

(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  
2012年4月5日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/042911 A1

- (51) 国際特許分類:  
A61C 13/08 (2006.01) A61K 6/08 (2006.01)  
A61C 13/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/005560
- (22) 国際出願日: 2011年9月30日(30.09.2011)
- (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 2010-221378 2010年9月30日(30.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラレメディカル株式会社 (KURARAY MEDICAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高畑 裕祐 (TAKAHATA, Yusuke) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP). 川名 道哉 (KAWANA, Michiya) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045-1クラレメディカル株式会社内 Okayama (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2012/042911 A1

(54) Title: DENTAL MILL BLANK

(54) 発明の名称: 歯科用ミルブランク

(57) Abstract: The present invention provides a dental mill blank which has excellent mechanical strength and smooth gloss durability sufficient for maintaining gloss similar to that of a natural tooth for a long period of time in the oral cavity. This dental mill blank is formed of a cured product of a curable composition that contains (A) a polymerizable monomer and (B) spherical inorganic filler particles having an average primary particle diameter of 0.1  $\mu\text{m}$  or more but less than 1  $\mu\text{m}$ .

(57) 要約: 本発明は、機械的強度に優れ、口腔内で長期に天然歯と同様の光沢を維持することができる滑沢耐久性を有する、歯科用ミルブランクを提供する。本発明は、重合性単量体 (A)、及び平均一次粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 未満の球状無機充填材 (B) を含む硬化性組成物の硬化物からなる歯科用ミルブランクである。

## 明 細 書

**発明の名称**： 歯科用ミルブランク

### 技術分野

[0001] 本発明は、CAD/CAMシステムでの切削加工による、インレー、クラウン等の歯科用補綴物の作製に好適に用いられる歯科用ミルブランクに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、インレー、クラウン等の歯科用補綴物を、コンピューターによって設計し、ミリング装置により切削加工して作製するCAD/CAMシステムが普及している。従来、本システムに用いられる被切削材料であるミルブランクの素材としては、審美性を重視するがゆえ、セラミックス材料が一般に用いられてきた。ところが、セラミックス製ミルブランクから作製された歯科用補綴物には、硬度が高く脆性材料であるがゆえ、対合歯に損傷を与える、切削加工又は咬合等の衝撃によって欠けが生じる、などの課題があった。

[0003] 最近では、このような課題を解決するため、ポリマー樹脂と充填材を含む複合材料からなる、対合歯を傷つけない適度な硬度を有し、耐衝撃性に優れたミルブランクが開発され、臨床で使われ始めている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ポリマー樹脂と充填材とを含む歯科補綴を作製するためのミルブランクが記載されている。充填材としては、ゾルゲル法により得られた材料を微粉碎した充填材、市販の不定形バリウムガラス充填材、石英をミルで粉碎した充填材、及び超微粒子無機質充填材（平均粒子径40nm）について検討が行われている。

[0005] また、特許文献2には、アクリル系レジン重合体と平均粒径0.01～0.04 $\mu$ mの超微粒子無機質充填材を含む歯科補綴を作製するためのミルブランクが記載されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特表2003-529386号公報

特許文献2：特開平10-323353号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載にされているような粉碎型の充填材や不定形バリウムガラス充填材をミルブランクに用いた場合には、ミルブランクは、高い機械的強度を有するものの、滑沢耐久性が低く、口腔内で長期使用した場合、光沢が失われやすく、審美的に満足のいくレベルにはなかった。

[0008] 特許文献1及び2に記載されているような超微粒子無機質充填材をミルブランクに用いた場合には、ミルブランクは、高い滑沢耐久性を有し、審美性に優れるが、超微粒子無機質充填材粒子が小さく、配合量を高めることができなため、十分な機械的強度を得ることができなかった。特許文献2には、不定形ガラス粉末を併用することによって、機械的強度を高めることも記載されているが、滑沢耐久性は失われ、審美的に満足のいくものではなかった。

[0009] 本発明は、従来技術が抱える上記の課題を解決すべくなされたものであって、その目的とするところは、機械的強度に優れ、口腔内で長期に天然歯と同様の光沢を維持することができる滑沢耐久性を有する、歯科用ミルブランクを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、重合性単量体(A)、及び平均一次粒子径が0.1 $\mu$ m以上1 $\mu$ m未満の球状無機充填材(B)を含む硬化性組成物の硬化物からなる歯科用ミルブランクである。

[0011] 本発明においては、前記球状無機充填材(B)が、シリカ粒子、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物粒子、又は、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子と、ケイ素原子と、酸素原子とを含む複合酸化物粒子であることが好ましい。前記重合性

単量体（A）が、（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。前記硬化性組成物が、前記重合性単量体（A）100重量部に対して、前記球状無機充填材（B）を65～900重量部含むことが好ましい。

[0012] 本発明の歯科用ミルブランクの好ましい一実施態様は、前記硬化性組成物が、平均一次粒子径が2～50nmの無機超微粒子の凝集体である無機超微粒子凝集体充填材（C）をさらに含み、

前記重合性単量体（A）の重合後の屈折率が1.52～1.58であり、前記球状無機充填材（B）の屈折率が1.52～1.58であり、かつ前記無機超微粒子凝集体充填材（C）の屈折率が1.43～1.50であり、

前記無機超微粒子凝集体充填材（C）の前記硬化性組成物中の配合量が0.1～10重量%である。

### 発明の効果

[0013] 本発明の歯科用ミルブランクを、CAD/CAMシステムを用いて切削加工することによって、高い機械的物性と優れた滑沢耐久性を有する審美的な歯科用補綴物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の歯科用ミルブランクは、重合性単量体（A）と球状無機充填材（B）を構成要素として含む硬化性組成物を重合硬化させることによって得られる。なお、本発明において、「歯科用ミルブランク」とは、切断、カービング、又は切削することによって歯科用補綴物を加工することが可能な材料のソリッドブロックのことをいう。

[0015] 本発明で用いられる重合性単量体（A）は、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の重合性単量体が何ら制限無く用いられるが、一般には、ラジカル重合性単量体が好適に用いられる。重合性単量体（A）におけるラジカル重合性単量体の具体例としては、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニ

ル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。これらの中では、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミド誘導体が好ましく、(メタ)アクリル酸エステルがより好ましい。なお、本発明において「(メタ)アクリル」との表記は、メタクリルとアクリルの両者を包含する意味で用いられる。

[0016] (メタ)アクリル酸エステル系及び(メタ)アクリルアミド誘導体系の重合性単量体の例を以下に示す。

[0017] (I) 一官能性(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミド誘導体  
メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2, 3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、10-メルカプトデシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0018] (II) 二官能性(メタ)アクリレート

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル（メタ）アクリレート（2，2-ビス〔4-〔3-（メタ）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（通称BisGMA））、2，2-ビス〔4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン、1，2-ビス〔3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ〕エタン、ペンタエリトリトールジ（メタ）アクリレート、〔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（通称UDMA）などが挙げられる。

[0019] (III) 三官能性以上の（メタ）アクリレート

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、N，N'-（2，2，4-トリメチルヘキサメチレン）ビス〔2-（アミノカルボキシ）プロパン-1，3-ジオール〕テトラメタクリレート、1，7-ジアクリロイルオキシ-2，2，6，6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタンなどが挙げられる。

[0020] 前記重合性単量体は、いずれも、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0021] 本発明に用いられる球状無機充填材（B）としては、平均一次粒子径が0.1 μm以上1 μm未満である限り、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の球状無機充填材が何ら制限なく用いられる。充填材について球状とは、略球状まで含み、必ずしも完全真球である必要はない。一般には、走査型電

子顕微鏡を用いて粒子の写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子を任意に30個選び、それぞれの粒子について最大径に直交する方向の粒子径をその最大径で除した均斉度を求めた際に、その平均値（平均均斉度）が、0.6以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましく、0.9以上であることが特に好ましい。

