

(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
2014年2月6日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/021343 A1

- (51) 国際特許分類:
A61C 13/087 (2006.01) A61C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070650
- (22) 国際出願日: 2013年7月30日(30.07.2013)
- (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 2012-170294 2012年7月31日(31.07.2012) JP
- (71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KUR-
ARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒
7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama
(JP).
- (72) 発明者: 岡田 浩一(OKADA, Koichi). 亀谷 剛大
(KAMEYA, Takehiro). 石野 博重 (ISHINO,
Hiroshige).
- (74) 代理人: 細田 芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒
5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番
31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田
国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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, PA, 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), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING DENTAL MILL BLANK

(54) 発明の名称: 歯科用ミルブランクの製造方法

(57) Abstract: A method for manufacturing a dental mill blank, said method being characterized by comprising contacting a molded article formed of an inorganic filler, which is obtained by press-molding the inorganic filler, with a polymerizable monomer-containing composition and then polymerizing and curing the polymerizable monomer. According to the manufacturing method of the present invention, a dental mill blank that has a high inorganic powder content and an excellent mechanical strength can be obtained. The dental mill blank thus obtained is preferably usable in producing a dental prosthesis having a high mechanical strength and an excellent lubricant durability, by cutting with the use of, for example, a CAD/CAM system.

(57) 要約: 無機充填材をプレス成形してなる無機充填材成形体と重合性単量体含有組成物を接触させて、該重合性単量体を重合硬化させることを特徴とする、歯科用ミルブランクの製造方法。本発明の製造方法を用いると、無機粉末含有量が高く、機械的強度に優れる歯科用ミルブランクが得られる。また得られる歯科用ミルブランクは、例えば、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。



WO 2014/021343 A1

明 細 書

発明の名称： 歯科用ミルブランクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用ミルブランクの製造方法、及び該製造方法により得られた歯科用ミルブランクに関する。さらに詳しくは、例えば、歯科用CAD/CAMシステムでの切削加工による、インレー、オンレー、アンレー、ベニア、クラウン、ブリッジ、支台歯、歯科用ポスト、義歯、義歯床、インプラント部材（フィクスチャーやアバットメント）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の製造方法に関する。

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、セラミック材料が一般に用いられてきた。ところが、セラミック製ミルブランクから作製された歯科用補綴物には、硬度が高い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] このような課題を解決するために、最近では、ポリマー樹脂と無機充填材を含む複合材料からなるミルブランクの検討が行なわれている。該複合材料のミルブランクは、対合歯を傷つけない適度な硬度を有し、耐衝撃性に優れることから歯科用補綴物に加工されて臨床で使われ始めている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ポリマー樹脂と無機充填材とを含む歯科用補綴物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子径0.01～

0.04 μm の超微粒子無機質充填材を含む、歯科用補綴物を作製するためのミルブランクが記載されている。

[0006] 特許文献3には、フッ素を含むアクリル系重合体から構成される被覆相を持つ無機粒子（複合粒子）とアクリル系重合体からなる、歯科医療用の樹脂硬化物が記載されている。

[0007] 特許文献4には、重合性単量体と、平均一次粒子径が0.1 μm 以上1 μm 未満の球状無機充填材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が記載されている。

[0008] 特許文献5には、ブロックの外面形状に対応する内面形状を備えた鋳型を準備する工程と、前記鋳型に、硬化処理により前記ブロックを形成可能な、樹脂とそれに分散せしめられた無機充填材とを含む複合樹脂材を充填する工程と、前記複合樹脂を前記鋳型に収容したまま、前記複合樹脂を回転攪拌処理に供する工程と、攪拌処理後の前記複合樹脂材を重合により硬化させる工程とを含んでなる、歯科補綴物加工用ブロックを製造する方法が記載されている。より詳しくは、ブロック形状を有する鋳型に、無機充填材を含む複合樹脂材を充填し、回転攪拌により脱気した後、重合硬化させることにより、歯科補綴物加工用ブロックを製造する方法である。

[0009] 特許文献6には、ガラス粉末を焼結した多孔質支持体に、モノマーを含浸させた後に重合硬化させて、ガラスと有機樹脂の相互の網目構造を有する、歯科用ミルブランクに適する複合材料が記載されている。

[0010] さらに、非特許文献1には、連通構造を持った多孔質のバルク状のセラミック焼結体に、ポリマー樹脂を含浸、あるいは、モノマーを含浸させた後に重合硬化させて、セラミックと有機樹脂の相互の網目構造を有する、歯科用ミルブランクに適する複合材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 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

特許文献3：特開2012-87204号公報

特許文献4：WO2012/042911号パンフレット

特許文献5：WO2009/154301号パンフレット

特許文献6：特表2012-501783号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Dental Materials 27 (2011) p527-534

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] しかしながら、上記の特許文献1～5のいずれにおいても、無機充填材と重合性単量体を混合練和して得られた均一なペースト状の組成物（コンポジットレジン）を、鋳型に流し込み、鋳型の中で加熱重合や光重合を行うことで硬化物を得、これをミルブランクとしている。このような、コンポジットレジンをいったん作成して、それを重合硬化することでミルブランクを得る方法では、重合前のコンポジットレジンが、ある程度高い流動性を有する必要があり、無機充填材の配合比率を上げることが困難である。その結果、該ミルブランクから得られた歯科用補綴物においては、十分な機械的強度が得られず、また、耐摩耗性や表面滑沢性も十分ではなかった。さらに、無機充填材と重合性単量体を混合してコンポジットレジンを製造する工程が必要であり、そのぶん製造コストも高いものであった。

- [0014] また、特許文献6に記載されている歯科用ミルブランクは、バルク状のガラス多孔質体に樹脂が含浸した構造であるが、焼結の際連通しない孔ができることがあり、樹脂が含浸しない部分が生じたり、硬度が高いガラスの凹凸により正常な対合歯が摩耗してしまう不具合があった。非特許文献1に記載されている歯科用ミルブランクは、バルク状のセラミック多孔質体に樹脂が含浸した構造であるため、基本的にはセラミックに類似した脆い材料に他ならない。

- [0015] 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つ

て、その目的とするところは、機械的強度に優れ、耐摩耗性、表面滑沢性、並びに対合歯の耐摩耗性に優れる歯科用補綴物を提供することができる、歯科用ミルブランクの簡便な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、下記〔1〕～〔6〕に関する。

〔1〕 無機充填材をプレス成形してなる無機充填材成形体と重合性単量体含有組成物を接触させて、該重合性単量体を重合硬化させることを特徴とする、歯科用ミルブランクの製造方法。

〔2〕 前記〔1〕記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

〔3〕 前記〔2〕記載の歯科用ミルブランクから、切削加工により作成された歯科用補綴物。

〔4〕 ミルブランク中、平均粒子径 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ の無機超微粒子を $65\sim 95$ 重量%含有する、前記〔1〕記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

〔5〕 ミルブランク中、平均粒子径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の無機粒子を $80\sim 95$ 重量%含有する、前記〔1〕記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

〔6〕 ミルブランク中、平均粒子径 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ の無機超微粒子と平均粒子径 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の無機粒子を合計して $80\sim 96$ 重量%含有する、前記〔1〕記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

発明の効果

[0017] 本発明の歯科用ミルブランクの製造方法によって得られた歯科用ミルブランクは、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耐摩耗性や滑沢耐久性を有し、かつ、対合歯の耐摩耗性にも優れる審美的な歯科用補綴物を提供することができる。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。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の歯科用ミルブランクの製造方法は、無機充填材（無機フィラーともいう）をプレス成形した無機充填材成形体と重合性単量体含有組成物を接触させて、該重合性単量体を重合硬化させることを特徴とする。より詳しくは、本発明の歯科用ミルブランクの製造方法においては、無機充填材をプレス成形することにより、適当な大きさのバルク状の、無機充填材が凝集した成形体を調製する。かかる成形体は、例えば、無機充填材を焼結して得られるような多孔質構造を有するものではなく、個々の無機充填材が密着して充填されたものである。次いで、該成形体に重合性単量体を接触させることで、該成形体を構成する無機充填材の一次粒子の隙間に、該重合性単量体を侵入せしめ、その状態で重合硬化することによって、無機充填材が極めて密に充填された、歯科用ミルブランクを得ることが可能となる。この点において、従来知られているような、無機充填材と重合性単量体とを均一に混合練和して、流動性を持ったペースト状の重合性組成物（コンポジットレジン）とし、その後、該重合性組成物（コンポジットレジン）を重合硬化して歯科用ミルブランクを得る製造方法とは全く異なるものである。またさらに、本発明により得られた歯科用ミルブランクにおいては、従来の歯科用コンポジットレジンで達成されている無機フィラー含有量を大幅に超えた硬化物を与えることができる。

[0019] 本発明で用いられる無機充填材としては、歯科用コンポジットレジンの充填材として用いられている公知の無機粒子がなんら制限なく用いられる。具体的には、例えば、各種ガラス類 {二酸化珪素（石英、石英ガラス、シリカゲル等）、珪素を主成分とし、各種重金属とともにホウ素及び／又はアルミニウムを含有する}、アルミナ、各種セラミック類、珪藻土、カオリン、粘土鉱物（モンモリロナイト等）、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、シリカ、フッ化カルシウム、フッ化イッテルビウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム（ジルコニア）、二酸化チタン（チタニア）、ヒドロキシアパタイト等の従来公知の物が使用出来る。また、これら無機粒

子に重合性単量体を予め添加してペースト状にした後、重合硬化させ、粉碎して得られる有機無機複合粒子（有機無機複合フィラー）を用いても差し支えない。これらの無機粒子は1種類又は2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] また、歯冠修復材料に望まれる重要な物性としては、天然歯と同様の透明性とX線造影性が挙げられる。透明性は無機充填材と硬化後の重合性単量体の屈折率を出来るだけ一致させることで達成される。また、X線造影性の付与のためには、ジルコニウム、バリウム、チタン、ランタン、ストロンチウム等の重金属元素を有する無機酸化物が用いられる。この様な重金属元素を含む無機充填材の屈折率は通常高く、1.5～1.6の範囲内にある。よって、本発明において、例えば、重合性単量体として（メタ）アクリレート系単量体を用いた場合、（メタ）アクリレート系単量体の屈折率は通常、1.5～1.6の範囲内にあることから、この様なX線造影性を有する屈折率の高い無機粒子と組み合わせても屈折率差を小さく調節することが出来るので、得られる歯科用ミルブランクは高い透明性を得やすく有用である。

[0021] かかるX線造影性を有する屈折率の高い無機粒子としては、例えば、バリウムボロアルミノシリケートガラス（例えば、Esstech社製E3000；ショット社製8235、GM27884、GM39923）、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス（例えばEsstech社製E4000；ショット社製G018-093、GM32087）、ランタンガラス（例えばショット社製GM31684）、フルオロアルミノシリケートガラス（例えばショット社製G018-091、G018-117）、ジルコニアを含有するガラス（例えばショット社製G018-310、G018-159）、ストロンチウムを含有するガラス（例えばショット社製G018-163、G018-093、GM32087）、酸化亜鉛を含有するガラス（例えばショット社製G018-161）、カルシウムを含有するガラス（例えばショット社製G018-309）等が挙げられる。

[0022] 本発明における無機充填材として用いられる無機粒子は、形態に特に制限

が無く、例えば、破碎状、板状、鱗片状、繊維状（短繊維、長繊維）、針状、ウィスカー、球状等各種形状のものが用いられる。これらの形状の一次粒子が凝集した形態でも構わなく、異なる形状のものが組み合わさったものでもよい。なお、本発明においては、前記形状を有するよう何らかの処理（例えば、粉碎）を行なったものであってもよい。

[0023] また、これらの無機粒子の粒子径は、プレス成形に供することができるのであれば、歯科用コンポジットレジンの充填材として通常用いられる程度の大きさを有するのであればよく、例えば、平均粒子径が $0.001\sim 10\mu\text{m}$ 、粒径範囲が $0.0005\sim 50\mu\text{m}$ であるものが挙げられる。好ましくは、平均粒子径が $0.002\sim 5\mu\text{m}$ 、粒径範囲が $0.0005\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは、平均粒子径が $0.005\sim 3\mu\text{m}$ 、粒径範囲が $0.001\sim 10\mu\text{m}$ の無機粒子、更に好ましくは、平均粒子径が $0.005\sim 1\mu\text{m}$ 、粒径範囲が $0.001\sim 3\mu\text{m}$ が用いられる。なお、本明細書において、無機粒子の粒子径とは、無機粒子の一次粒子の粒子径（平均一次粒子径）を意味し、粒径範囲とは、用いる集団の95%以上の数の粒子が満足する粒子径の範囲のことであり、規定する粒径範囲を満たさない粒子が意図せず含まれていても、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に制限されない。

