え抜けが悪いおそれ等の燃え抜けを悪化させるおそれがある点、及び焼成後の色調への影響や気泡が発生する可能性がある点から、20℃における粘度が150000mPa・s以下であってもよい。有機化合物(C-1)の20℃における粘度としては、2700mPa・s以上が好ましく、2900mPa・s以上がより好ましく、3000mPa・s以上がさらに好ましい。

[0039] 本発明に用いられる常温で固体である有機化合物(C-2)(以下、単に「有機化合物(C-2)」と称することがある)としては、例えば、ポリア

クリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール（分子量：1000以上）、ポリビニルピロリドン等の水溶性の高分子化合物、低分子量の脂肪酸化合物等が挙げられる。前記脂肪酸化合物としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等の炭素数10～30の脂肪酸基を有する脂肪酸金属塩；モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル；12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の脂肪酸アミド等が炭素数8～30の脂肪酸基を有する化合物が挙げられ、炭素数10～28の脂肪酸基を有する化合物が好ましい。有機化合物（C-2）は、常温で流動性を有しない有機化合物を含み、さらに流動性を有するペースト状の有機化合物、スラリー状の有機化合物も含むが、流動性を有し、かつ20℃における粘度が1500000 mPa・s以下の有機化合物は、有機化合物（C-1）に含むものとする。

[0040] 有機化合物（C-1）、又は（C-2）の含有量は、有機溶媒（B）の含有により、最小限に抑制することができる。ペースト状歯科用ガラス組成物が有機化合物（C-1）又は（C-2）を含む場合、有機化合物（C-1）又は有機化合物（C-2）の含有量は、ペースト状歯科用ガラス組成物全体に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～8.0質量%がより好ましく、0.1～6.0質量%がさらに好ましい。前記含有量が0.01質量%以上の場合、増粘効果が得られ、ペーストが垂れにくくなり、操作性がより良好である。前記含有量が10質量%以下の場合、組成物の粘度が高くなりすぎずペースト性状が適度に柔らかく、より塗布しやすくなり均一に築盛することがより容易になる。ペースト状歯科用ガラス組成物が有機化合物（C-1）及び有機化合物（C-2）の両方を含む場合は、有機化合物（C-1）と有機化合物（C-2）の合計含有量が前記範囲内であることが好ましい。また、ペースト状歯科用ガラス組成物が有機化合物（C-1）又

は(C-2)を含む場合、高粘度の成分が多量に配合されると、有機溶媒(B)の燃え抜けを阻害するおそれ、増粘剤(C)自身の燃え抜けが悪いおそれ等の燃え抜けを悪化させるおそれがある点、及び色調への影響や気泡が発生する可能性がある点から、有機化合物(C-1)又は有機化合物(C-2)の含有量(有機化合物(C-1)及び有機化合物(C-2)の両方を含む場合は有機化合物(C-1)と有機化合物(C-2)の合計含有量)は、ペースト状歯科用ガラス組成物全体において、有機溶媒(B)の含有量より少ないことが好ましい。

[0041] 本発明に用いられる無機化合物(C-3)としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物粒子、又はこれらからなる複合酸化物粒子、燐酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、フッ化イットリウム、フッ化イッテルビウム、スメクタイト(ケイ酸アルミニウムマグネシウム)、ベントナイト、水ガラス(ケイ酸ナトリウム水溶液)等が挙げられる。これらのうち、火炎熱分解法で作製されるシリカ、アルミナ、チタニアの粒子が好ましく、例えば、日本アエロジル株式会社製の「アエロジル(登録商標)OX50」、「アエロジル(登録商標)50」、「アエロジル(登録商標)130」、「アエロジル(登録商標)200」、「アエロジル(登録商標)380」、「アエロジル(登録商標)MOX80」、「アエロジル(登録商標)R972」、「アエロジル(登録商標)RY50」、「アエロキサイド(登録商標)AluC」、「アエロキサイド(登録商標)TiO₂P25」、「VP Zirconium Oxide 3-YSZ」、「VP Zirconium Oxide 3-YSZ PH」が用いられる。より好ましくは、火炎熱分解法で作製されるシリカ粒子が用いられ、例えば、日本アエロジル株式会社製の商品名「アエロジル(登録商標)」シリーズが用いられる。