[0022] 球状無機充填材（B）としては、シリカ粒子、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物粒子、又は、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子と、ケイ素原子と、酸素原子とを含む複合酸化物の粒子が好適に用いられる。これらの具体的としては、非晶質シリカ、石英、クリストバライト、トリジマイト；アルミナ、二酸化チタン、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム；シリカジルコニア、シリカチタニア、シリカチタニア酸化バリウム、シリカアルミナ、シリカチタニアナトリウムオキシド、シリカチタニアカリウムオキシド、シリカジルコニアナトリウムオキシド、シリカジルコニアカリウムオキシド、シリカバリウムオキシド、シリカストロンチウムオキシドなどの粒子が挙げられる。球状無機充填材（B）としてより好適には、シリカ粒子、周期律表第4族の金属の酸化物粒子、及び周期律表第4族の金属原子と、ケイ素原子と、酸素原子とを含む複合酸化物の粒子であり、X線造影性を有し、より耐摩耗性に優れた歯科用ミルブランクが得られることから、さらに好適には、シリカジルコニアの粒子である。また、球状無機充填材として、ヒドロキシアパタイトを用いることもできる。

[0023] 球状無機充填材（B）の平均一次粒子径は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 未満である。平均一次粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満だと、歯科用ミルブランクの十分な機械的強度が得られない。一方、平均一次粒子径が1  $\mu\text{m}$ 以上だと、歯科用ミルブランクの十分な滑沢耐久性が得られない。平均一次粒子径は、0.1～0.5  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1～0.3  $\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、球状

無機充填材（B）の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により、求めることができる。具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2100：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測定することができる。

- [0024] 球状無機充填材（B）は、一種単独で、又はこれら組成や種類が異なるものを2種以上適宜組み合わせ使用してもよい。
- [0025] 球状無機充填材（B）は、重合性単量体（A）と組み合わせて用いることから、球状無機充填材（B）と重合性単量体（A）との親和性を改善したり、球状無機充填材（B）と重合性単量体（A）との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させたりするために、予め表面処理剤で表面処理を施しておくことが望ましい。かかる表面処理剤としては、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物、及びリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等の酸性基を少なくとも1個有する酸性基含有有機化合物を用いることができる。表面処理剤を2種以上使用する場合は、2種以上の表面処理剤の混合物の表面処理層としてもよいし、表面処理剤層が複数積層した複層構造の表面処理層としてもよい。また、表面処理方法としては、特に制限なく公知の方法を用いることができる。
- [0026] 有機ケイ素化合物としては、 $R^1_n Si X_{4-n}$ で表される化合物が挙げられる（式中、 $R^1$ は炭素数1～12の置換又は無置換の炭化水素基であり、 $X$ は炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又は水素原子を示し、 $n$ は0～3の整数であり、但し、 $R^1$ 及び $X$ が複数ある場合にはそれぞれ、同一でも異なってもよい）。
- [0027] 具体的には、例えば、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（ $\beta$ 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、 $\beta$ -(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、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -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romoシラン、ジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\omega$ -(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、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等]、 $\omega$ -(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、 $\gamma$ -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。なお、本発明において「(メタ) アクリロキシ」との表記は、メタクリロキシとアクリロキシの両者を包含する意味で用いられる。

[0028] この中でも、前述の重合性単量体 (A) と共重合し得る官能基を有するカップリング剤、例えば $\omega$ -(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]、 $\omega$ -(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]、ビニルトリメトキシシラン

、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましく用いられる。

[0029] 有機チタン化合物としては、例えば、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ $n$ -ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート等が挙げられる。

[0030] 有機ジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム $n$ -ブトキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニルアセテート等が挙げられる。

[0031] 有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウム有機酸塩キレート化合物等が挙げられる。

[0032] リン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、12-(メタ)アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンホスフェート、16-(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンホスフェート、ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ヒドロジェンホスフェート、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシブチル]ヒドロジェンホスフェート、ビス[6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル]ヒドロジェンホスフ

エート、ビス〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔9－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ビス〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1，3－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチル－2－ブromoエチルヒドロジェンホスフェート、ビス〔2－（メタ）アクリロイルオキシ－（1－ヒドロキシメチル）エチル〕ヒドロジェンホスフェート、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0033] ピロリン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、ピロリン酸ビスオクチル、ピロリン酸ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ビス〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ビス〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ビス〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0034] チオリン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、エチルジヒドロジェンチオホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンチオホスフェート、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンチオホスフェート、4－（メタ）アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンチオホスフェート、5－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンチオホスフェート、6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンチオホスフェート、7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンチオホスフェート、8－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンチオホスフェート、9－（メタ）アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンチオホスフェート、10－（メタ）アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンチオホスフェート、11－（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンチオホスフェート、12

ー（メタ）アクリロイルオキシドデシルジヒドロジェンチオホスフェート、16ー（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンチオホスフェート、20ー（メタ）アクリロイルオキシイコシルジヒドロジェンチオホスフェート、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0035] ホスホン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、ヘキシルー3ーホスホノプロピオネート、2ー（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、5ー（メタ）アクリロイルオキシペンチルー3ーホスホノプロピオネート、6ー（メタ）アクリロイルオキシヘキシルー3ーホスホノプロピオネート、10ー（メタ）アクリロイルオキシデシルー3ーホスホノプロピオネート、6ー（メタ）アクリロイルオキシヘキシルー3ーホスホノアセテート、10ー（メタ）アクリロイルオキシデシルー3ーホスホノアセテート、及びこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0036] スルホン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、ベンゼンスルホン酸、2ー（メタ）アクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2ースルホエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] カルボン酸基を含有する酸性基含有有機化合物としては、分子内に1個のカルボキシル基を有する化合物と、分子内に複数個のカルボキシル基を有する化合物とが挙げられる。

[0038] 分子内に1個のカルボキシル基を有する化合物としては、オクタン酸、デカン酸、（メタ）アクリル酸、Nー（メタ）アクリロイルグリシン、Nー（メタ）アクリロイルアスパラギン酸、Oー（メタ）アクリロイルチロシン、Nー（メタ）アクリロイルチロシン、Nー（メタ）アクリロイルフェニルアラニン、Nー（メタ）アクリロイルーpーアミノ安息香酸、Nー（メタ）アクリロイルーoーアミノ安息香酸、pービニル安息香酸、2ー（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、3ー（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、4ー（メタ）アクリロイルオキシ安息香酸、Nー（メタ）アクリロイルー5ーア

ミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレート、及びこれらの酸ハロゲン化物が挙げられる。

[0039] 分子内に複数個のカルボキシル基を有する化合物としては、マロン酸、グルタル酸、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、9-(メタ)アクリロイルオキシノナン-1, 1-ジカルボン酸、10-(メタ)アクリロイルオキシデカン-1, 1-ジカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデカン-1, 1-ジカルボン酸、12-(メタ)アクリロイルオキシドデカン-1, 1-ジカルボン酸、13-(メタ)アクリロイルオキシトリデカン-1, 1-ジカルボン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメリテート、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメリテート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-3'-(メタ)アクリロイルオキシ-2'-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)プロピルサクシネート、及びこれらの酸無水物又は酸ハロゲン化物等が挙げられる。

[0040] 上記の表面処理剤は、一種類単独を用いてもよく、複数種類を併用してもよい。また、球状無機充填材(B)と重合性単量体(A)との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させるために、重合性単量体(A)と共重合し得る官能基を有する酸性基含有有機化合物を用いることがより好ましい。

[0041] 硬化性組成物における球状無機充填材(B)の含有量は、重合性単量体(A)100重量部に対して、65~900重量部が好ましく、100~700重量部がより好ましく、120~500重量部がさらに好ましい。球状無機充填材(B)の含有量が65重量部未満だと、得られる歯科用ミルブランクの機械的強度と滑沢耐久性が不十分となるおそれがある。一方、900重

量部を超えると、重合性単量体（A）と球状無機充填材（B）を混合することが困難になるおそれがある。

[0042] 本発明において、硬化性組成物を硬化して得られる歯科用ミルブランクの天然歯に対する色調適合性を高めたい場合には、硬化性組成物に、平均一次粒子径が2～50nmの無機超微粒子の凝集体である無機超微粒子凝集体充填材（C）を配合することが好ましい。