[0024] なお、本明細書において、無機粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法や粒子の電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の粒子径測定にはレーザー回折散乱法が、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子の粒子系測定には電子顕微鏡観察が簡便である。

[0025] レーザー回折散乱法は、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。

[0026] 電子顕微鏡観察は、例えば、粒子の透過型電子顕微鏡（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（Mac v

iew（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、その粒子と同一の面積をもつ円の直径である円相当径として求められ、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。

[0027] 本発明では、かかる無機粒子をプレス成形して、無機充填材からなる成形体（無機充填材成形体）を成形できればよい。よって、前記成形体を調製できるのであれば、異なった材質、粒度分布、形態を持つ2種以上の無機粒子を、混合又は組み合わせて用いることもあり、また、本発明の効果を損なわない範囲内で、意図せずに、無機粒子以外の粒子が不純物として含まれていてもよい。

[0028] 以下に、本発明における無機充填材の好ましい態様を挙げる。

[0029] 本発明において、好ましい実施態様の一つとしては、無機充填材が平均粒子径が0.1～1 μ mの範囲、粒径範囲が0.05～5 μ mである無機粒子（サブミクロンフィラー）を含有することが好ましい。なかでも、前記粒径範囲を有するものであって、平均粒子径が好ましくは0.1～0.5 μ m、より好ましくは0.1～0.3 μ mである無機粒子が好ましい。即ち、平均粒子径が0.1～1 μ mの範囲、粒径範囲が0.05～5 μ mである無機粒子が好ましく、平均粒子径が0.1～0.5 μ mの範囲、粒径範囲が0.05～5 μ mである無機粒子がより好ましく、平均粒子径が0.1～0.3 μ mの範囲、粒径範囲が0.05～5 μ mである無機粒子がさらに好ましい。この範囲の粒子径を持つ無機粒子の適用は、機械的強度と審美性（耐摩耗性や滑沢性）を適度に兼ね備えた歯科用補綴物を与える歯科用ミルブランクを与えることができる。前記サブミクロンフィラーを適用する場合のサブミクロンフィラーの無機充填材中の含有量は、90重量%以上が好ましく、95重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。

[0030] また、このような粒径範囲サブミクロンフィラーにおいて、無機粒子が球状粒子である場合は、上記の観点からより好ましい。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以上であることがさらに好ましい。

[0031] このような球状のサブミクロンフィラーとしては、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粒子であることが好ましい。これらの具体例としては、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。球状粒子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。かかる球状の無機粒子の製造法としては、例えば具体的には特許文献である、特開昭58-110414号公報又はWO2009/133913号公報に記載されている。また、球状無機粉末として、ヒドロキシアパタイトを用いることもできる。

[0032] なお、前記サブミクロンフィラーは、比表面積が好ましくは $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。本明細書において、比表面積は、比表面積BET法により、通法に従って測定することができる。

- [0033] かかる球状サブミクロンフィラーを用いた場合、通常の方法で製造された歯科用コンポジットレジンの場合の無機充填材含有量は、本発明者らの検討によれば、実質的には80重量%を超えることは困難であるが、本発明の歯科用ミルブランクにおいては、80重量%以上の無機充填材含有量を得ることができる。前記サブミクロンフィラーを用いた場合の本発明における歯科用ミルブランク中の無機充填材含有量としては、好ましくは80重量%以上、より好ましくは81重量%以上、さらに好ましくは82重量%以上、さらに好ましくは84重量%以上であり、好ましくは95重量%以下、より好ましくは92重量%以下の範囲内にある。また、好ましくは80~95重量%、より好ましくは82~92重量%、さらに好ましくは84~92重量%の範囲内にある。なお、本明細書において、歯科用ミルブランクにおける含有量とは、歯科用ミルブランクの単位重量あたりの含有量のことを意味する。
- [0034] また別の好ましい実施態様の一つとしては、無機充填材が、平均粒子径0.001~0.1 μm 、比表面積が500~30 m^2/g の範囲内にある無機粒子を含有することが好ましい。本明細書において、前記無機粒子を無機超微粒子と記載することもある。即ち、本発明の別の好ましい実施態様の一つとしては、無機充填材が、平均粒子径0.001~0.1 μm 、比表面積が500~30 m^2/g の範囲内にある無機超微粒子を含有することが好ましい。なかでも、平均粒子径が好ましくは0.005 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上であり、好ましくは0.05 μm 以下、より好ましくは0.04 μm 以下の範囲内にあり、比表面積が好ましくは40 m^2/g 以上、より好ましくは50 m^2/g 以上であり、好ましくは400 m^2/g 以下、より好ましくは200 m^2/g 以下の範囲内にある無機超微粒子が好ましい。また、平均粒子径が好ましくは0.005~0.05 μm 、より好ましくは0.01~0.04 μm 、比表面積が好ましくは400~40 m^2/g 、より好ましくは200~50 m^2/g である無機超微粒子が好ましい。即ち、平均粒子径が0.005~0.05 μm 、比表面積が400~40 m^2/g の範囲内にある無機超微粒子が好ましく、平均粒子径が0.005~0.05 μm 、比

表面積が $200 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にある無機超微粒子あるいは平均粒子径が $0.01 \sim 0.04 \mu\text{m}$ 、比表面積が $400 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にある無機超微粒子がより好ましく、平均粒子径が $0.01 \sim 0.04 \mu\text{m}$ 、比表面積が $200 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 範囲内にある無機超微粒子がさらに好ましい。このような無機超微粒子は、いわゆるナノ粒子（超微粒子フィラー）といわれるが、透明性や研磨滑沢性により優れた歯科用ミルブランクを与えることができる。前記無機超微粒子を適用する場合の無機超微粒子の無機充填材中の含有量は、90重量%以上が好ましく、95重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。

[0035] かかるナノ粒子としては、歯科用コンポジットレジン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、チタン酸バリウム、チタン酸カリ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、シリカ/アルミナ複合酸化物、シリカ/ジルコニア複合酸化物の粒子であり、例えば、日本アエロジル社製、アエロジル（登録商標）OX-50、アエロジル（登録商標）50、アエロジル（登録商標）130、アエロジル（登録商標）200、アエロジル（登録商標）380、アエロジル（登録商標）MOX80、アエロジル（登録商標）R972、アエロジル（登録商標）RY50、アエロキサイド（登録商標）AluC、アエロキサイド（登録商標）TiO₂P25、アエロキサイド（登録商標）TiO₂P25S、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。

[0036] 一般に、歯科用コンポジットレジンにおいては、配合する無機粒子の粒子径が小さくなるほど含有量上げることが困難になってくるが、特に上記のような超微粒子フィラーが配合されると、その傾向が顕著になる。重合性単

量体と超微粒子フィラーを混合してペースト状のコンポジットレジンを得ようとする、超微粒子フィラーの含有量は多くても60重量%程度であり、現実的には65重量%以上の含有量で配合することは困難であった。しかし、本発明の製造方法を用いることで、65重量%以上の充填量を持つミルブランクを容易に得ることが出来る。このように、65重量%以上の含有量で超微粒子フィラーを含むミルブランクは、本発明において好ましい実施態様の一つである。前記超微粒子フィラーを用いた場合の本発明における歯科用ミルブランク中の無機充填材含有量としては、好ましくは65重量%以上、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは75重量%以上であり、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは88重量%以下である。また、好ましくは65~95重量%、より好ましくは70~90重量%、さらに好ましくは70~88重量%の範囲内である。

[0037] またさらに、前記超微粒子フィラー（ナノ粒子）が凝集して出来た凝集粒子も本発明において好適に用いることが出来、なかでも、該凝集粒子の粒子径が1~20 μm 、好ましくは2~10 μm の範囲にある場合には、機械的強度に優れるミルブランクを与えることができる。よって、本発明の別の好ましい実施態様の一つとして、無機充填材が平均粒子径0.001~0.1 μm 、比表面積が500~30 m^2/g の範囲内にある無機超微粒子が凝集した凝集粒子であり、該凝集粒子の平均粒子径が1~20 μm である無機粒子を含有することが好ましい。前記凝集粒子を適用する場合の凝集粒子の無機充填材中の含有量は、90重量%以上が好ましく、95重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。なお、凝集粒子の平均粒子径とは、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したものである。

[0038] 通常、市販の超微粒子フィラーは凝集体として存在しているが、水もしくは5重量%以下のヘキサメタリン酸ナトリウムなどの界面活性剤を添加した水

(分散媒) 300 mL に無機酸化物粉体 10 mg を添加し、30 分間、出力 40 W、周波数 39 KHz の超音波強度で分散処理するとメーカー表示の粒子径まで分散される程度の弱い凝集力しか有しない。しかしながら、本発明における凝集粒子は、かかる条件でもほとんど分散されない粒子同士が強固に凝集したものを示す。凝集粒子を構成する超微粒子フィラーとしては、平均粒子径が 0.001 ~ 0.1 μm である限り、歯科用硬化性組成物等に使用される公知の超微粒子フィラー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、これらの無機粒子から 1 種又は 2 種以上の組み合わせで用いることが出来る。

[0039] 市販の超微粒子フィラーから、本発明で用いる凝集フィラーを作製する方法として、凝集力をさらに高めるために、そのフィラーが融解する直前の温度付近まで加熱して、接触したフィラー同士がわずかに融着する程度に加熱する方法が好適に用いられる。またこの場合、凝集フィラーの形状をコントロールするため、加熱前に凝集した形態を作っておくことがある。例えば、フィラーを適当な容器に入れて加圧したり、一度溶剤に分散させた後、噴霧乾燥などの方法で溶剤を除去する方法が挙げられる。

[0040] また、超微粒子フィラーの凝集体の作成方法として好適な別の方法は、湿式法で作製されたシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を用い、これを凍結乾燥や噴霧乾燥等の方法で乾燥し、必要に応じて加熱処理することで容易に、粒子同士が強固に凝集した凝集粒子を得ることが出来る。ゾルの具体例としては、日本触媒社製、商品名=シーホスター、日揮触媒化成社製、商品名=OSCAL、QUEEN TITANIC、日産化学社製、商品名=スノーテックス、アルミナゾル、セルナックス、ナノユース等が挙げられる。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。

[0041] さらに、前記凝集粒子として、特許文献である特開 2008-11513

6号公報やWO2009/133913号パンフレットに記載されているような、シリカ系微粒子の表面を、少なくともジルコニウム、珪素及び酸素からなる複合酸化物で被覆してなる非晶質の無機酸化物微粒子群で、例えば平均粒子径が1~20 μm の非晶質粉末も好適に用いることが出来る。

[0042] かかる凝集粒子を用いた場合の本発明における歯科用ミルブランク中の無機充填材含有量としては、好ましくは65重量%以上、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは75重量%以上であり、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは88重量%以下の範囲内である。また、好ましくは65~95重量%、より好ましくは70~90重量%、さらに好ましくは75~88重量%の範囲内である。

[0043] また別の好ましい実施態様の一つとしては、無機充填材が、平均粒子径が0.001~0.1 μm 、比表面積が500~30 m^2/g の範囲内にある無機超微粒子と、平均粒子径が0.2~2 μm の範囲で、粒径範囲が0.1~10 μm である無機粒子とを併せて用いることである。このように、無機超微粒子と0.2~2 μm の無機粒子の両者が配合（混合）された組成は、ハイブリッド型無機粒子と言われ、機械的強度により優れる歯科用ミルブランクを与えることができる。前記ハイブリッド型無機粒子を適用する場合のハイブリッド型無機粒子の無機充填材中の含有量は、90重量%以上が好ましく、95重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。なお、以降、平均粒子径が0.2~2 μm の範囲で、粒径範囲が0.1~10 μm である無機粒子のことを単にハイブリッド型の0.2 μm 以上の無機粒子と記載することもある。

[0044] ハイブリッド型における無機超微粒子は、前記超微粒子フィラーと同様のものが用いられる。一方、超微粒子フィラーと配合される0.2 μm 以上の無機粒子は、平均粒子径が好ましくは0.2 μm 以上、より好ましくは0.4 μm 以上で、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1.5 μm 以下であり、粒径範囲が好ましくは0.1 μm 以上で、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは5.0 μm 以下の範囲内である無機粒子であり、また、平均粒