[0042] 無機化合物(C-3)が粒子である場合には、表面処理剤によって、表面処理されたものであってもよい。表面処理剤としては、シランカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特に限定されないが、

メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルブモシラン、ジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 ω -（メタ）アクリロキシアルキルトリメトキシシラン（（メタ）アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、 ω -（メタ）アクリロキシアルキルトリエトキシシラン（（メタ）アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等）等が挙げられる。表面処理剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 粒子の平均粒子径としては、組成物中での均一分散性の観点から1~50

nmが好ましく、5～40nmがより好ましい。なお、平均粒子径は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、無作為に選択した100個の粒子の粒子径の平均値として測定できる。なお、粒子が非球状である場合には、粒子径は、フィラー粒子の最長と最短の長さの算術平均をもって粒子径とし、凝集粒子である場合には、一次粒子の粒子径とする。

[0044] 粒子の形状としては特に制限されることなく、不定形又は球形の粒子の粉末として用いることができる。

[0045] 無機化合物(C-3)の含有量は、有機溶媒(B)の含有により、最小限に抑制することができる。ペースト状歯科用ガラス組成物が無機化合物(C-3)を含む場合、無機化合物(C-3)の含有量は、ペースト状歯科用ガラス組成物全体に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.005～5.0質量%がより好ましく、0.01～1.0質量%がさらに好ましく、0.05～0.4質量%が特に好ましい。前記含有量が0.001質量%以上の場合、増粘効果が得られ、ペーストが垂れにくくなり、操作性がより良好である。前記含有量が10質量%以下の場合、組成物の粘度が高くなりすぎずペースト性状が適度に柔らかく、より塗布しやすくなり均一に築盛することがより容易になり、焼成後に顕著な白濁が発生するおそれがない。また、ペースト状歯科用ガラス組成物が無機化合物(C-3)を含む場合、多量に配合されると、特定の成分(Si、Al、Ti等)が色調に影響するおそれがあり、所望の色調が得られない可能性がある点から、無機化合物(C-3)の含有量は、ペースト状歯科用ガラス組成物全体において、有機溶媒(B)の含有量より少ないことが好ましい。

[0046] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、ガラス粉末(A)、有機溶媒(B)、及び増粘剤(C)以外にも、本発明の効果を妨げない限り、さらに他の成分(任意の成分)を含んでもよい。このような他の成分としては、水、着色剤、pH調整剤、重合促進剤、重合開始剤等が挙げられる。着色剤は非晶質であっても結晶質であってもよい。また、ガラス粉末(A)は着色剤として結晶質の粉末を含んでいてもよい。着色剤としては、例えば、焼成の

際に脱色する着色剤等が挙げられる。焼成の際に脱色する着色剤としては、有機溶媒に溶解する食用色素が挙げられる。食用色素としては、黄色4号（タートラジン）、黄色5号（サンセットイエローFCF）、赤色2号（アマランス）、赤色102号（ニューコクシン）、青色1号（ブリリアントブルーFCF）、青色2号（インジゴカルミン）、緑色3号（ファストグリーンFCF）、赤色102号（ニューコクシン）等の芳香族基を2個以上含有する有機色素；アシッドレッド289、プロモピロガロールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン6GP、ローダミン3GO、ローダミン123、エオシン、エオシンB、エオシンY、フルオレセイン、フルオレセインイソチオシアネート等のキサンテンを母核とする縮合芳香族基を含有する有機色素（キサンテン系色素）；コチニール色素（カルミン酸色素）；ビートレッド（主成分：イソベタニン及びベタニン）、ベタニン、イソベタニン、プロベタニン、ネオベタニン等のベタレイン系色素等が挙げられる。ある実施形態では、ガラス粉末（A）、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20℃における粘度が2500 mPa・s以下の有機溶媒（B）を含有し、分子内に3個以上の水酸基を有する有機化合物と、焼成の際に脱色する着色剤とを実質的に含まない、ペースト状歯科用ガラス組成物が挙げられる。焼成の際に脱色する着色剤を実質的に含まないとは、分子内に3個以上の水酸基を持つ有機溶媒の含有量について説明したとおりである。他の成分の含有量は、特に限定されないが、15.0質量%以下であることが好ましく、12.0質量%以下であることがより好ましい。