[0043] 無機超微粒子としては、平均一次粒子径が2～50nmである限り、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の無機超微粒子が何ら制限なく使用される。好ましくは、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等の粒子が挙げられる。好ましくは、火炎熱分解法で作製されるシリカ、アルミナ、チタニア等の粒子であり、例えば、日本アエロジル社製、商品名：アエロジル、アエロキサイドAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・C、アエロキサイドTiO<sub>2</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、アエロキサイドTiO<sub>2</sub>・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・S、VP Zirconium Oxide 3-YSZ、VP Zirconium Oxide 3-YSZ PHが挙げられる。また、該無機超微粒子の形状は特に限定されず、適宜選択して使用することができる。

[0044] 無機超微粒子の平均一次粒子径は、2～50nmである。このような平均一次粒子径の無機超微粒子を使用することによって、歯科用ミルブランクの滑沢耐久性を損なうことなく天然歯に対する色調適合性を高めることができる。なお、無機超微粒子の平均一次粒子径は、粒子の透過電子顕微鏡（日立製作所製、H-800NA型）写真を撮り、その写真の単位視野内に観察される粒子（200個以上）の粒子径を、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（MacView（株式会社マウンテック））を用いて測定することにより求めることができる。このとき、粒子の粒子径は、粒子の最長の長さとも最短の長さの算術平均値として求められ、粒子の数とその粒子径より、平均一次粒子径が算出される。

- [0045] 無機超微粒子は、凝集体であることによって、歯科用ミルブランクの天然歯に対する色調適合性を向上させるために必要な光学特性である透明度、濁度、及び全光線透過率を高めることができる。
- [0046] 無機超微粒子凝集体充填材（C）は、球状無機充填材（B）と同様に、重合性単量体（A）と組み合わせて歯科用ミルブランクに用いられることから、無機超微粒子凝集体充填材（C）と重合性単量体（A）との親和性を改善したり、無機超微粒子凝集体充填材（C）と重合性単量体（A）との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させたりするために、予め表面処理剤で表面処理を施しておくことが望ましい。かかる表面処理剤としては、球状無機充填材（B）で例示した有機金属化合物、及び酸性基含有有機化合物を同様に用いることができる。
- [0047] 無機超微粒子凝集体充填材（C）が硬化性組成物に配合される場合、重合性単量体（A）の重合後の屈折率が1.52～1.58であり、球状無機充填材（B）の屈折率が1.52～1.58であり、かつ無機超微粒子凝集体充填材（C）の屈折率が1.43～1.50であることが好ましい。このような屈折率の重合性単量体（A）、球状無機充填材（B）、及び無機超微粒子凝集体充填材（C）を組み合わせて用いることによって、天然歯との色調適合性に優れた歯科用ミルブランクを提供することができる。重合性単量体（A）の重合後の屈折率は、1.53～1.56がより好ましく、球状無機充填材（B）の屈折率は、1.53～1.56がより好ましく、無機超微粒子凝集体充填材（C）の屈折率は、1.44～1.47がより好ましい。なお、重合性単量体（A）の重合後の屈折率とは、重合性単量体（A）の重合体の屈折率のことをいう。重合性単量体（A）において、重合後に所望の屈折率を得るためには、一般的に重合性単量体よりもその重合体の方が屈折率がわずかに高くなる傾向を考慮に入れつつ、1種類の重合性単量体を選択するか、屈折率の異なる数種類の重合性単量体を、適当な配合比で混合すればよい。上記の屈折率を有する球状無機充填材（B）及び無機超微粒子凝集体充填材（C）は公知である。

- [0048] 無機超微粒子凝集体充填材（C）の配合量としては、硬化性組成物中、0.1～10重量%が好ましく、1～7重量%がより好ましい。
- [0049] 本発明において硬化性組成物は、硬化物の機械的強度及び滑沢耐久性を損なわない範囲で、球状無機充填材（B）及び無機超微粒子凝集体充填材（C）以外の充填材をさらに含有していてもよい。このような充填材としては、一次粒子径が50nmを超える不定形無機充填材、有機無機複合充填材、及び有機充填材が挙げられ、これらは、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。
- [0050] 不定形無機充填材としては、一次粒子径が50nmを超える限り、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の不定形無機粒子が何ら制限なく使用される。該不定形無機充填材の材質としては、各種ガラス類〔シリカを主成分とし、必要に応じ、重金属、ホウ素、アルミニウム等の酸化物を含有する。例えば、熔融シリカ、石英、ソーダライムシリカガラス、Eガラス、Cガラス、ボロシリケートガラス（パイレックス（登録商標）ガラス）等の一般的な組成のガラス粉末；バリウムガラス（GM27884、8235、ショット社製、Ray-SorbE2000、Ray-SorbE3000、SpecialtyGlass社製）、ストロンチウム・ボロシリケートガラス（Ray-SorbE4000、SpecialtyGlass社製）、ランタンガラスセラミックス（GM31684、ショット社製）、フルオロアルミノシリケートガラス（GM35429、G018-091、G018-117、ショット社製）などの歯科用ガラス粉末〕、各種セラミック類、シリカーチタニア、シリカージルコニア等の複合酸化物、珪藻土、カオリン、粘土鉱物（モンモリロナイトなど）、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、フッ化イットリウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、ヒドロキシアパタイトなどが挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、シリカを主成分として含むもの（シリカを25重量%以上、好ましくは40重量%以上含むもの）が好適であ



る。

[0051] 前記不定形無機充填材は、重合性単量体（A）と組み合わせて歯科用ミルブランクに用いられることから、該不定形無機充填材と重合性単量体（A）との親和性を改善したり、該不定形無機充填材と重合性単量体（A）との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させたりするために、予め表面処理剤で表面処理を施しておくことが望ましい。かかる表面処理剤としては、球状無機充填材（B）で例示した有機金属化合物、及び酸性基含有有機化合物を同様に用いることができる。

[0052] 有機無機複合充填材としては、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の有機無機複合粒子が何ら制限なく使用される。一般的に、有機無機複合充填材は、前記球状無機充填材（B）、及び／又は前記不定形充填材、及び／又は前記無機超微粒子凝集体充填材（C）に重合性単量体を予め添加し、ペースト状にした後、重合させ、粉砕することにより得られるものである。該有機無機複合充填材としては、例えば、TMP Tフィラー（トリメチロールプロパンメタクリレートとシリカフィラーを混和、重合させた後に粉砕したもの）などを用いることができる。また、該有機無機複合充填材の形状、粒子径は特に限定されず、適宜選択して使用することができる。

[0053] 該有機無機複合充填材は、前記球状無機充填材（B）と同様に、重合性単量体（A）と組み合わせて歯科用ミルブランクに用いられることから、該有機無機複合充填材と重合性単量体（A）との親和性を改善したり、該有機無機複合充填材と重合性単量体（A）との化学結合性を高めて硬化物の機械的強度を向上させたりするために、予め表面処理剤で表面処理を施しておくことが望ましい。かかる表面処理剤としては球状無機充填材（B）で例示した有機金属化合物、及び酸性基含有有機化合物を同様に用いることができる。

[0054] 有機充填材としては、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の有機粒子が何ら制限なく使用される。当該有機充填材の素材としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチルーメタクリル酸エチル共重合体、架橋型ポリメタクリル酸メチル、架橋型ポリメタ

クリル酸エチル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、クロロプレ  
ンゴム、ニトリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジ  
エン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-  
スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上  
の混合物として用いることができる。また、当該有機充填材の形状、粒子径  
は特に限定されず、適宜選択して使用することができる。

[0055] 本発明の歯科用ミルブランクは、重合性単量体（A）と球状無機充填材（  
B）を含む硬化性組成物を重合硬化することによって作製される。そこで、  
硬化性組成物は、重合硬化を容易にするために、重合開始剤を含んでいても  
よい。重合開始剤は、一般工業界で使用されている重合開始剤から選択して  
使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合開始剤が好ましく用いられ  
る。なかでも、加熱重合、光重合及び化学重合の重合開始剤が、単独で又は  
2種以上適宜組み合わせて使用される。