子径が好ましくは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で、粒径範囲が好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の無機粒子である。本態様においては、かかる平均粒子径、粒径範囲を有するもので、前記サブミクロンフィルターで例示されるような組成を有する無機粒子が用いられる。

[0045] ハイブリッド型における無機超微粒子と $0.2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子の重量比（無機超微粒子/ $0.2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子）は、 $1/1 \sim 1/20$ が好ましく、 $1/3 \sim 1/10$ がより好ましい。

[0046] かかるハイブリッド型無機粒子の具体例としては、以下の組み合わせが挙げられる。例えば、超微粒子フィルターの具体例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の無機酸化物微粒子、又はこれらからなる複合酸化物微粒子が好ましく、この中でも、商品名アエロジルに代表される様な高分散性シリカや、商品名アエロキサイドに代表されるような高分散性のアルミナ、チタニア、ジルコニアはより好ましい。また、これと組み合わせるハイブリッド型の $0.2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子としては、前出のような、バリウムボロアルミノシリケートガラス、ランタンガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、長石、ムライト、石英、パイレックス（登録商標）ガラス、シリカガラスなどが好適に用いられる。

[0047] このようなハイブリッド型の組成の無機粒子を用いた場合の本発明における歯科用ミルブランク中の無機充填材含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは88重量%以上であり、好ましくは96重量%以下、より好ましくは95重量%以下の範囲内にある。また、好ましくは80~96重量%、より好ましくは85~95重量%、さらに好ましくは88~95重量%の範囲内にある。ここでいう、無機粒子の含有量とは、ハイブリッド型における無機超微粒子とハイブリッド型の $0.2 \mu\text{m}$ 以上の無機粒子の合計含有量のことである。

[0048] またさらに、別の好ましい実施態様の一つとして、本発明の歯科用ミルブランクの製造方法においては、異なる二種以上の無機粒子を又は同一の無機

粒子を別々に層状にプレス成形し、物性、透明性、色調等の異なる層状構造を持ったミルブランクも作成することが出来る。このような層状構造を持った歯科用ミルブランクは、臨床的に有用な歯科用補綴物を与えることができる。例えば、第一層に硬化物の透明度が高くなるよう調整した無機粒子、第二層に象牙色調に調整した無機粒子を配置すると、かかるミルブランクを切削加工して得られたクラウンにおいては、上層にエナメル色層、下層にデンチン色層を有する、審美的に優れたクラウンを作成することが出来る。

[0049] このような色調や透明性の異なる無機粒子の調製方法としては、例えば、顔料（着色粒子）を無機粒子に混合分散させることを行うことができる。かかる顔料としては、歯科用組成物に用いられている公知の顔料がなんら制限なく用いられる。かかる顔料としては、無機顔料及び／又は有機顔料のいずれでもよく、無機顔料としては例えば、黄鉛、亜鉛鉛、バリウム黄等のクロム酸塩；紺青等のフェロシアン化物；銀朱、カドミウム黄、硫化亜鉛、アンチモン白、カドミウムレッド等の硫化物；硫酸バリウム、硫酸亜鉛、硫酸ストロンチウム等の硫酸塩；亜鉛華、チタン白、ベンガラ、鉄黒、酸化クロム等の酸化物；水酸化アルミニウム等の水酸化物；ケイ酸カルシウム、群青等のケイ酸塩；カーボンブラック、グラファイト等の炭素等が挙げられる。有機顔料としては例えば、ナフトールグリーンB、ナフトールグリーンY等のニトロソ系顔料；ナフトールS、リソールファストイエロー2G等のニトロ系顔料、パーマネントレッド4R、ブリリアントファストスカーレット、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー等の不溶性アゾ系顔料；リソールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD等の難溶性アゾ系顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドF5R、ピグメントスカーレット3B、ボルドー10B等の可溶性アゾ系顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スカイブルー等のフタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の塩基性染料系顔料；ピーコックブルーレーキ、エオシンレーキ、キノリンイエローレーキ等の酸性染料系顔料等が挙げられる。これらの顔料は一種又は二種以上の組み

合わせで用いることができ、ミルブランクの目的とする色調に応じて適宜選択される。これらの顔料の中でも、耐熱性や耐光性等に優れる無機顔料である局方酸化チタン白、ベンガラ、鉄黒及び黄酸化鉄等が、本発明の歯科用ミルブランクにはより好ましい。

[0050] 顔料の含有量は、所望の色調によって適宜調整されるため、特に限定されないが、顔料が配合される層中の無機粒子100重量部に対して、好ましくは0.000001重量部以上、より好ましくは0.00001重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下である。また、好ましくは0.000001～5重量部、より好ましくは0.00001～1重量部である。

[0051] 無機粒子と顔料を均一に混合分散させる方法としては、公知の粉末の混合分散方法がなんら制限なく用いられ、乾式法でも湿式法でもいずれの方法でもよい。しかし、それぞれの粒子をより均一に混合分散させるためには溶媒の存在下で両粉末を分散させ、その後に溶剤を除去又は留去する方法が好ましい。分散は当該分野の公知の方法を採用して行うことができる。例えば、サンドミル、ビーズミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、超音波破碎機、ホモキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー等の分散機を用いることができる。分散条件は無機粒子粉末や顔料の粒子径の大きさや仕込量、溶媒の種類及び添加量、又は分散機の種類等により異なるが、それら粒子の分散状況に応じて分散時間や攪拌具及び回転数等の分散条件を適宜選択することができる。湿式分散に用いる溶媒としては、水及び／又は水と相溶する溶剤が好ましく、溶剤としては、アルコール類（例えば、エタノール、メタノール、イソプロパノール）、エーテル類、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）等を用いることができる。

[0052] また、色調の調整方法としては、上記のような顔料分散による方法以外には、着色ガラスのように、無機粒子の材質自体に色を持ったものも用いられることがある。この様な無機粒子自体が着色されたものの例としては、市販のポーセレンパウダー、例えば、VITA社製、商品名=VM、VM7、ク

ラレノリタケデンタル社製、商品名＝ノリタケスーパーポーセレンAAA、セラビアンZR等を、必要に応じて粉碎して粒径を調整した粉末があげられる。

[0053] また、各層の透明性を調整する方法としては、無機粒子の屈折率と粒子径を調節する方法も好適に用いられる。一般に無機粒子が分散した樹脂の透明性は、無機粒子と樹脂の屈折率差が小さいほど、また粒子径が、可視光線の波長（0.4～0.7 μ m）から離れるほど、高くなることが知られている。したがって、例えば、透明性の高い層に配置する無機粉末としては、含浸する重合性単量体の硬化後の屈折率となるべく同じ屈折率を持った無機粉末を選択するか、あるいは無機粉末の屈折率に合致するように重合性単量体の屈折率を調節する。

[0054] またさらに、エナメル色層に該当する層には滑沢性に優れる無機粒子を配置し、内層のデンチン色層に該当する層には機械的強度に優れる無機粒子を配置することができる。かかる組み合わせは、临床上、口腔内での耐久性に優れる、極めて有用な歯冠補綴物を与えることができる。

[0055] かかる組み合わせの各層の好ましい無機粒子は以下の通りである。即ち、エナメル色層における無機粒子は、前記超微粒子フィラーやサブミクロンフィラーと同様のものが用いられる。一方、デンチン色層における無機粒子は、前記の、サブミクロンフィラー、超微粒子フィラーの凝集粒子、ハイブリッド型無機粒子と同様のものが用いられる。例えば、エナメル色層に超微粒子フィラー、デンチン色層にサブミクロンフィラーを用いる態様や、エナメル色層にサブミクロンフィラー、デンチン色層にハイブリッド型無機微粒子を用いる態様を挙げることができる。

[0056] 無機粒子を層状にプレス成形した場合の本発明における歯科用ミルブランク中の無機充填材の含有量は、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上であり、好ましくは96重量%以下、より好ましくは94重量%以下、さらに好ましくは92重量%以下の範囲内である。また、好ましくは60～96重量%、より好ましくは

65～96重量%、さらに好ましくは70～94重量%、さらに好ましくは70～92重量%の範囲内にある。なお、ここでいう無機充填材の含有量とは、全層の無機粒子を合計した含有量のことである。

[0057] また、本発明においては、無機充填材として、予め表面処理が施された無機粒子を用いることができる。表面処理を施すことで、得られるミルブランクの機械的強度が向上する。また、無機充填材を加圧成形し、得られた無機粒子の凝集体（無機充填材成形体）を、後述の重合性単量体に接触させて、無機粒子の凝集間隙に該重合性単量体を侵入させる際に、無機粒子表面と重合性単量体とのなじみが良くなり、凝集体間隙に、重合性単量体が浸入しやすくなるというメリットもある。なお、ハイブリッド型無機粒子に表面処理を施す場合は、ハイブリッド型における無機超微粒子とハイブリッド型の0.2 μm以上の無機粒子のそれぞれに表面処理を施した後、混合してハイブリッド型無機粒子としてもよく、該無機超微粒子と0.2 μm以上の無機粒子を混合したものに表面処理を施してもよい。

[0058] かかる表面処理剤としては、公知の表面処理剤を用いることができ、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。

[0059] 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、アセトキシ基、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）。

[0060] 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 (β 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、 β -(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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルブロモシラン、ジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 ω -(メタ) アクリロキシアルキルトリメトキシシラン [(メタ) アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数: 3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等]、 ω -(メタ) アクリロキシアルキルトリエトキシシラン [(メタ) アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数: 3~12、例、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等] 等が挙げられる。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。

- [0061] この中でも、重合性単量体と共重合し得る官能基を有するカップリング剤、例えば ω -（メタ）アクリロキシアルキルトリメトキシシラン〔（メタ）アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3～12〕、 ω -（メタ）アクリロキシアルキルトリエトキシシラン〔（メタ）アクリロキシ基とケイ素原子との間の炭素数：3～12〕、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、 γ -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。
- [0062] 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。
- [0063] 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、ジルコニウムアセテート等が挙げられる。
- [0064] 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。
- [0065] 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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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ハイ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、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイ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ハイ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ェート、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。

[0066] また、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有する酸性基含有有機化合物としては、例えば、WO 2012/042911号公報に記載のものを好適に用いることができる。

[0067] 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、無機充填材と重合性単量体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。

[0068] 表面処理剤の使用量は、特に限定されず、例えば、無機充填材100重量部に対して、0.1～50重量部が好ましい。

[0069] かかる無機充填材をプレス成形する方法としては、公知の方法が制限なく用いられる。例えば、無機充填材を所望の大きさのプレス用金型（ダイ）に充填し、上パンチと下パンチを用いて一軸プレスにより加圧する方法が好適である。このときのプレス圧は、目的とする成形体のサイズや、無機粒子の

種類や粒子径により適宜最適な値が設定され、通常は、10MPa以上である。プレス圧が低いと、無機粒子が緻密に充填されず、無機粒子間の隙間が十分に狭くならないので、得られたミルブランクにおいて、単位体積あたりの無機粒子含有量を上げることが出来ない。その結果、該ミルブランクから得られた歯科用補綴物の機械的強度や耐摩耗性、表面滑沢性が不十分となることがある。この観点からはプレス圧は高いほど好ましいが、プレス成形品のサイズや設備的要因等の生産性の面を考慮すると、一軸プレスでのプレス圧は、通常は200MPa以下であり、好ましくは10MPa以上、より好ましくは20MPa以上、さらに好ましくは25MPa以上であり、好ましくは180MPa以下、より好ましくは150MPa以下、さらに好ましくは100MPa以下、さらにより好ましくは80MPa以下の範囲にある。また、好ましくは10~200MPa、より好ましくは20~100MPa、さらに好ましくは25~80MPaの範囲にある。プレス時間は、プレス圧に応じて適宜設定できるが、通常、1~120分間である。