[0047] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、セラミックス製のインレー、アンレー、ラミネートベニア、及びクラウン等の歯科用補綴物の作製に用いることができる。

[0048] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物を築盛する対象となるフレームとしては、特に限定されず、金属フレーム、セラミックスフレーム（例えば、ジルコニアフレーム）等が挙げられる。

[0049] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物の使用用途は特に限定されず、ボ

ディー陶材（デンチン色陶材）、サービカル陶材、インサイザル陶材（エナメル色陶材）、トランスルーセント陶材、オペーク陶材、ステイン陶材等として使用することができる。

[0050] 歯科用補綴物を作製するためには、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物を築盛した後に、焼成する。焼成温度（焼成最高温度）は、陶材の種類、使用形態等に応じて適宜変更できるため、無機顔料が発色できる限り特に限定されないが、700℃以上が好ましく、730℃以上がより好ましく、760℃以上がさらに好ましい。焼成温度の上限は、特に限定されないが、1050℃以下が好ましく、1000℃以下がより好ましく、980℃以下がさらに好ましい。焼成最高温度までの焼成時の昇温速度は、陶材の種類に応じて適宜変更でき、特に限定されないが、10～70℃/分程度が好ましく、20～60℃/分程度がより好ましい。また、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物を築盛した後の焼成を行う前に、乾燥してもよく、乾燥条件は特に限定されない。さらに、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物を築盛した後の焼成は、ガラス組成物の内部に存在する気泡を大幅に減少させて得られる歯科用補綴物がより透明性に優れ、より優れた審美性が得られる点から、真空下で行う真空焼成としてもよい。真空焼成における真空度は、特に限定されず、750mmHg以下であってもよい。真空開始温度は、特に限定されず、550～700℃程度であってもよい。

[0051] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物の好適な製造方法としては、ガラス粉末（A）、及び有機溶媒（B）を混合する工程を有する製造方法が挙げられる。混合の条件は、特に限定されず、含有させる成分を一括投入してもよいし、分割投入してもよい。混合する混練機は通常の混練機を用いることができる。例えば、乳鉢、二軸混練機（ツインミックス）、三軸混練機（トリミックス）、ニーダー、プラネタリーミキサー等が挙げられる。これらのうち、乳鉢、プラネタリーミキサーを用いることが好ましい。

[0052] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、使用時に築盛が可能なペースト状となればよい。例えば、有機溶媒（B）を含む液成分（第1剤）と

、ガラス粉末（A）を含む粉成分（第2剤）とからなる歯科用陶材キットとして提供し、使用者によって使用直前に第1剤と第2剤を混合して、ペースト状歯科用ガラス組成物としてもよい。このようなキットの形態において、上述の説明に基づいて、各成分（A）、（B）の種類、含有量、沸点等を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。

[0053] 本発明の他の実施形態としては、歯を治療する（例えば、審美歯科治療、欠損歯治療、人工歯等の補綴修復治療、う蝕治療等）ための、ガラス粉末（A）、及び有機溶媒（B）を含有するペースト状歯科用ガラス組成物の使用が挙げられる。

[0054] 前記したいずれの実施形態においても、前記の説明に基づいて、各成分の種類、含有量、沸点等を適宜変更でき、任意の成分について、追加、削除等の変更をすることができる。また、前記したいずれの実施形態においても、各ペースト状歯科用ガラス組成物の組成と特性の値を適宜変更して組み合わせることもできる。

[0055] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、前記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0056] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0057] 実施例1～27、及び比較例1～7

各実施例及び比較例のペースト状歯科用ガラス組成物を以下のように調製し、その特性を評価した。結果を表2及び表3に示す。

[0058] [ペースト状歯科用ガラス組成物の調製]

ガラス粉末（A）は、表1に記載の成分（単位：質量％）になるように各原料を混合して、熱処理・冷却したガラスを作製し、粉碎したガラス粉末（A-1）、（A-2）、（A-3）、又は市販品であるセラビアン（登録商