[0056] 加熱重合開始剤としては、有機過酸化物類とアゾ化合物類などが挙げられ  
る。

[0057] 上記加熱重合開始剤として用いられる有機過酸化物類の例としては、ケト  
ンパーオキシド、ヒドロパーオキシド、ジアシルパーオキシド、ジ  
アルキルパーオキシド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、パー  
オキシジカーボネート等が挙げられる。

[0058] 上記加熱重合開始剤として用いられるケトンパーオキシドとしては、メ  
チルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド  
、メチルシクロヘキサノンパーオキシド及びシクロヘキサノンパーオキシ  
ド等が挙げられる。

[0059] 上記加熱重合開始剤として用いられるヒドロパーオキシドとしては、  
2，5-ジメチルヘキサノン-2，5-ジヒドロパーオキシド、ジイソブ  
ロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、  
t-ブチルヒドロパーオキシド及び1，1，3，3-テトラメチルブチ  
ルヒドロパーオキシド等が挙げられる。

- [0060] 上記加熱重合開始剤として用いられるジアシルパーオキサイドとしては、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド及びラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。
- [0061] 上記加熱重合開始剤として用いられるジアルキルパーオキサイドとしては、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン等が挙げられる。
- [0062] 上記加熱重合開始剤として用いられるパーオキシケタールとしては、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン及び4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレリックアシッド-*n*-ブチルエステル等が挙げられる。
- [0063] 上記加熱重合開始剤として用いられるパーオキシエステルとしては、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 2, 4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート及び*t*-ブチルパーオキシマレリックアシッド等が挙げられる。
- [0064] 上記加熱重合開始剤として用いられるパーオキシジカーボネートとしては、ジ-3-メトキシパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパ

ーオキシジカーボネート、ビス（４－*t*－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－*n*－プロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0065] これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドがより好ましく用いられる。

[0066] 上記加熱重合開始剤として用いられるアゾ化合物類としては、２，２－アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、４，４－アゾビス－４－シアノバレリック酸、１，１－アゾビス－１－シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル－２，２－アゾビスイソブチラート、２，２－アゾビス－（２－アミノプロパン）ジヒドロクロライド等が挙げられる。

[0067] 光重合開始剤としては、（ビス）アシルホスフィンオキサイド類、水溶性アシルホスフィンオキサイド類、チオキサントン類又はチオキサントン類の第４級アンモニウム塩、ケタール類、 $\alpha$ －ジケトン類、クマリン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、 $\alpha$ －アミノケトン類などが挙げられる。

[0068] 上記光重合開始剤として用いられる（ビス）アシルホスフィンオキサイド類のうち、アシルホスフィンオキサイド類としては、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、２，３，５，６－テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ－（２，６－ジメチルフェニル）ホスホネート、及びこれらの塩などが挙げられる。ビスアシルホスフィンオキサイド類としては、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニ

ルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビスー（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、（２，５，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、及びこれらの塩などが挙げられる。

[0069] 上記光重合開始剤として用いられる水溶性アシルホスフィンオキサイド類は、アシルホスフィンオキサイド分子内にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ピリジニウムイオン又はアンモニウムイオンを有することが好ましい。例えば、水溶性アシルホスフィンオキサイド類は、欧州特許第００９３４８号明細書又は特開昭５７－１９７２８９号公報に開示されている方法により合成することができる。

[0070] 上記水溶性アシルホスフィンオキサイド類の具体例としては、モノメチルアセチルホスホネート・ナトリウム、モノメチル（１－オキソプロピル）ホスホネート・ナトリウム、モノメチルベンゾイルホスホネート・ナトリウム、モノメチル（１－オキソブチル）ホスホネート・ナトリウム、モノメチル（２－メチル－１－オキソプロピル）ホスホネート・ナトリウム、アセチルホスホネート・ナトリウム、モノメチルアセチルホスホネート・ナトリウム、アセチルメチルホスホネート・ナトリウム、メチル４－（ヒドロキシメトキシホスフィニル）－４－オキソブタノエート・ナトリウム塩、メチル－４－オキソホスホノブタノエート・モノナトリウム塩、アセチルフェニールホスフィネート・ナトリウム塩、（１－オキソプロピル）ペンチルホスフィネート・ナトリウム、メチル－４－（ヒドロキシペンチルホスフィニル）－４

ーオキシブタノエート・ナトリウム塩、アセチルペンチルホスフィネート・ナトリウム、アセチルエチルホスフィネート・ナトリウム、メチル（1，1ージメチル）メチルホスフィネート・ナトリウム、（1，1ージエトキシエチル）メチルホスフィネート・ナトリウム、（1，1ージエトキシエチル）メチルホスフィネート・ナトリウム、メチルー4ー（ヒドロキシメチルホスフィニル）ー4ーオキシブタノエート・リチウム塩、4ー（ヒドロキシメチルホスフィニル）ー4ーオキシブタノイックアシッド・ジリチウム塩、メチル（2ーメチルー1，3ージオキサランー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルー1，3ーチアゾリジンー2ーイル）ホスホナイト・ナトリウム塩、（2ーメチルパーヒドロー1，3ーディアジンー2ーイル）ホスホナイト・ナトリウム塩、アセチルホスフィネート・ナトリウム塩、（1，1ージエトキシエチル）ホスホナイト・ナトリウム塩、（1，1ージエトキシエチル）メチルホスホナイト・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルオキサチオランー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2，4，5ートリメチルー1，3ージオキサランー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（1，1ープロポキシエチル）ホスフィネート・ナトリウム塩、（1ーメトキシビニル）メチルホスフィネート・ナトリウム塩、（1ーエチルチオビニル）メチルホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルパーヒドロー1，3ージアジンー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルパーヒドロー1，3ーチアジンー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルー1，3ージアゾリジンー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（2ーメチルー1，3ーチアゾリジンー2ーイル）ホスフィネート・ナトリウム塩、（2，2ージシアノー1ーメチルエチニル）ホスフィネート・ナトリウム塩、アセチルメチルホスフィネートオキシム・ナトリウム塩、アセチルメチルホスフィネートーOーベンジルオキシム・ナトリウム塩、1ー〔（Nーエトキシイミノ）エチル〕メチルホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（1ーフェニルイミノエチル）ホスフィネート・ナトリウム塩、メチル（1ーフェ

ニルヒドラゾンエチル) ホスフィネート・ナトリウム塩、 [1-(2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾノ) エチル] メチルホスフィネート・ナトリウム塩、 アセチルメチルホスフィネートセミカルバゾン・ナトリウム塩、 (1-シアノー-1-ヒドロキシエチル) メチルホスフィネート・ナトリウム塩、 (ジメトキシメチル) メチルホスフィネート・ナトリウム塩、 フォーミルメチルホスフィネート・ナトリウム塩、 (1, 1-ジメトキシプロピル) メチルホスフィネート・ナトリウム塩、 メチル(1-オキソプロピル) ホスフィネート・ナトリウム塩、 (1, 1-ジメトキシプロピル) メチルホスフィネート・ドデシルグアニジン塩、 (1, 1-ジメトキシプロピル) メチルホスフィネート・イソプロピルアミン塩、 アセチルメチルホスフィネートチオセミカルバゾン・ナトリウム塩、 1, 3, 5-トリブチル-4-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルホスフィネート、 1-ブチル-4-ブチルアミノメチルアミノ-3, 5-ジプロピル-1, 2, 4-トリアゾリウム(1, 1-ジメトキシエチル)-メチルホスフィネート、 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩、 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドカリウム塩、 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドのアンモニウム塩などが挙げられる。さらに、特開2000-159621号公報に記載されている化合物も挙げられる。

[0071] これら(ビス)アシルホスフィンオキサイド類及び水溶性アシルホスフィンオキサイド類の中でも、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド及び2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドナトリウム塩が好ましい。