[0070] また、本発明の製造方法におけるプレス成形の方法としては、冷間等方圧加圧（CIP）工程である／又はCIP工程を含むことが好ましい。具体的には、上記の一軸プレスを行うこと無く、CIP工程によりプレス成形を行うこと、或いは、上記の一軸プレスでのプレス成形の後、該成形体に対してさらに、CIP成形を施すことが好適である。CIP成形は、通常、一軸プレスよりも高いプレス圧をかけることが出来、また、成形体に対して3次元方向から均等に圧力をかけられるため、CIP成形を行うことで、成形体内部の好ましからざる微小な空隙や、無機粒子の凝集状態のむらが解消されたり、また無機粒子の圧縮密度がさらに上がって、無機粒子の含有量が極めて高いミルブランクが得られる。プレス成形がCIP工程である場合は、金型で一軸プレスする工程を経ずに、無機充填材をシリコンゴムやポリイソプレンゴム等の弾性に富む容器に充填して、これをそのまま又は真空状態にしてからCIP処理することにより、プレス成形体を得ることも出来る。CIP成形の際の加圧力も高い方が望ましい。あるいは、一軸プレスでのプレス成

形の後、CIP成形を施す場合は、プレス成形体をそのまま又は真空状態にしてからCIP処理することができる。かかるCIP処理では、例えば、神戸製鋼所が製造する、1000MPa程度に加圧可能なCIP装置を用いることが出来る。CIP成形の際の加圧力は、一軸プレスの有無に関わらず高い方が好ましいが、生産性も考慮すると、例えば、一軸プレスを行う場合は、好ましくは30MPa以上、より好ましくは50MPa以上、さらに好ましくは100MPa以上であり、好ましくは500MPa以下、より好ましくは400MPa以下、さらに好ましくは300MPa以下の範囲内である。また、30~500MPaが好ましく、50~500MPaがより好ましく、100~300MPaがさらに好ましい。また、一軸プレスを行わずにCIP処理を行う場合は、好ましくは30MPa以上、より好ましくは50MPa以上、さらに好ましくは100MPa以上であり、好ましくは1000MPa以下、より好ましくは800MPa以下、さらに好ましくは700MPa以下の範囲内である。また、30~1000MPaが好ましく、50~800MPaがより好ましく、100~700MPaがさらに好ましい。CIP成形時間は、プレス圧に応じて適宜設定できるが、通常、1~60分間である。

[0071] また、異なる二種以上の無機粒子を積み重ねてプレス成形する方法としては、以下の方法が挙げられる。例えば、下パンチを嵌めた一軸プレス用の金型（ダイ）に、第一の無機粒子粉末を充填して、上パンチを該金型にセットして該粉末をプレスする。次いで、上パンチを外し、プレスされた第一の無機粉末凝集体の上に、第二の無機粉末を充填して、再び、上パンチをセットして、第二の無機粉末をプレスする方法が挙げられる。その後、金型からプレス成形品を取り出すことで、第一の無機粒子と第二の無機粒子が層状に重なったプレス成形品を得ることが出来る。なお、前記プレス時のプレス圧は、用いる無機粒子の種類や量によって、適宜最適な値が設定され、各層におけるプレス圧は異なっても同じでもよい。また、第一の無機粉末を金型に充填した後、表面を平らにならし、プレスを行わないで、その上に第二の無機

粉末を充填して、第一の無機粉末と第二の無機粉末と一緒にプレスすることも出来る。

[0072] かくして、無機充填材のプレス成形体を得られるが、該成形体は後述の各形状の歯科用ミルブランクに加工可能なことから、そのサイズは特に限定されない。なお、本発明における無機充填材成形体としては、無機充填材を一度にプレス成形したものをそのまま成形体としても、別々に成形したものを積層後、プレス成形して一つの成形体としてもよく、別途成形した成形体の上に、新たに無機充填材をプレス成形することで一つの成形体としてもよい。

[0073] このようにして得られた、無機充填材が凝集した成形体は、後述の重合性単量体と接触させることで、粉末一次粒子の隙間に重合性単量体が侵入し、その結果、重合性単量体に無機粒子が極めて密に分散した構造の組成物が得られることになる。従って、本発明においては、無機充填材をプレス成形したそのままの状態で使用することが好ましく、前記したように、特許文献6のように、例えば、焼結して連通した多孔質体としたものは好ましくない。即ち、無機充填材の高密充填体である成形体が好ましい。

[0074] また、一般に、本発明のような粒子分散型複合材料においては、樹脂中に分散する無機粒子の粒子径は小さいほど、研磨滑沢性に優れ、また、口腔内での光沢が長期間維持できる歯冠修復材料が得られる。一方で、無機粒子の粒子径が小さくなるほど、複合材料中に無機粒子を高密度に充填することが困難になり、硬化物の機械的強度や耐摩耗性が低下する傾向がある。しかしながら、本発明では、無機充填材をプレス成形して歯科用ミルブランクを製造するので、無機粒子の粒子径が小さくても高密度充填が可能となって、該ミルブランクから得られる歯科用補綴物が光沢に優れ、かつ、強度や耐摩耗性も向上したものとなる。

[0075] 本発明により得られる歯科用ミルブランクにおける無機充填材の含有量は、使用する無機粒子の粒子径や形状により変動するが、粒子径の小さい無機粒子を用いても、通常は60重量%以上で配合され、好ましくは70重量%

以上、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは82重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上であり、好ましくは96重量%以下、より好ましくは95重量%以下である。また、好ましくは60~96重量%、より好ましくは70~96重量%、さらに好ましくは80~95重量%、さらに好ましくは85~95重量%である。なお、ここでいう無機充填材含有量は、硬化物の強熱残分により測定された値である。

[0076] 硬化物の強熱残分の測定は、具体的には例えば、硬化物を坩堝に入れて電気炉で575℃の温度で所定の時間加熱することで、有機樹脂成分を焼却し、残った無機粒子の重量を測定することで算出することが出来る。この方法では、表面処理が施された無機粒子を用いて得たミルブランクの場合、施された表面処理剤は焼却された有機樹脂成分として算出されることには留意されたい。

[0077] 次に、かくして得られた無機充填材の成形体（無機充填材成形体）に、重合性単量体を含有する組成物（重合性単量体含有組成物）を接触させる。

[0078] 重合性単量体含有組成物は、以下の重合性単量体を含有する。

[0079] 本発明で用いられる重合性単量体は、歯科用コンポジットレジン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。ラジカル重合性単量体の具体例としては、 α -シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -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。

[0080] (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。

[0081] (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、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。

[0082] (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 Bis GMA))、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U

DMA)、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンチルジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0083] (111) 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。

[0084] また、これらの(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他に、カチオン重合可能な、オキシラン化合物やオキセタン化合物も好適に用いられる。

[0085] 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。また、本発明で用いられる重合性単量体は液体状であることが好ましいが、常温で液体状である必要は必ずしも無く、重合性単量体を粉末のプレス成形体に接触させる工程の環境下で液体であればなんら差し支えない。さらに、固体状の重合性単量体であっても、液体状の、その他の重合性単量体と混合溶解させて使用することが出来る。

[0086] 重合性単量体の好ましい粘度範囲(25℃)は10 Pa·s以下、より好ましくは5 Pa·s以下、さらに好ましくは2 Pa·s以下であるが、重合性単量体を二種以上混合溶解したり、あるいはさらに溶剤希釈して用いる場合は、上記重合性単量体の粘度は、個々の重合性単量体が、該粘度範囲にある必要は無く、混合溶解して使用する組成物の状態において、該粘度範囲にあることが好ましい。

[0087] 重合性単量体の歯科用ミルブランク中の含有量は、重合性単量体含有組成

物の接触程度によって、適宜調整することができる。また、本発明の歯科用ミルブランクは無機充填材を構成する無機粒子の平均粒子径やプレス成形方法によって無機充填材の含有量の変動するので、重合性単量体の含有量は一概には決定されない。

[0088] 本発明の歯科用ミルブランクは、無機充填材成形体の内部の隙間に含浸された重合性単量体を重合硬化することによって作製される。そこで、重合性単量体含有組成物は、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、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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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、ジイソプ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。

[0093] 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シドとしては、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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、 α -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。

[0097] 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*-ブ

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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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、 α -ジケトン類、クマリン類などが挙げられる。

[0101] 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-(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-(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-(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-(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-(2, 6-

ー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-(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-(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。

[0102] これら(ビス)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。

[0103] 上記光重合開始剤として用いられる α -ジケトン類としては、例えば、ジアセチル、ジベンジル、カンファーキノン、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、カンファーキノンが好適である。

[0104] 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-i j] 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-i j] 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。

- [0105] 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。
- [0106] 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、 α -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。
- [0107] また、かかる光重合開始剤は、必要に応じて、更に重合促進剤を配合することで、光重合をより短時間で効率的に行うことができる場合がある。
- [0108] 光重合開始剤に好適な重合促進剤としては、主として第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物、スルフィン酸及び/又はその塩などが挙げられる。
- [0109] 第3級アミンの例としては、例えば、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、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-ジブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-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、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブ

チル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、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、トリエタノールアミン、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等が挙げられる。

[0110] アルデヒド類の例としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。チオール基を有する化合物の例としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸等が挙げられる。

[0111] スルフィン酸及びその塩としては、例えば、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カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエ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、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カルシウム、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カルシウム、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カルシウム、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カルシウム等が挙げられる。

- [0112] 化学重合開始剤としては、有機過酸化物と重合促進剤の組み合わせが好ましく用いられる。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。
- [0113] 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。
- [0114] 化学重合開始剤に使用される重合促進剤は、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で使用される。
- [0115] 具体的には、アミン類、スルフィン酸及びその塩、銅化合物、スズ化合物、などが挙げられる。
- [0116] 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。
- [0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。なかでも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。

[0121] これらのなかでも、光重合開始剤と加熱重合開始剤を併用することが好ましく、(ビス)アシルホスフィンオキサイド類とジアシルパーオキシサイドの組合せがより好ましい。

[0122] 重合性単量体含有組成物に配合さ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100重量

部に対して、重合開始剤を0.001～30重量部含有することが好ましい。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0.1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。

[0123] 本発明で用いる重合性単量体含有組成物には、前記成分以外に、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、顔料、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。

[0124] 重合性単量体含有組成物は、重合性単量体を含有するのであれば特に限定なく、調製することができる。例えば、重合性単量体に、必要により、重合開始剤を配合して混合することにより調製することができる。

[0125] 重合性単量体含有組成物と無機充填材成形体の接触方法は、重合性単量体含有組成物が無機充填材成形体中の無機粒子間隙に侵入できるのであれば、特に限定はないが、簡便で好ましい方法は、重合性単量体含有組成物の中に、該無機充填材成形体を浸漬することである。浸漬することによって、毛細管現象により、単量体が徐々に凝集体の内部に浸透することができる。このとき周囲の環境を減圧雰囲気下に置くことは、液体状の単量体の浸透を促すことになるので、好ましい手段である。また、減圧操作の後に常圧に戻す操作（減圧／常圧の操作）を複数回繰り返すことは、単量体を成形体内部に完全に浸透させる工程の時間短縮のためには有効である。このときの減圧度は、単量体の粘度や無機充填材の粒子径により適宜選択されるが、通常は100ヘクトパスカル（10kPa）以下、好ましくは50～0.001ヘクトパスカル（5～0.0001kPa）、より好ましくは20～0.1ヘクトパスカル（2～0.01kPa）の範囲である。また、真空下（ 1×10^{-1} ～ 1×10^{-8} Pa）であってもよい。

- [0126] また、浸漬以外の方法としては、金型でプレス成形した状態で、そのまま、圧力をかけて重合性単量体含有組成物を金型中の無機充填材成形体に送り込む方法も考えられる。この方法をとると、重合硬化の工程も該金型中でそのまま引き続いて行うことが可能である。かかる加圧条件としては、好ましくは2 MPa以上、より好ましくは10 MPa以上、さらに好ましくは20 MPa以上である。
- [0127] またさらに、重合性単量体を無機充填材成形体内部に隙間無く浸透させる方法として、見かけ上、重合性単量体が含浸した無機充填材成形体を、一定時間加圧条件に置く方法がある。即ち、重合性単量体が含浸した無機充填材成形体を、重合性単量体と共に、CIP装置等を用いて加圧条件下に置くことが望ましい。かかる加圧条件としては、好ましくは20 MPa以上、より好ましくは50 MPa以上、さらに好ましくは100 MPa以上が望ましい。またさらに、加圧を解除して常圧に戻し、再び加圧するという、加圧／常圧を繰り返して行うとさらに好ましい。
- [0128] また、重合性単量体含有組成物の粘性は浸透速度に影響を与え、通常は粘度が低いほど浸透が早い。好ましい粘度範囲（25℃）は10 Pa・s以下、より好ましくは5 Pa・s以下、さらに好ましくは2 Pa・s以下であるが、重合性単量体の選択は粘度以外にも、機械的強度や屈折率も加味して行う必要がある。また、重合性単量体含有組成物を溶剤で希釈して用いて、後の減圧操作で溶剤を留去する方法をとることもある。また、温度を好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上であり、好ましくは70℃以下、より好ましくは60℃以下の範囲内に上げることで重合性単量体組成物の粘度を下げて、浸透を早めることも出来る。
- [0129] 重合性単量体含有組成物を無機充填材成形体に接触させる時間は、無機充填材の種類、成形体のサイズ、単量体の浸透程度、接触方法等によって一概には決定されず、適宜、調整することができる。例えば、浸漬によって接触させる場合は、通常1～120時間であり、減圧下での浸漬の場合は、通常0.5～12時間であり、加圧下で接触させる場合は、通常0.2～6時間