標) Z R エクスターナルステイン R e d (クラレノリタケデンタル株式会社製) を使用した。

[0059] [表1]

| 成分 | (A-1) | (A-2) | (A-3) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 65.3 | 68.6 | 63.3 |
| Al ₂ O ₃ | 6.8 | 6.4 | 7.4 |
| CaO | 1.2 | 1.1 | 1.2 |
| K ₂ O | 5.4 | 5.3 | 5.5 |
| Na ₂ O | 4.6 | 3.6 | 5.3 |
| B ₂ O ₃ | 15.9 | 14.2 | 16.5 |
| ZnO | 0.8 | 0.8 | 0.8 |

[0060] 続いて、ガラス粉末 (A) と表 2 又は表 3 に記載の各成分を、表 2 又は表 3 に記載の質量%で、常温下、約 10 分間乳鉢中で混和して、ペースト状歯科用ガラス組成物を調製した。なお、使用した成分については、以下の通りである。

[0061] [有機溶媒 (B)]

3-メチルー1, 3-ブタンジオール: 株式会社クラレ製、沸点: 約 203℃、20℃における粘度: 約 250 mPa・s

3-メチルー1, 5-ペンタンジオール: 株式会社クラレ製、沸点: 約 250℃、20℃における粘度: 約 173 mPa・s

2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール: 東京化成工業株式会社製、沸点: 約 264℃、20℃における粘度: 約 1650 mPa・s

2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール: 東京化成工業株式会社製、沸点: 約 244℃、20℃における粘度: 約 271 mPa・s

1, 3-ブタンジオール: 東京化成工業株式会社製、沸点: 約 207℃、20℃における粘度: 約 96 mPa・s

1, 4-ブタンジオール: 東京化成工業株式会社製、沸点: 約 235℃、20℃における粘度: 約 85 mPa・s

1, 5-ペンタンジオール: 東京化成工業株式会社製、沸点: 約 239℃、20℃における粘度: 約 128 mPa・s

1, 2-ヘキサンジオール：東京化成工業株式会社製、沸点：約222℃、
20℃における粘度：約87 mPa·s

ポリエチレングリコール（分子量200）：東京化成工業株式会社製、沸点
：約250℃（220℃で分解）、20℃における粘度：約65 mPa·s

エチレングリコールモノベンジルエーテル：東京化成工業株式会社製、沸点
：約244℃、20℃における粘度：約41 mPa·s

エチレングリコールモノフェニルエーテル：東京化成工業株式会社製、沸点
：約244℃、20℃における粘度：約29 mPa·s

トリエチレングリコールモノメチルエーテル：東京化成工業株式会社製、沸
点：約248℃、20℃における粘度：約8 mPa·s

[0062] [増粘剤 (C)]

Bis-GMA：シグマ アルドリッチ ジャパン社、20℃における粘度
：約100000 mPa·s

12-ヒドロキシステアリン酸：東京化成工業株式会社製、白色固体

アエロジル（登録商標）R976S：日本アエロジル株式会社製、疎水性微
粒子シリカ、白色粉末

アエロジル（登録商標）300：日本アエロジル株式会社製、親水性微粒子
シリカ、白色粉末

[0063] [有機溶媒 (B) 以外の有機溶媒]

グリセリン：東京化成工業株式会社製、沸点：約290℃、20℃における
粘度：約1412 mPa·s

1, 2, 4-ブタントリオール：東京化成工業株式会社製、沸点：約312
℃

1, 2, 3-ブタントリオール：東京化成工業株式会社製、沸点：約305
℃

1, 2, 6-ヘキサントリオール：東京化成工業株式会社製、沸点：約34
5℃、20℃における粘度：2460 mPa·s

[0064] [増粘剤 (C) 以外の増粘剤]

キサンタンガム：東京化成工業株式会社製、薄黄色固体

メチルセルロース：東京化成工業株式会社製、白色固体

[0065] [その他]

精製水：健栄製薬株式会社製、沸点：約100℃、20℃における粘度：約1 mPa・s

[0066] (1) ガラス粉末(A)のガラス転移温度、及び軟化点の測定方法

JIS T 6526:2018に準拠し、熱機械分析装置TMA8311(株式会社リガク製、昇温速度10℃/分、圧縮荷重法にて測定)を使用し、測定した熱膨張曲線より求めた(n=3)。平均値をガラス転移温度、及び軟化点とした。

