



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0073230
(43) 공개일자 2025년05월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C01B 33/18</i> (2006.01) <i>A61C 13/00</i> (2017.01)
 <i>A61C 8/00</i> (2006.01) <i>A61K 6/849</i> (2020.01)
 <i>A61K 6/878</i> (2020.01) <i>A61K 6/887</i> (2020.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C01B 33/18</i> (2013.01)
 <i>A61C 13/0022</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7012586
 (22) 출원일자(국제) 2023년08월09일
 심사청구일자 2025년04월17일
 (85) 번역문제출일자 2025년04월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029044
 (87) 국제공개번호 WO 2024/070260
 국제공개일자 2024년04월04일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2022-153435 2022년09월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈
 일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 38만 9고</p> <p>(72) 발명자
 오야, 나오키
 일본 도쿄도 1100016 다이토구 다이토 1쵸메 38만 9고, 가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈
 모리사키, 히로시
 일본 도쿄도 1100016 다이토구 다이토 1쵸메 38만 9고, 가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈</p> <p>(74) 대리인
 특허법인한성</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 치과용 경화성 조성물, 치과 절삭 가공용 블랭크, 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조방법 및 치과용 충전재

(57) 요약

실리카계 복합 산화물의 구형 입자를 포함하고, 두께에 의해서 외관 색이 변화되기 어려운 하이브리드 레진으로 이루어지는 피절삭 가공부를 가지는 치과 절삭 가공용 블랭크를 제공하는 것. 테트라에틸실리케이트나 테트라(n-부톡시)지르코네이트 등의 축합성 화합물이 용해된 원료용액을 염기성 용액에 첨가해서 실리카계 복합 산화물의 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시킬 때에, 상기 각 용액의 용매조성을 제어하는 것에 의해 수득되는, 실리카 함유율이 80~92몰%이고, 실리카 코어를 가지지 않는 구형 입자인 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는, 평균 1차 입자경이 350~600nm의 실리카계 복합 산화물 분립체를, 라디칼 중합성 단량체 100질량부에 대해서 100~800질량부를 포함하는 치과용 경화성 조성물의 경화체를 피절삭 가공부로서 사용한다.

(52) CPC특허분류

A61C 8/0012 (2013.01)

A61K 6/849 (2020.01)

A61K 6/878 (2020.01)

A61K 6/887 (2020.01)

C01P 2004/34 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 유기용매를 함유하는 제1 용매에, 축합성 규소 화합물 및 축합성 금속 화합물을 용해함으로써, 원료용액을 준비하는 공정과,

제2 유기용매 및 물을 함유하는 제2 용매를 포함하는 염기성 용액에, 상기 원료용액을 첨가하고, 상기 축합성 규소 화합물과 상기 축합성 금속 화합물을 가수분해·축합시킴으로써, 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92몰%인 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시키는 공정을 포함하고,

상기 제1 유기용매 중, 메탄올의 함유율이 80질량% 이상이고,

상기 제2 유기용매 중, 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올 및 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올의 합계 함유율이 80질량% 이상이고, 동시에, 탄소 수 3 이하의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율이 5~50질량%이고,

상기 제1 유기용매 및 상기 제2 유기용매의 합계 질량에 대해서, 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율이 65질량% 이상이 되도록, 상기 염기성 용액 중에 상기 원료용액을 첨가함으로써, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 상기 구형 입자의 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 상기 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시키는 것을 특징으로 하는 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조방법.

청구항 2

제2 항에 있어서,

상기 원료용액의 준비공정이,

실리콘 알콕사이드, 메탄올, 물, 및 산을 혼합함으로써, 상기 실리콘 알콕사이드의 부분 가수분해물 및/또는 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머가 용해된 제1 조성물을 조제하는 공정과,

상기 금속의 금속 알콕사이드와, 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매를 혼합함으로써, 상기 금속 알콕사이드, 그 부분 가수분해물, 및 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머의 적어도 하나가 용해된 제2 조성물을 조제하는 공정과,

상기 제1 조성물 및 상기 제2 조성물을 혼합해서 상기 원료용액을 조제하는 공정을 포함하는 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조방법.

청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서,

상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값이 1.00~1.30의 범위 내인 실리카계 복합 산화물 구형 분립체의 제조방법.

청구항 4

규소와, 적어도 지르코늄을 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92몰%이고, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값이 1.00~1.30의 범위 내이고, 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체인 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 단량체를 함유하는 치과용 경화성 조성물에 배합되는 치과용 충전제.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 라디칼 중합성 단량체가 (메트)아크릴 화합물계 라디칼 중합성 단량체이고,

25℃, 파장 589nm의 광에 대한, 상기 구형 입자의 굴절율을 n_f 로 나타내고, 상기 라디칼 중합성 단량체의 경화

체 굴절율을 n_p 로 나타냈을 때에, 하기 식을 만족하는 치과용 충전재.

$$0.01 < n_F - n_p < 0.1$$

청구항 6

라디칼 중합성 단량체: 100질량부, 및

규소와, 적어도 지르코늄을 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92몰%이고, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체: 100~800질량부를 포함하는 치과용 경화성 조성물.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값이 1.00~1.30인 치과용 경화성 조성물.

청구항 8

제6 항 또는 제7 항에 있어서,

색소를 추가로 포함하는 치과용 경화성 조성물.

청구항 9

제6 항 내지 제8 항 중 어느 한 항에 기재된 치과용 경화성 조성물의 경화체를 포함하는 피절삭 가공부를 가지는 치과 절삭 가공용 블랭크.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치과용 경화성 조성물, 치과 절삭 가공용 블랭크, 실리카계 복합 산화물 분립체 및 치과용 충전재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 치과충전 치료에서 사용되는 복합 레진(이하, 「CR」이라고 약칭하기도 한다.)은 하이브리드 레진(이하, 「HR」이라고 약칭하기도 한다.)으로 불리는 경화체를 제공하는 치과용 경화성 조성물이다. 또, HR은 치과 보철 수복에 사용되는 인레이, 온레이, 크라운, 브릿지, 임플란트 상부 구조체 등이 재료로서도 널리 사용되고 있다.

[0003] HR의 원료가 되는 치과용 경화성 조성물은 강도 등의 점에서, 실리카 등의 무기 충전재, 메타크릴레이트 수지 등의 중합성 단량체 및 중합개시제를 함유하는 조성물로 이루어지고, 절삭이나 연마의 작업성이나 고심미성의 관점에서, 무기 충전재로서는 구형 무기 산화물 입자로 이루어지는 분립체(무기 분립체)가 사용되는 경우가 많다(특허문헌 1 참조). 그리고 구형 무기 산화물 입자의 분립체인 충전재로서는 주기율표 제I~IV족으로 이루어지는 그룹에서 선택된 적어도 1종의 금속 성분과, 규소 성분을 주된 구성성분으로 하는 무기 산화물인 실리카계 복합 산화물, 특히 실리카-지르코니아 산화물 등의 실리카-타이타늄계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 분립체가 일반적으로 사용되고 있다(특허문헌 1~3 참조).

[0004] 또, 일반적으로, 이들 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 분립체는 규소나 각종 금속의 알콕사이드 등의 가수분해성(축합성) 화합물을 염기성 함유 수용액 중에서 가수분해 및 탈수 축합시키는 이른바 졸겔법으로 제조되지만, 상기 졸겔법에서는 염기성 함유 수용액 중에 실리카의 원료 화합물만 첨가해서 실리카의 코어(입자 성장의 종자 또는 핵)를 형성하고 나서, 실리카의 원료 화합물과 금속 산화물의 원료 화합물의 혼합물을 첨가해서 상기 실리카의 코어 주위에 복합 산화물층을 성장시키면, 수득되는 분립체의 입도 분포를 양호한 것으로 할 수 있다(입자경의 입자가 균일한 구형 입자로 이루어지는 분립체가 수득된다)고 여겨지고 있다(특허문헌 3). 그리고 치과용 충전재로서 사용되는 실리카-타이타늄계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 분립체에서도 그러한 방법으로 제조되는 경우가 많다(예를들면, 특허문헌 2의 제2에 5 및 6 참조).

[0005] 디지털 기술의 진전에 따라 최근 급속하게 보급이 진행되고 있는 치과 절삭 가공용 블랭크에서도, 상기한 바와

같은 실리카-타이타늄옥ไซด์ 복합 산화물 분립체를 배합한 HR로 구성된 피절삭 가공부를 가지는 치과 절삭 가공용 하이브리드 레진계 블랭크(이하, 치과 절삭 가공용 하이브리드 레진계 블랭크를 단지 「HR 블랭크」 라고도 한다.)가 알려져 있다(특허문헌 4 참조.). 또, 치과 절삭 가공용 블랭크란 컴퓨터 지원 설계(CAD: Computer Aided Design) 및 컴퓨터 지원 제조(CAM: Computer Aided Manufacturing) 기술을 사용한 절삭 가공 시스템(CAD/CAM 시스템)의 절삭 가공기에 장착 가능하게 한 전용 피절삭체(밀 블랭크라고도 불린다.)를 의미하고, 통상은, 비금속 재료로 이루어지는 소정 형상의 블록상 피절삭 가공부와 이것을 절삭 가공기에 장착하기 위한 부재를 갖는다. 그리고 CAD/CAM 시스템에 의해, 피절삭 가공부를, 구강 내 형상이나 모형 형상 등의 디지털 정보에 의거해서 CAD에 의해 설계된 보철물 형상으로 절삭가공(CAM)해서, 목적으로 하는 형상의 치과용 수복물이 고정밀도로 제작된다.

[0006] 그런데, HR을 치과용 보철물 재료로 사용하는 경우에는, 심미성의 관점에서 안료 등의 착색제를 사용해서 천연 치아의 색(색상과, 명도 및 채도의 혼합 지표의 조합으로 이루어지는 지표, 또는 색상, 명도 및 채도를 고려한 지표로 나타난다. 이하 이러한 지표로 특정되는 색을 「셰이드」라고도 한다.)과 근사한 색으로 조색된 것을 사용할 필요가 있다. 천연 치아의 색(셰이드)에는 개인차가 있기 때문에, HR이나 CR의 제품에 대해서는 통상, 상호 다른 소정의 색(셰이드)으로 조색한 것을 복수 준비하고, 그 가운데서 수복하는 치아의 색 또는 그 주위의 치아 색(셰이드)을 매칭되는 것을 선정해서 사용하는 것이 일반적이다.

[0007] 이러한 색(셰이드)의 선정(일반적으로, 「셰이드 테이킹(shade taking)」이라고 한다.)은 셰이드 가이드라 불리는 치아의 색조 견본을 사용해서 이루어지는 것이 일반적이다. 셰이드 가이드에는 색 견본의 수나 색 견본을 보유하는 보유용 기구의 구성 등이 색의 판정 작업을 하기 쉽도록 고안된 다양한 것이 있지만, 전 16종의 색의 견본으로 이루어지고, 그 셰이드 가이드와 수복 부위 및 주위의 치아 색을 대조하는 것으로 수복 부위의 색을 결정할 수 있는 VITA사 제품 "VITA Classical" (상품명)이 가장 널리 보급되어 있다. VITA 셰이드 가이드에서는 A~D계통의 색을 명도에 의해 분류하고 기호를 붙여서 나타내고 있다. 즉 A계통(적갈색), B계통(적황색), C계통(회색) 및 D계통(적회색)으로 분류하고, 16셰이드를 명도순(명도 고→저)로 정렬하면, 「B1→A1→B2→D2→A2→C1→C2→D4→A3→D3→B3→A3.5→B4→C3→A4→C4」가 되어 있고, HR제 치과 재료나, CR이 상품화(제품화)되는 경우에는, (HR이나 CR 경화체의 외관 색이) 상기 16종의 셰이드 또는 그 안에서 선택되는 몇 가지의 셰이드가 되는 것을 모두 갖추고 있는 경우가 많다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 H03-10603호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 H08-12305호
(특허문헌 0003) 일본 특허공보 H01-38044호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2017-213394호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들이 검토한 바, 특허문헌 2에 기재되는 것과 같은 줄겔법을 사용해서 합성된 실리카-지르코니아 산화물의 실리카계 복합 산화물 분립체를 사용하고, 특허문헌 2에 기재되는 것과 같은 무기 조성물로서 배합한 HR은 기계적 강도, 내마모성 및 표면 활택성이 우수하다는 것이 확인되었다. 한편, 조색한 상기 HR에 대해서는 두께에 의해 육안으로 관찰되는 색조가 다른 경우가 있다는 것이 밝혀졌다. 구체적으로는, 치관 형태에서 HR의 두께가 얇은 경우에는, 청색 톤이 강하게 되고, 두께가 두꺼운 경우에는 적색 톤이 강하게 되는 경우가 있는 것이 밝혀졌다. 또, HR은 어느 정도의 투명성을 가지기 때문에, 두께에 의해 외관 색의 농담이 변화되는 것은 잘 알려진 것이지만, 두께에 의해 청색 톤과 적색 톤의 밸런스가 변화되는 것은 거의 인식되어 있지 않다.

