(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118510478 A
(43)申请公布日 2024.08.16

(21)申请号 202280086268.4
(22)申请日 2022.12.26
(30)优先权数据
2021-213432 2021.12.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/047911 2022.12.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/127794 JA 2023.07.06
(71)申请人 可乐丽则武齿科株式会社
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地
(72)发明人 樫木信介 坂本纮之
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 王伦伟
(51)Int.Cl.
A61K 6/20(2006.01)
A61K 6/17(2006.01)
A61K 6/60(2006.01)
A61K 6/62(2006.01)
A61K 6/65(2006.01)
A61K 6/76(2006.01)
A61K 6/78(2006.01)
A61K 6/802(2006.01)
A61K 6/818(2006.01)

权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称

齿科用固化性组合物以及包含基材和树脂层的齿科用补缀物

(57)摘要

本发明提供能够对基材赋予荧光性、操作性优异、能够抑制基材的色调变化,且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的齿科用固化性组合物以及使用其的齿科用补缀物。本发明涉及齿科用固化性组合物,其包含聚合性化合物(A)、聚合促进剂(B)、荧光剂(C)和聚合引发剂(D),聚合促进剂(B)包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)。

CN 118510478 A

1.齿科用固化性组合物,其包含聚合性化合物(A)、聚合促进剂(B)、荧光剂(C)和聚合引发剂(D),

聚合促进剂(B)包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)。

2.根据权利要求1所述的齿科用固化性组合物,其中,所述多官能硫醇(B-1)包含1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇。

3.根据权利要求1或2所述的齿科用固化性组合物,其中,所述多官能硫醇(B-1)中的巯基键合于仲碳原子或叔碳原子。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述荧光剂(C)包含有机荧光剂(C-2)。

5.根据权利要求4所述的齿科用固化性组合物,其中,所述有机荧光剂(C-2)的含有率为0.001~10质量%。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述多官能硫醇(B-1)的含有率与所述荧光剂(C)的含有率的质量比((B-1):(C))为100:0.001~100:600。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述聚合性化合物(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)和/或聚合性单体(A-2)。

8.根据权利要求7所述的齿科用固化性组合物,其中,所述聚合性单体(A-2)为(甲基)丙烯酸系聚合性单体。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的齿科用固化性组合物,其还包含填料(E)。

11.根据权利要求10所述的齿科用固化性组合物,其中,所述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

12.根据权利要求11所述的齿科用固化性组合物,其中,所述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为15~100nm。

13.根据权利要求10~12中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述填料(E)的含有率为0.1~20质量%。

14.根据权利要求1~13中任一项所述的齿科用固化性组合物,其还包含聚硅氧烷(F)。

15.根据权利要求14所述的齿科用固化性组合物,其中,所述聚硅氧烷(F)在25℃下为液体。

16.根据权利要求14或15所述的齿科用固化性组合物,其中,所述聚硅氧烷(F)包含聚倍半硅氧烷(F-1)。

17.根据权利要求1~16中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,所述齿科用固化性组合物为用于覆盖基材的覆盖剂。

18.齿科用补缀物,其包含树脂层和基材,所述树脂层是使权利要求1~17中任一项所述的齿科用固化性组合物进行聚合固化而成的。

19.根据权利要求18所述的齿科用补缀物,其中,所述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、锂硅酸盐玻璃、丙烯酸类树脂和复合材料中的至少1种,所述复合材包含聚合物树脂和无机填充材料。

20.根据权利要求19所述的齿科用补缀物,其中,所述氧化锆包含氧化锆和能够抑制氧

化锆相变的稳定剂。

21.根据权利要求18～20中任一项所述的齿科用补缀物,其中,所述树脂层的厚度为1μm～500μm。

齿科用固化性组合物以及包含基材和树脂层的齿科用补缀物

技术领域

[0001] 本发明涉及齿科用固化性组合物和齿科用补缀物。更详细而言,涉及覆盖基材的齿科用固化性组合物、以及包含基材和树脂层的齿科用补缀物。

背景技术

[0002] 以往,作为齿科用补缀物(例如罩冠、齿冠、冠(crowns)、装接假牙等),经常使用金属。

[0003] 然而,金属具有欠缺审美性的缺点,且有时也因金属溶出而引发过敏。因而,为了消除与使用金属相伴的问题,逐渐将氧化铝(矾土)、氧化锆(锆氧)、石英玻璃、锂硅酸盐玻璃等陶瓷材料、丙烯酸类树脂、包含聚合物树脂和无机填充材料的复合材料等代替金属而用于齿科用制品。尤其是,氧化锆在审美性和强度方面优异,尤其是与近年来的低价化相得益彰,需求正在增加。

[0004] 为了提高口腔内的审美性,需要使齿科用补缀物的外观与天然齿的外观相似。然而,氧化锆(烧结体)自身难以再现出与天然齿相同的外观、尤其是透明度、光泽(光亮(色泽))和色调。因而,使用下述罩冠,其不使氧化锆露出,而使在由氧化锆形成的框、即基材的露出面上烧粘被称为陶材的陶瓷材料,想要再现出与天然齿相同的外观。这种齿科用制品被称为陶材烧粘氧化锆冠(PFZ:Porcelain Fusedto Zirconia)。

[0005] 另外,通过在成为基材的高强度陶瓷的框上涂布粘接剂,堆填几层以聚合性单体、无机填充材料和聚合催化剂作为主成分的聚合性组合物(通称为齿科用复合树脂),并使其聚合固化,从而得到天然齿那样的美丽外观。

[0006] 作为这种现有技术,例如已知专利文献1～5。

[0007] 专利文献1中公开了下述齿科用补缀物,其包含使用聚合性单体得到的树脂层和基材,前述基材包含氧化锆,并利用前述树脂层对基材进行了覆盖。

[0008] 专利文献2中公开了下述齿科用补缀物,其是在陶瓷的框(基材)上堆填聚合性组合物(齿科用复合树脂),并使其聚合固化而得到的。

[0009] 专利文献3中公开了:利用包含无机微粒的覆盖材料对齿科用材料的表面进行覆盖,所述无机微粒是利用具有不饱和双键的烷氧基硅烷对(甲基)丙烯酸酯单体的表面进行修饰而得到的。

[0010] 专利文献4中报告了下述方法,其使用包含α-二酮化合物、胺化合物和聚合性单体的覆盖材料组合物对齿科用修复物的表面进行覆盖,并使其聚合固化,由此对美丽的齿科用修复物或齿质加以保护。

[0011] 另外,专利文献5中公开了下述研磨润滑性优异的齿科用固化性组合物,其包含聚合性单体、无机填充材料、聚有机倍半硅氧烷颗粒和聚合引发剂。

[0012] 进而,人的天然齿具有荧光性。若齿科用补缀物不具有荧光性,则在例如黑光中演出的娱乐设施内等紫外线照射环境下,仅齿科用补缀物的部分不产生荧光,存在看上去牙掉了的问题。

[0013] 出于解决这种问题、提高口腔内的审美性这一目的,为了使齿科用补缀物具备荧光性,可以考虑使齿科用补缀物包含荧光剂。作为包含荧光剂的氧化锆烧结体,已知的是例如专利文献6中记载的烧结体等。

[0014] 另外,例如像专利文献7、8那样,包含聚硫醇化合物的齿科用组合物也是已知的。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2018-89312号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2001-149385号公报

[0019] 专利文献3:日本特开2005-154312号公报

[0020] 专利文献4:日本特开2021-54813号公报

[0021] 专利文献5:日本特开2016-153382号公报

[0022] 专利文献6:国际公开第2019/026809号

[0023] 专利文献7:日本特表2020-509060号公报

[0024] 专利文献8:日本特开2019-116471号公报

发明内容

[0025] 发明所要解决的课题

[0026] 通常,PFZ通过在基材上涂布含有成为陶材的陶瓷材料的浆料后,在数百℃下进行烧成,将陶材烧粘于基材来制作。因此,为了抑制烧成时发生的缺陷,作为陶材,需要选择具有与基材的热膨胀系数相近的热膨胀系数的材料。例如,在基材使用氧化锆烧结体的情况下,作为陶材,需要选择具有与氧化锆烧结体的热膨胀系数相近的热膨胀系数的陶瓷材料。

[0027] 另外,在制作PFZ时,将陶材的浆料涂布于氧化锆表面后,利用电炉加热至陶材发生熔融的温度(通常为约900～1000℃)的工序是必须的。由此,期望即便不使用陶材也可利用更简便的方法来制作审美性高的氧化锆补缀物的方法。

[0028] 专利文献1中示出对聚合性单体进行覆盖而得到补缀物,使作为基材的氧化锆的透光性提高的方法,专利文献2中示出将氧化铝作为基材并堆填聚合性组合物而得到的齿科用补缀物。

[0029] 然而,所记载的聚合性单体均存在在口腔内的恶劣环境下无法维持用于维持光泽的充分耐久性的课题。

[0030] 另外,专利文献1中虽然能够得到良好的透光性,但有时因聚合固化而导致覆盖基材的树脂层的色调发生变化,在透明性的基础上,在抑制对基材加以覆盖时的色调变化方面也存在改善的余地。

[0031] 专利文献3中记载的光聚合型齿科用覆盖材料组合物存在在保管中发生凝胶化、表面固化性经时性降低的课题,专利文献4中记载的光聚合型齿科用覆盖材料组合物存在在口腔内的恶劣环境下无法维持用于维持光泽的充分耐久性的课题,也未针对陶瓷材料进行研究。

[0032] 另外可知:专利文献5中记载的齿科用固化性组合物虽然透明性等优异,但为了获得与天然齿同等的外观,关于光泽度尚有进一步改善的余地,堆填齿科用固化性组合物时的操作性也存在进一步改善的余地。

[0033] 专利文献6中记载的包含荧光剂的氧化锆烧结体有时因荧光剂的影响而导致氧化锆烧结体的色调发生变化,为了获得与天然齿同等的外观,在抑制基材的色调变化方面尚有改善的余地。

[0034] 另外,专利文献7涉及流动性复合材料,专利文献7的齿科用组合物的作为组合物的粘度过高,在用作氧化锆等齿科用补缀物的覆盖用途时的操作性方面尚有改善的余地。进而,专利文献7中针对耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性未作研究。

[0035] 专利文献8中记载的齿科用树脂组合物设想了作为属于固体物的齿科切削加工用树脂系块体的用途。因此,专利文献8中记载的齿科用树脂组合物并未设想在基材上涂布齿科用树脂组合物的氧化锆等齿科用补缀物的覆盖用途,因此,并未研究能够形成均匀膜那样的操作性、抑制基材的色调变化、向基材堆填并制成固化物时对基材赋予荧光性、固化物的润滑耐久性和荧光耐久性之类的在齿科用补缀物的覆盖用途中的特有课题。

[0036] 本发明的目的在于,提供能够对基材赋予荧光性、操作性优异、能够抑制基材的色调变化,并且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的齿科用固化性组合物以及使用其的齿科用补缀物。

[0037] 用于解决问题的方法

[0038] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行深入研究,结果发现:齿科用固化性组合物通过组合包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)、荧光剂(C)和其它成分,从而与基材化学粘接、机械粘接,所形成的覆盖层维持适度的硬度和光泽性、光反射,齿科用补缀物能够简便且长时间维持自然的光泽感和荧光性。进而,基于该见解进一步进行研究,从而完成了本发明。