[0067] (2) ペーストの粘度の測定方法

前記調製したペースト状歯科用ガラス組成物を、常温下、20rpmの条件下にてB型粘度計(ブルックフィールド粘度計)で粘度を測定し、平均値を算出した(n=3)。ペーストの粘度としては、2000~80000 mPa・sが好ましく、3500~65000 mPa・sがより好ましく、5000~55000 mPa・sがさらに好ましく、7000~45000 mPa・sが特に好ましい。

[0068] (3) ペーストの垂れ性の測定方法

前記調製したペースト状歯科用ガラス組成物500±10mgをガラス板に載せた後、垂直に傾けてから90秒後のペーストの動いた距離(mm)を測定し、平均値を算出した(n=3)。ペーストの垂れ性としては、80mm以下が好ましく、40mm以下がより好ましく、10mm以下がさらに好ましく、5mm以下が特に好ましい。

[0069] (4) 焼成後の変色評価、及び焼成後の外観評価の方法

前記調製したペースト状歯科用ガラス組成物を縦10mm×横35mmのジルコニアプレートに築盛した後、表2及び表3に記載の焼成条件で焼成して、焼結体を得た。得られた焼結体の変色について、目視にて色を確認した(n=3)。すべての焼結体の試料が変色(黒色変色、又は灰色変色など)

していない場合、「○」と評価し、1つでも変色している場合、「△」と評価した。

また、得られた焼結体の外観について、以下の評価基準で評価した（n = 3）。例えば、すべての焼結体の試料が「○」の基準を満たす場合、「○」と評価し、1つでも「△」の試料がある場合、「△」と評価した。

<評価基準>

○：透明感があり十分に焼成できている、又は顔料配合の場合は十分に発色できている。

△：若干の透明感の低下が見られる、又は顔料配合の場合には発色が若干小さい。

×：透明感がなく焼成ができていない、又は顔料配合の場合には発色していない。

[0070] その結果、分子内に3個以上の水酸基を有する有機溶媒を含む比較例1～5、及び分子内に3個以上の水酸基を有する増粘剤を含む比較例6、7では、焼成後に目視で有機物に起因する黒色、又は灰色への変色が見られたのに対して、実施例1～27では、変色が見られなかった。また、実施例1～27では、ペーストの垂れが抑制されており、好ましい粘度のペーストであるため、築盛作業での操作性が良好であることが確認された。

[0071]

[表2]

| 成分(質量%) | 実施例No | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| ガラス粉末(A) | 67.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 0.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 67.0 |
| (A-1) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A-2) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A-3) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| セラピアンZR エクスターナルステイン Red | 0.0 | 0.0 | 67.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 67.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3-メチル-1,3-ブタンジオール | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 28.0 | 28.0 | 28.0 |
| 3-メチル-1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,3-ブタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,4-ブタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2-ヘキサンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ポリエチレングリコール(分子量200) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| エチレングリコールモノメチルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| エチレングリコールモノフェニルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| トリエチレングリコールモノメチルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-1) Bis-GMA | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-2) 1,2-エトキシビスアクリン酸 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-3) アエロジル®R976S | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| アエロジル®300 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| グリセリン | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,4-ブタントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,3-ブタントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,6-ヘキサントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| キサンタンガム | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| メチルセルロース | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 精製水 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| その他の | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ガラス粉末(A)のガラス転移温度[°C] | 470 | 482 | 455 | 540 | 470 | 470 | 470 | 470 | 540 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 |
| ガラス粉末(A)の軟化点[°C] | 560 | 558 | 554 | 615 | 560 | 560 | 560 | 560 | 615 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 |
| ペースト粘度[mPa·s] | 8500 | 9000 | 8500 | 12000 | 7500 | 35500 | 9000 | 4000 | 4500 | 3500 | 4500 | 4000 | 2500 | 8500 | 8500 | 8000 |
| ペースト垂れ性[mm] | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 3.0 | 0.5 | 1.0 | 30 | 21 | 35 | 20 | 32 | 58 | 1.0 | 1.0 | 1.5 |
| 焼成温度[°C] * | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 |
| 焼成後の変色(黒色変色、又は灰色変色など)の有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 焼成後の外観評価 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