[0010] HR의 두께에 의해서 색조가 변화되면, 그 정도에 따라 다르지만, 상품으로 제공되는 HR제 치과 재료나 CR의 셰이드 테이킹(shade taking)에 혼란을 초래하게 된다. 즉, 각 상품에 대해서 구비되는 셰이드는 소정의 두께(이하, 「기준두께」라고도 한다.)를 가지는 HR(또는 CR 경화체)의 외관 색에 의해 결정하지 않으면 안되며, 실제

의 사용형태(보철물로 가공된 상태나 충전된 상태)에서의 HR(또는 CR 경화체)의 두께와 기준두께에 차이가 발생하는 경우에는, 그 차이의 크기에 따라서 색 편차(외관 색의 불일치 정도)가 발생하게 된다.

[0011] 예를 들면, 상기 색 편차를 일으키는 계열의 HR을 사용한 1.5 cm×1.5 cm×2 cm 정도의 크기의 직육면체 형상의 피절삭 가공부를 가지는 HR 블랭크의 셰이드를 기준두께 1 mm로 결정했을 경우에는, 피절삭 가공부의 외관 색은 결정된 셰이드보다도 적색 톤이 강한 것이 되어버린다. 따라서, 상기 색 편차가 발생한 것을 모르는 사용자에게 상품의 셰이드가 틀린 것이 아닌가 하는 오해를 제공하게 될 뿐만 아니라, 실제로 작성된 보철물의 주요 부분 두께가 기준두께와 다른 경우에는, 원리적으로는 소기의 색조 조화성이 수득되지 않게 된다.

[0012] 따라서, 본 발명은 어떤 계열의 HR이 두께에 의해 외관 색의 청색 톤과 적색 톤의 밸런스가 변화되는 것인지를 밝히고, 상기 두께에 의한 색 편차를 일으키지 않는 조색 HR을 제공할 수 있는 치과용 경화성 조성물을 제공하고, 나아가서는 두께에 의한 색 편차를 일으키지 않는 조색 HR로 이루어지는 피절삭 가공부를 가지는 HR 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것으로서, 본 발명의 제1 형태는, 라디칼 중합성 단량체: 100질량부, 및 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92몰%이고, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체: 100~800질량부를 포함하는 치과용 경화성 조성물이다.

[0014] 상기 형태의 치과용 경화성 조성물(이하, 「본 발명의 치과용 경화성 조성물」이라고도 한다.)에서는 상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값이 1.00~1.30인 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 치과용 경화성 조성물에서는 색소를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 제2 형태는, 피절삭 가공부를 가지는 치과 절삭 가공용 블랭크에 있어서, 치과용 경화성 조성물의 경화체를 포함하는 피절삭 가공부를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 치과 절삭 가공용 블랭크(이하, 「본 발명의 치과 절삭 가공용 블랭크」라고도 한다.)이다.

[0017] 본 발명의 제3 형태는, 제1 유기용매를 함유하는 제1 용매에, 축합성 규소 화합물 및 축합성 금속 화합물을 용해함으로써, 원료용액을 준비하는 공정과,

[0018] 제2 유기용매 및 물을 함유하는 제2 용매를 포함하는 염기성 용액에, 상기 원료용액을 첨가하고, 상기 축합성 규소 화합물과 상기 축합성 금속 화합물을 가수분해·축합시킴으로써, 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92몰%인 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시키는 공정을 포함하고,

[0019] 상기 제1 유기용매 중, 메탄올의 함유율이 80질량% 이상이고,

[0020] 상기 제2 유기용매 중, 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올 및 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올의 합계 함유율이 80질량% 이상이고, 동시에, 탄소 수 3 이하의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율이 5~50질량%이고,

[0021] 상기 제1 유기용매 및 상기 제2 유기용매의 합계 질량에 대해서, 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율이 65질량% 이상이 되도록, 상기 염기성 용액 중에 상기 원료용액을 첨가함으로써, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 상기 구형 입자의 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 상기 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시키는 것을 특징으로 하는 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조방법이다.

[0022] 상기 형태의 제조방법(이하, 「본 발명의 제조방법」이라고도 한다.)에서는 상기 원료용액 준비공정이,

[0023] 실리콘 알콕사이드, 메탄올, 물, 및 산을 혼합함으로써, 상기 실리콘 알콕사이드의 부분 가수분해물 및/또는 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머가 용해된 제1 조성물을 조제하는 공정과,

[0024] 상기 금속의 금속 알콕사이드와, 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매를 혼합함으로써, 상기 금속 알콕사이드, 그 부분 가수분해물, 및 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머의 적어도 하나가 용해된 제2 조성물을 조제하는 공정과,

[0025] 상기 제1 조성물 및 상기 제2 조성물을 혼합하고, 상기 원료용액을 조제하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0026] 또, 상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값을 1.00~1.30의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

- [0027] 본 발명의 제4 형태는, 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 치과용 경화성 조성물에 배합되는 치과용 충전재로서,
- [0028] 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속의 복합 산화물로 구성되고, 실리카 함유율이 80~92wt%이고, 평균 1차 입자경이 350~600nm이고, 상기 평균 1차 입자경의 표준편차 값이 1.00~1.30의 범위 내이고, 내부에 실리카 코어를 가지지 않는 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체인 것을 특징으로 하는 치과용 충전재이다.
- [0029] 상기 형태의 치과용 충전재(이하, 「본 발명의 치과용 충전재」라고도 한다.)에서는 상기 라디칼 중합성 단량체가 (메트)아크릴 화합물계 라디칼 중합성 단량체이고,
- [0030] 25℃, 파장 589nm의 광에 대한, 상기 구형 입자의 굴절율을 n_F 로 나타내고, 상기 라디칼 중합성 단량체의 경화체 굴절율을 n_P 로 나타냈을 때에, 하기 식을 만족하는 치과용 충전재인 것이 바람직하다.
- [0031] $0.01 < n_F - n_P < 0.1$

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 치과용 경화성 조성물은 실리카계 복합 산화물 분립체를 무기 충전재와 배합하고 있는 종래의 치과용 경화성 조성물과 마찬가지로, 강도, 절삭이나 연마 작업성, 및 고심미성이 양호한 경화체를 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 분립체로서 특정한 조건을 충족하는 실리카계 복합 산화물 분립체(본 발명의 치과용 충전재를 구성하는 것이기도 한다.)를 사용한 것에 의해서, 경화체의 두께에 의해 발생하는 상기 색 편차가 발생하기 어렵다는 특징을 갖는다.
- [0033] 따라서, 본 발명의 치과용 경화성 조성물의 경화체를 피절삭 가공부로 하는 본 발명의 치과 절삭 가공용 블랭크는 피절삭 가공부에 실리카계 복합 산화물 구형 입자가 배합되어 있음에도 불구하고, 피절삭 가공부의 외관 상의 색조(셰이드)를 기초로 셰이드 테이킹을 실시할 수 있기 때문에, 제품에 대한 위화감이 발생하기 어렵다는 특징을 갖는다.
- [0034] 또, 본 발명의 제조방법에 의하면, 치과용 경화성 조성물에 배합했을 때에, 경화체의 두께에 의한 색 편차를 일으키기 어려운 실리카계 복합 산화물 분립체를 효율적으로 제조하는 것이 가능하게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

1. 본 발명의 개요

- [0036] 본 발명자들은 특허문헌 2에 기재되는 것 같은 졸겔법을 사용해서 합성된 실리카-지르코니아 산화물의 실리카계 복합 산화물 분립체를 HR에 사용했을 경우에, HR의 외관 색의 두께에 따라 다른 현상이 발생하는 원인에 대해서 검토를 실시했다. 그 결과, 상기 현상, 실리카-지르코니아 산화물의 실리카계 복합 산화물의 분립체를 구성하는 구형 입자가 실리카 성분만으로 이루어지는 코어(실리카 코어)를 가지는 경우에 현저하게 나타나고, 이러한 실리카 코어를 가지지 않고 전체가 복합 산화물로 구성되는 입자(코어리스 입자라고도 한다.)로 구성되는 경우에는 나타나기 어려운 것, 및 실리카-지르코니아 산화물 등의 실리카-타이타늄족계의 실리카계 복합 산화물의 구형 입자를 타이타늄족계 산화물의 조성비가 높은 조건으로, 실리카 코어를 형성시키지 않고 제조하려고 했을 경우에는, 평균 1차 입자경이 350nm 이상이 되는 것과 같은 비교적 대입경의 구형 입자로 이루어지는 분립체를 얻는 것이 매우 곤란하다는 지견을 얻기에 이르렀다.
- [0037] 따라서, 평균 1차 입자경이 350nm 이상인 실리카-타이타늄족계 복합 산화물 등의 실리카와 금속 산화물의 복합 산화물의 구형 코어리스 입자로 구성되는 분립체를 제조하는 조건에 대해서 추가로 검토를 실시했다. 그 결과, 실리카 성분의 원료가 되는 축합성 규소 화합물과, 금속 산화물 성분의 원료가 되는 축합성 금속 화합물이 유기용매(제1 유기용매)에 용해된 원료용액을, 암모니아수 및 수용해성 유기용매(제2 유기용매)를 포함하는 염기성 수용액에 첨가해서 구형 분립체를 석출시킬 때에, (i) 상기 원료용액 중에 포함되는 유기용매(제1 유기용매)를, 메탄올을 주성분으로 하는 것으로 하고, (ii) 상기 염기성 수용액 중의 제2 유기용매로서 탄소 수 1~3의 알킬기를 가지는 알코올과, 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올을 병용함과 함께 그 조성을 제어하고, (iii) 추가로 상기 원료용액을 첨가한 후에서의 상기 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(즉, 제1 및 제2 유기용매)의 합계 질량의 65질량% 이상을 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올로 했을 경우에는, 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀던 것이다.
- [0038] 이러한 본 발명의 제조방법으로 수득되는 실리카계 복합 산화물 분립체를 구성하는 구형 입자는 내부에 실리카

코어를 가지지 않는다.

[0039] 또, 실리카 코어를 가지는 종래의 실리카계 복합 산화물 구형 분립체를 사용했을 경우에, HR의 두께에 의해 외관 색이 변화되는 원인은 반드시 명확하지 않고, 본 발명은 어떠한 논리에도 구속되는 것은 아니지만, 본 발명자들은 다음과 같은 것인 것으로 생각하고 있다. 즉, 실리카 코어를 가지는 경우에는, 실리카 코어와 주위의 복합 산화물인 셸과의 굴절율 차이가 다르기 때문에 실리카 코어가 미세입자로 인식되고, 두께가 얇은 경우에는 투과광이 이른바 레일리 산란을 일으켜서 입사한 광 가운데 청색 광이 산란되기(이하, 그 산란광을 「청색 산란광」이라고도 부른다.) 때문에, 청색 톤이 걸려 보이게 되는 것으로 생각된다. 부가해서, 실리카 코어를 가지는 실리카계 복합 산화물 구형 분립체를 포함하는 치과용 경화성 조성물에서는 상기 청색 산란광의 영향을 억제하기 위해서, 적색 및 황색 안료의 첨가량을 증가시키는 경우가 많고, 이러한 경우에는, 경화체의 두께가 두꺼워지면, 안료의 색조가 강하게 발색되어, 경화체의 색조가 적색 톤이 걸려 보이는 것의 요인인 것으로 생각된다.