[0039] 另外发现:在包含基材和树脂层的齿科用补缀物中,前述树脂层包含含有聚合性化合物(A)、多官能硫醇(B-1)、荧光剂(C)和聚合引发剂(D)的固化性组合物的聚合固化物,并以某一规定厚度覆盖在基材上的齿科用补缀物是有用的,根据该见解进一步进行研究,从而完成了本发明。

[0040] 即,本发明涉及以下的技术方案。

[0041] [1]齿科用固化性组合物,其包含聚合性化合物(A)、聚合促进剂(B)、荧光剂(C)和聚合引发剂(D),

[0042] 聚合促进剂(B)包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)。

[0043] [2]根据[1]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B-1)包含1分子中具有2～4个巯基的多官能硫醇。

[0044] [3]根据[1]或[2]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B-1)中的巯基键合于仲碳原子或叔碳原子。

[0045] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述荧光剂(C)包含有机荧光剂(C-2)。

[0046] [5]根据[4]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述有机荧光剂(C-2)的含有率为0.001～10质量%。

[0047] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述多官能硫醇(B-1)的含有率与前述荧光剂(C)的含有率的质量比((B-1):(C))为100:0.001～100:600。

[0048] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述聚合性化合物

(A)包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)和/或聚合性单体(A-2)。

[0049] [8]根据[7]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述聚合性单体(A-2)为(甲基)丙烯酸系聚合性单体。

[0050] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述聚合引发剂(D)包含光聚合引发剂(D-1)。

[0051] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其还包含填料(E)。

[0052] [11]根据[10]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)。

[0053] [12]根据[11]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述疏水性二氧化硅(E-1)的平均一次粒径为15~100nm。

[0054] [13]根据[10]~[12]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述填料(E)的含有率为0.1~20质量%。

[0055] [14]根据[1]~[13]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其还包含聚硅氧烷(F)。

[0056] [15]根据[14]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(F)在25℃下为液体。

[0057] [16]根据[14]或[15]所述的齿科用固化性组合物,其中,前述聚硅氧烷(F)包含聚倍半硅氧烷(F-1)。

[0058] [17]根据[1]~[16]中任一项所述的齿科用固化性组合物,其中,前述齿科用固化性组合物为用于覆盖基材的覆盖剂。

[0059] [18]齿科用补缀物,其包含树脂层和基材,所述树脂层是使[1]~[17]中任一项所述的齿科用固化性组合物进行聚合固化而成的。

[0060] [19]根据[18]所述的齿科用补缀物,其中,前述基材包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、锂硅酸盐玻璃、丙烯酸类树脂和复合材料中的至少1种,所述复合材料包含聚合物树脂和无机填充材料。

[0061] [20]根据[19]所述的齿科用补缀物,其中,前述氧化锆包含氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂。

[0062] [21]根据[18]~[20]中任一项所述的齿科用补缀物,其中,前述树脂层的厚度为1μm~500μm。

[0063] 发明效果

[0064] 根据本发明,可提供能够对基材赋予荧光性、操作性优异、能够抑制基材的色调变化,并且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的齿科用固化性组合物以及使用其的齿科用补缀物。

[0065] 另外,根据本发明,齿科用固化性组合物的固化性优异,能够在短时间下发生聚合固化。

[0066] 进而,根据本发明,可提供对表面加以覆盖的树脂层具有适度的硬度,与基材化学粘接、机械粘接,耐磨耗性提高,保护配对的天然齿或补缀物、基材自身不被磨耗,能够维持长期的荧光性和光泽的齿科用固化性组合物和齿科用补缀物。

具体实施方式

[0067] 以下,针对本发明的齿科用固化性组合物中的各成分进行详细说明。需要说明的是,在本说明书中,“常温”严格来说是指25℃。

[0068] <聚合性化合物(A)>

[0069] 首先,针对本发明中包含的聚合性化合物(A)进行说明。

[0070] 本发明中包含的聚合性化合物(A)优选包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)。前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)用于对本发明的齿科用固化性组合物的固化物赋予硬度、耐磨耗性、韧性。

[0071] 另外,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)与后述聚合性单体(A-2)加以组合时,也有助于固化物的固化性、韧性。

[0072] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸类”是指甲基丙烯酸类和丙烯酸类,“(甲基)丙烯酰基”是指甲基丙烯酰基和丙烯酰基。

[0073] 本发明的齿科用固化性组合物中使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)是具有氨基甲酸酯键(-NHC(O)O-)的低聚物,在具有氨基甲酸酯键的基础上,可以在1分子中具有选自聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚氨酯和聚共轭二烯中的至少1种结构。

[0074] 从组合物的固化性、粘度和涂布性的观点出发,前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)在25℃下的粘度优选为4000～250000mPa·s,更优选为6000～200000mPa·s,进一步优选为8000～150000mPa·s。

[0075] 粘度可以在例如25℃且20rpm的条件下利用B型粘度计(Brookfield粘度计)进行测定。

[0076] 从固化物的硬度的观点出发,前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的固化膜(固化物)的铅笔硬度优选为F以上,更优选为H以上,进一步优选为2H以上。

[0077] 固化膜的铅笔硬度可利用例如JIS K 5600-5-4:1999进行测定。

[0078] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)与后述聚合性单体(A-2)加以组合时,能够赋予优选的固化性、粘度和固化物的硬度。

[0079] 关于该氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的例子,包括市售品在内,如下所示。作为某个适合实施方式,从本发明的效果更优异的观点出发,可列举出氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)为氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物的齿科用固化性组合物。

[0080] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1),可列举出例如ダイセル·オルネクス公司销售的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物“EBECRYL8807”、“EBECRYL8465”、“EBECRYL8800”、“EBECRYL4101”、“EBECRYL4201”、“KRM7735”等;三菱化学公司销售的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物“UV1700B”、“UV-6300B”、“UV7550B”、“UV-7600B”、“UV-7605B”、“UV-7630B”、“UV-7640B”、“UV-7650B”等;Sartomer Company,Exton,PA销售的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物“CN9006NS”等;共荣社化学公司销售的季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306H”、季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306T”、季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306I”、二季戊四醇五丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-510H”等;根上工业公司销售的具有聚醚骨架的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物“UN-2600”、“UN-6202”、“UN-6304”等。这些之中,优选为氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物“UV1700B”(25℃下的粘度:40000～

100000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:4H)、季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306H”(25℃下的粘度:10000～40000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:6H)、季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物“UA-306T”(25℃下的粘度:10000～40000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:5H)。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上,还可以使用这些混合物的聚合物。

[0081] 从固化性、硬度、粘度和涂布性的观点出发,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为25～55质量%,更优选为30～50质量%,进一步优选为35～45质量%。

[0082] 另外,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的含有率在聚合性化合物(A)的总量100质量%中优选为30～80质量%,更优选为35～75质量%,进一步优选为40～70质量%。

[0083] 本发明中包含的聚合性化合物(A)优选包含聚合性单体(A-2)。在本发明中,聚合性单体(A-2)用于提高固化性、对于基材的粘接性。

[0084] 另外,聚合性单体(A-2)与前述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)加以组合时,也有助于固化物的固化性。

[0085] 作为前述聚合性单体(A-2),可以无任何限制地使用在齿科用组合物中使用的公知聚合性单体。

[0086] 另外,聚合性单体(A-2)可以为不具有酸性基团的单体。

[0087] 作为前述聚合性单体(A-2)的具体例,可列举出α-氰基丙烯酸、(甲基)丙烯酸、α-卤代丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、马来酸、衣康酸等的酯类、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺衍生物、乙烯基酯类、乙烯基醚类、单-N-乙烯基衍生物、苯乙烯衍生物等。特别适合使用作为(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺的(甲基)丙烯酸系聚合性单体。

[0088] 关于作为前述(甲基)丙烯酸酯系聚合性单体或(甲基)丙烯酰胺系聚合性单体的(甲基)丙烯酸系聚合性单体,可列举出单官能(甲基)丙烯酸酯、单官能(甲基)丙烯酰胺等单官能性单体;二官能(甲基)丙烯酸酯、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯等多官能性单体。

[0089] 在聚合性单体(A-2)中,“多官能性单体”是指具有2个以上的乙烯基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基等除多官能硫醇(B-1)的巯基之外的聚合性基团的单体。

[0090] 以下示出适合的聚合性单体(A-2)的例子。

[0091] ·单官能(甲基)丙烯酸酯单体和单官能(甲基)丙烯酰胺单体(a-1)

[0092] 可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二溴丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基六乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藻糖醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠

酯、己内酯改性二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等脂肪族系单官能(甲基)丙烯酸酯单体;(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯等芳香族系单官能(甲基)丙烯酸酯单体;4-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等单官能(甲基)丙烯酰胺单体;(甲基)丙烯酰氧基十二烷基溴化吡啶鎓、(甲基)丙烯酰氧基十二烷基氯化吡啶鎓、(甲基)丙烯酰氧基十六烷基氯化吡啶鎓、(甲基)丙烯酰氧基癸基氯化铵等含有卤素的单官能(甲基)丙烯酸酯单体等。正是指normal。

[0093] •二官能(甲基)丙烯酸酯单体(a-2)

[0094] 可列举出乙二醇二(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、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯基丙酯、1,2-双〔3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基〕乙烷、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、[2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨甲酰氧基乙基)]二(甲基)丙烯酸酯、7,7,9-三甲基-4,13-二氧杂-3,14-二氧代-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇羟基新戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等脂肪族系二官能(甲基)丙烯酸酯单体;双酚A二丙烯酸缩水甘油酯(2,2-双[4-〔3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基〕苯基]丙烷)、双酚A二甲基丙烯酸缩水甘油酯(2,2-双[4-〔2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基〕苯基]丙烷、通称“Bis-GMA”)、2,2-双〔4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基〕丙烷、2,2-双〔4-丙烯酰氧基聚乙氧基苯基〕丙烷、2,2-双〔4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基〕丙烷(乙烯加成摩尔数:2.6)、己内酯改性羟基新戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等芳香族系二官能(甲基)丙烯酸酯单体;三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等脂环式二官能(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0095] •三官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体(a-3)

[0096] 可列举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、三-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等三官能(甲基)丙烯酸酯单体;二羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双〔2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇〕四(甲基)丙烯酸酯等四官能(甲基)丙烯酸酯单体;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、2,2,6,6-四(丙烯酰氧基甲基)-4-氧杂庚烷-1,7-二醇1-(甲基)丙烯酸酯等五官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0097] 前述聚合性单体(A-2)中,从固化性的观点出发,优选为三官能以上的(甲基)丙烯酸酯单体(a-3),进而,从处理性和安全性的观点出发,更优选为季戊四醇三(甲基)丙烯酸

酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0098] 前述聚合性单体(A-2)可以单独配混1种,也可以组合配混2种以上。例如,多官能性单体(适合为多官能(甲基)丙烯酸酯单体)可以单独配混1种,也可以组合配混2种以上。

[0099] 从固化性、硬度、粘度和涂布性的观点出发,聚合性单体(A-2)的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为20～55质量%,更优选为25～50质量%,进一步优选为30～45质量%。

[0100] 另外,聚合性单体(A-2)的含有率在聚合性化合物(A)的总量100质量份中优选为20～80质量%,更优选为25～75质量%,进一步优选为30～70质量%。