[0072] 上記光重合開始剤として用いられるチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩としては、例えば、チオキサントン、2-クロルチオキサンセン-9-オン、2-ヒドロキシ-3-(9-オキシ-9H-チ

オキサントテン-4-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-9-オキシ-9H-チオキサントテン-4-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(9-オキソ-9H-チオキサントテン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントテン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9H-チオキサントテン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(1, 3, 4-トリメチル-9-オキソ-9H-チオキサントテン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドなどが使用できる。

[0073] これらチオキサントン類又はチオキサントン類の第4級アンモニウム塩の中でも、特に好適なチオキサントン類は、2-クロルチオキサントセン-9-オンであり、特に好適なチオキサントン類の第4級アンモニウム塩は、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9H-チオキサントテン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロライドである。

[0074] 上記光重合開始剤として用いられるケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

[0075] 上記光重合開始剤として用いられる $\alpha$ -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファークイノン、2, 3-ペンタジオン、2, 3-オクタジオン、9, 10-フェナンスレンキノン、4, 4'-オキシベンジル、アセナフテンキノン等が挙げられる。この中でも、カンファークイノンが好適である。

[0076] 上記光重合開始剤として用いられるクマリン類の例としては、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-チェノイルクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジ



メトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-8-メトキシクマリン、3-ベンゾイルクマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3,5-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3-ベンゾイル-6-ブロモクマリン、3,3'-カルボニルビスクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、3-カルボキシクマリン、3-カルボキシ-7-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、3-エトキシカルボニル-8-メトキシクマリン、3-アセチルベンゾ[f]クマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-6-ニトロクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジメチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノ)クマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-(4-ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、3-(4-エトキシシンナモイル)-7-メトキシクマリン、3-(4-ジメチルアミノシンナモイル)クマリン、3-(4-ジフェニルアミノシンナモイル)クマリン、3-[ (3-ジメチルベンゾチアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3-[ (1-メチルナフト[1,2-d]チアゾール-2-イリデン)アセチル]クマリン、3,3'-カルボニルビス(6-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン)、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾイル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾイル)-7-(ジオクチルアミノ)クマリン、3-アセチル-7-(ジメチルアミノ)クマリン、3,3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)、

3, 3'-カルボニル-7-ジエチルアミノクマリン-7'-ビス(ブトキシエチル)アミノクマリン、10-[3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1-オキソ-2-プロペニル]-2, 3, 6, 7-1, 1, 7, 7-テトラメチル1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オン、10-(2-ベンゾチアゾイル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オン等の特開平9-3109号公報、特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0077] 上述のクマリン化合物の中でも、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)及び3, 3'-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)が好適である。

[0078] 上記光重合開始剤として用いられるアントラキノン類の例としては、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1-ブロモアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシアントラキノンなどが挙げられる。

[0079] 上記光重合開始剤として用いられるベンゾインアルキルエーテル類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

[0080] 上記光重合開始剤として用いられる $\alpha$ -アミノケトン類の例としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等が挙げられる。

[0081] これらの光重合開始剤の中でも、歯科用硬化性組成物に広く使われている(ビス)アシルホスフィンオキサイド類、 $\alpha$ -ジケトン類、及びクマリン類からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0082] 化学重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。上記の化

学重合開始剤に使用される有機過酸化物は特に限定されず、公知のものを使用することができる。具体的には、前記加熱重合開始剤で例示した有機過酸化物が挙げられる。

[0083] これらの有機過酸化物の中でも、安全性、保存安定性及びラジカル生成能力の総合的なバランスから、ジアシルパーオキサイドが好ましく用いられ、その中でもベンゾイルパーオキサイドがより好ましく用いられる。

[0084] 歯科用ミルブランクを作製するための硬化性組成物に用いられる重合開始剤の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体（A）100重量部に対して、重合開始剤が0.001～30重量部含有されることが好ましい。重合開始剤の配合量が0.001重量部以上の場合、重合が十分に進行して機械的強度の低下を招くおそれがなく、より好適には0.05重量部以上、さらに好適には0.10重量部以上である。一方、重合開始剤の配合量が30重量部以下であると、重合開始剤自体の重合性能が低い場合でも十分な機械的強度が得られ、さらには組成物からの析出を招くおそれがなく、より好適には20重量部以下、さらに好適には15重量部以下である。

[0085] 本発明の歯科用ミルブランクの作製に用いられる硬化性組成物は、重合硬化を容易にするために、重合促進剤を含んでいてもよい。重合促進剤は、一般工業界で使用されている重合促進剤から選択して使用でき、中でも歯科用途に用いられている重合促進剤が好ましく用いられる。また、重合促進剤は、単独で、又は2種以上適宜組み合わせ使用される。

[0086] 重合促進剤としては、アミン類、スルフィン酸及びその塩、ボレート化合物、バルビツール酸誘導体、トリアジン化合物、銅化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ハロゲン化合物、アルデヒド類、チオール化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ尿素化合物などが挙げられる。

[0087] 重合促進剤として用いられるアミン類は、脂肪族アミン及び芳香族アミンに分けられる。脂肪族アミンとしては、例えば、*n*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン等の第1級脂肪族アミン；ジイソプロピ

ルアミン、ジブチルアミン、N-メチルエタノールアミン等の第2級脂肪族アミン；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第3級脂肪族アミンなどが挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性及び保存安定性の観点から、第3級脂肪族アミンが好ましく、その中でもN-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがより好ましく用いられる。

[0088] また、芳香族アミンとしては、例えば、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-イソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチルエステル、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸2-(メタクリロイルオキシ)エ

チルエステル、4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル等が挙げられる。これらの中でも、組成物に優れた硬化性を付与できる観点から、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トールイジン、4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチルエステル及び4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノンからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0089] 重合促進剤として用いられるスルフィン酸及びその塩としては、例えば、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、p-トルエンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられ、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウムが好ましい。

[0090] 重合促進剤として用いられるボレート化合物は、好ましくはアリールボレ

ート化合物である。好適に使用されるアリールボレート化合物を具体的に例示すると、1分子中に1個のアリール基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル（p-クロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（p-フロロフェニル）ホウ素、トリアルキル（3, 5-ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、トリアルキル〔3, 5-ビス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル）フェニル〕ホウ素、トリアルキル（p-ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（m-ニトロフェニル）ホウ素、トリアルキル（p-ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（m-ブチルフェニル）ホウ素、トリアルキル（p-ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（m-ブチルオキシフェニル）ホウ素、トリアルキル（p-オクチルオキシフェニル）ホウ素及びトリアルキル（m-オクチルオキシフェニル）ホウ素（アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基及びn-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも1種である）のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

[0091] また、1分子中に2個のアリール基を有するボレート化合物としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ（p-クロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（p-フロロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（3, 5-ビストリフロロメチル）フェニルホウ素、ジアルキルジ〔3, 5-ビス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル）フェニル〕ホウ素、ジアルキルジ（p-ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（m-ニトロフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（p-ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（m-ブチルフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（p-ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（m-ブチルオキシフェニル）ホウ素、ジアルキルジ（p-オクチルオキシフェニル）ホウ素及びジアルキルジ（

m-オクチルオキシフェニル) ホウ素 (アルキル基は n-ブチル基、n-オクチル基及び n-ドデシル基等からなる群から選択される少なくとも 1 種である) のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0092] さらに、1 分子中に 3 個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ (p-クロロフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (p-フロロフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (3, 5-ビストリフロロメチル) フェニルホウ素、モノアルキルトリ [3, 5-ビス (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル) フェニル] ホウ素、モノアルキルトリ (p-ニトロフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (m-ニトロフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (p-ブチルフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (m-ブチルフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (p-ブチルオキシフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (m-ブチルオキシフェニル) ホウ素、モノアルキルトリ (p-オクチルオキシフェニル) ホウ素及びモノアルキルトリ (m-オクチルオキシフェニル) ホウ素 (アルキル基は n-ブチル基、n-オクチル基又は n-ドデシル基等から選択される 1 種である) のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0093] さらに 1 分子中に 4 個のアリール基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス (p-クロロフェニル) ホウ素、テトラキス (p-フロロフェニル) ホウ素、テトラキス (3, 5-ビストリフロロメチル) フェニルホウ素、テトラキス [3, 5-ビス (1, 1, 1, 3, 3,