[0040] 여기에서, 실리카 코어란 입자 성장의 핵으로 작용하는 것으로, 실질적으로 실리카만으로 이루어지는 입자이고, 그 형상이나 크기는 특별하게 한정되지 않지만, 전형적으로는 구형이며, $0.010 \sim 0.40 \mu\text{m}$ 의 입자경을 갖는다.

[0041] 또, 용매종을 컨트롤하는 것에 의해 실리카 코어리스로 대입경 입자(평균 1차 입자경이 큰 분립체)를 얻을 수 있게 된 것은, 원료용액 중에서 축합성 규소 화합물과 축합성 금속 화합물이 반응하고, 용해성 복합체(즉 구조 중에 규소 원자 및 금속원자의 양쪽을 가지는 올리고머)가 형성됨과 함께, 염기성 수성 유기용액(염기성 수용액)에 첨가했을 때에 입자의 핵 형성 속도가 늦어져(단순에 많은 핵이 형성되지 않게 되고) 입자가 성장할 수 있게 되었기 때문인 것으로 생각하고 있다.

[0042] 상기한 바와 같이, 실리카 지르코니아 등의 실리카-타이타늄족계의 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 분립체에 대해서는, 실리카 코어를 형성시키지 않고 평균 1차 입자경이 350nm 이상이 되는 것과 같은 비교적 대입경의 분립체를 얻는 것이 매우 곤란하고, 본 발명자가 아는 한에서, 그러한 실리카 코어리스의 대입경 실리카-타이타늄족계 복합 산화물 구형 분립체로 이루어지는 치과용 충전재는 알려져 있지 않다. 본 발명의 치과용 경화성 조성물은 이러한 치과용 충전재(즉, 본 발명의 치과용 충전재)를 구성하는 실리카 코어리스의 대입경 실리카-타이타늄족계 복합 산화물의 분립체를 효율적으로 제조하는 것을 가능하게 하는 본 발명의 제조방법에 의해 처음으로 실현 가능하게 된 것이다. 따라서, 이하의 「2. 본 발명의 상세」에서, (1) 본 발명의 제조방법에 대해서 설명한 후에, (2) 본 발명의 치과용 충전재, (3) 본 발명의 치과용 경화성 조성물, 및 (4) 본 발명의 치과 절삭 가공용 블랭크에 대해서 상세하게 설명한다.

[0043] 또, 본 명세서에서는 특히 언급하지 않는 한, 수치 x 및 y 를 사용한 「 $x \sim y$ 」라고 하는 평가는 「 x 이상 y 이하」를 의미하는 것으로 한다. 이러한 표기에서 수치 y 만으로 단위를 붙였을 경우에는, 당해 단위가 수치 x 에도 적용되는 것으로 한다. 또, 본 명세서에서, 복합 산화물이란 복수 종류의 산화물이 복합화된 것을 의미하고, 각각 조성은 복합 산화물을 구성하는 전체 산화물량(몰)에 대한, 상기 복합 산화물을 구성하는 특정의 1종의 산화물의 함유량(몰)의 비를 상기 특정한 1종의 산화물의 함유율로서 나타내는 것으로 한다. 또, 「(메트)아크릴」이라는 용어는 「아크릴」 및 「메타크릴」의 양자를 의미한다. 동일하게, 「(메트)아크릴레이트」라는 용어는 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 양자를 의미하고, 「(메트)아크릴로일」라는 용어는 「아크릴로일」 및 「메타크릴로일」의 양자를 의미한다.

[0044] 2. 본 발명의 상세

[0045] (1) 본 발명의 제조방법

[0046] (1-1) 개요

[0047] 본 발명의 제조방법은 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄 포함하는(1종 또는 복수종의) 금속의 복합 산화물로서, 실리카(규소 산화물)의 함유율이 $80 \sim 92(\text{몰}\%)$ 인, 실리카계 복합 산화물 분립체를 제조하는 방법이고, 종래의 이른바 졸겔법으로 코어리스 구형 입자로 이루어지는 분립체를 제조하는 경우와 마찬가지로, 이하에 나타내는 원료용액의 준비공정과, 실리카계 복합 산화물 분립체의 석출공정을 포함한다.

[0048] 규소의 조성비로서의 실리카의 함유율은 복합 산화물을 구성하는 전체 산화물량(몰)에 대한 실리카의 함유량(몰)의 비로 나타낸 것이다.

[0049] 원료용액의 준비공정: 실리카 성분의 원료가 되는 축합성 규소 화합물; 및 목적물인 구형 입자를 구성하는 실리카계 복합 금속 산화물의 금속 산화물 성분의 원료가 되는 적어도 1종의 축합성 금속 화합물;이, 제1 유기용매를 포함하는 제1 용매 중에 용해된 원료용액을 준비하는 공정. 여기에서, 제1 용매는 물을 포함하고 있을 수 있

다. 또, 상기 원료용액 중에서, 상기 축합성 규소 화합물과, 상기 축합성 금속 화합물이 반응해서, 용해성 복합체를 형성할 수도 있다. 상기 원료용액에 포함되는 상기 축합성 규소 화합물에 유래하는 규소 원자와, 상기 축합성 금속 화합물에 유래하는 적어도 1종의 금속원자의 양비는, 목적물인 실리카계 복합 산화물의 조성에 대응하고 있다. 예를 들면, 원료용액에는 테트라에틸실리케이트(축합성 규소 화합물)이나 테트라(n-부톡시)지르코네이트(축합성 금속 화합물) 등의 축합성 화합물이 용해되어 있다.

[0050] 실리카계 복합 산화물 분립체의 석출공정: 염기성 화합물이 물과, 제2 유기용매(수용해성 유기용매)를 함유하는 제2 용매에 용해된 염기성 용액 중에, 상기 원료용액을 첨가하고, 상기 축합성 규소 화합물과 상기 축합성 금속 화합물을 가수분해·축합시킴으로써, 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시키는 공정.

[0051] 그리고, (i) 상기 원료용액에서의 물을 제외한 유기용매(제1 유기용매)로서 메탄올 함유율이 80질량% 이상의 유기용매를 사용하고,

[0052] (ii) 상기 염기성 용액에서의 수용해성 유기용매(제2 유기용매)로서 탄소 수 1~5의 단쇄의 알킬기를 가지는 알코올을 포함할 수 있고, 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올 및 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올의 합계 함유율이 80질량% 이상이고, 동시에, 탄소 수 3이하의 알킬기를 가지는 알코올의 함유량이 5~50질량%인 수용해성 유기용매를 사용하고,

[0053] (iii) 추가로, 상기 원료용액을 첨가한 후에서의 상기 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 및 제2 유기용매)의 합계 질량의 65질량% 이상을, 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올로 하는 것에 의해, 상기 석출공정에서, 입자 내부에 실리카 코어(실리카만으로 이루어지는 코어)를 가지지 않는 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체를 석출시킴과 함께, 석출하는 분립체의 평균 1차 입자경을 350~600nm으로 하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0054] 또, 일반적인 축합성 규소 화합물이나 축합성 금속 화합물의 농도의 원료용액을 사용했을 경우, 이것들의 가수분해에 의해 생성한 알코올 등의 유기물 농도는 작고, 또, 상기 유기물이 주는 영향은 작으며, 각 용액 중의 각종 알코올 농도를 정확하게 분석하는 것은 곤란하다. 따라서, 상기 (i)~(iii)에서 규정하는 각 알코올의 함유율은 용매로 사용한 유기용매량에 의거해서 산출되는 것으로 하고 있다. 또, 본 발명에서의 실리카계 복합 산화물 분립체(구형 입자로 이루어지는 무기 분립체 또는 무기 필리)의 평균 1차 입자경이란 주사형 전자현미경(SEM) 상에 의한 화상해석에 의해 결정되는 평균 1차 입자경을 의미하고, 분체 시료를 SEM에서, 전체의 형상을 확인할 수 있는 구형 입자가 시야 내에 100개 이상 포함되도록 5000~100000배의 배율로 관찰했을 때에 수득되는 화상(또는 사진)에 의거하고, 임의로 선택한 30개 이상의 각 입자의 최대경(nm)을 측정하고, 그 총합을 개수: $n(\geq 30 \text{의 자연수})$ 로 나눈 값을 의미한다. 즉, 각 입자의 최대경을 $x_i(i \text{는 } 1 \sim n \text{의 자연수다.})$ 로 나타내고, 평균 1차 입자경을 x_{AV} 로 나타냈을 경우,

[0055]
$$x_{AV} = (\sum x_i) / n$$

[0056] 으로 정의되는 값을 의미한다. 여기에서, 각 입자의 최대경(nm)을 측정할 때에, 시판하고 있는 화상해석 소프트웨어를 사용해도 된다. 이른바 줄겔법으로 수득되는 구형 입자는 입자경이 균일하고, 극단적으로 큰 입자나 극단적으로 작은 입자는 거의 존재하지 않는 것이 알려져 있으며, 본 발명의 제조방법에서도 이 점은 동일하므로, 상기 방법으로 결정되는 평균 1차 입자경은 전체의 평균 1차 입자경을 나타내는 것이라 할 수 있다.

[0057] 상기한 바와 같이 일반적인 줄겔법을 채용했을 경우에는, 실리카 코어리스의 대입경의 실리카계 복합 산화물 구형 입자를 얻는 것이 곤란했던 것에 대해, 본 발명의 제조방법에서는, 원료용액에서의 제1 유기용매의 조성, 및, 제2 유기용매(염기성 용액 중의 수용해성 유기용매)의 조성 및 원료용액과 염기성 용액의 혼합비를 제어하는 것 등에 의해, 원료용액을 첨가한 후에서의 상기 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 유기용매 및 제2 유기용매)의 조성을 제어하는 것에 의해서, 아마 핵 형성 속도 및 입자 성장 속도가 호적하게 제어되어, 실리카 코어리스의 대입경의 실리카계 복합 산화물의 구형 입자를 효율적으로 얻는 것이 가능하게 되어 있다.

[0058] 후술하는 비교예에 나타내는 바와 같이, 상기 조건 (i)를 충족하지 않고, 상기 원료용액에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 유기용매) 중의 메탄올 농도(이하, 「원료용액의 제1 유기용매 중의 메탄올 농도」라고도 한다.)가 80질량% 미만일 때에는 입자끼리의 응집이 발생하기 쉬워져서 균제도가 높은 입자를 얻을 수 없다.

[0059] 또, 상기 염기성 수용액 중의 수용해성 유기용매(제2 유기용매)가 상기 조건 (ii)를 충족하지 않을 경우에는, 입자끼리의 응집이 발생하기 쉬워져서 균제도가 높은 입자를 얻을 수 없고, 입자를 350nm 이상으로 성장시킬 수

도 없다.

[0060] 또, 상기 조건 (iii)을 충족하지 않고 상기 원료용액 첨가 후의 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 유기용매 및 제2 유기용매) 중의 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올의 농도(이하, 「원료액 첨가 후 염기성 용액의 유기용매 중 특정 알코올 농도」라고도 한다.)를 65질량% 미만으로 했을 때에는, 핵 입자의 석출이 촉진되기 때문에, 실리카계 복합 산화물의 구형 입자의 입경이 작아지고, 입자를 크게 성장시킬 수 없고, 결과적으로 평균 1차 입자경이 350nm 이상의 분립체를 얻을 수 없다.