[0101] 进而,从组合物的固化性、操作性、以及固化物的硬度和韧性的观点出发,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)的含有率与聚合性单体(A-2)的含有率的质量比优选为(A-1):(A-2)＝100:5～100:500,更优选为100:10～100:300,进一步优选为100:20～100:200。

[0102] 作为某个适合实施方式,可列举出下述齿科用固化性组合物,其中,聚合性化合物(A)包含聚合性单体(A-2),前述聚合性单体(A-2)包含1分子中具有至少1个酸性基团的粘接性单体(a-4)(以下也称为“具有酸性基团的粘接性单体(a-4)”)。包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)时,能够将基材与堆填于基材的树脂层即组合物的固化物的界面更牢固地粘接。

[0103] 进而,除本发明的齿科用固化性组合物之外,可以另行将包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的齿科用粘接性组合物(G)(以下称为“粘接性组合物(G)”)与本发明的齿科用固化性组合物一同使用。作为某个适合实施方式,可列举出下述齿科用试剂盒,其具备本发明的齿科用固化性组合物、以及包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的齿科用粘接性组合物(G)。前述齿科用试剂盒中使用的本发明的齿科用固化性组合物可以包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4),也可以不包含。以下,齿科用粘接性组合物(G)在包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的基础上还包含挥发性有机溶剂(H)时,称为“底漆组合物(G)”。作为前述齿科用试剂盒中使用的齿科用粘接性组合物(G),可以使用市售品(例如商品名“クリアフィル(注册商标)セラミックプライマープラス”(クラレノリタケデンタル公司制)等)。包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的粘接性组合物(G)能够将基材与堆填于基材的树脂层即组合物的固化物的界面更牢固地粘接。

[0104] 具有酸性基团的粘接性单体(a-4)是指具有磷酸基、膦酸基、焦磷酸基、硫代磷酸基、羧酸基或磺酸基等酸性基团的聚合性单体,作为具体例,可列举出以下的例子。

[0105] 作为含有磷酸基的聚合性单体,可列举出例如磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、磷酸二氢20-(甲基)丙烯酰氧基二十烷基酯、磷酸二氢1,3-二(甲基)丙烯酰氧基丙基-2-酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基磷酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2’-溴乙基磷酸、膦酸(甲基)丙烯酰氧基乙基苯酯等以及它们的酰氯。

[0106] 作为含有膦酸基的聚合性单体,可列举出例如膦酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯酯、3-膦酰丙酸5-(甲基)丙烯酰氧基戊酯、3-膦酰丙酸6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、3-膦酰丙酸10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、膦酰乙酸6-(甲基)丙烯酰氧基己酯、膦酰乙酸10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯以及它们的酰氯等。

[0107] 作为含有焦磷酸基的聚合性单体,可列举出例如焦磷酸二〔2-(甲基)丙烯酰氧基乙基〕酯、焦磷酸双〔4-(甲基)丙烯酰氧基丁基〕酯、焦磷酸双〔6-(甲基)丙烯酰氧基己基〕酯、焦磷酸双〔8-(甲基)丙烯酰氧基辛基〕酯、焦磷酸双〔10-(甲基)丙烯酰氧基癸基〕酯等以及它们的酰氯。

[0108] 作为具有硫代磷酸基的聚合性单体,可列举出例如二硫代磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、硫代磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯等以及它们的酰氯。

[0109] 作为含有羧酸基的聚合性单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸、琥珀酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、间苯二甲酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、N-(甲基)丙烯酰基-5-氨基水杨酸、4-乙烯基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基羰基邻苯二甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基羰基邻苯二甲酸酐、5-(甲基)丙烯酰基氨基戊基羧酸、11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷-1,1-二羧酸等以及它们的酰氯。作为含有磺酸基的聚合性单体,可列举出对苯乙烯磺酸等。

[0110] 这些化合物之中,从界面粘接性优异的观点出发,优选为含有磷酸基的聚合性单体或含有膦酸基的聚合性单体,其中,优选为磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯基磷酸、膦酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基苯酯。这些具有酸性基团的粘接性单体(a-4)可以使用1种或组合使用2种以上。

[0111] 粘接性组合物(G)中的具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的含有率没有特别限定,在粘接性组合物(G)的总量中,优选为0.1～10质量%,更优选为1～5质量%,进一步优选为1～3质量%。

[0112] 齿科用固化性组合物包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)时,具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的含有率在聚合性化合物(A)的总量100质量%中优选为1～35质量%,更优选为2～30质量%,进一步优选为5～25质量%。

[0113] <聚合促进剂(B)>

[0114] 本发明的齿科用固化性组合物中,聚合促进剂(B)包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)。

[0115] 某个实施方式中,可列举出下述齿科用固化性组合物,其中,聚合促进剂(B)仅包含1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)作为具有巯基的化合物。前述实施方式中,可以包含除多官能硫醇(B-1)之外的聚合促进剂(B-2)。

[0116] 作为另一个实施方式,可列举出下述齿科用固化性组合物,其中,聚合促进剂(B)为1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)。

[0117] 另外,作为另一个实施方式,可列举出下述齿科用固化性组合物,其不含单官能硫醇化合物。

[0118] • 多官能硫醇(B-1)

[0119] 接着,针对本发明中包含的1分子中具有2个以上巯基的多官能硫醇(B-1)(以下也称为“多官能硫醇(B-1)”)进行说明。

[0120] 本发明中使用的多官能硫醇(B-1)为1分子中具有2个以上巯基的化合物,通过在聚合性化合物(A)的存在下,与后述聚合引发剂(D)加以组合,从而能够促进聚合性化合物(A)的固化性,提高交联密度,得到具有更高耐冲击性的牢固的固化物。

[0121] 可以认为:通过使用多官能硫醇(B-1)而不使用单官能硫醇,从而促进光交联反

应,固化性提高。由此,固化物具有期望的铅笔硬度。

[0122] 另外,由于固化物的耐冲击性优异,因此,齿科用固化性组合物的固化物的耐磨耗性优异。其成为一个原因,能够提高润滑耐久性和荧光耐久性。另外,由于促进固化性,因此,能够降低聚合引发剂(D)的含有率,能够抑制固化时的收缩。

[0123] 进而,通过使多官能硫醇(B-1)所具有的多个巯基与成为基材的陶瓷表面的OH基进行氢键合,从而能够提高树脂层与基材的粘接性能,能够利用分子中存在的硫原子来提高折射率。因此,通过将荧光剂(C)与多官能硫醇(B-1)加以组合,从而能够对基材赋予荧光性,且进一步抑制利用齿科用固化性组合物来覆盖基材时的色调变化。

[0124] 能够兼顾对基材赋予荧光性且能够抑制基材的色调变化这一作用的效果起因于多官能硫醇(B-1)所具有的多个巯基,因此,是无法利用单官能硫醇化合物来获得的优异效果。

[0125] 另外,虽然详细理由尚不明确,但可以认为:通过使多官能硫醇(B-1)所具有的多个巯基与存在于后述填料(E)表面的OH基进行氢键合,从而能够长期抑制由荧光剂(C)与填料(E)接触导致的荧光性降低。通过使本发明的齿科用固化性组合物包含多官能硫醇(B-1),从而在氧化锆等齿科用补缀物的覆盖用途中堆填至基材上时,能够对不含荧光剂的基材赋予荧光性。

[0126] 作为多官能硫醇(B-1),只要是1分子中具有2个以上巯基的化合物就没有特别限定。“多官能硫醇(B-1)”中的“多官能”是指1分子中的巯基数为2个以上。作为具体例,可列举出1分子中具有2个巯基的化合物、1分子中具有3个巯基的化合物、1分子中具有4个巯基的化合物、以及1分子中具有6个巯基的化合物。这些之中,从提高固化性的效果优异、能够将固化时间设为更短时间的观点出发,优选为1分子中具有2~4个巯基的多官能硫醇,更优选为1分子中具有3个巯基的多官能硫醇、1分子中具有4个巯基的多官能硫醇。

[0127] 作为1分子中具有2个巯基的化合物的例子,可列举出丁二醇双(2-巯基乙酸酯)、己二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、丁二醇双(3-巯基丙酸酯)、2,2’-(亚乙基二硫代)二乙硫醇、乙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、丙二醇双(3-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、辛二醇双(3-巯基丙酸酯)、丙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、丁二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、辛二醇双(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、双(3-巯基-2-甲基丙基)邻苯二甲酸酯等1分子中具有2个伯巯基的化合物;1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、邻苯二甲酸双(1-巯基乙基)酯、邻苯二甲酸双(2-巯基丙基)酯、邻苯二甲酸双(3-巯基丁基)酯、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丙二醇双(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丁二醇双(2-巯基丙酸酯)、辛二醇双(2-巯基丙酸酯)、乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丙二醇双(4-巯基异戊酸酯)、二乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丁二醇双(4-巯基戊酸酯)、辛二醇双(4-巯基戊酸酯)、乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、丙二醇双(3-巯基戊酸酯)、二乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、丁二醇双(3-巯基戊酸酯)、辛二醇双(3-巯基戊酸酯)等1分子中具有2个仲巯基的化合物;乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(2-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(2-巯基异丁酸酯)等1分子中具有2个叔巯基的化合物等。

[0128] 需要说明的是,在本说明书中,“伯巯基”是指键合于伯碳原子的巯基,“仲巯基”是指键合于仲碳原子的巯基,“叔巯基”是指键合于叔碳原子的巯基。“巯基键合于仲碳原子或叔碳原子”是指多官能硫醇(B-1)具有仲巯基或具有叔巯基。

[0129] 另外,作为1分子中具有3个巯基的化合物的例子,可列举出三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基-2-甲基丙酸酯)、3-(3-巯基丙氧基)-2,2-双(3-巯基丙氧基甲基)-丙烷-1-醇等1分子中具有3个伯巯基的化合物;三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基戊酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮等1分子中具有3个仲巯基的化合物;三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)等1分子中具有3个叔巯基的化合物等。

[0130] 进而,作为1分子中具有4个巯基的化合物的例子,可列举出季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等1分子中具有4个伯巯基的化合物;二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基-2-丙酸酯)、季戊四醇四(4-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(3-巯基戊酸酯)等1分子中具有4个仲巯基的化合物;季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯)等1分子中具有4个叔巯基的化合物等。

[0131] 进而,作为1分子中具有6个巯基的化合物的例子,可列举出二季戊四醇六(3-巯基-2-甲基丙酸酯)等1分子中具有6个伯巯基的化合物;二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(4-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基戊酸酯)等1分子中具有6个仲巯基的化合物;二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯)等1分子中具有6个叔巯基的化合物等。

[0132] 这些多官能硫醇(B-1)之中,优选为具有仲巯基或具有叔巯基的化合物,从抑制固化性组合物的不适异味、提高保存稳定性的观点出发,更优选为不具有伯巯基且仲巯基数与叔巯基数的总数为2个以上的化合物。