3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、テトラキス(p-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素、(p-フロロフェニル)トリフェニルホウ素、(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルトリフェニルホウ素、(p-ニトロフェニル)トリフェニルホウ素、(m-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(m-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素及び(p-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

[0094] これらアリールボレート化合物の中でも、保存安定性の観点から、1分子中に3個又は4個のアリール基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。また、これらアリールボレート化合物は1種又は2種以上を混合して用いることも可能である。

[0095] 重合促進剤として用いられるバルビツール酸誘導体としては、バルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジフェニルバルビツール酸、1,5-ジメチルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-イソプロピルバルビツール酸、5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-n-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロペンチルバルビツール



酸、1, 3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-フェニルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-1-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、5-メチルバルビツール酸、5-プロピルバルビツール酸、1, 5-ジエチルバルビツール酸、1-エチル-5-メチルバルビツール酸、1-エチル-5-イソブチルバルビツール酸、1, 3-ジエチル-5-ブチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-メチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-オクチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-ヘキシルバルビツール酸、5-ブチル-1-シクロヘキシルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸及びチオバルビツール酸類、ならびにこれらの塩（アルカリ金属又はアルカリ土類金属類が好ましい）が挙げられ、これらバルビツール酸類の塩としては、例えば、5-ブチルバルビツール酸ナトリウム、1, 3, 5-トリメチルバルビツール酸ナトリウム及び1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸ナトリウム等が例示される。

[0096] 好適なバルビツール酸誘導体としては、5-ブチルバルビツール酸、1, 3, 5-トリメチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、及びこれらバルビツール酸類のナトリウム塩が挙げられる。

[0097] 重合促進剤として用いられるトリアジン化合物としては、例えば、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス（トリブromoメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス（トリブromoメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メチルチオフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-クロロフェニル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（2,

4-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( $\alpha, \alpha, \beta$ -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(o-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(p-トキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ビフェニリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-{N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-{N-ヒドロキシエチル-N-エチルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-{N-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-{N, N-ジアリルアミノ}エトキシ]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が例示される。

[0098] 上記で例示したトリアジン化合物の中で好ましいものは、重合活性の点で2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンであり、また保存安定性の点で、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、及び2-(4-ビフェニリル)-4, 6-ビス(ト

リクロロメチル) -s- トリアジンである。上記トリアジン化合物は1種又は2種以上を混合して用いても構わない。

[0099] 重合促進剤として用いられる銅化合物としては、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸第2銅、オレイン酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅等が好適に用いられる。

[0100] 重合促進剤として用いられるスズ化合物としては、例えば、ジ-n-ブチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジマレート、ジ-n-オクチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジラウレートなどが挙げられる。特に好適なスズ化合物は、ジ-n-オクチル錫ジラウレート及びジ-n-ブチル錫ジラウレートである。

[0101] 重合促進剤として用いられるバナジウム化合物は、好ましくはIV価及び／又はV価のバナジウム化合物類である。IV価及び／又はV価のバナジウム化合物類としては、例えば、四酸化二バナジウム (IV)、酸化バナジウムアセチルアセトナート (IV)、シュウ酸バナジル (IV)、硫酸バナジル (IV)、オキソビス (1-フェニル-1, 3-ブタンジオネート) バナジウム (IV)、ビス (マルトレート) オキソバナジウム (IV)、五酸化バナジウム (V)、メタバナジン酸ナトリウム (V)、メタバナジン酸アンモン (V) 等の特開2003-96122号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0102] 重合促進剤として用いられるハロゲン化合物としては、例えば、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロマイド等が好適に用いられる。

[0103] 重合促進剤として用いられるアルデヒド類としては、例えば、テレフタルアルデヒドやベンズアルデヒド誘導体などが挙げられる。ベンズアルデヒド誘導体としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メチルオキシベンズアルデヒド、p-エチルオキシベンズアルデヒド、p-n-オクチルオキ

シベンズアルデヒドなどが挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、*p*-*n*-オクチルオキシベンズアルデヒドが好ましく用いられる。

[0104] 重合促進剤として用いられるチオール化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、チオ安息香酸等が挙げられる。

[0105] 重合促進剤として用いられる亜硫酸塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0106] 重合促進剤として用いられる亜硫酸水素塩としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。

[0107] 重合促進剤として用いられるチオ尿素化合物としては、1-(2-ピリジル)-2-チオ尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、*N*, *N*'-ジメチルチオ尿素、*N*, *N*'-ジエチルチオ尿素、*N*, *N*'-ジ-*n*-プロピルチオ尿素、*N*, *N*'-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、トリ-*n*-プロピルチオ尿素、トリシクロヘキシルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-*n*-プロピルチオ尿素、テトラシクロヘキシルチオ尿素等が挙げられる。

[0108] 歯科用ミルブランクを作製するための硬化性組成物に用いられる重合促進剤の配合量は特に限定されないが、得られる組成物の硬化性等の観点からは、重合性単量体(A) 100重量部に対して、重合促進剤を0.001~30重量部含有してなることが好ましい。重合促進剤の配合量が0.001重量部以上の場合、重合が十分に進行して機械的強度の低下を招くおそれがなく、より好適には0.05重量部以上、さらに好適には0.1重量部以上である。一方、重合促進剤の配合量が30重量部以下であると、重合開始剤自体の重合性能が低い場合にでも十分な機械的強度が得られ、さらには組成物からの析出を招くおそれがなく、より好適には20重量部以下である。

[0109] 硬化性組成物には、目的に応じて、*pH*調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、着色剤、抗菌剤、*X*線造影剤、増粘剤、蛍光剤などをさら

に添加することも可能である。

[0110] 例えば、硬化後の表面からフッ素イオン徐放性を期待する場合、フルオロアルミノシリケートガラス、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、モノフルオロリン酸ナトリウムなどのフッ素イオン徐放性フィラーを添加することもできる。

[0111] 抗菌性を期待する場合は、例えば、セチルピリジニウムクロライドなどの抗菌活性を有する界面活性剤や光触媒性酸化チタンを添加することができる。

[0112] 本発明の歯科用ミルブランクは、例えば、前述の構成成分を含む硬化性組成物を金型内に充填し、加熱重合及び／又は光重合及び／又は化学重合によって、重合硬化させ、ブロック体形状に成形することによって得ることができる。また、重合硬化の際、加圧することによって、重合率を高め、機械的強度をより高めることができる。さらに、重合硬化後に加熱処理することによって、ブロック体内部に生じた応力歪を緩和し、歯科補綴物切削加工中又は臨床使用中に生じる歯科補綴物の破損を抑制することができる。

[0113] 本発明の歯科用ミルブランクを、CAD／CAMシステムを用いて切削加工することによって、高い機械的物性と優れた滑沢耐久性を有する審美的な歯科用補綴物を提供することができる。

## 実施例

[0114] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において用いられる材料、試験方法等を以下にまとめて示す。

[0115] 〔製造例1〕重合性単量体Aの製造

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20重量部、2, 2-ビス〔4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン50重量部、及びトリエチレングリコールジメタクリレート30重量部に、重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド1重量部を溶解させて、重合性単量体Aを調製した。該重合性単

量体 A を脱泡後光重合させ、得られた硬化物を、5 mm × 10 mm × 20 mm の直方体に成形したのについて、以下の方法に従い屈折率を測定した。該重合性単量体 A の重合後の屈折率は、1.55 であった。

[0116] 〔屈折率〕

屈折率は、アッベ屈折計を用い、ナトリウムの D 線を光源として、イオウの溶解したジヨードメタン、1-ブロモナフタレン、サリチル酸メチル、ジメチルホルムアミド、1-ペンタノール等を液体として液浸法で測定した。