[0061] 효과의 관점에서, 원료용액의 제1 유기용매 중의 메탄올 농도는 80~98질량%로 하는 것이 바람직하고, 원료액 첨가 후 염기성 용액의 유기용매 중 특정 알코올 농도는 65~85질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명의 제조방법에 의하면, 예를 들면, 평균 1차 입자경의 표준편차 값을 1.00~1.30의 범위, 게다가 1.00~1.25의 범위와 같은 입도분포의 폭이 좁은(입자경이 균일한) 상기 구형 입자로 이루어지는 분립체를 얻을 수 있다. 또, 형상에 대해서도 평균 균제도가 0.6~0.7, 특히 0.8~0.9로 진구에 가까운 구형 입자로 이루어지는 분립체를 얻을 수 있다.

[0063] 또, 평균 1차 입자경의 표준편차 값이란 평균 1차 입자경을 결정하는데 사용한 상기 SEM 화상에서의 상기 30개 이상, 바람직하게는 100개 이상의 구형 입자의 입자경 표준편차를 σ (nm)로 했을 때에, 식: 표준편차 값 = $\{(x_{AV} + \sigma)/x_{AV}\}$ 로 정의되는 것이다. 평균 균제도란 구형 입자의 장경에 대한 단경 비율의 평균값으로, 상기 $n(\geq 30)$, 바람직하게는 ≥ 100 의 자연수)개의 구형 입자의 핵 입자에 대해서 측정되는 최대경인 장경을 L_i 로 하고, 상기 장경에 직교하는 방향의 직경인 단경을 B_i 로 했을 때에, 식: 평균 균제도 = $\{\sum(B_i/L_i)/n\}$ 으로 정의되는 것이다.

[0064] 이하, 본 발명의 제조방법 각 공정에 대해서 사용하는 원료나 유기용매를 포함해서 상세하게 설명한다.

[0065] (1-2) 상세

[0066] (A) 원료용액의 준비공정

[0067] 원료용액 준비공정에서는, 규소(금속이 아님)의 산화물인 실리카 성분의 원료가 되는 축합성 규소 화합물; 및 목적물인 분립체의 구형 입자를 구성하는 실리카계 복합 금속 산화물의 금속 산화물 성분의 원료가 되는, 적어도 1종의 축합성 금속 화합물이 제1 유기용매를 함유하는 제1 용매에 용해된 원료용액을 준비한다. 상기 제1 용매는 물을 포함할 수도 있다. 상기 원료용액 중에서는 상기 축합성 규소 화합물과 상기 축합성 금속 화합물이 반응하고, 용해성 복합체를 형성할 수도 있다. 또, 상기 원료용액에 포함되는 상기 축합성 규소 화합물에 유래하는 규소 원자와 상기 축합성 금속 화합물에 유래하는 적어도 1종의 금속원자의 양비는 목적물인 실리카계 복합 산화물 분립체를 구성하는 입자의 조성에 대응하고 있다.

[0068] 여기에서, 축합성 규소 화합물이란 축중합하는 것에 의해 3차원적으로 실록산 결합을 성장시켜서(조성식: SiO_2 로 나타난다) 실리카 구조를 형성할 수 있는 화합물을 의미하고, 전형적으로는, 실리콘 알콕사이드 및/또는 그 유도체이고, 예를 들면, 상기 제1 조성물에서는 산성 하에서 형성된 실리콘 알콕사이드의 부분 가수분해물 및/또는 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머가 이것에 해당한다. 또, 축합성 금속 화합물이란 축중합하는 것에 의해 3차원적으로 금속원자-산소원자 결합을 성장시켜서, 금속원자의 종류에 따라서 안정된 산화물 조성의 구조를 형성할 수 있는 화합물을 의미하고, 전형적으로는 금속 알콕사이드 및/또는 그 유도체이고, 예를 들면, 상기 제2 조성물에서는 금속 알콕사이드, 그 부분 가수분해물, 및 이들이 축합한 올리고머로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 이것에 해당한다.

[0069] 본 발명의 제조방법 원료용액 준비공정에서는 평균 1차 입자경이 350~600nm의 실리카 코어리스 실리카계 복합 산화물 분립체를 효율적으로 얻기 위해서, 원료용액의 유기용매(제1 유기용매) 중의 메탄올 농도를 80질량% 이상, 바람직하게는 85~95질량%로 할 필요가 있다.

[0070] 또, 전체 유기용매(제1 유기용매)의 20질량% 이하, 바람직하게는 10~18질량%를 차지하는(메탄올 이외의) 다른 유기용매로서는 극성 유기용매, 구체적으로는 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올 등의 알코올류가 사용된다. 또, 원료용액 중에서의 축합성 규소 화합물의 농도는 실리콘 알콕사이드 환산의 몰/ℓ로 나타내서 통상, 1.1~1.9몰/ℓ, 바람직하게는 1.6~1.8로 몰/ℓ이다.

[0071] 원료용액 준비공정은 조작성 및 조성 제어의 용이성 등의 관점에서, (a1) 실리콘 알콕사이드, 메탄올, 물 및 산을 혼합하고, 실리콘 알콕사이드의 부분 가수분해물 및/또는 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머(축합성

규소 화합물)가 용해된 제1 조성물(실리카 성분 원료 조성물)을 조제하는 공정(제1 조성물 조제공정이라고도 한다.); (a2) 적어도 타이타늄 또는 지르코늄 포함하는(1종 또는 복수종의) 금속의 금속 알콕사이드 및 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매를 혼합하고, 상기 금속 알콕사이드, 그 부분 가수분해물 및 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종(축합성 금속 화합물)이 용해된 제2 조성물(금속 산화물 성분 원료 조성물)을 조제하는 공정(제2 조성물 조제공정이라고도 한다.); 및 (a3) 상기 제1 조성물 및 상기 제2 조성물을 사용해서 상기 원료용액을 조제하는 공정(원료용액 조제공정이라고도 한다.)을 포함해서 이루어지는 것이 바람직하다. 이하에, 상기 각 공정의 상세에 대해서 설명한다.

[0072] (A1) 제1 조성물 조제공정

[0073] 실리카 성분 원료 조성물인 제1 조성물 조제공정에서는 실리콘 알콕사이드, 메탄올, 물 및 산을 혼합하고, 용액 중에서 축합성 규소 화합물을 생성시킨다. 본 공정에서 사용하는 실리콘 알콕사이드는, 식: Si(OR)_4 (상기 식에서, R은 알킬기를 나타낸다.)로 나타내는 화합물이다. 특히, 반응성의 제어가 용이하고, 균일한 입자경을 가지는 입자를 얻기 쉽다는 점에서, 상기 식에서의 R이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 또는 부틸기인 실리콘 알콕사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 실리콘 알콕사이드는 반드시 단량체로 존재하지 않아도 되고, 2량체, 3량체 등의 축합물을 포함하고 있을 수 있다.

[0074] 혼합방법은 35~55℃에서 용기 내에 보유된 메탄올에, 교반 하에서 실리콘 알콕사이드, 물 및 산을 첨가하는 것이 바람직하다. 이 때, 메탄올의 양은 메탄올 1리터당 실리콘 알콕사이드의 몰수가 2.0~3.0몰/ℓ, 특히 2.5~2.9몰/ℓ가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 또, 첨가 순서 등은 특별하게 한정되지 않고, 물 및 산을 첨가한 후에 실리콘 알콕사이드를 첨가할 수도 있고, 실리콘 알콕사이드를 첨가한 후에 물 및 산을 첨가할 수 있다. 물 및 산은 따로따로 첨가할 수도 있고, 산수용액의 형태로 첨가할 수 있다. 산으로서는 공업적으로 용이하게 입수할 수 있는 점에서 염산이나 황산과 같은 무기산이 바람직하다. 상기한 평균 1차 입자경을 가지는 입자를 생산성 높게 제조할 수 있다는 점에서, 실리콘 알콕사이드에 대한 물의 몰비는 0.1~1의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 산의 양은, 당해 산이 방출하는 프로톤량이 실리콘 알콕사이드에 대해서 몰비로 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 이 되는 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 첨가 종료 후는 35~55℃에서 1~20시간 정도 교반을 계속하는 것이 바람직하다. 이러한 조건으로 반응을 실시하는 것에 의해 실리콘 알콕사이드의 알콕시기의 일부가 가수분해되어 -OH가 됨과 함께, 추가로 그 일부가 탈수(또는 탈알코올) 축합하고, 부분 가수분해물 및/또는 상기 부분 가수분해물이 축합한 올리고머로 이루어지는 축합성 규소 화합물이 형성된다.

[0075] (A2) 제2 조성물 조제공정

[0076] 금속 산화물 성분원료인 제2 조성물 조제공정에서는, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄 포함하는 1종 또는 복수종의 금속의 알콕사이드와 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매를 혼합한다. 당해 공정에서, 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속 알콕사이드로서 바람직한 것을 예시하면, $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr(OC}_4\text{H}_9)_4$ 등을 올릴 수 있다.

[0077] 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속 알콕사이드 이외의 금속 알콕사이드(기타 금속 알콕사이드라고도 한다.)를 병용하는 경우, 호적하게 사용되는 기타 금속 알콕사이드를 예시하면, $\text{Ba(OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sr(OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Ca(OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_3$ 등의 주기율표 2족 혹은 13족의 금속 알콕사이드나, 소듐 메톡사이드, 소듐 에톡사이드, 리튬 메톡사이드, 리튬 에톡사이드 등의 알칼리 금속 알콕사이드를 들 수 있다. 기타 금속 알콕사이드를 병용하는 경우의 양은, 목적에 따라 적당하게 결정하면 좋지만, 통상은 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속 알콕사이드와 기타 금속 알콕사이드의 총 물을 기준으로 5~40몰%이고, 적합하게는 10~25몰%이다. 표면 산점을 나트륨 이온으로 중화함으로써 표면 산점이 적은 실리카계 복합 산화물의 구형 입자가 수득되는 이유에서, 소듐 메톡사이드를 8~25몰% 포함하는 것이 호적하다.

[0078] 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매는 실제로 사용하는 금속 알콕사이드를 용해하는 극성 유기용매라면 특별하게 한정되지 않지만, 타이타늄 또는 지르코늄을 포함하는 금속 알콕사이드에 대한 용해성이 높다는 이유에서, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올 등의 메탄올 이외의 알코올류가 호적하게 사용된다. 또, 복수종의 금속 알콕사이드를 사용하는 경우에는, 공통의 극성 유기용매에 복수종의 금속 알콕사이드를 용해시킬 수도 있고, 각각을 미리(필요에 따라서 다른) 극성 유기용매에 용해시킨 것을 혼합할 수도 있다. 또, 금속 산화물 성분 원료 조성물의 용매가 되는 극성 유기용매는 물을 함유할 수 있지만 산은 포함하지 않는 것이 바람직하고, (불순물 등 불가피적으로 포함되는 물을 제외하고) 물 및 산을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