[0133] 作为多官能硫醇(B-1),例如优选为1分子中具有2个仲巯基的化合物、1分子中具有2个叔巯基的化合物、1分子中具有3个仲巯基的化合物、1分子中具有3个叔巯基的化合物、1分子中具有4个仲巯基的化合物、1分子中具有4个叔巯基的化合物、1分子中具有6个仲巯基的化合物、1分子中具有6个叔巯基的化合物,更优选为1分子中具有2个仲巯基的化合物、1分子中具有2个叔巯基的化合物、1分子中具有3个仲巯基的化合物、1分子中具有3个叔巯基的化合物、1分子中具有4个仲巯基的化合物、1分子中具有4个叔巯基的化合物,进一步优选为1分子中具有3个仲巯基的化合物、1分子中具有3个叔巯基的化合物、1分子中具有4个仲巯基的化合物、1分子中具有4个叔巯基的化合物。

[0134] 作为多官能硫醇(B-1),优选为3-(3-巯基-丙氧基)-2,2-双-(3-巯基-丙氧基甲基)-丙烷-1-醇、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮,特别优选为季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮。

[0135] 多官能硫醇(B-1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,多官能硫醇(B-1)的分子量没有特别限定,从提高固化性组合物的固化性的观点出发,优选为200~1000。

[0136] 多官能硫醇(B-1)也可以以市售品的形式容易地获取。作为1分子中具有2个以上

巯基的多官能硫醇之中容易以市售品的形式获取的物质,可列举出1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷(昭和电工公司制的商品名“カレンズMT(注册商标)BD1”)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工公司制的商品名“カレンズMT(注册商标)PE1”)、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮(昭和电工公司制的商品名“カレンズMT(注册商标)NR1”)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)(昭和电工公司制的商品名“TPMB”)等。

[0137] 从固化物的光泽的观点出发,多官能硫醇(B-1)的折射率优选为1.40以上,更优选为1.45以上,进一步优选为1.50以上。

[0138] 多官能硫醇(B-1)的折射率可利用阿贝折射计进行测定。折射率可通过变更JIS K 0062:1992的一部分来测定,具体而言,可使用阿贝折射计,将钠的D射线作为光源,在23℃下利用液浸法进行测定。作为液体,通过将折射率与试样的填料(多官能硫醇(B-1))的设想折射率相近的液体组合2种以上,从而制备多种具有不同折射率的液体。在23℃的气氛下,使试样悬浮于各液体,通过肉眼观察来选择看上去最透明的液体。将该液体的折射率设为试样的折射率,利用阿贝折射计来测定液体的折射率。可使用的液体例如为溶解有硫的二碘甲烷、1-溴萘、水杨酸甲酯、二甲基甲酰胺、1-戊醇等。

[0139] 从提高固化性的观点出发,聚合性化合物(A)和多官能硫醇(B-1)的含有率优选根据聚合性化合物(A)的不饱和基团的数量和多官能硫醇(B-1)的巯基的数量来确定。

[0140] 某个适合实施方式中,聚合性化合物(A)所具有的不饱和基团的数量相对于多官能硫醇(B-1)所具有的巯基的数量之比([不饱和基团的数量]/[巯基的数量])优选在0.25～4的范围内。

[0141] 由于不饱和基团与巯基的反应是等价,因此,若不饱和基团的数量相对于巯基的数量为过量,则有可能因热而容易地产生自由基,固化物的劣化加剧。

[0142] 另外,若巯基的数量相对于不饱和基团的数量为过量,则有可能因由热或湿热导致的固化物分解而使多官能硫醇(B-1)发生游离,产生不适的异味。

[0143] 出于与上述相同的观点以及提高与基材的粘接性的观点,多官能硫醇(B-1)的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为5～40质量%,更优选为10～35质量%,进一步优选为15～30质量%。如果固化性组合物中的多官能硫醇(B-1)的含有率在上述范围内,则固化性组合物在固化前后的异味少,能够得到固化性、对于基材的粘接性得以提高的固化物。

[0144] 需要说明的是,在本说明书中,聚合性化合物(A)的不饱和基团的数量是指属于聚合性化合物(A)的全部化合物的不饱和基团的数量的合计(摩尔数),多官能硫醇(B-1)的巯基的数量是指属于多官能硫醇(B-1)的全部化合物的巯基的数量的合计(摩尔数)。

[0145] <荧光剂(C)>

[0146] 作为本发明中包含的荧光剂(C),可以从通常能够使用的荧光剂中选择使用,可以使用能够利用任意波长的光而发出荧光的荧光剂之中的1种或2种以上。特别优选使用在齿科用途中使用的荧光剂。

[0147] 作为荧光剂(C),可列举出无机荧光剂(C-1)或有机荧光剂(C-2)。荧光剂(C)可以单独使用1种或适当组合使用2种以上。从容易均匀赋予荧光性的观点出发,荧光剂(C)优选包含有机荧光剂(C-2)。

[0148] 作为无机荧光剂(C-1),可列举出例如包含金属元素的无机荧光剂。作为该金属元

素,可列举出例如Ga、Bi、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm等。荧光剂可以单独包含这些金属元素之中的1种,也可以包含2种以上。这些金属元素之中,优选为Ga、Bi、Eu、Gd、Tm,更优选为Bi、Eu。

[0149] 作为荧光剂,可列举出例如上述金属元素的氧化物、氢氧化物、乙酸盐、硝酸盐等。另外,荧光剂可以为Y_2SiO_5:Ce、Y_2SiO_5:Tb、(Y,Gd,Eu)BO_3、Y_2O_3:Eu、YAG:Ce、$ZnGa_2O_4$:Zn、$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu等。

[0150] 从表现出与人的天然齿同等的荧光性的观点出发,无机荧光剂(C-1)的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为0.01~30质量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为1~10质量%。

[0151] 在小于0.01质量%的情况下,与人的天然齿相比,有可能荧光性的表现变得不充分,审美性受损,在大于30质量%的情况下,有可能分散性恶化而呈现不均匀的荧光性,变得不自然。

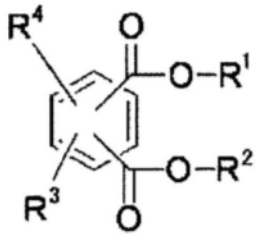
[0152] 多官能硫醇(B-1)的含有率与无机荧光剂(C-1)的含有率的质量比优选为(B-1):(C-1)=100:0.001~100:300,从能够对基材赋予荧光性且抑制基材的色调变化、并且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的观点出发,更优选为100:0.01~100:200,从对于基材的色调变化加以抑制的效果、润滑耐久性和荧光耐久性更优异的方面出发,进一步优选为100:0.1~100:100。

[0153] 另外,多官能硫醇(B-1)的含有率与荧光剂(C)的含有率(无机荧光剂(C-1)与有机荧光剂(C-2)的总含有率)的质量比优选为(B-1):(C)=100:0.001~100:600,从能够对基材赋予荧光性且抑制基材的色调变化、并且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的观点出发,更优选为100:0.01~100:300,从对于基材的色调变化加以抑制的效果、润滑耐久性和荧光耐久性更优异的方面出发,进一步优选为100:0.1~100:200。

[0154] 作为有机荧光剂(C-2),可列举出例如苯二甲酸衍生物(2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲醛等)、噻吩衍生物(2,5-双(5'-叔丁基苯并噁唑基-2')噻吩、2,5-双(6,6'-双(叔丁基)苯并噁唑-2-基)噻吩)、萘衍生物(1,4-双(2-苯并噁唑基)萘)、香豆素衍生物(3-苯基-7-(4-甲基-5-苯基-1,2,3-三唑-2-基)香豆素、3-苯基-7-(2H-萘并[1,2-d]三唑-2-基)香豆素)、萘二甲酰亚胺衍生物(N-甲基-5-甲氧基萘二甲酰亚胺)、均二苯代乙烯衍生物(4,4'-双(二苯基三嗪基)均二苯代乙烯、4,4'-双(苯并噁唑基-2-基)均二苯代乙烯)、苯并噻唑衍生物、喹唑啉酮衍生物等。这些之中,优选为苯二甲酸衍生物、噻吩衍生物,更优选为苯二甲酸衍生物。

[0155] 作为苯二甲酸衍生物,可列举出下述式(1)所示的化合物。

[0156] [化1]

[0157] 

(1)

[0158] (式中,R^1和R^2各自独立地为烷基,R^3为氢原子、氨基或羟基,R^4为氨基或羟基。)

[0159] 作为R^1和R^2的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基等碳原子数1~3的烷基,更

优选为甲基、乙基。

[0160] 作为式(1)所示的化合物,可列举出2,5-二羟基对苯二甲酸二甲酯、2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、2-氨基对苯二甲酸二甲酯、2-氨基对苯二甲酸二乙酯等,特别优选为2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯。

[0161] 从表现出与人的天然齿同等的荧光性的观点出发,有机荧光剂(C-2)的含有率优选为0.001～10质量%,更优选为0.01～8质量%,进一步优选为0.05～5质量%。在小于0.001质量%的情况下,与人的天然齿相比,有可能荧光性的表现变得不充分,审美性受损,在大于10质量%的情况下,与人的天然齿相比,有可能荧光性的表现过强,变得不自然。

[0162] 多官能硫醇(B-1)的含有率与有机荧光剂(C-2)的含有率的质量比优选为(B-1):(C-2)＝100:0.001～100:600,从能够对基材赋予荧光性且抑制基材的色调变化、并且固化物的耐磨耗性、润滑耐久性和荧光耐久性优异的观点出发,更优选为100:0.01～100:300,从对于基材的色调变化加以抑制的效果、润滑耐久性和荧光耐久性更优异的方面出发,进一步优选为100:0.1～100:200。

[0163] <聚合引发剂(D)>

[0164] 接着,针对本发明中包含的聚合引发剂(D)进行说明。

[0165] 作为聚合引发剂(D),可以从通常能够使用的聚合引发剂中选择使用,特别优选使用在齿科用途中使用的聚合引发剂。

[0166] 作为聚合引发剂(D),可列举出光聚合引发剂(D-1)或化学聚合引发剂(D-2)。

[0167] 聚合引发剂(D)可以单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0168] 作为聚合引发剂(D),从表面固化性的观点出发,优选包含光聚合引发剂(D-1)。

[0169] 作为光聚合引发剂(D-1),可列举出α-二酮类、缩酮类、噻吨酮类、酰基氧化膦类、α-氨基苯乙酮类。

[0170] 作为α-二酮类,可列举出dl-樟脑醌、联苯酰、2,3-戊二酮。

[0171] 作为缩酮类,可列举出联苯酰二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮。

[0172] 作为噻吨酮类,可列举出2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮。

[0173] 作为酰基氧化膦类,可列举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、三(2,4-二甲基苯甲酰基)氧化膦、三(2-甲氧基苯甲酰基)氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二(2,6-二甲基苯基)膦酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、日本特公平3-57916号公报中公开的水溶性酰基氧化膦化合物。

[0174] 作为α-氨基苯乙酮类,可列举出2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丙酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丙酮、2-苄基-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-戊酮、2-苄基-二乙基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-戊酮。

[0175] 作为光聚合引发剂(D-1),可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。光聚合引发剂(D-1)的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份优选为0.01～15质量份,更优选为0.05～12质量份,进一步优选为0.1～10质量份。