[0117] 〔製造例 2〕球状充填材 B-1 の製造

市販シリカジルコニア球状充填材 (S u k g y u n g 社製、平均一次粒子径 203 nm) 100 g をエタノール 500 mL に分散し、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 6 g と水 3 g を加えて、室温で 2 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、さらに 90 °C で 3 時間乾燥することによって表面処理して、球状充填材 B-1 を得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.55 であった。

[0118] 〔製造例 3〕球状充填材 B-2 の製造

市販シリカ (堺化学工業社製、平均一次粒子径 100 nm) 100 g に対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10 g と水 5 g を用いて、製造例 2 と同様の方法により表面処理して、球状充填材 B-2 を得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.45 であった。

[0119] 〔製造例 4〕球状充填材 B-3 の製造

市販シリカ (堺化学工業社製、平均一次粒子径 700 nm) 100 g に対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4 g と水 2 g を用いて、製造例 2 と同様の方法により表面処理して、球状充填材 B-3 を得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.45 であった。

[0120] 〔製造例 5〕無機超微粒子凝集体 C-1 の製造

市販シリカゾル (日産化学社製、平均一次粒子径 10 nm) を、スプレードライヤー (ビュッヒ社製 B 290 型) を用いて噴霧乾燥し、凝集粉末を得た。この凝集粉末は、平均粒子径 5  $\mu$ m の球状粒子であった。この凝集粉末

を950℃で1時間焼成した後、粉末100gに対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20gと水10gを用いて製造例2と同様の方法により表面処理して、無機超微粒子凝集体C-1を得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.45であった。

[0121] 〔製造例6〕無機超微粒子凝集体C-2の製造

市販シリカゾル（日産化学社製、平均一次粒子径10nm）に水を加えて、5倍希釈した希釈ゾルを調整した。この希釈ゾルを、スプレードライヤー（ビュッヒ社製B290型）を用いて噴霧乾燥し、凝集粉末を得た。この凝集粉末は、平均粒子径1 $\mu$ mの球状粒子であった。この凝集粉末を950℃で1時間焼成した後、粉末100gに対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20gと水10gを用いて製造例2と同様の方法により表面処理して、無機超微粒子凝集体C-2を得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.45であった。

[0122] 〔製造例7〕粉砕型充填材Dの製造

市販Baガラス（SCHOTT社製、平均一次粒子径2 $\mu$ m）100gに対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3gと水1.5gを用いて、製造例2と同様の方法により表面処理して、粉砕型充填材Dを得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.55であった。

[0123] 〔製造例8〕超微粒子無機質充填材Eの製造

市販微粒子シリカ（日本アエロジル社製、平均一次粒子径16nm）100gに対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン30gと水15gを用いて、製造例2と同様の方法により表面処理して、超微粒子無機質充填材Eを得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.45であった。

[0124] 〔製造例9〕粉砕型充填材Fの製造

市販のBaガラス（SCHOTT社製、平均一次粒子径0.7 $\mu$ m）100gに対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4gと水2.0gを用いて、製造例2と同様の方法により表面処理して、粉砕型充填材Fを得た。上記の方法で測定した屈折率は、1.55であった。

## [0125] [製造例10] 粉碎型充填材Gの製造

市販の石英粉（MARUWA QUARTZ社製）をボールミルで24時間粉碎し、平均一次粒子径を $2.0\mu\text{m}$ とした。これを、ナノジェットマイザー（NJ-100型 アイシンテクノロジー社製）で、粉碎圧力条件を原料供給圧： $1.3\text{MPa}$ ／粉碎圧： $1.3\text{MPa}$ 、処理条件を $1\text{Kg/hr}$ とし、5回処理することにより、平均一次粒子径が $0.7\mu\text{m}$ の石英粉を得た。平均一次粒子径が $0.7\mu\text{m}$ の石英粉 $100\text{g}$ に対して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン $4\text{g}$ と水 $2.0\text{g}$ を用いて、製造例2と同様の方法により表面処理して、粉碎型充填材Gを得た。上記の方法で測定した屈折率は、 $1.45$ であった。

## [0126] [実施例1～9及び比較例1～5]

重合性単量体Aと球状充填材B-1、B-2、B-3と無機超微粒子凝集体C-1、C-2と粉碎型充填材Dと超微粒子無機質充填材Eと粉碎型充填材Fと粉碎型充填材Gを表1記載の配合比で混合し、硬化性組成物を得た。硬化性組成物を $20\text{mm}\times 30\text{mm}\times 10\text{mm}$ のブロック状金型に充填し、プレス機を用いて、 $100^\circ\text{C}$ 、圧力 $10\text{MPa}$ で10分間加熱加圧することによって重合硬化させ、実施例1～9及び比較例1～3のブロック体形状の硬化物を得た。

[0127] 得られた歯科用ミルブランクについて、以下の試験例1～4に従って、特性を調べた。結果を表1に示す。

## [0128] 試験例1（曲げ強さの測定）

製造した歯科用ミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片（ $2\text{mm}\times 2\text{mm}\times 30\text{mm}$ ）を作製した。試験片は、 $37^\circ\text{C}$ の水中に24時間浸漬し、万能試験機（インストロン社製）を用いて、クロスヘッドスピードを $1\text{mm/min}$ に設定して、支点間距離 $20\text{mm}$ で3点曲げ試験法により曲げ強さを測定した。曲げ強さは、 $80\text{MPa}$ 以上が、好適とされる。

## [0129] 試験例2〔滑沢耐久性の評価〕

製造した歯科用ミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、レジ



ン板（厚さ2mm、縦30mm、横20mm）を作製した。レジン板表面を1500番耐水研磨紙で研磨し、この研磨面を技工用ポリッシングボックス（KAVO社製、EWL80）を用いて3000rpmで20秒間バフ研磨して試験片を作製した。研磨材にポーセニーハイドン（東京歯材社製）を用いた。摩耗試験前の試験片の光沢度（G1）を光沢度計（日本電色（株）製VG-107）を用い、鏡を100%としたときの割合で示した。測定の角度は、60度とした。同試験片を歯ブラシ摩耗試験機（大栄科学精器（株）製）により、市販の歯磨材／蒸留水＝60／40重量部の懸濁液、及び市販の歯ブラシを用いて、荷重250g下、40000サイクルの摩耗試験を行った。摩耗試験後の試験片表面の光沢度（G2）を摩耗試験前と同様の方法で示した。摩耗試験前後の試験片表面の光沢度から、滑沢耐久性を $(G2) \times 100 / (G1) \%$ として表した。滑沢耐久性70%以上が、好適とされる。

[0130] 試験例3〔透明性の測定〕

製造した歯科用ミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、円盤状試験片（20mmφ×1.0mm）を作製した。分光測色計（ミノルタ社製、CM-3610d）を用いて、C光源測色視野2度で、試験片の背後に標準白板を置いて色度を測定した場合の明度（Lw）と、同じ試験片の背後に標準黒板を置いて色度を測定した場合の明度（Lb）を測定し、両者の差（ $\Delta L = Lw - Lb$ ）を算出して、透明度の指標とした。 $\Delta L$ の値が大きいほど試験片の透明度が高いことを意味する。

[0131] 試験例4〔全光線透過率及び濁度の測定〕

製造した歯科用ミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片（直径30mm×厚さ0.25mm）を作製した。ヘイズメーター（日本電色工業社製NDH-5000）を用いて、試験片の全光線透過率及び濁度を測定した。濁度は、 $\text{濁度} = \text{拡散透過率} / \text{全光線透過率} \times 100 (\%)$ にて求められる。全光線透過率が高く、濁度の値が高いほど試験片の光拡散性が高いことを意味する。

[0132] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	
組成	重合性単量体A		100	100	100	100	100	100	100	
	球状充填材	B-1	150	100	800		150	150	150	150
		B-2				150				
		B-3					150			
	無機超微粒子凝集体	C-1						2	10	25
		C-2								10
特性	曲げ強さ (MPa)		142	119	171	147	136	144	149	153
	滑沢耐久性 (%)		88	85	92	93	84	85	83	80
	透明度 (∠L)		35	34	36	23	15	32	30	27
	濁度 (%)		55	58	53	78	82	93	95	97
	全光線透過率 (%)		88	87	89	67	55	87	85	84