- [0079] 금속 산화물 성분 원료 조성물 중에 포함되는 금속 알콕사이드의 농도는 금속 알콕사이드 환산의 총 몰/ℓ로 나타내고, 통상, 1.1~1.9몰/ℓ, 바람직하게는 1.2~1.8몰/ℓ이다.
- [0080] 또, 기타 금속 알콕사이드를 사용하는 경우에는, 기타 금속 알콕사이드는 반드시 금속 산화물 성분 원료 조성물로 할 필요는 없고, 원료용액 조제공정에서 수득되는 실리카 성분 원료 조성물과 금속 산화물 성분 원료 조성물의 혼합물에 직접 첨가할 수 있다.
- [0081] **(A3) 원료용액 조제공정**
- [0082] 원료용액 조제공정에서는 상기 제1 조성물(실리카 성분 원료 조성물) 및 상기 제2 조성물(금속 산화물 성분 원료 조성물)을 사용하고, 구체적으로는 양쪽 조성물을 혼합해서 원료용액을 조제한다. 양쪽 조성물을 혼합하는 방법은 특별하게 한정되지 않지만, 교반 하에서 제1 조성물에 제2 조성물을 첨가해서 혼합하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 혼합하는 양쪽 조성물의 양은 목적으로 하는 실리카계 복합 산화물 분립체(을 구성하는 구형 입자)의 조성에 의해 결정할 수 있고, 제1 및 제2 조성물의 농도(예를 들면, 배합하는 실리콘 알콕사이드 및 금속 알콕사이드의 농도)에 대응해서 조제된다.
- [0083] 혼합 시에는, 수득되는 원료용액에서의 원료용액의 유기용매(제1 유기용매) 중의 메탄올 농도를 80질량% 이상, 바람직하게는 85~95질량%로 할 필요가 있다. 상기 메탄올 농도를 80질량% 이상으로 하는 것에 의해, 아마도 원료용액 중에서 상기 축합성 규소 화합물(축합성의 실리카 성분원료 화합물)과 상기 축합성 금속 화합물(축합성의 금속 산화물 성분원료 화합물)이 반응해서 용해성 복합체가 형성되고, 즉 구조 중에 규소 원자 및 금속원자의 양쪽을 가지는 올리고머가 형성되고, 이것에 의해, 석출공정에서의 핵 형성 및 입자 성장 과정에서의 축합성 규소 화합물과 축합성 금속 화합물의 분리가 억제되게 되는 것으로 생각된다.
- [0084] 목적으로 하는 실리카계 복합 금속 산화물의 조성은 실리카 함유율이 80~92(몰%)이므로, 양쪽 조성물에서의 알콕사이드 농도가 동일한 정도라면 원료용액의 제1 유기용매 중의 메탄올 농도는 80질량% 정도 이상이 되지만, 조성에 의거해서 양쪽 조성물을 혼합한 후의 상기 메탄올 농도가 80질량% 미만이 된 때에는, 새롭게 메탄올을 추가해서 조정할 수 있다. 메탄올의 추가는 계산해서 산출되는 필요량을, 미리 제1 조성물에 첨가할 수도 있고, 혼합 후에 첨가할 수도 있다.
- [0085] 축합성 금속 화합물(및 필요에 따라서 직접 첨가되는 기타 금속 알콕사이드)을 첨가 후는, 5~30분 정도 교반하는 것이 바람직하다.
- [0086] **(B) 석출공정**
- [0087] 석출공정에서는, 물과 상용하는 제2 유기용매(수용해성 유기용매), 물 및 염기성 화합물을 포함해서 이루어지는 염기성 용액에, 상기 원료용액을 첨가하고, 핵 형성 및 입자 성장을 실시하는 것에 의해 구형 입자를 석출시켜서, 목적으로 하는 조성의 실리카계 복합 산화물로 이루어지는 평균 1차 입자경이 350~600nm의 실리카계 복합 산화물 분립체를 얻는다. 이 때, 평균 1차 입자경이 350~600nm의 실리카계 복합 산화물 분립체를 고효율로 얻기 위해서, 상기 염기성 용액에서의 수용해성 유기용매(제2 유기용매)로서, 탄소 수 1~5의 단쇄의 알킬기를 가지는 알코올을 포함하고, 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올 및 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올의 합계 함유율이 80질량% 이상, 바람직하게는 85질량% 이상이고, 동시에 탄소 수 3이하의 알킬기를 가지는 알코올의 함유량이 5~50질량%, 바람직하게는 6~40질량%인 수용해성 유기용매(제2 유기용매)를 사용하고, 추가로 상기 원료용액을 첨가한 후에서의 상기 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 및 제2 유기용매)의 합계 질량에 65질량% 이상을 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올(이하, 단순히, 「특정 알코올」이라고도 한다.)로 한다.
- [0088] 염기성 용액조제 시에 사용되는 수용해성 유기용매(제2 유기용매)는 상기 조건을 충족하기 위해서, 탄소 수 3이하의 알킬기를 가지는 알코올과, 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올을 병용할 필요가 있다. 상기 수용해성 유기용매는 탄소 수 1~5의 알킬기를 가지는 알코올 이외의 수용해성 유기용매를 함유할 수 있지만, 전형적으로는, 탄소 수 1~5의 단쇄의 알킬기를 가지는 알코올을 포함하고, 바람직하게는, 메탄올 및/또는 에탄올과 함께, 특정 알코올을 포함하고, 더 바람직하게는, 특정 알코올만으로 이루어진다(즉, 제2 유기용매가 특정 알코올인 것이 더욱 바람직하다). 특정 알코올로서는 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올 등이 호적하게 사용된다.
- [0089] 상기 염기성 용액에 사용되는 염기성 화합물로서는 암모니아 및 수산화 나트륨이 호적하게 사용되고, 암모니아(수)가 특히 호적하게 사용된다. 염기성 혼합용액의 염기성 성분(염기성 화합물)의 농도는 15~20몰%의 범위로

하는 것이 바람직하고, 물의 농도는 15~25질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0090] 석출공정에서는 통상, 원료용액 이외의 용액이나 용매를 첨가하지 않고, 염기성 용액에는 원료용액만이 첨가된다. 따라서, 사용하는 염기성 용액의 양은 염기성 용액 중의 특정 알코올의 양, 첨가하는 원료용액의 양, 상기 원료용액 중의 유기용매의 양과 조성에 따라서, 원료액 첨가 후 염기성 용액의 유기용매 중 특정 알코올 농도가, 65질량% 이상의 농도가 되는 양이면 좋고, 과잉량을 사용할 수 있지만, 소정의 농도가 되는 양을 계산에 의해 산출해 두고, 그 양을 사용하는 것이 바람직하다.

[0091] 석출공정에서의, 염기성 용액으로의 원료용액의 첨가방법에 대해서는, 특별하게 제한되지 않지만, 입자경이 균일한 입자가 수득되기 쉽다는 점에서, 교반 날개, 스테러 등으로 교반하고 있는 염기성 혼합용액에 대해서, 가수분해성 원료용액을 소량씩 연속적으로 첨가하는 방법이 바람직하다.

[0092] 상기 석출공정에서 평균 1차 입자경은 염기성 용액의 온도 및 원료용액의 적하시간으로 제어하는 것이 가능하다. 즉, 입자경의 균제도가 향상하는 관점에서 염기성 용액의 온도는 35~55℃로 하는 것이 바람직하고, 상기 온도가 높을수록 입자경을 작게 하는 것이 가능하다. 원료용액의 적하시간이 길 수록 입자 형상이 양호해지는 경향이 있으며, 또 적하시간이 길 수록, 입자경을 크게하는 것이 가능하다. 상기를 가미해서, 평균 1차 입자경 350~600nm의 분립체를 생산성 좋게 얻는 것이 가능하다는 점에서, 반응조의 온도는 40~50℃, 적하시간을 1~9시간으로 하는 것이 바람직하다.

[0093] 석출공정 완료 후는, 디캔테이션 또는 여과 분리하는 것에 의해 석출한 분립체를 회수하고, 건조시킬 수 있다.

[0094] (C) 기타 공정

[0095] 본 발명의 제조방법에서, 분립체의 탈용매 및 입자표면의 수산기를 저감시킬 목적으로, 상기 분립체를 소성하는 소성공정을 거칠 수 있다. 그 때, 보다 치밀한 결정구조를 가지는 분립체가 수득된다는 점에서, 소성온도는 700~1500℃로 하는 것이 바람직하다.

[0096] 또, 실리카계 복합 산화물 분립체와 치과용 경화성 조성물의 유기 매트릭스의 친화성 향상을 위해서 상기 입자에 실란 커플링 처리를 실시할 수도 있다. 실란 커플링 처리에서 사용하는 실란 커플링제로서는 공지의 것이 아무런 제한없이 사용 가능하다. 게다가, 입자표면의 강산점의 영향을 저감하는 것을 목적으로, 표면을 실리카에 의해 피복할 수도 있다.

[0097] (2) 본 발명의 치과용 충전재

[0098] 본 발명의 제조방법에서 수득된 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 평균 1차 입자경이 350~600nm의 실리카계 복합 산화물 분립체는 치과용 충전재(필러)로서 효과적으로 사용된다.

[0099] 본 발명의 치과용 충전재에서는, 상기 실리카계 복합 산화물 분립체의 평균 1차 입자경(분립체의 평균 입자경에 상당한다.)이 350~600nm이기 때문에, 평균 입자경이 100nm 미만의 무기입자와 병용했을 때의 무기 필러 충전율이 올라가고, 경화체의 강도가 향상한다. 상기 평균 입자경이 350nm를 하회했을 경우, 중합성 단량체와 혼합해서 조성물로 했을 때의 실줄이나 끈적거림이 발생하기 쉬워져, 조성물로의 고충전율에서의 배합이 곤란하게 될 우려가 있다. 또, 평균 입자경이 600nm를 넘는 경우에는, 연마성이 저하될 우려가 있다. 더 높은 강도가 수득된다는 관점에서 평균 입자경은 350~550nm인 것이 바람직하다.

[0100] 본 발명의 치과용 충전재를 구성하는 개개의 구형 입자는 대략 구형이면 되고, 반드시 완전한 진구일 필요는 없다. 일반적으로는, 상기 평균 균제도가 0.6 이상, 바람직하게는 0.8 이상의 것일 수 있다.

[0101] 본 발명의 치과용 충전재를 구성하는 실리카계 복합 산화물은 치과용 경화성 조성물로서 바람직한 X선 불투과성을 부여하는 것, 및 바람직한 굴절율로 조정하는 것이 가능하게 된다. 또, 금속 산화물을 상기 범위에서 배합하는 것에 의해, 수득되는 실리카계 복합 산화물 분립체의 굴절율로서는 1.50~1.58의 범위로 조정하는 것이 가능하다.

[0102] 또, 본 발명의 치과용 충전재는 라디칼 중합성 단량체 성분을 포함하는 치과용 경화성 조성물로서, 상기 라디칼 중합성 단량체 성분이 다음과 같은 (메트)아크릴 화합물로 이루어지는 치과용 경화성 조성물용의 충전재로서 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 실리카계 복합 산화물 분립체를 구성하는 상기 실리카계 복합 산화물의 구형 입자의 25℃, 파장 589nm의 광에 대한 굴절율을 n_F 로 나타내고, (메트)아크릴 화합물의 경화체의 25℃, 파장 589nm의 광에 대한 굴절율을 n_P 로 나타냈을 때에, $0.01 < n_F - n_P < 0.1$ 을 충족하는 경화체를 제공하는, (메트)아크릴 화합물(만)에 의해서 라디칼 중합성 단량체 성분이 구성되는 치과용 경화성 조성물용의 충전재로서 사용하는 것

이 바람직하다.

[0103] 이러한 치과용 경화성 조성물에 대해서 본 발명의 치과용 충전재를 사용했을 경우에는, 경화체의 두께가 변해도 색 편차가 발생하기 어렵다. 예를 들면, 상기 (메트)아크릴 화합물: 100질량부와, 본 발명의 치과용 충전재: 200질량부와, 광중합개시제: 경화에 필요한 양으로 이루어지는 균일한 경화성 조성물의 경화체로 이루어지는, 두께 1mm의 경화체 시료: A와, 두께 3mm의 경화체 시료: B를 작성하고, 그 각각에 대해서 색차계를 사용해서 측정했을 경우, 파장 450nm에서의, 시료 A에서의 분광 반사율을 R_A 로 하고, 시료 B에서의 분광 반사율을 R_B 로 했을 때에, 하기 식의 관계를 만족하는 것이 된다.