[0176] 光聚合引发剂(D-1)其自身可以单独使用,为了促进光固化性,可以与叔胺类、醛

类、单官能硫醇等除多官能硫醇(B-1)之外的聚合促进剂(B-2)(以下也称为其它聚合促进剂(B-2))组合使用。

[0177] 作为叔胺类,可列举出(甲基)丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、N,N-双〔(甲基)丙烯酰氧基乙基〕-N-甲胺、N-甲基二乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺单(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺二(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺三(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺、三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺等脂肪族叔胺;4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸丁酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸丁氧基乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮、N,N-二(2-羟基乙基)对甲苯胺等芳香族叔胺。

[0178] 作为醛类,可列举出二甲基氨基苯甲醛、对苯二甲醛。

[0179] 作为单官能硫醇,可列举出2-巯基苯并噁唑、癸硫醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、硫代苯甲酸等1分子中具有1个巯基的化合物。

[0180] 其它聚合促进剂(B-2)可以单独使用1种,根据需要可以组合使用2种以上。其它聚合促进剂(B-2)的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份优选为0.01～15质量份,更优选为0.05～12质量份,进一步优选为0.1～10质量份。

[0181] 作为化学聚合引发剂(D-2),优选为包含氧化剂和还原剂的氧化还原系聚合引发剂。在使用氧化还原系聚合引发剂的情况下,需要以氧化剂与还原剂分离的方式将聚合性化合物(A)的包装形态分成两部分以上。

[0182] 作为氧化还原系聚合引发剂的氧化剂,可列举出二酰基过氧化物类、过氧化酯类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、酮过氧化物类、氢过氧化物类等有机过氧化物。

[0183] 作为二酰基过氧化物类的具体例,可列举出过氧化苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化间甲苯甲酰等。

[0184] 作为过氧化酯类的具体例,可列举出过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化邻苯二甲酸双叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧化)己烷、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯。

[0185] 作为二烷基过氧化物类的具体例,可列举出过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化月桂酰。

[0186] 作为过氧化缩酮类的具体例,可列举出1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0187] 作为酮过氧化物类的具体例,可列举出过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化乙酰乙酸甲酯。

[0188] 作为氢过氧化物类的具体例,可列举出叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、对二异丙基苯过氧化物。

[0189] 作为氧化还原系聚合引发剂的还原剂,优选为芳香族叔胺、脂肪族叔胺、以及亚磺酸及其盐。

[0190] 作为芳香族叔胺,可列举出N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二乙基-对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-二(2-羟基乙

基)-对甲苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二异丙基苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-3,5-二丁基苯胺、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸正丁氧基乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸(2-甲基丙烯酰氧基)乙酯、4-(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮等。

[0191] 作为脂肪族叔胺,可列举出三甲基胺、三乙基胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、三乙醇胺、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺单甲基丙烯酸酯、三乙醇胺二甲基丙烯酸酯、三乙醇胺三甲基丙烯酸酯。

[0192] 作为亚磺酸及其盐,可列举出苯亚磺酸、苯亚磺酸钠、苯亚磺酸钾、苯亚磺酸钙、苯亚磺酸锂、对甲苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸钠、对甲苯亚磺酸钾、对甲苯亚磺酸钙、对甲苯亚磺酸锂、2,4,6-三甲基苯亚磺酸、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钠、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钾、2,4,6-三甲基苯亚磺酸钙、2,4,6-三甲基苯亚磺酸锂、2,4,6-三乙基苯亚磺酸、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钠、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钾、2,4,6-三乙基苯亚磺酸钙、2,4,6-三乙基苯亚磺酸锂、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钠、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钾、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸钙、2,4,6-三异丙基苯亚磺酸锂。

[0193] 氧化剂和还原剂可以分别单独使用1种,根据需要可以组合使用2种以上。氧化剂和还原剂的含量相对于聚合性化合物(A)的总量100质量份均优选为0.01～15质量份,更优选为0.05～12质量份,进一步优选为0.1～10质量份。

[0194] 〈填料(E)〉

[0195] 本发明的齿科用固化性组合物中,为了提高机械强度和耐磨耗性,另外,为了调整涂布时的涂布性、流动性等,可以包含填料。作为填料(E),可以使用无机填料、有机填料、或者无机/有机复合填料。

[0196] 作为无机填料,可列举出二氧化硅、高岭土、粘土、云母、云母(mica)等以二氧化硅作为基材的矿物;以二氧化硅作为基材且含有Al_2O_3、B_2O_3、TiO_2、ZrO_2、BaO、La_2O_3、SrO_2、CaO、P_2O_5等的陶瓷或玻璃。

[0197] 作为该玻璃的具体例,可列举出镧玻璃、钡玻璃、锶玻璃、钠玻璃、锂硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、钡硼铝硅酸盐玻璃、锶硼铝硅酸盐玻璃、锌玻璃、氟铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、钙氟铝硅酸盐玻璃、锶氟铝硅酸盐玻璃、钡氟铝硅酸盐玻璃、锶钙氟铝硅酸盐玻璃、生物玻璃。进而,作为无机填料,也可列举出结晶石英、羟基磷灰石、氧化铝、氧化钛、氧化钇、氧化锆、磷酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、氟化钠、氟化钾、单氟磷酸钠、氟化锂、氟化钙、氟化镱、氟化钇。这些之中,优选为二氧化硅、氧化铝、氧化钛,更优选为二氧化硅。

[0198] 作为无机填料的粒径,从提高固化物的强度的观点出发,平均一次粒径优选为100nm以下、更优选为90nm以下、进一步优选为80nm以下。另外,从组合物的粘度的观点出发,平均一次粒径优选为15nm以上、更优选为20nm以上、进一步优选为25nm以上。它们可以设为由任意组合形成的范围。平均一次粒径例如优选为15～100nm、更优选为20～90nm、进一步优选为25～80nm。

[0199] 如后所述那样对无机填料进行表面处理时,无机填料的平均粒径是指表面处理前的平均粒径。

[0200] 作为无机填料,从提高与聚合性化合物(A)和/或多官能硫醇(B-1)的亲和性的观点、提高防污性的观点出发,优选为疏水性。无机填料的甲醇疏水化度优选为15%以上、更优选为20%以上、进一步优选为25%以上。

[0201] 作为某个实施方式,可列举出下述齿科用固化性组合物,其中,填料(E)包含疏水性二氧化硅(E-1)作为无机填料。

[0202] 甲醇疏水化度如下操作来测定。向200mL烧杯中量取试样0.1g,添加离子交换水50mL,利用磁力搅拌器进行搅拌。接着,使用滴定管,在10秒内每次约2mL地滴加甲醇,将浮在液面上的试样完全消失的状态设为终点,根据下式来计算甲醇疏水化度。

[0203] 甲醇疏水化度(%)=[滴定量/(滴定量+50)]×100

[0204] 从加强与聚硅氧烷(F)的相互作用、提高亲和性的观点出发,无机填料优选利用表面处理剂进行了表面处理。由此,无机填料的聚集受到抑制,使组合物的粘度降低,且使固化物的强度、耐磨耗性提高。

[0205] 作为表面处理剂,可列举出硅烷偶联剂等。

[0206] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举出甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基-3,3,3-三氟丙基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、三甲基硅烷醇、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、三甲基溴硅烷、二乙基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三甲氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3~12,例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、ω-(甲基)丙烯酰氧基烷基三乙氧基硅烷((甲基)丙烯酰氧基与硅原子之间的碳原子数:3~12,例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等)等。

[0207] 作为颗粒的形状,没有特别限定,可以以不规则形颗粒或球形颗粒的粉末的形式使用。

[0208] 作为无机颗粒,可以使用市售品。可列举出例如日本アエロジル公司制的“アエロジル(注册商标)OX50”、“アエロジル(注册商标)50”、“アエロジル(注册商标)130”、“アエロジル(注册商标)200”、“アエロジル(注册商标)380”、“アエロジル(注册商标)MOX80”、“アエロジル(注册商标)R972”、“アエロジル(注册商标)RY50”、“アエロジル(注册商标)NAX50”、“アエロジル(注册商标)NX90G”、“アエロキサイド(注册商标)AluC”、“アエロキサイド(注册商标)TiO_2 P25”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ”、“VP Zirconium Oxide 3-YSZ PH”;信越化学工业公司制的”QSG-30”、“QSG-80”;テイカ公司制的“MSP-001”、“MSP-005”、“MSP-009”、“MSP-011”、“MSP-012”、“MSP-013”、“MSP-015”、“MSP-016”;アドマテックス公司

制的“YA050C-SP3”、“YA050C”、“YA010C”、“YC100C”等。这些之中,优选为“アエロジル(注册商标)NAX50”(二氧化硅微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:28%、使用六甲基二硅氮烷进行了表面处理)、“QSG-30”(二氧化硅球状微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:67%、使用甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷进行了表面处理)、“MSP-011”(二氧化硅微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:41%、使用甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷进行了表面处理)、“YA050C-SP3”(二氧化硅球状微粒、平均一次粒径:50nm、甲醇疏水化度:47%、使用苯基甲氧基硅烷进行了表面处理)。

[0209] 平均一次粒径可通过激光衍射散射法或颗粒的电子显微镜观察来求出。具体而言,在0.1μm以上的粒径测定中,激光衍射散射法是简便的,在小于0.1μm的超微粒的粒径测定中,电子显微镜观察是简便的。0.1μm是通过激光衍射散射法而测得的值。激光衍射散射法可通过例如将0.2%六偏磷酸钠水溶液用于分散介质,按照体积基准并利用激光衍射式粒径分布测定装置(SALD-2300、株式会社岛津制作所制)来测定。在电子显微镜观察中,可以使用扫描型电子显微镜(日立ハイテクノロジーズ公司制、SU3800、S-4000等)。电子显微镜观察中,拍摄颗粒的电子显微镜照片,针对在该照片的单位视野内观察到的颗粒(200个以上)的粒径,使用图像分析式粒度分布测定软件(Mac-View(マウンテック公司制))来进行测定,由此可以求出。此时,粒径以颗粒的最大长度与最小长度的算术平均值的形式求出,根据颗粒数量及其粒径来计算平均一次粒径。

[0210] 作为有机填料,可列举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯与聚甲基丙烯酸乙酯的共聚物、多官能甲基丙烯酸酯的聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯丁二烯橡胶、腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0211] 作为无机/有机复合填料,可列举出在有机填料中分散有无机填料的填料、利用各种聚合性单体(A-2)对无机填料的表面进行涂布而得到的填料。

[0212] 填料(E)可以单独使用1种,根据需要可以组合使用2种以上。从获得充分的耐冲击性的观点出发,填料(E)的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。另外,从获得充分的耐磨耗性、防污性的观点出发,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上。它们可以设为由任意组合形成的范围。

[0213] 填料(E)的含有率例如优选为0.1～20质量%,更优选为0.5～10质量%,进一步优选为1.0～5.0质量%。

[0214] <聚硅氧烷(F)>

[0215] 本发明可以包含聚硅氧烷(F)。聚硅氧烷(F)只要是硅原子借助氧原子而相互键合,至少一部分硅原子与有机基团进行键合的聚合物,就没有特别限定。聚硅氧烷(F)会提高对于基材(适合为陶瓷基材)的粘接性。聚硅氧烷(F)可以单独使用1种,可以组合使用2种以上。