である。

[0130] 次に、重合性単量体が成形体内部に侵入した状態で、重合性単量体の重合硬化を行なう。

[0131] 重合硬化は、加熱重合及び／又は光重合及び／又は化学重合によって行うことが出来、その条件は公知の方法に従って行なうことができる。なかでも、本発明では重合性単量体の重合率を高めて、より機械的強度の高いミルブランクを得る観点から、光重合を行なって、引き続き加熱重合を行なうことが好ましい。光重合は、可視光だけでなく、UV光で行なっても良い。また、重合硬化の際、重合性単量体が含浸したプレス成形体を、窒素ガスなどの不活性雰囲気下や、減圧環境下で重合せしめることで、重合率を高め、機械的強度をより高めることができる。また、重合性単量体が含浸した成形体を真空パック等に詰めて真空状態にして重合操作を行うことは、生産性の面から好ましい。この場合、オートクレーブ等を用いて、加圧加熱重合することも出来る。

[0132] 更には、重合性単量体が含浸した無機充填材成形体を加圧した状態のまま、重合硬化を行なうこともできる。このような加圧重合は本発明においてより好ましい重合硬化方法の一つである。即ち、重合性単量体が含浸された無機充填材成形体を、重合性単量体と共に加圧条件下に置くことで、成形体の微小な隙間まで重合性単量体がより入り込むことが出来たり、微小な気泡の残存を解消する事が出来る。加圧条件下で重合させることで、機械的強度をさらに高めることが出来る。かかる条件としては、好ましくは20MPa以上、より好ましくは50MPa以上、さらに好ましくは100MPa以上が望ましい。基本的には圧力は高いほど好ましいが、実際には用いる加圧装置の能力に依存する。このような加圧装置としては、オートクレーブやCIP装置、HIP（熱間等方圧加圧）装置が用いられる。例えば、神戸製鋼社の1000MPa程度に加圧可能なCIP装置も知られている。加圧条件下で、温度を上げることで重合せしめる加熱重合の他、光重合や化学重合で重合させることも可能である。より好ましい加圧重合方法として、モノマー含浸

した成形体をビニール袋やゴムチューブなどに真空パックで密封し、CIP装置等を用いて加圧しながら重合する方法がある。この時の圧力は高いほど好ましく、好ましくは50MPa以上、より好ましくは200MPa以上である。また、密封したモノマー含浸した成形体をCIP処理室に入れ、所定の圧力をかけた後に、処理室を加温して、高圧下で重合を開始させる方法は、機械的強度を高める上で、さらに好ましい重合方法である。例えば、室温でCIPで圧力をかけた後、30分から24時間程度の時間をかけて温度を上げて行き、到達温度は80℃～180℃が望ましい。重合時間と到達温度は、重合性単量体に配合される重合開始剤の分解温度を考慮して設定される。

[0133] さらに、重合硬化後に好ましくは80～150℃で10～120分間加熱処理することによって、硬化体内部に生じた応力歪を緩和し、歯科用補綴物切削加工中又は臨床使用中に生じる歯科用補綴物の破損を抑制することができる。

[0134] かくして、本発明の製造方法により、歯科用ミルブランクが得られる。得られたミルブランクは、必要に応じて所望の大きさに切断、切削、表面研磨が施されて製品として出荷される。本発明により得られる歯科用ミルブランクは、その硬化物中の無機粒子の含有量が、従来一般的な歯科用コンポジットレジンで達成されている無機粒子含有量に比較して、飛躍的に高いレベルを実現できることにある。

[0135] 本発明の製造方法における無機粒子のプレス成形体においては、無機粒子が極めて緻密に充填され、かつ、充填された粒子の粒子間距離は極めて小さく、基本的には接触した状態にあると考えられる。一方、単量体と無機粒子を均一に混合練和して得られる歯科用コンポジットレジンにおいては、そのペースト性状において、ある程度の流動性が必要であり、このような組成物中においては、無機粒子は媒体中である程度自由に動く必要があるため、一定以上の粒子間距離が確保されている必要があり、無機粒子同士が接触した状態になるまでの高密度充填は原理的にほとんど不可能である。

[0136] このような、従来の水準を大幅に上回る無機粒子含有量を有する本発明の歯科用ミルブランクにおいては、従来の歯科用コンポジットレジンから作成された歯科用補綴物において指摘されてきた欠点、即ち、口腔内での耐摩耗性や滑沢耐久性等を大幅に改善することが出来る。また、硬化物中の無機粒子含有量の高さは、機械的強度の向上に加えて、熱膨張率、硬さ等で、天然歯質により近い物性を与えることが期待される。

[0137] また、本発明の歯科用ミルブランクの研磨平滑面を顕微鏡観察すると、きわめて緻密に無機粒子が充填された様子を観察することが出来る。通常の方法で製造された歯科用コンポジットレジンの硬化物研磨面では、樹脂マトリックス中に無機粒子が均一に分散した明瞭な海島構造が観察されるが、本発明のミルブランクの場合は、無機粒子同士が接触して緻密に充填されて、樹脂マトリックスの部分はきわめて少ないことが観察される。また一方で、かかる緻密に充填された無機粒子において樹脂マトリックスが均一に浸透して硬化することで、得られるミルブランクの表面が平滑となり、対合歯の耐摩耗性にも優れることになる。このような顕微鏡観察像を画像処理により解析して、無機粒子部分と樹脂マトリックス部分の面積を算出することで、間接的に無機粒子含有量を推定することも可能である。かかる画像処理システムとしては、例えば、画像解析ソフト（アメリカ国立衛生研究所、Image J）を用いることができる。

[0138] 本発明の歯科用ミルブランクのサイズは、市販の歯科用CAD/CAMシステムにセットできるような適当な大きさに加工されることが望ましい。望ましいサイズの例としては、例えば、一歯欠損ブリッジの作成に適当な40mm×20mm×15mmの角柱状、インレーやオンレーの作成に適当な17mm×10×10mmの角柱状、フルクラウンの作成に適当な14mm×18mm×20mmの角柱状、ロングスパンブリッジや義歯床の作成に適当な、直径100mm、厚みが10～28mmの円盤状等があげられるが、これらのサイズに限定されるものではない。

[0139] 本発明の歯科用ミルブランクを、切削加工することによって、高い機械的

物性、優れた耐摩耗性と滑沢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。

[0140] 本発明のミルブランクから製造される歯科用補綴物としては、例えば、インレー、アンレー、オンレー、ベニア、クラウン、ブリッジ等の歯冠修復物の他、支台歯、歯科用ポスト、義歯、義歯床、インプラント部材（フィクチャーやアバットメント）などがあげられる。また、切削加工は、例えば市販の歯科用CAD/CAMシステムを用いて行うことが好ましく、かかるCAD/CAMシステムの例としては、シロナデンタルシステムズ社のCERECシステムや、クラレノリタケデンタル社のカタナシステムがあげられる。

[0141] また、本発明で得られるミルブランクは、歯科用途以外の用途にも用いることが出来、例えば、封止材料、積層板成形材料等の電子材料用途、一般的な汎用の複合材料部材、例えば、建築用、電化製品、家庭用品、玩具類の部品としても用いることが出来る。

実施例

[0142] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0143] 〔重合性単量体含有組成物の製造例1〕重合性単量体含有組成物の製造

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（BisGMA）50重量部及びヘキサジオールジメタクリレート（HD）50重量部に、光重合開始剤として、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（TMDBPO）0.5重量部、加熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド（BPO）1重量部を溶解させて、重合性単量体含有組成物aを調製した。

[0144] 〔重合性単量体含有組成物の製造例2〕重合性単量体含有組成物の製造

〔2，2，4-トリメチルヘキサメチレンビス（2-カルバモイルオキシエチル）〕ジメタクリレート（UDMA）70重量部及びトリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）30重量部に、加熱重合開始剤兼

光重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 1.5 重量部を溶解させて、重合性単量体含有組成物 b を調製した。

[0145] 〔重合性単量体含有組成物の製造例 3〕 重合性単量体含有組成物の製造

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 1 モルとグリセリンジメタクリレート 2 モルの付加物（通称 U-4TH）を 30 重量部、2,2-ビス〔4-アクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン（分子内にエトキシ基が平均 6 個 通称 D6E）を 30 重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（通称 NPG）を 25 重量部、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンチルジメタクリレート（通称 HFPD）を 15 重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブリティロニトリル（通称 AIBN）を 1.5 重量部、これらを混合溶解して重合性単量体含有組成物 c を調製した。

[0146] 〔無機粒子の製造例 1〕 無機粉末 A-1 の製造

市販のバリウムボロアルミノシリケートガラス粉末（ショット社製 GM27884、NF180、平均粒子径 0.18 μm 、粒径範囲 0.05~0.50 μm 、破碎状）200 g をエタノール 500 mL に分散し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8 g と水 5 g を加えて室温で 2 時間攪拌した。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、無機粉末 A-1 を得た。

[0147] 〔無機粒子の製造例 2〕 無機粉末 A-2 の製造

市販シリカジルコニア球状充填材（Sukgyung 社製、平均一次粒子径 0.20 μm 、粒径範囲 0.05~0.40 μm ）100 g に対して、 γ -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 をもちいて、無機粒子の製造例 1 と同様な方法で表面処理を行い、球状の無機粉末 A-2 を得た。

[0148] 〔無機粒子の製造例 3〕 無機粉末 A-3 の製造

市販の超微粒子シリカ（日本アエロジル社製、アエロジル（登録商標）OX-50、平均一次粒子径 0.04 μm 、BET 比表面積 50 m^2/g ）10

0 g に対して、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 7 g と水 5 g を用いて、無機粒子の製造例 1 と同様の方法により表面処理して、無機粉末 A-3 を得た。

[0149] 〔無機粒子の製造例 4〕 無機粉末 A-4 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、BET 比表面積 180 m²/g）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 5 μ m の球状粒子、粒径範囲は 0.5 μ m ~ 15 μ m の範囲であった。この凝集粉末を 800°C で 1 時間焼成した後、粉末 100 g に対して、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 20 g と水 10 g を用いて無機粒子の製造例 1 と同様の方法により表面処理して、無機超微粒子が凝集した、無機粉末 A-4 を得た。

[0150] 〔無機粒子の製造例 5〕 無機粉末 A-5 の製造

市販バリウムボロアルミノシリケートガラス粉末（SCHOTT 社製、8235、平均粒子径 1.5 μ m、粒径範囲 0.1 ~ 5.0 μ m）100 g と、市販の超微粒子シリカ（日本アエロジル社製、アエロジル（登録商標）OX50、平均一次粒子径 0.04 μ m、BET 比表面積 50 m²/g）20 g を、一緒にトルエン 300 mL に分散し、ここに γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4 g を加えて、2 時間加熱還流した。トルエンをエバポレーターで減圧留去し、得られた粉末を解砕して、バリウムガラス粉末とアエロジル粉末が均一に混合された、ハイブリッド型の表面処理粉末を得た。これを無機粉末 A-5 とした。

[0151] 〔無機短繊維の製造例 6〕 無機短繊維 A-6 の製造

市販のミルドファイバー（セントラルグラスファイバー社製、EFH30-31、平均繊維長 30 μ m、平均繊維径 11 μ m）200 g をエタノール 500 mL に分散し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 g と水 5 g を加えて室温で 2 時間攪拌した。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無機短繊維 A-6 を得た。