[0104] $0.8 \leq (R_B/R_A) < 2.0$ 의

[0105] (3) 본 발명의 치과용 경화성 조성물

[0106] (3-1) 개요

[0107] 본 발명의 치과용 경화성 조성물은 라디칼 중합성 단량체: 100질량부, 및 규소와, 적어도 타이타늄 또는 지르코늄 포함하는(1종 또는 복수 종의) 금속의 복합 산화물인 실리카계 복합 산화물로 이루어지고, 평균 1차 입자경이 350~600nm인 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체: 100~800질량부를 포함하는 치과용 경화성 조성물로서, 상기 실리카계 복합 산화물에서의, 상기 실리카계 복합 산화물을 구성하는 전체 산화물량(몰) 중에 차지하는 실리카의 함유량(몰)의 비율로서 정의되는 실리카 함유율은 80~92(몰%)이고, 상기 실리카계 복합 산화물 구형 입자는, 입자 내부에 실리카만으로 이루어지는 코어(실리카 코어)를 가지지 않는 것을 특징으로 한다. 그리고 이러한 조건을 충족하는 것에 의해, 경화했을 때에, 두께의 차이에 의한 경화체의 색 편차(외관 색조의 청색 톤이나 적색 톤의 변화)의 발생을 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0108] 상기 실리카계 복합 산화물의 구형 입자로 이루어지는 분립체는 본 발명의 제조방법으로 제조되는 것이고, 상기 실리카계 복합 산화물 분립체는 본 발명의 치과용 충전재에 해당하는 것이고, 그 상세한 내용은 이미 설명한 바와 같다. 따라서, 여기에서는 본 발명의 치과용 경화성 조성물을 구성하는 다른 성분을 중심으로 설명한다.

[0109] (3-2) 상세

[0110] (A) 라디칼 중합성 단량체

[0111] 라디칼 중합성 단량체로서는 치과용 경화성 조성물로 사용 가능한 (메트)아크릴 화합물 등의 (메트)아크릴 화합물계 라디칼 중합성 단량체; 에폭시류, 옥세탄류 등의 카티온 중합성 단량체; 등을 특별하게 제한 없이 사용할 수 있지만, (메트)아크릴 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 호적하게 사용되는 중합성 단량체를 예시하면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-(메트)아크릴로일 글리신, N-(메트)아크릴로일 아스파라긴산, N-(메트)아크릴로일-5-아미노살리실산, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 2,2-비스 [(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]프로판, 2,2-비스(4-메타크릴옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4-메타크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0112] 라디칼 중합성 단량체 성분으로서의 일반적으로 복수종의 라디칼 중합성 단량체가 사용된다. 그 때, 본 발명의 치과용 경화성 조성물을 경화시켜서 수득되는 경화체의 유기 매트릭스 굴절율과 실리카계 복합 산화물의 구형 입자의 굴절율 차이의 절대값이 0.1 이내가 되도록 중합성 단량체의 종류 및 혼합량을 설정하는 것이, 유기 매트릭스-실리카계 복합 산화물 구형 입자 사이의 굴절율 차이에 의한 광산란을 저감시키고, 경화체의 투명성을 천연 치질에 가까운 것으로 하는 관점에서 바람직하다. 구체적으로는, 상기 실리카계 복합 산화물 분립체를 구성하는 상기 실리카계 복합 산화물의 구형 입자의 25℃, 파장 589nm의 광에 대한 굴절율을 n_F 로 나타내고, (메트)아크릴 화합물로 이루어지는 라디칼 중합성 단량체의 경화체의 25℃, 파장 589nm의 광에 대한 굴절율을 n_P 로 나타냈을 때에, $0.01 < n_F - n_P < 0.1$ 을 충족하는 경화체를 제공하는 (메트)아크릴 화합물로 이루어지는 라디칼 중합성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] (B) 구형 입자로 이루어지는 실리카계 복합 산화물 분립체

[0114] 상기 실리카계 복합 산화물 분립체는 본 발명의 치과용 충전재에 사용된다. 상기 실리카계 복합 산화물 분립체

의 함유량은 라디칼 중합성 단량체 성분 100질량부에 대해서 100~800질량부의 범위일 수 있고, 경화성 조성물의 유동성을 호적한 범위로 하는 관점에서, 100~600질량부인 것이 바람직하고, 200~500질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0115] (C) 중합개시제

[0116] 중합개시제로서는 공지의 중합개시제를 특히 제한 없이 사용할 수 있다. 그 중에서도, 광중합개시제 및 열 중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0117] 광 중합개시제로서는 광증감 화합물과 제3 급 아민의 조합이 바람직하다. 그 중에서도, 광증감 화합물로서는 캄퍼퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 벤질, 디아세틸, 아세틸벤조일, 2,3-펜타디온, 2,3-옥타디온, 4,4'-디메톡시벤질, 아세나프텐퀴논 등의 α-디케톤류가 바람직하고, 제3 급 아민 화합물로서는 N,N-디에틸-p-톨루이딘, p-(N,N-디메틸)아미노벤조산 메틸, p-(N,N-디메틸)아미노벤조산 에틸, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민이 바람직하다.

[0118] 열 중합개시제라면 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트 등의 과산화물이 바람직하다. 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 트리부틸보란, 트리부틸보란 부분 산화물, 테트라페닐 붕산 나트륨, 테트라키스(p-플루오로페닐)붕산 나트륨, 테트라페닐 붕산 트리에탄올아민염 등의 붕소 화합물, 5-부틸바르비투르산, 1-벤질-5-페닐바르비투르산 등의 바르비투르산류, 벤젠설펜산 나트륨, p-톨루엔설펜산 나트륨 등의 설펜산염류 등의 열 중합개시제가 호적하게 사용된다. 이것들 중합개시제는 단독으로 사용하는 경우도 있지만, 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0119] (D) 기타 첨가제

[0120] 본 발명의 경화성 조성물은 치과용도에서 일반적으로 사용되는 안료 등의 색소를 배합해서 경화체가 소정의 색조가 되도록 조색해서 사용하는 것이 바람직하다. 실리카 코어를 가지는 실리카계 복합 산화물 분립체를 사용했을 경우에는, 사용 시에서의 경화체의 두께에 따라서, 해당 입자에 유래의 청색 산란광의 영향을 부정하기 위해서 안료성분을 배합할 필요가 있었지만, 본 발명의 경화성 조성물에서는 이러한 목적으로 안료성분을 배합할 필요는 없고, (조색한)소기의 색조가 경화체의 두께에 의해 변화되기 어렵다. 안료 등의 색소 배합량은 통상, 치과용 경화성 조성물의 총질량을 기준으로 해서 800~8000질량 ppm 배합된다. 본 발명의 경화성 조성물의 경화체를 치과 절삭 가공용 블랭크의 피절삭 가공부로서 사용하는 경우에는, 경화체의 색조가 상기한 16종의 셰이드로부터 선택되는 몇 가지의 셰이드가 되도록 조색한 것을 구비하는 것이 바람직하다.

[0121] 또, 본발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 중합금지제, 자외선 흡수제 등의 다른 첨가제를 함유할 수도 있다.

[0122] (4) 본 발명의 치과 절삭 가공용 블랭크

[0123] 본 발명의 치과 절삭 가공용 블랭크는 피절삭 가공부로서 상기의 치과용 경화성 조성물의 경화체를 사용함으로써(즉, 본 발명의 치과용 경화성 조성물의 경화체를 포함하는 피절삭 가공부를 가짐으로써), 블랭크 형태와 절삭 가공 후의 형태에서 외관 색의 변화를 억제한 점에 특징을 가진다.

[0124] 본 발명의 블랭크는 상기 특징점을 제외하면 종래의 HR 블랭크와 특별하게 다른 점은 없고, 필요에 따라서 고정핀 등의 절삭 가공기에 고정하기 위한 지지부재를 구비할 수 있다. 또, 피절삭 가공부의 형상 및 크기도 특별하게 한정되지 않고, 직육면체나 원주의 형상으로 성형된(솔리드) 블록일 수도 있고, 판 형상 혹은 반 형상으로 형성된(솔리드) 디스크일 수도 있다.

[0125] 또, 피절삭 가공부는 적어도 일부가 본 발명의 치과용 경화성 조성물의 경화체로 구성될 수 있고, 예를 들면, 본 발명의 치과용 경화성 조성물의 경화체에 다른 HR블랭크를 적층한 이른바 적층 구조를 가지는 것일 수도 있다.

[0126] 실시예

[0127] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들의 실시예에 제한되나 것은 아니다.

[0128] 1. 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조에 관한 실시예, 비교 및 참고예

[0129] 실리카계 복합 산화물 분립체의 제조에 사용한 화합물의 약칭을 이하에 나타낸다.

[0130] <축합성 규소 화합물>(Si 산화물 원료라고도 한다.)

[0131] · TES: 테트라에틸실리케이트

[0132] <축합성 금속 화합물>(금속 산화물 원료라고도 한다.)

[0133] · TBZ: 테트라(n-부톡시)지르코네이트

[0134] · TiPT: 테트라(이소프로폭시)티타네이트

[0135] · NaOMe: 소듐 메톡사이드

[0136] <(수용해성) 제1 및 제2 유기용매>

[0137] · MeOH: 메탄올

[0138] 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올(C3알코올이라고도 한다.)

[0139] · IPA: 2-프로판올

[0140] 탄소 수 4의 알킬기를 가지는 알코올(C4알코올이라고도 한다.)

[0141] · NBA: 1-부탄올

[0142] · IBA: 2-메틸-1-프로판올

[0143] · TBA: 2-메틸-2-프로판올

[0144] **실시예 1 [실리카계 복합 산화물 분립체 F1의 제조와 평가]**

[0145] **(I) 실리카계 복합 산화물 분립체 F1의 제조**

[0146] 0.05질량%-염산수 10g과, Si 산화물 원료인 TES(COLCOAT C., LTD. 제품) 300g를 MeOH 400g에 녹이고, 40℃에서 4시간 혼합해서 가수분해하고, 제1 조성물(표 1에서는 「Si 원료용액」으로 약기한다.)을 조제했다. 계속해서, 금속 산화물 원료인 TBZ(NIPPON SODA CO., LTD. 제품) 80g과, 수용해성 유기용매가 되는 C4알코올인 IBA 50g을 혼합하고, 제2 조성물(표 1에서는 「금속 원료용액」으로 약기한다.)인 용액 1을 조제했다. 그리고 상기 제1 조성물에 상기 제2 조성물을 첨가해서 10분간 교반하는 것에 의해 수득된 혼합 용액에, 추가로 제2 조성물로서 NaOMe 농도가 28질량%인 메탄올용액(용액 2) 9g을 교반 하에 첨가해서 원료용액을 조제했다.

[0147] 다음에, 교반기가 달린 내용적 3L의 글래스제 반응용기에 첨가된 C3알코올인 IPA 100g 및 C4알코올인 IBA 700g에 320g의 25질량% 암모니아 수용액을 첨가하고, 암모니아성 알코올 용액으로 이루어지는 염기성 용액을 조제했다.

[0148] 그 후에 상기 염기성 용액에, 우선 조제한 원료용액을, 반응용기의 온도를 45℃로 유지하면서 6시간 걸쳐서 첨가하고, 첨가 종료 후, 30분간 교반을 계속하는 것으로 실리카계 복합 산화물 분립체를 얻었다.

[0149] 계속해서, 당해 분립체를 흡인 여과로 회수하고, 80℃에서 감압건조해서 백색분말을 얻었다. 분말을 800℃에서 4시간 소성하고, 수득된 분말을 실리카계 복합 산화물 분립체 F1(이하, 입자 F1로 표기하기도 한다.)로 했다.

[0150] 상기 방법에서의 각 조건을 표 1에 정리한다. 표 1 중의 원료란의 수치는 각 원료의 사용량(단위: g)을 나타내고 있다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 원료용액에서의 유기용매(제1 유기용매) 중의 메탄올 함유율은 89.0질량%가 되고, 염기성 용액에서의 수용해성 유기용매(제2 유기용매) 중에 포함되는 탄소 수 3의 알킬기를 가지는 알코올 및 탄소 수 4~5의 알킬기를 가지는 알코올의 합계 함유율은 100질량%가 되고, 탄소 수 3 이하의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율은 12.5질량%가 되고, 원료용액을 첨가한 후에서의 염기성 용액 중에서의 물을 제외한 전체 유기용매(제1 및 제2 유기용매) 중에서의 탄소 수 3~5의 알킬기를 가지는 알코올의 함유율은 67.6질량%가 되어 있다. 또, 표 중의 「↑」는 「상기와 동일」을 의미한다.