[0216] 作为某个适合实施方式,可列举出下述齿科用固化性组合物,其中,聚硅氧烷(F)包含聚倍半硅氧烷(F-1)。

[0217] 以下,作为适合的实施方式,使用聚倍半硅氧烷(F-1)进行说明。

[0218] <聚倍半硅氧烷(F-1)>

[0219] 本发明中包含的聚倍半硅氧烷(F-1)会提高对于基材(适合为陶瓷基材)的粘接性。另外,聚倍半硅氧烷(F-1)在与填料(E)加以组合时,能够与填料(E)发生作用,提高与聚合性化合物(A)的亲和性,能够提高固化物的强度。

[0220] 聚倍半硅氧烷(F-1)只要是具有Si-O键(硅氧烷键)的直链状、支链状或网格状的化合物,就没有特别限定。

[0221] 作为聚倍半硅氧烷(F-1),可列举出例如由下述通式(2)所示的单元构成的聚倍半硅氧烷。下述通式(2)中,在聚倍半硅氧烷(F-1)的情况下,n=1。

[0222] $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (2)

[0223] (式中,R表示有机基团。n表示超过0且小于4的数。)

[0224] 作为前述通式(2)中的R,可列举出例如烷基、环烷基、卤代烷基、烯基、芳基、芳基烷基等。

[0225] 作为烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~10的烷基等。

[0226] 作为环烷基,可列举出环戊基、环己基等碳原子数3~10的环烷基等。

[0227] 作为卤代烷基,可列举出3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等碳原子数1~10的卤代烷基等。

[0228] 作为烯基,可列举出乙烯基、烯丙基、丁烯基等碳原子数2~10的烯基等。

[0229] 作为芳基,可列举出苯基、甲苯基、萘基等碳原子数6~20的芳基等。

[0230] 作为芳基烷基,可列举出苄基、苯乙基等具有碳原子数6~12的芳基的碳原子数1~4的烷基等。

[0231] 作为R,优选为甲基、苯基、烷基、烯基(乙烯基等)、氟代C1~6烷基。

[0232] 作为聚倍半硅氧烷(F-1),可列举出例如聚二甲基硅氧烷等聚二烷基硅氧烷;聚甲基乙烯基硅氧烷等聚烷基烯基硅氧烷;聚甲基苯基硅氧烷等聚烷基芳基硅氧烷;聚二苯基硅氧烷等聚二芳基硅氧烷;由前述聚有机硅氧烷单元构成的共聚物[二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物等]等。聚倍半硅氧烷(F-1)可以单独使用1种,可以组合使用2种以上。

[0233] 聚倍半硅氧烷(F-1)可以使用将硅烷偶联剂等有机硅化合物进行加热处理而得到的组合物。可列举出例如使硅烷偶联剂溶解于溶剂,在70℃下加热3小时而得到溶胶溶液后,在真空条件下以70℃蒸馏去除溶剂等而得到的组合物,优选在25℃下为液体的聚倍半硅氧烷。

[0234] 利用前述方法而得到的聚倍半硅氧烷(F-1)可以以包含未反应有机硅化合物的组合物形态来使用。从提高齿科用固化性组合物的固化性的观点出发,可以使用具有后述不饱和基团的有机硅化合物,以包含未反应物的组合物形态来使用。通过使用在25℃下为液体的聚倍半硅氧烷(聚倍半硅氧烷组合物),从而更容易进行均匀的涂布,向基材堆填齿科用固化性组合物时的操作性优异。另外,通过使用在25℃下为液体的聚倍半硅氧烷组合物,从而也能够抑制对基材加以覆盖时的色调变化,能够得到更优异的润滑耐久性。

[0235] 作为所使用的有机硅化合物,可列举出例如苯基三乙氧基硅烷、三甲氧基(苯基乙基)硅烷(1-苯基乙基、2-苯基乙基混合物)、(1E,4E)-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-5-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,4-戊二烯-3-酮、三甲氧基(4-乙烯基苯基)硅烷、三甲氧基(4-甲

氧基苯基)硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷等具有苯基的有机硅化合物;甲基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、环己基二甲氧基甲基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷等具有烷基的有机硅化合物;三甲氧基(4-乙烯基苯基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷等具有不饱和基团的有机硅化合物等。有机硅化合物可以单独使用1种,也可以混合2种以上。

[0236] 从提高对于陶瓷基材的粘接性、提高与后述填料(E)加以组合时的与聚合性化合物(A)的亲和性的观点出发,优选为具有苯基的有机硅化合物、具有不饱和基团的有机硅化合物、以及它们的混合物,更优选为苯基三乙氧基硅烷、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、以及它们的混合物。

[0237] 从提高对于陶瓷基材的粘接性、提高与填料(E)加以组合时的与聚合性化合物(A)的亲和性的观点出发,聚硅氧烷(F)(适合为聚倍半硅氧烷(F-1))的含有率在齿科用固化性组合物的总量中优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0238] 另外,从固化物的硬度的观点出发,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。它们可以设为由任意的上限值与下限值的组合形成的范围。

[0239] 聚硅氧烷(F)的含有率例如优选为0.1~10质量%,更优选为0.2~8质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0240] 本发明所使用的齿科用固化性组合物中,根据需要可以在不损害本发明效果的程度内适当添加有机溶剂等溶剂、着色剂(颜料)、紫外线吸收剂、抗氧化剂等添加剂。

[0241] 从容易对基材进行均匀涂布这一操作性的观点出发,本发明的齿科用固化性组合物的粘度优选为10~1000mPa·s,更优选为20~800mPa·s,进一步优选为40~600mPa·s。通过设为该范围,从而固化性组合物不会流落,能够容易地涂布于期望范围。

[0242] 本发明的齿科用固化性组合物的粘度可以在例如25℃、20rpm的条件下利用B型粘度计(Brookfield粘度计)进行测定。

[0243] 从耐磨耗性和耐冲击性的观点出发,本发明的齿科用固化性组合物的固化膜(固化物)的铅笔硬度优选为F以上,更优选为H以上,进一步优选为2H以上。

[0244] 固化膜的铅笔硬度可通过例如JIS K 5600-5-4:1999进行测定。

[0245] <基材>

[0246] 本发明的齿科用固化性组合物优选在对基材加以覆盖的覆盖剂用途中使用。因而,针对本发明的要加以覆盖的基材进行说明。基材可以从通常能够使用的齿科用补缀物的材料中选择使用。基材可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0247] 作为基材,优选包含选自氧化锆、氧化铝、石英玻璃、锂硅酸盐玻璃、丙烯酸类树脂、含有聚合物树脂和无机填充材料的复合材料中的至少1种,更优选包含氧化锆。氧化锆包含氧化锆作为主成分,包含将氧化锆烧结后的氧化锆烧结体。

[0248] “主成分”是指含量最多的成分,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。

[0249] 氧化锆烧结体主要是氧化锆结晶颗粒经烧结而得到的烧结体。因此,在本说明书中,针对烧结前的氧化锆进行说明,但该说明除另行记载的情况外,在没有问题的情况下,可以将“氧化锆”理解为“氧化锆烧结体”。另外,反之也同样。例如,氧化锆烧结体可以含有氧化锆和能够抑制氧化锆相变的稳定剂(以下也简称为“稳定剂”)。即,烧结前的基材可以含有氧化锆和稳定剂。

[0250] 作为该稳定剂,可列举出例如氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化钇(Y_2O_3)、氧化铈(CeO_2)、氧化钪(Sc_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化镧(La_2O_3)、氧化饵(Er_2O_3)、氧化镨(Pr_6O_{11}、Pr_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)和氧化铥(Tm_2O_3)等氧化物,优选为氧化钇。该稳定剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0251] 本发明的氧化锆中的稳定剂的含有率可通过例如电感耦合等离子体(ICP;Inductively Coupled Plasma)发光分光分析、荧光X射线分析(XRF)等来测定。

[0252] 在稳定剂含有氧化钇的情况下,从烧结体的强度和透光性的观点出发,氧化钇的含有率相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔优选为3.0~7.5mol%、更优选为3.5~7.0mol%、进一步优选为4.0~6.5mol%。氧化钇的含有率为3.0mol%以上时,能够提高烧结体的透光性,为7.5mol%以下时,能够抑制烧结体的强度降低。

[0253] 氧化锆含有氧化钙时,氧化钙的含有率在氧化锆与稳定剂的合计100摩尔%中优选为1摩尔%以下、更优选为0.3摩尔%以下。

[0254] 氧化锆含有氧化镁时,氧化镁的含有率在氧化锆与稳定剂的合计100摩尔%中优选为1摩尔%以下、更优选为0.3摩尔%以下。

[0255] 氧化锆含有氧化铈时,氧化铈的含有率在氧化锆与稳定剂的合计100摩尔%中优选为1摩尔%以下、更优选为0.3摩尔%以下。

[0256] 氧化锆烧结体不仅包括将成形的氧化锆颗粒在常压下和/或非加压下进行烧结而得到的烧结体,还包括通过HIP(Hot Isostatic Pressing;热等静压加压)处理等高温加压处理使其致密化而得到的烧结体。

[0257] 氧化锆烧结体优选具有部分稳定氧化锆和完全稳定氧化锆中的至少一者作为基质相。在氧化锆烧结体中,氧化锆的主要结晶相为正方晶系和立方晶系中的至少一者。氧化锆可以含有正方晶系和立方晶系这两者。氧化锆烧结体优选实质不含单斜晶系。需要说明的是,添加稳定剂而使其部分稳定化而得到的氧化锆被称为部分稳定氧化锆(PSZ;Partially Stabilized Zirconia),使其完全稳定化而得到的氧化锆被称为完全稳定氧化锆。

[0258] 基材的形状和大小(尺寸)可根据用途、患者的口腔内环境等进行适当选择。

[0259] 接着,针对本发明的齿科用补缀物进行说明。

[0260] 本发明的齿科用补缀物为包含基材和树脂层的齿科用补缀物,树脂层包含固化性组合物的聚合固化物,所述固化性组合物包含前述聚合性化合物(A)、多官能硫醇(B-1)、荧光剂(C)和聚合引发剂(D)。前述基材的一部分或全部被前述树脂层覆盖。该树脂层通过在前述基材上涂布前述齿科用固化性组合物并使其聚合固化来获得。

[0261] 本发明的齿科用补缀物可以包含具有不同组成的2种以上的树脂层。2种以上的树脂层可以层叠在基材上。

[0262] 通过将基材表面用树脂层进行覆盖,从而与基材单独的情况相比透光性提高。若

树脂层的厚度过薄,则不会充分表现出提高透光性的效果,另一方面,若树脂层的厚度过厚,则出现透光性降低的倾向。因而,基材上的树脂层的厚度(包含具有不同组成的2种以上树脂层时,为总厚度)优选为1～500μm、更优选为7～100μm、进一步优选为7～80μm、最优选为7～50μm。树脂层的厚度优选为最厚部分的厚度。

[0263] 接着,针对齿科用补缀物的制造方法进行说明。

[0264] 首先,制作具有规定形状和尺寸的基材。例如,使用公知方法,利用上述基材来制作患者的齿科用补缀物。接着,将齿科用固化性组合物涂布于基材。在涂布齿科用固化性组合物的范围内,将根据需要预先另行准备的粘接性组合物(G)涂布于基材。涂布可使用例如笔来进行。涂布齿科用固化性组合物的基材的区域可根据患者的口腔内环境进行适当选择。涂布齿科用固化性组合物的区域优选为在口腔内露出的区域。涂布齿科用固化性组合物的区域可以为面向桥基牙的区域。