[0152] 〔無機粒子の製造例7〕無機粉末A-7の製造

市販の超微粒子アルミナ（日本アエロジル社製、AEROXIDE（登録商標）Alu C、平均一次粒子径 $0.02\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ ） 100g に対して、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 15g と水 500g を用いて、無機粒子の製造例1と同様の方法により表面処理して、無機粉末A-7を得た。

[0153] 〔無機粒子の製造例8〕無機粉末A-8の製造

WO2009/133913記載の方法により、シリカ系微粒子と該シリカ系微粒子の表面を被覆する、ジルコニウム原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有する酸化物とを含む非晶質粉末（屈折率 1.549 、平均粒子径 $6.3\mu\text{m}$ 、粒径範囲 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ ）を得た。得られた非晶質粉末 100 重量部に対して、 25 重量部の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランと水 500g を用いて、無機粒子の製造例1と同様の方法により表面処理し、非晶質粉末A-8を得た。

[0154] 実施例1-1

前記製造例で得た表面処理された無機粉末A-1の 5.5g を、 $35\text{mm}\times 25\text{mm}$ の長方形の穴を持つプレス用金型の下パンチ棒の上に敷いた。タッピングにより粉末をならし、上パンチ棒を上セットし、テーブルプレス機を用いて一軸プレス（プレス圧 60kN （ 68.6MPa ）、時間は3分間）を行った。上パンチ棒と下パンチ棒を金型から外して、該粉末が凝集したプレス成形体を取り出した。該成形体の大きさは、 $35\times 25\times 5\text{mm}$ の板状であった。該プレス成形体を、重合性単量体組成物aに浸漬した。室温で12時間暗所に静置した後、浸漬した状態のまま減圧して脱気した（ 10 ヘクトパスカル、10分間）。減圧を解除して、重合性単量体が含浸された成形体を取り出し半透明の重合性単量体含浸成形体を得た。この半透明の重合性単量体含浸成形体を目視で確認すると、内部に気泡の存在は認められなかった。次いで、重合性単量体が含浸された該成形体をスライドガラスの上に乗せて、歯科用光照射機（モリタ社製、 α ライト2）で、5分間光照射を

行って光重合を行った。得られた硬化物を、熱風乾燥機を用いて130℃20分間加熱処理を行って、目的とするミルブランクを得た。

[0155] 実施例1-2

実施例1-1の製造方法において、一軸プレス後の成形体をビニール袋に入れてCIP処理(170MPa、時間は1分間)を行って、無機粉末A-1が凝集したプレス成形体を得た。それ以外は実施例1-1と同じ手順でミルブランクを作成した。

[0156] 実施例2~5、8~10

無機粉末A-2~5、7、8及び無機短繊維A-6を用いて、実施例1-1と同様な操作を行い、同様な、気泡や欠陥の無い板状のミルブランクを実施例2~5、8~10として得た。

[0157] 実施例6~7

表1に示す無機粉末200gを、120mmφの円形の穴を持つプレス用金型の下パンチ棒の上に敷いた。タッピングにより粉末をならし、上パンチ棒を上セットし、プレス機を用いて一軸プレス(プレス圧300kN(26.5MPa)、時間は5分間)を行った。上パンチ棒と下パンチ棒を金型から外して、該粉末が凝集した成形体を取り出した。該成形体の大きさは、120mmφ×20mmの円盤状であった。該成形体をビニール袋に入れてCIP処理(350MPa、20分間)を行って、無機粉末が凝集したプレス成形体を得た。該プレス成形体を、重合性単量体組成物bに浸漬した。室温で5日間暗所に静置した後、浸漬した状態のまま減圧して脱気した(10ヘクトパスカル、30分間)。減圧を解除して、重合性単量体が含浸された成形体を取り出し半透明の重合性単量体含浸成形体を得た。この半透明の重合性単量体含浸成形体を目視で確認すると、内部に気泡の存在は認められなかった。次いで、重合性単量体が含浸された該成形体をスライドガラスの上に乗せて、UV光発生装置(東芝社製、ブラックライト蛍光灯)で、60分間光照射を行って光重合を行った。得られた硬化物を、熱風乾燥機を用いて70℃で24時間、更に110℃で5時間加熱処理を行って、目的とす

るミルブランクを得た。

[0158] ここで、実施例 1～11 のミルブランクについて、組成をまとめたものを表 1 に示す。

[0159]

[表1]

表 1

		実施例												
		1-1	1-2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
重合性単量体含有組成物(重量部)	BisGMA	50	50	50	50	50	50	-	-	50	50	50	-	
	HD	50	50	50	50	50	50	-	-	50	50	50	-	
	UDMA	-	-	-	-	-	-	70	70	-	-	-	-	
	TEGDMA	-	-	-	-	-	-	30	30	-	-	-	-	
	U-4TH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	
	DGE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	
	NPG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	
	HFPD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
	TMDPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0.5	0.5	-
	BPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	-
	AIBN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
	無機充填材	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-3	A-3	A-5	A-6	A-7	A-8	A-3
	プレス成形	一軸°/ス	一軸°/ス + CIP処理	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス + CIP処理	一軸°/ス + CIP処理	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス	一軸°/ス + CIP処理

[0160] 比較例 1 - 1

実施例 1 - 1 で用いた重合性単量体含有組成物 a を 10 重量部ガラス乳鉢に取り、さらにここに、実施例 1 - 1 で用いた無機粉末 A - 1 を加えてゆき、均一に混練することで粘ちょうなペースト状の組成物（いわゆるコンポジットレジン）を作製した。無機粉末 A - 1 は、27 重量部加えた時点で、それ以上均一な混練が困難となった。該組成物を真空下で脱泡して、歯科用コンポジットレジンとして使用可能な重合性組成物を得た。該組成物を金型に充填してスライドガラスに挟み、歯科用光照射機で光重合して（モリタ社製、 α ライト 2、5 分間照射）、 $30 \times 40 \times 3$ mm の板状の硬化物を得た。得られた硬化物を、熱風乾燥機を用いて 130°C 20 分間加熱処理を行った。

[0161] 比較例 1 - 2

実施例 1 - 1 において、プレスを行わないでミルブランクの作製を行った。即ち、無機粉末 A - 1 の 5.5 g を、 $35 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 、深さ 20 mm の長方形の透明ポリプロピレン容器に取り、タッピングにより粉末を水平にならした。そこに、重合性単量体含有組成物 a を上から静かに注ぎ、容器がいっぱいになるまで注入後、暗所で静置した。24 時間後には、単量体が無機粉末に馴染んで、容器の底まで単量体が到達した。この状態のまま減圧して脱気した（ 10 ヘクトパスカル、 10 分間）。減圧を解除し、無機粉末が存在していない上澄みの重合性単量体をデカンテーションで除いた。目視ではすべての粉末の粒子間内部に単量体が浸透し、その内部に気泡の存在は認められなかった。この状態のまま、歯科用光照射機（モリタ社製、 α ライト 2）で、5 分間光照射を行って光重合を行った。得られた硬化物（サイズは、 $35 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ の板状）をポリプロ容器から取り出し、熱風乾燥機を用いて 130°C 20 分間加熱処理を行って、ミルブランクを得た。

[0162] 比較例 2 [多孔質支持体の製造例]

市販のアルミノシリケートガラス粉末（クラレノリタケデンタル社製ノリ

タケスーパーポーセレンEX3)を分級して、粒径範囲1~10 μ m、平均粒子径5 μ mの粉末を得た。該無機粉末を実施例1-1の製造方法と同様の方法で一軸プレスまで実施し、予備成形体を得た。該予備成形体を、930 $^{\circ}$ Cから980 $^{\circ}$ Cの温度で2時間焼結することにより多孔質支持体を得た。該多孔質支持体の緻密度は70%であった。該多孔質支持体を、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1g、水5g、酢酸0.2g、メトキシプロパノール93.8gの混合溶媒に浸漬し、浸漬した状態のまま減圧して脱気した(10ヘクトパスカル、10分間)浸漬した状態で、室温24時間放置した。その後多孔質支持体を溶液から引き上げて、減圧乾燥を行って支持体から溶剤を留去した。さらに100 $^{\circ}$ Cで4時間乾燥その後、溶媒を減圧留去し、さらに150 $^{\circ}$ Cで4時間乾燥することにより表面処理を行った。該多孔質支持体を、重合性単量体含有組成物aに浸漬した。室温で12時間暗所に静置した後、浸漬した状態のまま減圧して脱気した(10ヘクトパスカル、10分間)。減圧を解除して、重合性単量体が含浸された多孔質支持体を取り出し半透明の重合性単量体含浸支持体を得た。この半透明の重合性単量体含浸支持体を目視で確認すると、内部に多数の気泡の存在が認められた。次いで、重合性単量体が含浸された該支持体をスライドガラスの上に乗せて、歯科用光照射機(モリタ社製、 α ライト2)で、5分間光照射を行って光重合を行った。得られた硬化物を、熱風乾燥機を用いて130 $^{\circ}$ C20分間加熱処理を行って、ミルブランクを得た。

[0163] 実施例11

35mm \times 25mmの孔を持つ金型を用いて、無機粉末A-3 10gを金型に入れて、60kN(68.6MPa)にて一軸プレスを行い、無機粉末の成形物を得た。該成形物を真空パックして、さらに350MPaで20分間CIP処理を行った。真空パックから成形物を取り出してビーカー内に置き、重合性単量体含有組成物cと接触させて成形物内部に重合性単量体を浸透させた。4日経過後、成形体内部に全て単量体が浸透したことを確認し、単量体が含浸した成形体を別途調製した重合性単量体含有組成物cと共に

真空パックした。真空パックした状態で、加圧加熱重合を行った。即ち、神戸製鋼所製CIP装置(Dr. CHEF)の処理室(室温)に該真空パックを入れ、900MPaに加圧した。この状態で処理室を加温し、4時間かけて110℃まで加温した。110℃の状態を30分間維持した後、常圧に戻して、真空パックを取り出すと重合性単量体が重合硬化しており、均一で亀裂の無い所望のミルブランクが得られた。なお、該ミルブランクの無機含有量は74.0重量%であった。

[0164] 試験例1

得られたミルブランクの曲げ強さを以下の方法により測定した。すなわち、製造したミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片(2mm×2mm×25mm)を作製した。試験片は、37℃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1mm/minに設定して、支点間距離20mmで3点曲げ試験法により曲げ強さと曲げ弾性率を測定した。結果を表2に示す。曲げ強さ、曲げ弾性率ともに大きい方が好適とされ、曲げ強さは120MPa以上、曲げ弾性率は8GPa以上であればより好適とされる。

[0165] 試験例2

得られたミルブランクの圧縮強さを以下の方法により測定した。すなわち、製造したミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片(3mm×3mm×3mm)を作製した。試験片を37℃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2mm/minに設定して圧縮強さを測定した。結果を表2に示す。圧縮強さは大きい方が好適とされ、400MPa以上であればより好適とされる。

[0166]

[表2]

表 2

	無機充填材	曲げ強さ (MP a)	曲げ弾性率 (G P a)	圧縮強さ (MP a)
実施例 1-1	A-1	171	12.8	540
実施例 1-2	A-1	201	14.0	576
比較例 1-1	A-1	115	7.9	373
比較例 1-2	A-1	96	5.9	310
比較例 2	セラミック	125	31.7	258
実施例 2	A-2	168	11.7	605
実施例 3	A-3	175	9.5	675
実施例 4	A-4	162	11.3	552
実施例 5	A-5	251	28.0	685
実施例 6	A-3	198	11.6	705
実施例 7	A-5	266	29.5	732
実施例 8	A-6	175	21.2	405
実施例 9	A-7	184	9.2	645
実施例 10	A-8	182	10.1	521
実施例 11	A-3	265	11.9	670

[0167] 実施例 1-1 と比較例 1-1 の結果より、同じ無機充填材粉末と重合性単量体から得られたミルブランクにおいて、本発明の製造方法で得られたミルブランクの曲げ強さと曲げ弾性率は、従来の製造方法、すなわちペースト状のコンポジットレジジンから重合硬化して得られた硬化物のそれよりも、大きく優れていることがわかった。

[0168] また、比較例 1-2 は、無機充填材粉末に対してプレス処理を行わないで作成したミルブランクであるが、曲げ強さと曲げ弾性率は著しく低く、プレス処理が大きな効果をもたらしていることが分かる。