[0151] **(II) 실리카계 복합 산화물 분립체 F1의 평가**

[0152] 상기 방법에서 수득된 실리카계 복합 산화물 분립체 F1(입자 F1)의 평균 1차 입자경, 입자경의 표준편차 값, 평균 균제도 및 굴절율을 이하에 나타내는 방법으로 평가했다. 결과를 표2에 나타낸다.

[0153] <실리카계 복합 산화물 분립체의 평균 1차 입자경, 입자경의 표준편차 값 및 평균 균제도의 측정방법>

[0154] 실리카계 복합 산화물 분립체의 평균 1차 입자경: $x_{AV}(nm)$ 는 주사형 전자현미경(「XL-30S」, 필립스사 제품)을 사용해서 5000~100000배의 배율로 촬영한 분체의 사진에 대해서, 화상 해석 소프트웨어(「IP-1000PC」, Asahi Kasei Engineering Corporation 제품)를 사용해 화상처리를 실시하고, 단위 시야 내에 관찰되는 100개 이상의 입자 중에서 임의로 선택한 n 개(단, n 은 30 이상의 자연수를 의미한다.)의 입자에 대해서 각 입자의 최대경: x_i (단위는 nm. i 는 1~ n 의 자연수를 의미한다.)를 측정하고, 그 총계: $\sum x_i$ 로부터 하기 식에 의해 평균 1차 입자경을 산출했다.

[0155]
$$x_{AV} = (\sum x_i)/n$$

[0156] 또, 평균 1차 입자경의 표준편차 값은 다음과 같이 산출했다. 평균 1차 입자경을 결정하는데 사용한 상기 SEM 화상에서의 상기 30개 이상의 구형 입자에 대해서, 각 입자의 최대경 x_i 와 평균 1차 입자경 x_{AV} 와의 차이의 2승의 총계($\sum (x_{AV}-x_i)^2$)로부터, 하기 식에서, 입자경의 표준편차 $\sigma(nm)$ 을 산출하고,

[0157]
$$\sigma = [\{\sum (x_{AV}-x_i)^2\}/n]^{1/2}$$

[0158] 하기 식에 의해서 표준편차 값을 산출했다.

[0159]
$$\text{표준편차 값} = \{(x_{AV} + \sigma)/x_{AV}\}$$

[0160] 또, 평균 균제도는 다음과 같이 산출했다. 상기 $n(\geq 30$ 의 자연수) 개의 구형 입자의 각 입자에 대해서 측정되는 최대경인 장경을 L_i 로 하고, 상기 장경에 직교하는 방향의 직경인 단경을 B_i 로 했을 때에, 각 입자에서의 양자의 비(B_i/L_i)의 총합($\sum (B_i/L_i)$)으로부터, 하기 식에 의해 평균 균제도를 산출했다.

[0161]
$$\text{평균 균제도} = \{\sum (B_i/L_i)/n\}$$

[0162] <실리카계 복합 산화물 구형 입자의 굴절율: n_F 의 측정방법>

[0163] 실리카계 복합 산화물 분립체를 구성하는 입자의 굴절율은 Abbe 굴절율계(Atago사 제품)을 사용해서 침액법에 의해 측정했다(측정 파장: 589nm). 즉, 25℃의 항온실에서, 100mL의 샘플병 중, 실리카계 복합 산화물 분립체 1g을 무수 톨루엔 50mL 중에 분산시켰다. 이 분산액을 스테러로 교반하면서 1-브로모톨루엔을 조금씩 적하하고, 분산액이 가장 투명해진 시점의 분산액 굴절율: n_F 를 측정하고, 수득된 값을 실리카계 복합 산화물의 구형 입자의 굴절율로 했다.

[0164] 실시예 2~5 및 7 및 비교예 1~4 [실리카계 복합 산화물 분립체 F2~F5 및 F7~F11의 제조 및 평가]

[0165] 원료 및 그 사용량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실리카계 복합 산화물 분립체 F2~F5 및 F7~F11(이하, 각각, 입자 F7~F11로 표기하기도 한다.)을 얻었다. 수득된 이것들 실리카계 복합 산화물 분립체에 대해서 실시예 1과 동일한 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0166] 실시예 6 [실리카계 복합 산화물 분립체 F6의 제조 및 평가]

[0167] 원료 및 그 사용량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 실리카계 복합 산화물 분립체를 합성했다. 계속해서, 당해 분립체를 흡인 여과로 회수하고, 80℃에서 감압건조해서 백색분말을 얻었다. 분말을 700℃에서 4시간 소성하고, 수득된 분말을 실리카계 복합 산화물 분립체 F6으로 했다. 수득된 실리카계 복합 산화물 분립체 F6(이하, 입자 F6으로 표기하기도 한다.)에 대해서 실시예 1과 동일한 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0168] 참고예 1 [실리카 코어 구조를 가지는 실리카계 복합 산화물 분립체 F12의 제조 및 평가]

[0169] 0.05질량% 염산수 10g과 TES(COLCOAT C., LTD. 제품) 270g을 MeOH 400g에 녹이고, 40℃에서 4시간 혼합해서 가수분해하고, 제1 조성물(실리카 성분 원료 조성물)로 했다. 계속해서, TBZ(NIPPON SODA CO., LTD. 제품) 80g과 IBA 50g을 혼합하고, 제2 조성물(금속 산화물 성분 원료 조성물)로 했다. 그리고 제1 조성물에 제2 조성물을 첨가하고, 10분간 교반했다. 계속해서, 수득된 혼합용액에, 추가로 제2 조성물로서 상기 NaOMe 28질량% 함유의 메탄올용액 9g을 교반하면서 투입하고, 원료용액을 얻었다.

[0170]

다음에, 교반기가 달린 내용적 3L의 글래스제 반응용기에 IBA 700g 및 IPA 100g을 채우고, 여기에 320g의 25질량% 암모니아 수용액을 첨가하고, 암모니아성 알코올 용액을 조제했다. 이 용액에, 반응용기의 온도를 45℃로 유지하면서 TES 30g을 투입하고, 30분간 교반해서 실리카 코어 입자를 반응용기 중에 형성했다. 여기에, 앞에서 조제한 원료용액을, 반응용기의 온도를 45℃로 유지하면서 6시간 걸쳐서 첨가하고, 첨가 종료 후, 30분간 교반을 계속함으로써 실리카계 복합 산화물 분립체를 얻었다. 계속해서, 당해 분립체를 흡인 여과로 회수하고, 80℃에서 감압건조해서 백색분말을 얻었다. 분말을 800℃에서 4시간 소성하고, 수득된 분말을 실리카계 복합 산화물 분립체 F12(이하, 입자 F12로 표기하기도 한다.)로 했다. 수득된 실리카 코어를 가지는 실리카계 복합 산화물 분립체 F12에 대해서 실시예 1과 동일한 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

No.	입자 약칭	원료용액 조제과정							염기성 용액 조제과정				
		Si 원료용액 조성			금속 원료용액 조성				수용해성 유기 용매 조성				
		① Si 산화물 원료(g) ② 유기 용매(g) ③ 산수용액(g)			① 금속 산화물 용액(g) ② 유기 용매(g)		유기용매중 MeOH농도 (질량%)		C1-3 알코올 (g)	C4-5 알코올 (g)	C1-3 알코올 혼합물 (질량%)	C3-5 알코올 혼합물 (질량%)	
					용액1	용액2							
실 시 예	1	F1	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl수용액(10)	① TBZ (80) ② IBA (50)	①NaOMe (2.5) ② MeOH (6.5)	↑	↑	89.0	IPA (100)	IBA (700)	12.5	100.0	67.6
	2	F2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	IPA (200)	NBA (600)	25.0	↑	↑
	3	F3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	TBA (600)	↑	↑	↑
	4	F4	① TES (240) ② MeOH (400) ③ HCl수용액(8)	① TBZ (83) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	IPA (100)	IBA (700)	12.5	↑	↑
	5	F5	↑	① TBZ (95) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
비 교 예	6	F6	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl수용액(10)	① TIPr (55) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	F7	↑	① TBZ (80) ② IBA (50)	↑	↑	↑	↑	MeOH (70)	IBA (880)	7.4	92.6	66.1
	1	F8	① TES (300) ② MeOH (200)、 IPA (200) ③ HCl수용액(10)	↑	↑	↑	↑	45.3	IPA (100)	IBA (700)	12.5	100.0	83.6
	2	F9	① TES (300) ② MeOH (400) ③ HCl수용액(10)	↑	↑	↑	↑	89.0	—	IBA (800)	0.0	↑	67.6
	3	F10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	IPA (700)	IBA (100)	87.5	↑	↑
참고예1	4	F11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	MeOH (100)	IBA (700)	12.5	87.5	59.7
	F12※	① TES (270) ② MeOH (400) ③ HCl수용액(10)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	IPA (100)	IBA (700)	↑	100.0	67.6

※참고예1에서는 염기성 용액에 원료용액을 첨가하기 전에 TES 30g을 첨가하고, 실리카 코어를 형성하고 있다. 따라서, F12는 실리카 코어를 갖는다. 다른 F1~F11은 실리카 코어를 가지지 않는다.

[0171]

표 2

No.	입자 약칭	평균 1차 입자경 [nm]	표준편차 값	평균 균제도	조성 (mol%) SiO ₂ /ZrO ₂ /TiO ₂ /Na ₂ O	굴절율: n _F
실시에 1	F1	542	1.15	0.90	87.6/11.0/0/1.4	1.526
실시에 2	F2	404	1.21	0.86	87.6/11.0/0/1.4	1.526
실시에 3	F3	457	1.24	0.81	87.6/11.0/0/1.4	1.526
실시에 4	F4	425	1.28	0.83	84.6/13.7/0/1.7	1.539
실시에 5	F5	441	1.26	0.82	82.8/15.5/0/1.7	1.548
실시에 6	F6	383	1.16	0.85	87.4/0/11.2/1.4	1.538
실시에 7	F7	360	1.21	0.84	87.6/11.0/0/1.4	1.526
비교예 1	F8	450	1.44	0.58	87.6/11.0/0/1.4	1.526
비교예 2	F9	466	1.45	0.59	87.6/11.0/0/1.4	1.526
비교예 3	F10	289	1.20	0.85	87.6/11.0/0/1.4	1.526
비교예 4	F11	250	1.08	0.92	87.6/11.0/0/1.4	1.526
참고예 1	F12	422	1.10	0.90	87.6/11.0/0/1.4	1.527

[0172]

[0173]

본 발명의 제조방법에서 제조한 입자 F1~F7에서는 표준편차 값이 1.30 이내이고, 동시에 평균 균제도가 거의 구형을 만족시키고 있기 때문에, 입자끼리의 유착 및 응집이 적은 것이라고 할 수 있다. 이에 비해서, 본 발명의 제조방법 조건을 만족시키지 않는 조건으로 제조된 실리카계 복합 산화물 분립체 F8 및 F9는 표준편차 값의 편차이 크고, 평균 균제도도 크다. 이것에 의해, 입자끼리의 유착이 발생하고 있음을 알 수 있다. 또, 본 발명의 제조방법 조건을 만족시키지 않고 제조된 실리카계 복합 산화물 분립체 F10 및 F11은 거의 구형이지만, 평균 1차 입자경이 350nm에 미치지 못했다.

[0174]

2. 치과용 경화성 조성물(비착색)에 관한 실시예 및 비교예

[0175]

치과용 경화성 조성물의 조제에 사용한 화합물의 약칭을 이하에 나타낸다.

[0176]

• UDMA: 1,6-비스(메타아크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸헥세인

[0177]

• Bis-GMA: 2,2-비스[(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]프로판

[0178]

• 3G: 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트

[0179]

• CQ: 캄페퀴논

[0180]

• DMBE: p-(N,N-디메틸)아미노벤조산 에틸

[0181]

• HQME: 하이드로퀴논모노메틸에테르.