[0265] 接着,将涂布有齿科用固化性组合物的基材进行聚合。关于聚合条件,例如可以使用发出500nm的波长区域的光的照射器并设为90秒钟。形成作为多种齿科用固化性组合物的聚合固化物的树脂层时,可以反复进行相同的工序。进而,通过根据需要修正形态并实施研磨,从而能够得到本发明的齿科用补缀物。

[0266] 另外,也优选使用基材与齿科用固化性组合物的界面利用包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)的粘接性组合物(G)进行粘接的方法。

[0267] 从涂布性的容易度、粘接性的方面出发,也优选使用将包含具有酸性基团的粘接性单体(a-4)和挥发性有机溶剂(H)的底漆组合物(G)预先涂布于基材后,再涂布齿科用固化性组合物的方法。

[0268] 作为前述底漆组合物(G)中包含的挥发性有机溶剂(H)的例子,优选常压下的沸点为150℃以下的组合物,更优选100℃以下的组合物。

[0269] 使用常压下的沸点超过150℃的挥发性有机溶剂时,组合物(G)的表面固化性有时降低。

[0270] 作为挥发性有机溶剂(H),可列举出乙醇、甲醇、1-丙醇、异丙醇等醇类;丙酮、甲乙酮、二乙基酮等酮类;1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯等(甲基)丙烯酸酯类。其中,从能够与聚合性单体同时固化的观点出发,优选为(甲基)丙烯酸酯类,进而,从毒性低、沸点低的观点出发,特别优选为甲基丙烯酸甲酯。

[0271] 挥发性有机溶剂(H)可以单独使用1种,根据需要可以组合使用2种以上。从涂布性(操作性)的观点出发,挥发性有机溶剂(H)的含有率在底漆组合物(G)的总量中优选为90～99.9质量%,更优选为95～99质量%,进一步优选为97～99质量%。

[0272] 本发明的齿科用补缀物与基材单体的情况相比,能够提高透明度,赋予荧光性。另外,本发明的齿科用补缀物与基材单体相比,能够维持高的光泽性、荧光性。由此,本发明的齿科用补缀物与基材单体相比,能够具有更接近天然齿的外观。

[0273] 本发明只要发挥出本发明的效果,就包括在本发明的技术思想范围内将上述构成进行各种组合而得到的实施方式。

[0274] 实施例

[0275] 接着,列举出实施例,更具体地说明本发明,但本发明完全不限定于这些实施例,在本发明的技术思想范围内,具有本领域常识的人员能够进行多种变形。

[0276] [氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)]

[0277] UV1700B:氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(三菱化学公司制的商品名“UV1700B”、25℃下的粘度:40000～100000mPa·s、固化膜的铅笔硬度:4H)

[0278] UA-306T:季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物(共荣社化学公司制的商品名“UA-306T”)

[0279] [聚合性单体(A-2)]

[0280] SR454NS:乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Sartomer Company,Exton,PA公司制、“SR454NS”)

[0281] SR9003NS:丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯(Sartomer Company,Exton,PA公司制的“SR9003NS”)

[0282] DPHA:二季戊四醇六丙烯酸酯(SartomerCompany,Exton,PA公司制的“DPHA”)

[0283] U4TH:N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双〔2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇〕四甲基丙烯酸酯

[0284] [多官能硫醇(B-1)]

[0285] MT-PE-1:季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工公司制、商品名“カレンズMT(注册商标)PE1”)

[0286] 3-MPO:3-(3-巯基丙氧基)-2,2-双(3-巯基-丙氧基甲基)-丙烷-1-醇

[0287] [荧光剂(C)]

[0288] [无机荧光剂(C-1)]

[0289] Y_2SiO_5:Ce

[0290] [有机荧光剂(C-2)]

[0291] DHTP:2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯

[0292] [聚合引发剂(D)]

[0293] BAPO:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦

[0294] Lucirin-TPO:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦

[0295] CQ:dl-樟脑醌

[0296] [填料(E)]

[0297] QSG-30:信越化学工业公司制、二氧化硅球状微粒、平均一次粒径:30nm、甲醇疏水化度:67%、利用甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷进行表面处理而得到的填料

[0298] R7200:EVONIKINDUSTRIES公司制的商品名“アエロジル(注册商标)R7200”(平均一次粒径:12nm、疏水性煅制二氧化硅、使用含有甲基丙烯酰氧基甲硅烷基的硅烷化合物进行了表面处理)

[0299] [其它]

[0300] DMBE:4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯

[0301] [聚硅氧烷(F)]

[0302] 将苯基三乙氧基硅烷5.9g(24.5mmol)、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯51.1g(218.1mmol)、水23.4g(1.3mol)、乙醇9.2g(0.2mol)和乙酸0.3g(4.2mmol)进行混合,将该

混合物在70℃下加热3小时,得到聚倍半硅氧烷组合物的溶胶溶液。接着,在真空条件下以70℃加热10分钟,蒸馏去除溶剂,得到在25℃下为液体的聚倍半硅氧烷组合物(F-1)。

[0303] [单官能硫醇]

[0304] 3-MPE:3-巯基丙酸乙酯

[0305] 实施例1～34、比较例1～7

[0306] 如下那样地制备各实施例、比较例的齿科用固化性组合物和基材,并评价其特性。将结果示于表1～表4。

[0307] [齿科用固化性组合物的制备]

[0308] 针对表1～表4中记载的各成分,按照表1～表4中记载的质量比,在常温下使用行星混炼机(仓敷纺绩公司制的“マゼルスター”)进行混合,制备各齿科用固化性组合物。

[0309] [作为基材的氧化锆陶瓷材料的制备]

[0310] 作为与本发明的齿科用补缀物相当的试样,使用齿科用切削加工机(商品名“DWX-51D”、ローランドディー.ジー.公司制),从齿科用氧化锆(商品名“KATANA(注册商标)Ziroconia STML NW”、厚度14mm、クラレノリタケデンタル公司)切出直径12mm的半球状的形状或者厚度2.4mm、纵36mm、横24mm的长方体的形状或者直径22mm、厚度1.2mm的圆盘状的形状,制作成形物。

[0311] 接着,使用SKメディカル电子公司制的烧成炉(商品名“ノリタケカタナ(注册商标)F-1N”),将该成形物在1550℃下烧成2小时,制作直径10mm的半球状的形状或者厚度2mm、纵30mm、横20mm的长方体的形状或者直径18mm、厚度1mm的圆盘状的形状的由氧化锆烧结体构成的基材。接着,使用50μm的氧化铝颗粒,以0.2MPa的压力对半球面上或圆盘面上进行喷砂处理后,在丙酮中对基材进行超声波清洗并使其干燥,作为用于使其覆盖在基材上的前准备,制备长方体或圆盘状的氧化锆基材。

[0312] [齿科用固化性组合物的粘度测定]

[0313] 针对前述制备得到的齿科用固化性组合物,在25℃、20rpm的条件下,使用B型粘度计(Brookfield粘度计)进行测定,计算平均值(n＝3)。

[0314] [齿科用固化性组合物的操作性的评价]

[0315] 针对前述制备得到的齿科用固化性组合物的操作性,在前述制备得到的氧化锆基材上涂布前述组合物时,按照以下的基准进行评价(n＝5)。

[0316] A:通过一次涂布能够形成均匀的薄膜

[0317] B:通过一次涂布而产生摩擦、损耗,但通过多次涂布能够形成均匀的覆膜

[0318] C:即便多次涂布也无法形成均匀的覆膜面

[0319] n＝5之中,3个以上为“A”评价的物体设为“A”,3个以上为“C”评价的物体设为“C”,除此之外设为“B”。

[0320] 在以下的各特性的评价中,使用使前述制备得到的各齿科用固化性组合物在表1～表4中记载的固化条件(秒)下发生光固化而得到的聚合固化物。需要说明的是,在铅笔硬度的测定中,测定齿科用固化性组合物的聚合固化物(未涂布于基材),在荧光性的评价中,针对与耐磨耗性和润滑耐久性的评价同样地对基材涂布齿科用固化性组合物并使其固化而得到的物体进行评价。

[0321] [齿科用固化性组合物的聚合固化物的铅笔硬度的测定]

[0322] 根据JIS K 5600-5-4:1999,对前述制备得到的齿科用固化性组合物的固化物进行测定(n＝1)。

[0323] [对于齿科用固化性组合物的聚合固化物而言的耐磨耗性和润滑耐久性的评价:磨耗试验]

[0324] 在前述制备得到的长方体的氧化锆基材上涂布“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(クラレノリタケデンタル公司制),利用鼓风使其干燥后,涂布前述制备得到的齿科用固化性组合物,利用表1～表4中记载的固化条件进行光照射而使其固化,得到利用聚合固化物覆盖基材表面而得到的试验片。需要说明的是,在光照射中,使用齿科技工用LED聚合器(商品名“アルファライト(注册商标)II”、モリタ公司制)。

[0325] 在冲程式磨耗试验机(东京技研公司制)中固定市售的牙刷(中间锯齿刷毛、切割常规、ライオン公司制),使试验片的被覆盖的面朝上,在市售的牙膏(“デンタークリアMAX”、ライオン公司)/蒸馏水＝90/10质量份的悬浮液的存在下,进行载荷为250g、40,000个循环的磨耗试验。

[0326] 在磨耗试验后,使用光泽计(日本电色工业公司制的“VG-107”),测定试验片表面的光泽度(n＝2),用将镜设为100％时的比例来表示平均值。测定的角度设为60°。

[0327] 从能够长期维持与天然齿同等的光泽的润滑耐久性的观点出发,光泽度优选为70％以上、更优选为75％以上、进一步优选为80％以上、特别优选为85％以上。

[0328] 另外,在磨耗试验后,利用表面粗糙度计“激光聚焦位移计LT-8100”(キーエンス公司制)来测定表面粗糙度(算术平均粗糙度Ra),计算平均值(n＝2)。

[0329] 从耐磨耗性优异观点的出发,算术平均粗糙度Ra优选为3.8μm以下、更优选为3.3μm以下、进一步优选为2.8μm以下、特别优选为2.3μm以下。

[0330] 算术平均粗糙度Ra可以为例如1.0μm以上。表中,“磨耗后表面粗糙度”表示算术平均粗糙度Ra。

[0331] [对于齿科用固化性组合物的聚合固化物而言的荧光性的评价]

[0332] 与耐磨耗性和润滑耐久性的评价同样地,对基材涂布齿科用固化性组合物,针对前述制备得到的齿科用固化性组合物的固化物,使用日立ハイテクサイエンス公司制的分光荧光光度计F-7100,按照荧光模式,将激发波长设为366nm来测定荧光光谱,计算平均值(n＝3)。机种间光谱的校正使用罗丹明B。将在所得光谱的荧光波长为430～500nm的范围内显示出最高强度的荧光波长设为最大波长,将最大波长的强度设为荧光强度。

[0333] 从呈现与天然齿同等的荧光性的观点出发,荧光强度优选为120～6000,更优选为350～5800,进一步优选为550～5500。

[0334] [对于齿科用固化性组合物的聚合固化物而言的荧光耐久性的评价]