[0133]

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成	重合性単量体A	100	100	100	100	100
	粉砕型充填材D	150				
	超微粒子無機質充填材E		150	100		
	粉砕型充填材F				150	
	粉砕型充填材G					150
特性	曲げ強さ (MPa)	151	78	69	156	155
	滑沢耐久性 (%)	58	68	89	65	56
	透明度 (△L)	38	36	35	35	22
	濁度 (%)	45	51	54	48	73
	全光線透過率 (%)	89	87	86	87	53

[0134] 実施例1～5の結果より、球状無機充填材を配合することによって、高い曲げ強さと優れた滑沢耐久性を有することがわかった。一方、比較例1の結果では、滑沢耐久性が低下した。これは、粉砕型充填材の形状が不定形であるがゆえ、表面のざらつきが大きくなったためである。また、比較例2の結果では、曲げ強さ、滑沢耐久性とも低下した。これは、超微粒子無機質充填材の配合量が多く、重合性単量体との混合が不十分で、均一な硬化性組成物が得られなかったためである。比較例3では、比較例2に対し、超微粒子無機質充填材の配合量を減らした。その結果、硬化性組成物の均一性は確保され、滑沢耐久性は確保されたが、超微粒子無機質充填材の配合量の低下により、曲げ強さがさらに低下した。比較例4では、比較例1と比較し平均一次粒子径が小さく、若干滑沢耐久性が高くなっているが、粉砕型充填材の形状が不定形であるがゆえ、実施例5と比較すると滑沢耐久性は低い結果となった。比較例5では、比較例4と同様、滑沢耐久性が低く、また充填材の屈折率が1.45と低いため、透明度が低い硬化性組成物となった。

[0135] 以上の結果より、球状無機充填材を配合した硬化性組成物を硬化することによって、高い曲げ強さと優れた滑沢耐久性を有する歯科用ミルブランクが得られることがわかった。

[0136] 他方で、実施例6～9の結果より、硬化後の屈折率が特定範囲内にある重

合性単量体、屈折率が特定範囲内にある球状無機充填材、及び屈折率が特定範囲内にある無機超微粒子充填材を併用することによって、透明度、濁度、及び全光線透過率が高くなり、天然歯と色調が適合する歯科用ミルブランクが得られることがわかった。

### 産業上の利用可能性

[0137] 本発明の歯科用ミルブランクは、歯科医療の分野において、CAD/CAMシステムを用いて切削加工することによって、高い機械的強度と優れた滑沢耐久性を有する歯科補綴物を作製するために、好適に用いられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 重合性単量体 (A)、及び平均一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満の球状無機充填材 (B) を含む硬化性組成物の硬化物からなる歯科用ミルブランク。
- [請求項2] 前記球状無機充填材 (B) が、シリカ粒子、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物粒子、又は、周期律表第2族、同4族、同12族、及び同13族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属原子と、ケイ素原子と、酸素原子とを含む複合酸化物粒子である請求項1に記載の歯科用ミルブランク。
- [請求項3] 前記重合性単量体 (A) が、(メタ)アクリル酸エステルである請求項1に記載の歯科用ミルブランク。
- [請求項4] 前記硬化性組成物が、前記重合性単量体 (A) 100重量部に対して、前記球状無機充填材 (B) を65~900重量部含む請求項1に記載の歯科用ミルブランク。
- [請求項5] 前記硬化性組成物が、平均一次粒子径が2~50nmの無機超微粒子の凝集体である無機超微粒子凝集体充填材 (C) をさらに含み、  
前記重合性単量体 (A) の重合後の屈折率が1.52~1.58であり、前記球状無機充填材 (B) の屈折率が1.52~1.58であり、かつ前記無機超微粒子凝集体充填材 (C) の屈折率が1.43~1.50であり、  
前記無機超微粒子凝集体充填材 (C) の前記硬化性組成物中の配合量が0.1~10重量%である請求項1に記載の歯科用ミルブランク。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/005560

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

A61C13/08(2006.01) i, A61C13/087(2006.01) i, A61K6/08(2006.01) i

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)

A61C13/08, A61C13/087, A61K6/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/133913 A1 (Kuraray Medical Inc., JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0016], [0082] to [0088], [0127] & US 2011/0046260 A1 & EP 2277495 A1 & CN 102014848 A	1-4
A	WO 2009/154301 A1 (Advance Co., Ltd.), 23 December 2009 (23.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 58-110414 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 01 July 1983 (01.07.1983), entire text; all drawings & US 4567030 A & US 4764497 A & GB 2115799 A & DE 3247800 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 December, 2011 (06.12.11)

Date of mailing of the international search report  
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/005560

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-4

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/005560

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1 (WO 2009/133913 A1 (Kuraray Medical Inc., JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 5 November 2009 (05.11.2009)) discloses a dental mill blank (See paragraph [0127]) which is formed of a cured product of a curable composition that contains a polymerizable monomer (See paragraph [0016]) and spherical inorganic filler particles having an average particle diameter of 0.1-1  $\mu\text{m}$  (See paragraphs [0082]-[0088]). Document 1 also discloses that silica zirconia, quartz or the like is used as the inorganic filler (See paragraph [0083]). Consequently, the inventions of claims 1 and 2 of this application cannot be considered novel over the invention disclosed in document 1, and thus do not have a special technical feature. Judging from the special technical features of the claims dependent on claim 1, this application is considered to contain the following two inventions respectively linked by the special technical features mentioned below.

In this connection, the inventions of claims 1 and 2, which do not have a special technical feature, are considered to fall under invention group 1.

Since the inventions of claims 3 and 4 are disclosed in document 1 (See paragraphs [0016] and [0088]) and do not require additional search, the inventions of claims 3 and 4 are considered to fall under invention group 1.

(Invention group 1) the inventions of claims 1-4  
These inventions do not have a special technical feature.

(Invention group 2) the invention of claim 5  
The dental mill blank set forth in claim 5.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. A61C13/08(2006.01)i, A61C13/087(2006.01)i, A61K6/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. A61C13/08, A61C13/087, A61K6/08

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  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

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)

C. 関連すると認められる文献

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	WO 2009/133913 A1 (クラレメディカル株式会社, 日揮触媒化成株式会社) 2009. 11. 05, 段落[0016], [0082]-[0088], [0127] & US 2011/0046260 A1 & EP 2277495 A1 & CN 102014848 A	1-4
A	WO 2009/154301 A1 (株式会社アドバンス) 2009. 12. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 58-110414 A (徳山曹達株式会社) 1983. 07. 01, 全文, 全図 & US 4567030 A & US 4764497 A & GB 2115799 A & DE 3247800 A1	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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矛盾するものではなく、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

国際調査を完了した日  
 06. 12. 2011

国際調査報告の発送日  
 20. 12. 2011

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 瀬戸 康平  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3346

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

「特別ページ」を参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 4

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

## (第Ⅲ欄について)

文献1 (WO 2009/133913 A1 (クラレメディカル株式会社, 日揮触媒化成株式会社) 2009.11.05) には、重合性単量体 (段落[0016]を参照)、及び平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ の球状無機充填材 (段落[0082]-[0088]を参照) を含む硬化性組成物の硬化物からなる歯科用ミルブランク (段落[0127]を参照) が記載されている。また、無機充填材としてシリカジルコニア、石英等を用いることが記載されている (段落[0083]を参照)。よって、請求項1, 2に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する2の発明が含まれるものと認められる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1, 2に係る発明は、発明1に区分する。

また、請求項3, 4に係る発明は、文献1 (段落[0016], [0088]を参照) に記載されており追加の調査が不要であるため、発明1に区分する。

(発明1) 請求項1-4に係る発明

これらの発明は特別な技術的特徴を有しない。

(発明2) 請求項5に係る発明

請求項5に記載の歯科用ミルブランク。