[0182]

또, 치과용 경화성 조성물의 조제 시에는 표3에 나타내는 조성을 가지는 모노머 조성물(매트릭스라고도 한다) M1~M3을 미리 조제하고, 이것을 사용했다. 또, 치과용 경화성 조성물의 조제에 사용한 실리카계 복합 산화물 분립체 F1~F12는 모두 γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란으로 표면처리를 실시하고, 표면을 소수화한 후에, 매트릭스에 첨가해서 혼합했다. 또, 표 3에서의 경화 전후의 굴절율은 다음과 같이 해서 측정했다.

[0183]

<경화 전 굴절율의 측정>

[0184]

Abbe 굴절율계(Atago사 제품)를 사용해서 25℃의 항온실에서 측정했다(측정 파장: 589nm).

[0185]

<경화 후 굴절율: n_p의 측정>

[0186]

각 모노머 조성물에, 0.2질량%의 캄페퀴논, 0.3질량%의 p-(N,N-디메틸)아미노벤조산 에틸, 및 0.15질량%의 하이드로퀴논모노메틸에테르를 혼합해서 균일화한 것을, 7mmφ×0.5mm의 구멍을 가지는 형에 넣고, 양면에 폴리에스테르 필름을 압접했다. 그 후에 광량 500mW/cm²의 할로젠형 치과용 광 조사기(「Demetron LC」, 사이브론사 제

품)을 사용해서 30초간 광조사해서 경화시킨 후, 형에서 꺼내서 경화체 시료를 제작했다. Abbe 굴절율계(Atago 사 제품)에 시료를 세팅할 때에, 시료와 측정면을 밀착시킬 목적으로, 시료를 용해하지 않고, 동시에 시료보다도 굴절율이 높은 용매(브로모나프탈렌)을 시료에 적하하고, 경화 전 굴절율과 동일하게 하여 굴절율: n_p 의 측정을 실시했다.

표 3

매트릭스	중합성 단량체 조성	굴절율	
		경화 전	경화 후: n_p
M1	UDMA (80) / 3G (20)	1.493	1.510
M2	Bis-GMA (30) / UDMA (30) / 3G (40)	1.507	1.528
M3	Bis-GMA (40) / UDMA (30) / 3G (30)	1.515	1.533

실시예 8 [치과용 경화성 조성물 CR1의 조제 및 평가]

적색광 하에서, 매트릭스 M1: 100질량부에 대해서, CQ를 0.6질량부, DMBE를 1.0질량부, HQME를 0.15질량부를 첨가해서 혼합하고, 균일한, 중합성 단량체 조성물을 조제했다. 막자사발에 실리카계 복합 산화물 분립체 F1(표면처리 완료)을 200질량부 정량하고, 상기 중합성 단량체 조성물을 적색광 하에서 서서히 첨가하고, 막자로 충분히 혼련해서 균일한 경화성 페이스트로 했다. 추가로 이 페이스트를 감압 하 탈포해서 기포를 제거하고, 치과용 경화성 조성물 CR1을 제조했다. 수득된 CR1은 이하에 나타내는 평가 방법에 의거하여 분광 반사율을 측정했다. 조성 및 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

<치과용 경화성 조성물의 경화체 분광 반사율 측정방법>

조제한 치과용 경화성 조성물 CR1을, 7mm ϕ × 두께 1mm 및 3mm의 구멍을 가지는 형에 넣고, 양면에 폴리에스테르 필름을 압접했다. 그 후에 광량 500mW/cm²의 할로젠형 치과용 광 조사기(「Demetron LC」, 사이브론사 제품)를 사용해서 30초간 광조사해서 경화시킨 후, 형에서 꺼내고, 표면을 경면 연마하고, 1mm 두께 경화체 시료 A 및 3mm 두께 경화체 시료 B로 했다. 상기 시료로부터, 분광광도계(TokyoDenshoku.co.,Ltd. 제품, 「TC-1800MKII」, 할로젠 램프: 12V 100W, 측정 파장범위 380~780nm)를 사용하고, 검은 카본 테이프를 사용한 배경색 블랙으로 분광 반사율을 측정하고, 분광 반사율 곡선을 얻었다. 당해 분광 반사율 곡선의 파장 450nm의 분광 반사율R을 리딩하고, R_B/R_A (R의 첨자는 경화체 시료명을 표시한다)를 산출했다.

실시예 9, 10, 14 및 비교예 5

표 4에 기재된 실리카계 복합 산화물 분립체를 사용한 이외는 실시예 8과 동일한 조작으로 치과용 경화성 조성물CR2, 3, 7, 8의 제조 및 평가를 실시했다. 조성 및 결과를 표 4에 나타냈다. 또, 표 중의 「↑」는 「상기와 동일」을 의미한다.

실시예 11 및 13

적색광 하에서, 매트릭스M2: 100질량부에 대해서, CQ를 0.6질량부, DMBE를 1.0질량부, HQME를 0.15질량부 첨가해서 혼합하고, 균일한 중합성 단량체 조성물을 조제했다. 막자사발에 표 4에 나타내는 실리카계 복합 산화물 분립체를 200질량부 정량하고, 상기 중합성 단량체 조성물을 적색광 하에서 서서히 첨가하고, 막자로 충분히 혼련해서 균일한 경화성 페이스트로 했다. 또한 이 페이스트를 감압 하 탈포해서 기포를 제거하고, 치과용 경화성 조성물 CR4 및 CR6을 제조하고, 실시예 8과 동일하게 하여 평가를 실시했다. 조성 및 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

실시예 12

적색광 하에서, 매트릭스M3: 100질량부에 대해서, CQ를 0.6질량부, DMBE를 1.0질량부, HQME를 0.15질량부 첨가해서 혼합하고, 균일한 중합성 단량체 조성물을 조제했다. 막자사발에 실리카계 복합 산화물 분립체 F5를 200질량부 정량하고, 상기 중합성 단량체 조성물을 적색광 하에서 서서히 첨가하고, 막자로 충분히 혼련해서 균일

한 경화성 페이스트로 했다. 또한 이 페이스트를 가압 하 탈포해서 기포를 제거하고, 치과용 경화성 조성물 CR5를 제조하고, 실시예 8과 동일하게 하여 평가를 실시했다. 조성 및 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

No.		치과용 경화성 조성물	매트릭스 (질량부)	구형 입자 (질량부)	$n_F - n_P$	R_B/R_A
실 시 예	8	CR 1	M1 (100)	F 1 (200)	0.016	1.0
	9	CR 2	↑	F 2 (200)	↑	1.1
	10	CR 3	↑	F 3 (200)	↑	1.1
	11	CR 4	M2 (100)	F 4 (200)	0.011	0.9
	12	CR 5	M3 (100)	F 5 (200)	0.015	1.0
	13	CR 6	M2 (100)	F 6 (200)	0.010	1.1
	14	CR 7	M1 (100)	F 7 (200)	0.016	1.0
비교예5		CR 8	↑	F 1 2 (200)	0.017	2.5

표 4에 나타내는 바와 같이, 실리카 코어 구조를 가지지 않는 실리카계 복합 산화물 분립체 F1~F7을 사용한 CR1~CR7은 두께에 의한 분광 반사율의 비 R_B/R_A 가 0.8 이상 2.0 미만을 만족시키고 있고, 청색 산란광의 영향이 작은 경우가 있다. 대해서, 실리카 코어 구조를 가지는 분립체 F12를 사용한 CR8은 R_B/R_A 가 2.0을 넘어 있고, 청색 산란광을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3. 치과 절삭 가공용 블랭크(HR블랭크)에 관한 실시예 및 비교예

HR 블랭크의 조제에 사용한 중합개시제 및 안료의 약칭을 이하에 나타낸다.

· BPO: 과산화 벤조일

· R: 적색안료(Pigment Red 166)

· Y: 황색안료(Pigment Yellow 95)

· B: 청색안료(Pigment Blue 60)

실시예 15

매트릭스 M1: 20질량부와 BPO 1.0질량부를 혼합한 후에, 실리카계 복합 산화물 분립체 F1: 80질량부를 첨가하고, 플레테터리 믹서를 사용해서 균일해질 때까지 혼합함으로써 페이스트화했다. 상기 페이스트 100질량부에, R: 650질량 ppm, Y: 1800질량 ppm, 및 B: 1000질량 ppm을 혼합해 조제한 착색제를 첨가하고, 1mm 두께의 조건으로, VITA 셰이드 가이드의 A3 셰이드가 되도록 조색한 착색 페이스트를 조제했다. 상기 착색 페이스트를 진공 탈포한 후, 두께 14.5mm로 단면이 14.5mm×18mm의 거의 직사각형 형상을 가지는 주상의 공동을 가지는 금형의 상기 공동 내에 충전하고, 가압 용기 내에서 0.4MPa의 질소가압을 실시하고, 90℃의 가열장치 내에 정치했다. 이 상태에서 15시간 가열함으로써 중합 경화하고, 냉각속도 20℃/min으로 실온까지 냉각을 실시한 후, 금형으로부터 추출함으로써, 상기 공동형상에 대응한 블록상의 착색 HR(경화체)을 얻었다.

상기 착색 HR로부터, 14.5mm×18mm의 주 평면을 가지는 두께 1mm 및 3mm의 판상 시험편을 잘라내고, 상기 주 평면을 광택 연마해서 육안 평가용 시험편으로 했다. 상기 육안 평가용 시험편과 「A3」의 VITA 셰이드 가이드를 블랙 배경 하에서 정렬하고, 육안 평가로 하기 평가기준에 의해 색조 적합성을 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

<평가기준>

A: 색조가 VITA 셰이드 가이드의 색조와 잘 합치하고 있다.

B: 색조가 VITA 셰이드 가이드의 색조와 유사하다.

[0212] C: 색조가 VITA 셰이드 가이드의 색조와 유사하지만, 적합성은 양호하지 않다.

[0213] D: 색조가 VITA 셰이드 가이드의 색조와 적합하고 있지 않다.

[0214] **실시예 16~21**

[0215] 사용하는 매트릭스 및 실리카계 복합 산화물 분립체를 표 5에 기재된이나 되는으로 한 이외는, 실시예 15와 동일한 방법으로 착색 HR(경화체)을 제조하고, 실시예 15와 동일한 평가를 실시했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0216] **비교예 6**

[0217] 매트릭스M1: 20질량부와 BPO 1.0질량부를 혼합한 후에, F12: 80질량부를 첨가하고, 플레네터리 믹서를 사용해서 균일해질 때까지 혼합함으로써 페이스트화했다. 상기 페이스트 100질량부에, R: 850질량 ppm, Y: 2000질량 ppm, 및 B: 900질량 ppm을 혼합해 조제한 착색제를 첨가하고, 1mm 두께의 조건으로 VITA 셰이드 가이드 A3 셰이드가 되도록 조색한 착색 페이스트를 조제했다. 상기 착색 페이스트에 대해서, 실시예 15와 동일한 조작을 실시해 중합하고, 착색 HR(경화체)을 제조하고, 실시예 15와 동일한 평가를 실시했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

No.	매트릭스	실리카계 복합 산화물 분립체	색조 적합성 평가 결과	
			1 mm 두께	3 mm 두께
실시예 1 5	M1	F1	A	A
실시예 1 6	↑	F2	A	B
실시예 1 7	↑	F3	A	B
실시예 1 8	M2	F4	A	A
실시예 1 9	M3	F5	A	A
실시예 2 0	M2	F6	A	B
실시예 2 1	M1	F7	A	A
비교예 6	↑	F12	A	C

[0218]

[0219] 표 5에 나타나 있는 바와 같이, 본 발명의 조건을 만족시키는 실시예 15~21은 1mm 두께 및 3mm 두께의 양쪽에서, VITA 셰이드 가이드와 양호한 색조 적합성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이에 대해서 비교예 6에서는 1mm 두께에서 VITA 셰이드 가이드와 양호한 색조적합성을 나타냈지만, 3mm 두께에서는 VITA 셰이드 가이드보다도 색상이 높게(색톤이 강하게) 보이고 있고, 색조 적합성이 실시예보다 떨어졌다.