[0335] 另外,利用与前述相同的方法,评价磨耗试验后的荧光性。具体而言,作为荧光强度的磨耗试验前后的变化率的评价,计算荧光强度的保持率。

[0336] 荧光强度的保持率(％)＝(磨耗试验后的荧光强度/磨耗试验前的荧光强度)×100

[0337] 式中,磨耗试验前的荧光强度表示在上述“对于齿科用固化性组合物的聚合固化物而言的荧光性的评价”中算出的荧光强度,磨耗试验后的荧光强度表示使用磨耗试验后的试验片,在“对于齿科用固化性组合物的聚合固化物而言的荧光性的评价”中记载的方法

而算出的荧光强度。

[0338] 作为荧光强度的保持率,从能够长期维持与天然齿同等的荧光性的荧光耐久性的观点出发,优选为80%以上、更优选为85%以上、进一步优选为90%以上、特别优选为95%以上。

[0339] [基材的色调变化的测定]

[0340] 针对前述制备得到的圆盘状的氧化锆基材,使用オリンパス公司制的分光测色计(商品名“クリスタルアイ”),利用测定模式:7bandLED光源,测定基于$L^*a^*b^*$评价体系(JISZ8781-4:2013测色-第4部分:CIE1976 L*a*b*色空间)的色度,将它们设为L^*0、a^*0、b^*0。其后,在前述制备得到的圆盘状的氧化锆基材上,涂布“クリアフィル(注册商标)セラミック(注册商标)プライマープラス”(クラレノリタケデンタル公司制),利用鼓风而使其干燥后,涂布前述制备得到的各齿科用固化性组合物,利用表1~表4中记载的固化条件使其固化,得到试验片。

[0341] 利用与上述氧化锆基材的色度测定相同的方法,测定试验片的色度,将它们设为L^*1、a^*1、b^*1。将所得各个值代入下式中,求出作为变色指标的$\Delta E^*(n=1)$。

[0342] $$\Delta E^* = \{(L^*1-L^*0)^2+(a^*1-a^*0)^2+(b^*1-b^*0)^2\}^{1/2}$$

[0343] 从对基材色调造成的影响的观点出发,前述色差ΔE^*小是优选的。

[0344] 作为前述色差ΔE^*,优选为1.6以下,更优选为1.4以下,进一步优选为1.2以下,最优选为1.0以下。

[0345] [表1]

[0346]

成分（质量份）	化合物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)	UV1700B	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	37.0	36.0	36.0	36.0	33.0	17.0	17.0
	UA-306T												19.0	19.0
聚合性单体(A-2)	SR454NS	41.9	41.5	41.0	40.9	40.5	40.0	31.5	40.9	40.9	36.0	36.0	2.0	2.0
	SR9003NS												38.4	38.4
	DPHA													
	U4TH													
多官能硫醇(B-1)	MT-PE-1	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	26.5	19.5	19.5	19.5	19.5	20.0	20.0
	3-MPO													
无机荧光剂(C-1)	Y2SiO5:Ce										5.0	8.0		
有机荧光剂(C-2)	DHTP	0.1	0.5	0.05	0.1	0.5	1.0	1.0	0.1	0.1			0.1	0.1
填料(E)	QSG-30	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	R7200													
聚硅氧烷(F)	组合物 F-1			1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
单官能硫醇	3-MPE													
聚合引发剂(D)	BAPO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	Lucirin-TPO													5.0
	CQ													
共它	DMBE													
组合物的粘度(mPa·s)		80	80	100	100	100	100	500	100	100	100	100	100	100
组合物的操作性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
固化膜的铅笔硬度		4H	4H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H	4 H
固化条件（光照射的时间（秒））		10 秒	10 秒	10 秒	10 秒	10 秒	10 秒	10 秒	20 秒	30 秒	10 秒	10 秒	10 秒	10 秒
固化物的荧光性	荧光强度 ①	1677	3879	940	1675	3876	4972	5095	1772	1829	159	281	1861	1872
	最大波长（nm）	448	448	448	447	448	447	445	447	447	444	443	448	448
磨耗试验	磨耗后的光泽度(%)	85.3	84.5	87.8	87.6	87.2	86.9	86.9	88.0	86.7	87.1	86.1	88.8	89.1
	磨耗后的表面粗糙度（μm）	1.98	2.03	1.75	1.76	1.78	1.79	1.75	1.66	1.89	1.81	1.88	1.63	1.60
	磨耗后的荧光性 荧光强度 ②	1594	3721	923	1598	3618	4769	4891	1689	1799	157	279	1797	1826
	荧光强度的保持率(②/①(%))	95	96	98	95	95	96	96	95	98	99	99	97	98
色调变化的评价(ΔE*)		0.65	0.57	0.78	0.81	0.83	0.85	0.77	0.35	0.72	0.88	0.91	0.26	0.20

[0347] [表2]

[0348]

成分（质量份）	化合物	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26
氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)	UV1700B	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	40.0	52.9	64.9	17.0	36.0
	UA-306T	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0				19.0	
聚合性单体(A-2)	SR454NS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	43.6	30.7	18.7		36.0
	SR9003NS	38.4	18.5	39.4	39.4	40.9	33.0	41.9	34.0					
	DPHA		19.9											
	U4TH												40.4	
多官能硫醇(B-1)	MT-PE-1			20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	12.8	12.8	12.8	20.0	19.5
	3-MPO	20.0	20.0											
无机荧光剂(C-1)	Y2SiO5:Ce						8.0		8.0					
有机荧光剂(C-2)	DHTP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	5.0
填料(E)	QSG-30	2.5	2.5	2.5	2.5						2.5	2.5	2.5	2.5
	R7200									2.5				
聚硅氧烷(F)	组合物F 1	1.0	1.0			1.0	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
单官能硫醇	3-MPE													
聚合引发剂(D)	RAPO	4.0	1.4	4.0						4.0	4.0	4.0		4.0
	Lucirin-TPO				5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				5.0	
	CQ		1.4											
其它	DMBE		1.2											
组合物的粘度（mPa·s）		100	500	80	80	40	40	30	30	100	100	100	100	100
组合物的操作性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
固化膜的铅笔硬度		4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
固化条件（光照射的时间（秒））		10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒
固化物的荧光性	荧光强度①（nm）	1758	1678	1811	1823	1859	302	1863	304	1799	1791	1801	1852	6048
	最大波长（nm）	448	448	448	448	447	444	447	444	447	447	447	448	447
磨耗试验	磨耗后的光泽度(%)	75.4	82.2	85.8	86.1	75.4	80.1	72.4	76.8	84.8	86.3	86.8	88.9	86.0
	磨耗后的表面粗糙度（μm）	3.12	2.51	1.95	1.91	2.96	2.78	3.02	2.95	2.28	2.01	1.85	1.62	1.96
	磨耗后的荧光性 荧光强度②	1509	1567	1720	1730	1594	271	1527	262	1683	1702	1733	1802	5788
	荧光强度的保持率(②/①(%))	86	93	95	95	86	90	82	86	94	95	96	97	96
色调变化的评价（⊿E*）		0.80	1.45	0.24	0.21	0.20	0.89	0.19	0.81	0.48	0.41	0.43	0.20	0.99

[0349] [表3]

[0350]

成分（质量份）		化合物	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34
氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)		UV1700B	26.3	31.8	27.3	24.9	26.1	21.3	21.0	23.0
		UA-306T	31.0	37.5	32.8	29.5	30.9	25.2	24.0	25.0
聚合性单体(A-2)		SR454NS	1.5	0.9	1.5	1.5	1.5	1.4	2.0	2.0
		SR9003NS	27.7	16.3	28.3	26.2	27.5	22.7	43.5	44.5
		DPHA								
		UA-[illegible]								
多官能硫醇(B-1)		M[illegible]-PE-1	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	5.0	1.0
		3-MPO								
无机荧光剂(C-1)		Y2SiO5:Ce								
有机荧光剂(C-2)		DHTP	0.1	0.1	0.1	3.0	0.1	6.0	1.0	1.0
填料(E)		QSG-30	2.5	2.5		5.0		12.5	2.5	2.5
		R200								
聚硅氧烷(F)		组合物F-1	1.0	1.0			4.0	1.0	1.0	1.0
单官能硫醇		3-MPE								
聚合引发剂(D)		BAPO								
		Lucirin-TPO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		CQ								
其它		DMBI								
组合物的粘度（mPa·s）			100	100	100	250	100	1000	500	700
组合物的操作性			A	A	A	A	A	A	A	A
固化膜的铅笔硬度			4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
固化条件（光照射的时间（秒））			10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒	10秒
固化物的荧光性	荧光强度①		1789	1758	1751	5221	1745	5921	4821	4757
	最大波长（nm）		448	448	447	448	447	449	448	448
磨耗试验	磨耗后的光泽度(%)		83.8	84.2	72.4	84.8	75.4	84.1	82.1	80.2
	磨耗后的表面粗糙度（μm）		2.08	2.22	3.02	2.43	2.96	2.55	2.01	2.25
	磨耗后的荧光性	荧光强度②	1638	1645	1402	4877	1431	5621	4462	4134
		荧光强度的保持率（②/①（%））	92	94	80	93	82	95	93	87
色调变化的评价（ΔE*）			0.32	0.33	0.33	0.36	0.34	0.43	0.89	1.00

[0351] [表4]

[0352]

成分（质量份）		化合物	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(A-1)		UV1700B	36.0	45.5	45.5	45.5	36.0	36.0	
聚合性单体(A-2)		SR454NS	42.0	50.9	50.5	45.0	40.9	36.0	
多官能硫醇(B-1)		M[illegible]-PE-1	19.5						91.5
无机荧光剂(C-1)		Y2SiO5:Ce				5.0		5.0	5.0
有机荧光剂(C-2)		DHTP		0.1	0.5		0.1		
填料(E)		QSG-30	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
聚硅氧烷(F)		组合物F-1		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
单官能硫醇		3-MPE					19.5	19.5	
聚合引发剂(D)		BAPO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
组合物的粘度（mPa·s）			80						
组合物的操作性			A	B	B	B	A	A	
固化膜的铅笔硬度			4H						
固化条件（光照射的时间（秒））			10秒	20秒	20秒	20秒	20秒	20秒	
固化物的荧光性	荧光强度①		0	1249	3776	105	1421	119	
	最大波长（nm）			445	444	444	445	444	因固化不良而无法评价
磨耗试验	磨耗后的光泽度(%)		87.1	39.2	37.2	34.4	46.8	67.2	
	磨耗后的表面粗糙度（μm）		1.98	10.01	11.74	10.32	6.91	3.57	
	磨耗后的荧光性	荧光强度②	0	591	1521	52	987	76	
		荧光强度的保持率（②/①（%））		47	40	50	69	64	
色调变化的评价（ΔE*）			0.55	6.08	6.55	6.77	7.23	6.11	

[0353] 如上述表1～表4所示那样,实施例1～34与比较例2～7相比,在设想口腔内环境的试验中,固化物的润滑耐久性和荧光耐久性优异,进而,抑制色调变化的效果优异。

[0354] 另外,实施例1～34与比较例2～4相比,操作性优异。

[0355] 进而,实施例1～34与比较例2～5相比,固化物的耐磨耗性优异。

[0356] 另外,实施例1～34与比较例4和6相比,荧光性优异。另外,不含荧光剂(C)的比较例1不显示荧光性。

[0357] 进而,不含聚合性化合物(A)的比较例7未充分固化,无法评价各特性。