[0169] また、実施例 1-2 と実施例 1-1 は、CIP 処理の有無を比較したもの

であるが、CIP処理が行われた実施例1-2において強度の向上が認められる。

[0170] 実施例1-1~5の対比より、無機充填材として、ハイブリッド型の無機粒子を用いた実施例5は曲げ強度及び曲げ弾性率が顕著に優れることが分かる。

[0171] 試験例3

実施例1-1、1-2、2~5及び比較例1-1、1-2で得られたミルブランクの無機充填材含有量の測定を行った。試験は、硬化物の約0.5gを磁製坩堝にとり、電気炉で575℃で2時間焼成して有機成分を焼却した。磁製坩堝の前後の重量差から、強熱残分を測定し、ミルブランクの単位重量あたりの無機充填材含有量を算出した。結果を表3に示した。なお、この方法で測定される無機充填材含有量は、無機粉末に対して予め施した表面処理剤を含んでおらず、表面処理剤は有機成分として測定される。

[0172] [表3]

表3

	無機充填材含有量 (重量%)
実施例1-1	81.8
実施例1-2	84.1
比較例1-1	68.9
比較例1-2	60.2
実施例2	80.2
実施例3	70.1
実施例4	70.5
実施例5	90.2

[0173] 表3から明らかなように、本発明の実施例で得られたミルブランクの無機充填材含有量は、非常に高い。また、また、実施例1-1と1-2の比較より、CIP処理によってさらに無機粉末含有量を上げることが出来ることがわかった。

[0174] 実施例3-2~3-7

実施例3の製造方法において、一軸プレス圧を表4に示す圧力とした以外は同じ無機充填材と重合性単量体含有組成物を用い、同様な操作を行い、同様な、気泡や欠陥のない板状のミルブランクを実施例3-2~3-7として得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填剤含有量を測定した。結果を表4に示す。なお、実施例3についての結果も対比のため合わせて示す。

[0175] [表4]

表4

実施例	一軸プレス圧	曲げ強さ (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	無機充填剤含有量 (重量%)
3	60 kN (68.6 MPa)	175	9.5	70.1
3-2	2 kN (2.3 MPa)	152	7.5	64.2
3-3	6 kN (6.7 MPa)	160	8.0	67.0
3-4	10 kN (11.4 MPa)	167	8.5	68.2
3-5	30 kN (34.3 MPa)	171	9.1	69.3
3-6	100 kN (114.3 MPa)	185	10.7	73.0
3-7	150 kN (171.4 MPa)	198	11.9	75.1

[0176] 一軸プレス圧を高くするに従い、曲げ強さ、曲げ弾性率、無機充填剤含有量が高くなり、機械的強度が向上していることが観察された。

[0177] 試験例4

得られたミルブランクの初期研磨性を以下の方法により測定した。すなわち、製造したミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片(10mm×10mm×2mm)を作製した。綺麗な平滑面を#600研磨紙にて乾燥条件下で研磨した後、この研磨面を下記表5に記載の条件下のもと、研磨器具で研磨した。この面の光沢を、光沢度計(日本電色社製、VG-2000)を用い、鏡を100%としたときの割合(光沢度)で示した。測定角度は60度とした。光沢度65%以上が好適とされ、70%以上がより好適とされる。

[0178] [表5]

表 5

試料	光沢度 (60°)	
	シリコンポ イト茶 (松風)	シリコンポ イト青 (松風)
研磨条件	#600 (dry) → Wet、低速 (約 5000rpm) シリコンポ イト茶 10 秒 → シリコンポ イト青 10 秒	
研磨装置	技工用エンジン : Volvere RX (NSK)	

[0179] 試験例 5

得られたミルブランクの滑沢耐久性を以下の方法により測定した。すなわち、製造したミルブランクから、ダイヤモンドカッターを用いて、試験片 (10 mm × 10 mm × 2 mm) を作製した。綺麗な平滑面を #1500 研磨紙、#2000 研磨紙、#3000 研磨紙の順に乾燥条件下で研磨し、最後にダイヤモンドペーストで試験例 4 と同じ装置にて光沢度が 90% となるまで研磨した。ここで作製した試験片を、歯ブラシ磨耗試験 {歯ブラシ : ビットウィーンライオン (硬さふつう)、歯磨き粉 : デンタークリアーMAX (ライオン社製)、荷重 250 g、試験溶液 : 蒸留水 / 歯磨き粉 = 90 / 10 (v / v、50 mL)、磨耗回数 4 万回} した後の試験片の光沢度を測定した。結果を表 6 に示す。残存光沢度が 60% 以上であれば、滑沢耐久性が好適とされ、残存光沢度が 65% 以上であればより好適とされる。

[0180] 試験例 6

実施例 1-1 ~ 2、2 ~ 7、9、10 及び比較例 1-1 ~ 2、2 で得られたミルブランクを直径 10 mm、高さ 10 mm の半球型サンプルに切削研磨後、耐摩耗性の試験に供した。試験方法は対合歯として牛の前歯を使用し、その唇面をエナメル質部分のみに限局し、長径 15 mm 程度の楕円状に平坦面を削りだした物を 4 mm の振幅で水平振動させておき、そこに先程のミルブランクで作製した半球状サンプルを 15.6 kg / cm² の加重下に、端面を牛歯に衝撃的に接触させ、1 秒後にサンプルを再び歯から離すというサイ

クルを10万回繰り返した。試験に供するミルブランクは、試験前に比重と重量を測定した。試験後、70℃1日乾燥させたミルブランクは、重量を測定し、比重と減少重量から、ブランク摩耗量を算出した。併せて試験に供した牛歯の摩耗量も、表面粗さ計(LASER FOCUS DISPLACEMENT MATER LT-8100 KEYENCE社製)により、試験後牛歯の水を拭き取り、その摩耗量を測定した。ブランク摩耗量、対合歯摩耗量の結果を表6に示した。ブランク摩耗量、対合歯摩耗量ともに少ない方が好適とされ、ブランク摩耗量が1.5mm³以下、対合歯摩耗量は0.01mm³以下であればより好適とされる。

[0181] [表6]

表6

	初期研磨性 %	滑沢耐久性 %	ブランク摩耗量 mm ³	対合歯摩耗量 mm ³
実施例1-1	80	72	1.397	0.0076
実施例1-2	82	75	1.402	0.0070
比較例1-1	76	67	1.842	0.0092
比較例1-2	74	65	1.891	0.0090
比較例2	48	50	1.382	0.0240
実施例2	81	71	1.302	0.0065
実施例3	90	88	1.240	0.0010
実施例4	88	83	1.201	0.0020
実施例5	72	71	0.952	0.0072
実施例6	91	84	1.250	0.0028
実施例7	71	70	0.901	0.0070
実施例9	90	82	1.264	0.0018
実施例10	85	80	1.282	0.0035

[0182] 初期研磨性は80%を越えると、研磨性が優れているといわれ、さらに滑沢耐久性は70%以上であると良好であると考えられる。フィラー含有量が高いミルブランクである実施例1-1、1-2と、同じフィラーを用いてい

るものの、フィラー含有量が低いミルブランクである比較例 1-1、1-2 を比較すると、実施例 1-1、1-2の方が明らかに研磨性と滑沢耐久性に優れていることが判る。また、他の実施例においても、研磨性と滑沢耐久性は優れている。比較例 2 は、ガラスの多孔質支持体にモノマー組成物を含浸させて硬化して得たミルブランクであるが、研磨性と滑沢耐久性は低い。ブランク摩耗量と対合歯摩耗量は少ないほど好ましい。同様に、フィラー含有量が高いミルブランクである実施例 1-1、1-2 と、同じフィラーを用いているものの、フィラー含有量が低いミルブランクである比較例 1-1、1-2 を比較すると、実施例 1-1、1-2の方が明らかにブランク摩耗量と対合歯摩耗量は少なくなっている。また、他の実施例においても、ブランク摩耗量と対合歯摩耗量は少ない。比較例 2 は、ガラスの多孔質支持体にモノマー組成物を含浸させて硬化して得たミルブランクであるが、対合歯の摩耗量が著しく大きい。

[0183] 比較例 1-3

実施例 1-1 で用いた重合性単量体含有組成物 a を 18.2 重量部ガラス乳鉢に取り、さらにここに、試験例 2 より明らかになった、実施例 1-1 における無機粉末 A-1 含有量と同量の 81.8 重量部を加えて、均一に混練しようとしたが、単量体と無機粉末を均一になじませることが出来ず、ペースト状の組成物を得ることは出来なかった。このことは、実施例 1-1 と同程度の、無機粉末含有量が非常に高い組成物は、重合性単量体と無機粉末を混練する方法では得られないことを示している。

[0184] 実施例 1-2

日本アエロジル社製アルミナ微粉末「アエロキサイド（登録商標）Alu 130」（平均一次粒子径約 0.02 μm 、BET 比表面積 130 m^2/g ）に対して、15 重量%の有機リン酸化合物（10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート：通称MDP）で表面処理を行い、表面処理アルミナ微粉末を得た。該粉末を内径 20 mm、長さ 10 cm のゴムチューブに詰めて密封し、さらにビニール袋にて真空パックを行った。この状

態でCIP処理を行い（600MPa、20分間）、丸棒状のプレス成形体を得た。該成形体に対して、実施例11と同じ重合性単量体組成物cを含浸させた後、真空パックを行った。この状態で70℃の水浴に12時間浸漬し、水浴からパックを取り出して、さらに120℃で3時間加熱して重合硬化させて、ミルブランクを得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填材含有量を測定した。結果を表7に示す。

[0185] 実施例13

アドマテック社製メタクリルシラン処理球状シリカ微粉末「アドマナノYA010C-SM1」（平均一次粒子径0.01 μ m、BET比表面積300m²/g）を用いて、実施例12と同じ手順でCIP処理、重合性単量体の含浸、重合硬化を行って、ミルブランクを得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填材含有量を測定した。結果を表7に示す。

[0186] 実施例14

アドマテック社製メタクリルシラン処理球状シリカ微粉末「アドマナノYC100C-SM1」（平均粒子径0.1 μ m、粒径範囲0.08~0.12 μ m）を用いて、実施例12と同じ手順でCIP処理、重合性単量体の含浸、重合硬化を行って、ミルブランクを得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填材含有量を測定した。結果を表7に示す。

[0187] 実施例15

日東紡社製ガラス繊維（フィラメント径11 μ m）をボールミルで粉砕、分級して、繊維長さ範囲が130~20 μ mの短繊維状Eガラス粉末を得た。該粉末に対して、0.5重量%の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理を行って、表面処理ガラス粉末を得た。実施例12と同じ手順でCIP処理、重合性単量体の含浸、重合硬化を行って、ミルブランクを得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ

弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填材含有量を測定した。結果を表7に示す。

[0188] 実施例16

太平化学社製ヒドロキシアパタイト粉末をボールミルで粉砕、分級して、平均粒子径1.5 μm 、粒径範囲0.1~5 μm 、比表面積50 m^2/g の粉末を得た。該粉末に対して、5重量%の有機リン酸化合物（10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート：通称MDP）で表面処理を行い、表面処理ヒドロキシアパタイト微粉末を得た。実施例12と同じ手順でCIP処理、重合性単量体の含浸、重合硬化を行って、ミルブランクを得た。得られた硬化物について、試験例1と同様にして曲げ強さと曲げ弾性率を測定し、試験例3と同様にして無機充填材含有量を測定した。結果を表7に示す。

[0189] [表7]

表7

	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	無機充填材含有量 (重量%)
実施例12	210	13.5	80.5
実施例13	165	10.3	75.1
実施例14	170	14.6	81.5
実施例15	205	27.5	82.5
実施例16	121	18.9	90.1

[0190] 実施例12~16では、いろいろな種類の粉末を用い、粉末をプレスする方法として一軸プレスを用いなくて、CIPだけで高圧プレスを行った。いずれの実施例においても、良好なプレス成形体を得られ、さらに重合性単量体含有組成物と接触させることで、単量体組成物が成形体内部に浸透し、さらに重合させることで良好なミルブランクが得られた。

[0191] 実施例17（多層構造のミルブランクの製造）

重合性単量体として、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)50重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート(通称TEGDMA)25重量部、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート25重量部、加熱重合触媒として2, 2-アゾビスイソブチロニトリル(通称AIBN)0.5重量部を均一に混合溶解して、重合性単量体含有組成物dを得た。

[0192] 一方、無機粉末A-1に、顔料として、日局酸化チタン、酸化鉄黒、酸化鉄赤(ベンガラ)、酸化鉄黄をそれぞれ微量とり、回転ボールミルを用いて均一に混合して着色された無機粉末を調製した。