*表中、焼成温度は焼成最高温度を意味し、焼成温度以外の条件は、乾燥時間6分、焼成開始温度400°C、昇温速度45°C/分、真空開始温度650°C、真空度720mmHg、至温急冷で行った。

[表3]

| 成分(質量%) | 実施例No | | | | | | | | | | 比較例No | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ガラス粉末(A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A-1) | 67.0 | 67.0 | 67.0 | 66.6 | 62.0 | 66.6 | 62.0 | 66.6 | 67.0 | 66.6 | 66.6 | 67.0 | 67.0 | 61.0 | 61.0 | 67.0 | 60.0 | 60.0 |
| (A-2) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (A-3) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| セラビアンZR エクスターナルステイン Red | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3-メチル-1,3-ブタンジオール | 28.0 | 32.6 | 32.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 28.0 | 28.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3-メチル-1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,3-ブタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,4-ブタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,5-ペンタンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2-ヘキサンジオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ポリエチレングリコール(分子量200) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| エチレングリコールモノベンジルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| エチレングリコールモノフェニルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| トリエチレングリコールモノメチルエーテル | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-1) Bis-GMA | 5.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-2) 12-ヒドロキシステアリン酸 | 0.0 | 0.40 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.40 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-3) アエロジルR976S | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0 | 0.0 | 0.40 | 5.0 | 0.0 | 0.40 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C-3) アエロジルR300 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| グリセリン | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.0 | 23.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (B)以外の有機溶媒 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 39.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,4-ブタントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,3-ブタントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 38.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 1,2,6-ヘキサントリオール | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| (C)以外の増粘剤(糖類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| メチルセルロース | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 精製水 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ガラス粉末(A)のガラス転移温度[°C] | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 | 470 |
| ガラス粉末(A)の軟化点[°C] | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 | 560 |
| ペースト粘度[mPa·s] | 30000 | 36500 | 42000 | 14500 | 28000 | 18500 | 36500 | 6000 | 12000 | 30500 | 37000 | 44500 | 34000 | 43000 | 43000 | 44000 | 10500 | 12000 |
| ペースト垂れ性[mm] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 10 | 3.0 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 焼成温度[°C] | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 | 760 |
| 焼成後の外観評価 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 黒色化 | 黒色化 | 黒色化 | 黒色化 | 黒色化 | 灰色化 | 灰色化 |

*表中、焼成温度は焼成最高温度を意味し、焼成時間6分、焼成開始温度400°C、昇温速度45°C/分、真空開始温度650°C、真空度720mmHg、室温急冷で行った。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は、ペーストの垂れも抑制されて

、操作性が良好であるため、築盛作業が容易になる。特に、セラミック歯冠の需要が益々増大し、個々の審美要求が高まっていることに伴い、歯科用陶材の使用頻度が増えることが予想されるため、本発明のペースト状歯科用ガラス組成物は有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末（A）、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20℃における粘度が2500 mPa・s以下の有機溶媒（B）を含有し、分子内に3個以上の水酸基を有する有機化合物を実質的に含まない、ペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項2] 増粘剤（C）をさらに含有し、前記増粘剤（C）が、20℃における粘度が2500 mPa・sより大きい有機化合物（C-1）、常温で固体である有機化合物（C-2）、及び無機化合物（C-3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項3] 前記有機溶媒（B）が2価アルコール化合物である、請求項1又は2に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項4] 前記有機溶媒（B）が、炭素数3～20の分岐鎖を有する2価アルコール化合物である、請求項1～3のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項5] 前記炭素数3～20の分岐鎖を有する2価アルコール化合物が、1-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、及び2-エチル-1,3-ヘキサンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項4に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項6] 前記有機溶媒（B）の沸点が100～350℃である、請求項1～5のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項7] 前記有機溶媒（B）の20℃における粘度が20 mPa・s以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。

- [請求項8] 前記ガラス粉末（A）のガラス転移温度が400～600℃である、請求項1～7のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項9] 前記ガラス粉末（A）の軟化点が500～680℃である、請求項1～8のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物を700～1050℃で焼成する工程を含む、歯科用補綴物の製造方法。
- [請求項11] ガラス粉末（A）、及び分子内に2個以下の水酸基を有し、かつ20℃における粘度が2500 mPa・s以下の有機溶媒（B）を混合する工程を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のペースト状歯科用ガラス組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044173

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| A61K 6/77(2020.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 13/083(2006.01)i FI: A61K6/77; A61C5/70; A61C13/083 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K6/77; A61C5/70; A61C13/083 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2020-117499 A (SHOFU INC.) 06 August 2020 (2020-08-06) claims, paragraphs [0014]-[0019], examples | 1-11 |
| Y | | 2 |
| X | JP 3-77804 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 03 April 1991 (1991-04-03) claims, p. 2, upper right column, line 13 to lower right column, line 15, examples | 1-11 |
| Y | | 2 |
| X | JP 2009-143839 A (TOKUYAMA DENTAL CORP.) 02 July 2009 (2009-07-02) claims, paragraphs [0033]-[0035], examples | 1, 3-11 |
| Y | | 2 |
| X | JP 5-139926 A (KYOCERA CORP.) 08 June 1993 (1993-06-08) claims, examples | 1, 3-11 |
| Y | | 2 |
| X | JP 2015-227312 A (SHOFU INC.) 17 December 2015 (2015-12-17) claims, paragraphs [0010]-[0014], [0031], [0032], examples | 1-2, 8-9, 11 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 06 January 2022 | | Date of mailing of the international search report 25 January 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044173

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| JP | 2020-117499 | A | 06 August 2020 | US 2020/0330331 A1 claims, paragraphs [0028]-[0042], examples EP 3711742 A2 | |
| JP | 3-77804 | A | 03 April 1991 | (Family: none) | |
| JP | 2009-143839 | A | 02 July 2009 | (Family: none) | |
| JP | 5-139926 | A | 08 June 1993 | (Family: none) | |
| JP | 2015-227312 | A | 17 December 2015 | (Family: none) | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|--------------------------|-----------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/77(2020.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 13/083(2006.01)i FI: A61K6/77; A61C5/70; A61C13/083</p> | | | | | | | | | | |
| <p>B. 調査を行った分野</p> | | | | | | | | | | |
| <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K6/77; A61C5/70; A61C13/083</p> | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> | | | 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2022年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2022年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2022年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2022年 | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2022年 | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2022年 | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)</p> | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> | | | | | | | | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | |
| X | JP 2020-117499 A (株式会社松風) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 特許請求の範囲, [0014]-[0019], 実施例 | 1-11 | | | | | | | | |
| Y | | 2 | | | | | | | | |
| X | JP 3-77804 A (日本電気硝子株式会社) 03.04.1991 (1991 - 04 - 03) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第13行-右下欄第15行, 実施例 | 1-11 | | | | | | | | |
| Y | | 2 | | | | | | | | |
| X | JP 2009-143839 A (株式会社トクヤマデンタル) 02.07.2009 (2009 - 07 - 02) 特許請求の範囲, [0033]-[0035], 実施例 | 1,3-11 | | | | | | | | |
| Y | | 2 | | | | | | | | |
| X | JP 5-139926 A (京セラ株式会社) 08.06.1993 (1993 - 06 - 08) 特許請求の範囲, 実施例 | 1,3-11 | | | | | | | | |
| Y | | 2 | | | | | | | | |
| X | JP 2015-227312 A (株式会社松風) 17.12.2015 (2015 - 12 - 17) 特許請求の範囲, [0010]-[0014], [0031]-[0032], 実施例 | 1-2, 8-9, 11 | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p> | | | | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 | 06.01.2022 | 国際調査報告の発送日 25.01.2022 | | | | | | | | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 石井 裕美子 4C 3402 電話番号 03-3581-1101 内線 3452 | | | | | | | | | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044173

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2020-117499 A | 06.08.2020 | US 2020/0330331 A1 Claims, [0028]-[0042], Examples EP 3711742 A2 | |
| JP 3-77804 A | 03.04.1991 | (ファミリーなし) | |
| JP 2009-143839 A | 02.07.2009 | (ファミリーなし) | |
| JP 5-139926 A | 08.06.1993 | (ファミリーなし) | |
| JP 2015-227312 A | 17.12.2015 | (ファミリーなし) | |