[0193] 該着色無機粉末5.5gを、実施例1-1と同様な方法でプレス用金型に詰めて、プレス圧60kN(68.6MPa)で1分間プレスを行った。上パンチ棒を取り除き、該無機粉末がプレスされた面の上から、無機粉末A-3の2.5gを詰めて、タッピングにより粉末をならした。この上に再び上パンチ棒を載せて、同様にテーブルプレス機を用いて、60kN(68.6MPa)で3分間プレス処理を行った。上パンチ棒と下パンチ棒を金型から外して、二種の粉末が層状に凝集したプレス成形体を取り出した。該成形体の大きさは、35×25×10mmの板状であった。この成形体をさらに、CIP処理(170MPa、時間は2分間)を行って、二種の粉末が層状に凝集したプレス成形体を得た。該プレス成形体を、上述の重合性単量体含有組成物dに浸漬した。室温で12時間暗所に静置した後、浸漬した状態のまま減圧して脱気した(10ヘクトパスカル、10分間)。減圧を解除して、重合性単量体が含浸された成形体を取り出すと、目視では粉末成形体のすべての内部に浸透し、内部に気泡の存在は認められなかった。

[0194] 単量体が含浸した該成形体をビニール袋入れ、空気が混入しない状態で真空パックを行った。該真空パックを熱風乾燥機に入れて、85℃で2時間、120℃で1時間加熱重合を行って、ミルブランクを得た。該ミルブランクは、光不透過性が比較的高いデンチン色と半透明な無色層からなる二層構造を有していた。

[0195] さらに、該ミルブランクを、市販CAD/CAMシステム（シロナデンタルシステムズ社のCERECシステム）を用いて、上顎第一大臼歯クラウンを作成したところ、審美性に優れるクラウンが作成された。

[0196] 実施例 18

無機粉末A-3に、顔料として、日局酸化チタン、酸化鉄黒、酸化鉄赤（ベンガラ）、酸化鉄黄をそれぞれ微量とり、回転ボールミルを用いて均一に混合して着色された濃色無機粉末A-3-1、並びに淡色無機粉末A-3-2を調製した。また、A-3-1とA-3-2を1:1で均一に混合した中間色無機粉末A-3-3も調製した。

[0197] 淡色無機粉末A-3-2 6gを、実施例1-1と同様な方法でプレス用金型に詰めて、プレス圧10kN（11.4MPa）で1分間プレスを行った。上パンチ棒を取り除き、該無機粉末がプレスされた面の上から、中間色無機粉末A-3-3 4gを詰めて、タッピングにより粉末をならした。この上に再び上パンチ棒を載せて、同様にテーブルプレス機を用いて、プレス圧20kN（22.9MPa）で3分間プレス処理を行った。上パンチ棒を取り除き、該無機粉末がプレスされた面の上から、濃色無機粉末A-3-1 4gを詰めて、タッピングにより粉末をならした。この上に再び上パンチ棒を載せて、同様にテーブルプレス機を用いて、60kN（68.6MPa）で3分間プレス処理を行った。上パンチ棒と下パンチ棒を金型から外して、3色の粉末が層状に凝集したプレス成形体を取り出した。該成形体の大きさは、35×25×15mmの板状であった。該プレス成形体を、上述の重合性単量体含有組成物bに浸漬した。室温で12時間暗所に静置した後、浸漬した状態のまま減圧して脱気した（10ヘクトパスカル、10分間）。減圧を解除して、重合性単量体が含浸された成形体を取り出すと、目視では粉末成形体のすべての内部に浸透し、内部に気泡の存在は認められなかった。次いで、重合性単量体が含浸された該成形体をスライドガラスの上に乗せて、UV光発生装置（東芝社製、ブラックライト蛍光灯）で、60分間光照射を行って光重合を行った。得られた硬化物を、熱風乾燥機を用いて70

℃24時間加熱処理、更に110℃で5時間加熱処理を行って、目的とするミルブランクを得た。

[0198] さらに、該ミルブランクを、ダイヤモンドカッターを用いて、14.5mm×18mm×14.5mmのミルブランク片を作製した。市販CAD/CAMシステム（シロナデンタルシステムズ社のCERECシステム）にて上顎第一大臼歯クラウンを作成したところ、研磨処理なしで光沢が認められる天然歯に似た色調を持った審美性に優れるクラウンが作成された。

[0199] また製造したミルブランクの各色相に平行に、ダイヤモンドカッターを用いて、板状試験片（10mm×10mm×1mm）を切り出した後、平滑面を#1500研磨紙、#2000研磨紙、#3000研磨紙の順に乾燥条件下で研磨した。各色相の色度を、分光測色計（CM-3610d、ミノルタ製、D65光源）を用いて測定した。測定結果を表8に示す。

[0200] [表8]

表8

	L*	a*	b*	ΔL*
淡色層	84.2	1.0	19.4	13.1
中間色層	79.0	3.8	24.8	11.2
濃色層	73.8	6.6	30.1	10.8

[0201] 淡色層の色調はエナメル質の色調として、濃色層の色調は歯頸部の色調として適切なものであった。その間の中間色層の色調は、淡色層と濃色層の色調のほぼ中間の色調であり、この色はデンチン色として適切な色調であった。即ち、本発明のミルブランクから得られたクラウンは、天然歯に類似した色調構造を再現していた。さらに、中間色層が存在することで、見た目に色の境界部分が目立たなくなるというメリットもあった。

[0202] 以上の結果より、本発明の製造方法を用いることによって、無機粉末含有量が高く、機械的強度に優れ、天然歯と同様の色の变化を再現する歯科用ミ

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

[0203] 本発明の製造方法を用いると、無機粉末含有量が高く、機械的強度に優れる歯科用ミルブランクが得られる。また、本発明の歯科用ミルブランクは、歯科用ミルブランクとして好適に用いられる。すなわち、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] 無機充填材をプレス成形してなる無機充填材成形体と重合性単量体含有組成物を接触させて、該重合性単量体を重合硬化させることを特徴とする、歯科用ミルブランクの製造方法。
- [請求項2] プレス成形が一軸プレス成形である、請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 一軸プレス成形時のプレス圧が10MPa以上である、請求項2記載の製造方法。
- [請求項4] プレス成形が冷間等方圧加圧（CIP）工程である／あるいはCIP工程を含むことを特徴とする、請求項1～3いずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] CIP成形時のプレス圧が30MPa以上である、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 重合性単量体含有組成物中に無機充填材成形体を浸漬して接触させることを特徴とする、請求項1～5いずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 無機充填材成形体と重合性単量体含有組成物を接触後、該重合性単量体を真空状態で重合硬化させることを特徴とする、請求項1～6いずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 重合硬化を、加圧下で行う請求項1～7いずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] 重合硬化を、50MPa以上の加圧下で行う請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 重合性単量体含有組成物が光重合開始剤及び／又は加熱重合開始剤をさらに含有してなる、請求項1～9いずれかに記載の製造方法。
- [請求項11] 重合硬化が、光重合の後、引き続き加熱重合を行う、請求項10に記載の製造方法。
- [請求項12] 無機充填材が、平均粒子径が0.001～10 μ m、粒径範囲が0.0005～50 μ mである無機粒子を含む、請求項1～11いずれ

かに記載の製造方法。

- [請求項13] 無機充填材が、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒径範囲が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である無機粒子を含む、請求項1～12いずれかに記載の製造方法。
- [請求項14] 無機充填材が、球状粒子である、請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 無機充填材が、平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、比表面積が $500 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ である無機超微粒子を含む、請求項1～12いずれかに記載の製造方法。
- [請求項16] 無機充填材が、平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、比表面積が $500 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ である無機超微粒子が凝集した凝集粒子であり、該凝集粒子の粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある無機粒子を含む、請求項1～12いずれかに記載の製造方法。
- [請求項17] 無機充填材が、平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、比表面積が $500 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ である無機超微粒子と、平均粒子径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ で、粒径範囲が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である無機粒子とを含む、請求項1～12いずれかに記載の製造方法。
- [請求項18] 無機充填材が、予め表面処理が施された無機粒子を含む、請求項1～17いずれかに記載の製造方法。
- [請求項19] 請求項1～18いずれかに記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。
- [請求項20] 無機充填材成形体が異なる二種以上の無機粒子を層状にプレス成形したものである、請求項19記載の歯科用ミルブランク。
- [請求項21] 請求項19又は20記載の歯科用ミルブランクから、切削加工により作成された歯科用補綴物。
- [請求項22] ミルブランク中、平均粒子径 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の無機超微粒子を $65 \sim 95$ 重量%含有する、請求項1～12、15、18のいずれかに記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。
- [請求項23] ミルブランク中、平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の無機粒子を $80 \sim 9$

5重量%含有する、請求項1～14、18のいずれかに記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

[請求項24] ミルブランク中、平均粒子径0.001～0.1 μ mの無機超微粒子と平均粒子径0.2～2 μ mの無機粒子を合計して80～96重量%含有する、請求項1～12、17、18のいずれか記載の製造方法によって得られた歯科用ミルブランク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2013/070650
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61C13/087(2006.01) i, A61C13/00(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)
A61C13/087, A61C13/00

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>

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.
A	<i>JP 2000-185058 A (The Trustees of Boston University), 04 July 2000 (04.07.2000), claims 8 to 9; paragraph [0021] & US 6159417 A & EP 1006095 A2</i>	1-24
A	<i>JP 2-85205 A (Hiroshi KIMURA), 26 March 1990 (26.03.1990), entire text; all drawings (Family: none)</i>	1-24
A	<i>JP 2-84952 A (Hiroshi KIMURA), 26 March 1990 (26.03.1990), entire text; all drawings (Family: none)</i>	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 August, 2013 (20.08.13)	Date of mailing of the international search report 03 September, 2013 (03.09.13)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-528597 A (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG), 24 November 2011 (24.11.2011), entire text; all drawings & US 2011/0183297 A1 & EP 2313023 A & WO 2010/010082 A1	1-24
A	WO 2010/101523 A1 (FORSKARPATENT I SYD AB), 10 September 2010 (10.09.2010), entire text; all drawings & JP 2012-519534 A & US 2012/0022648 A1 & EP 2403428 A	1-24
A	JP 2012-501783 A (SADOUN, Michael), 26 January 2012 (26.01.2012), entire text; all drawings & US 2011/0229858 A1 & EP 2331009 A & WO 2010/029515 A1	1-24
A	Li-Hong HE, Michael SWAIN, A novel polymer infiltrated ceramic dental material, DENTAL MATERIALS, 2011, Vol.27, p.527-534	1-24
A	JP 2004-324091 A (Daiken Trade & Industry Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-24
A	US 3990149 A (Otto NEDWIG), 09 November 1976 (09.11.1976), entire text; all drawings & DE 2413380 A1	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61C13/087(2006.01)i, A61C13/00(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. A61C13/087, A61C13/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
A	JP 2000-185058 A (トラスティーズ オブ ボストン ユニバーシ ティ) 2000.07.04, 請求項8-9、段落【0021】 & US 6159417 A & EP 1006095 A2	1-24
A	JP 2-85205 A (木村 博) 1990.03.26, 全文、全図 (ファミリーな し)	1-24
A	JP 2-84952 A (木村 博) 1990.03.26, 全文、全図 (ファミリーな し)	1-24

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、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

20.08.2013

国際調査報告の発送日

03.09.2013

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)

宮部 愛子

電話番号 03-3581-1101 内線 3346

31

3835

C (続き) . 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
A	JP 2011-528597 A (ビタ・ゼーンファブリク・ハー・ラウター・ゲ ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・ コー・カーゲー) 2011. 11. 24, 全文、全図 & US 2011/0183297 A1 & EP 2313023 A & WO 2010/010082 A1	1-24
A	WO 2010/101523 A1 (FORSKARPATENT I SYD AB) 2010. 09. 10, 全文、 全図 & JP 2012-519534 A & US 2012/0022648 A1 & EP 2403428 A	1-24
A	JP 2012-501783 A (サドウン ミッシェル) 2012. 01. 26, 全文、全 図 & US 2011/0229858 A1 & EP 2331009 A & WO 2010/029515 A1	1-24
A	Li-Hong HE, Michael SWAIN, A novel polymer infiltrated ceramic dental material, DENTAL MATERIALS, 2011, Vol.27, p.527-534	1-24
A	JP 2004-324091 A (大建工業株式会社) 2004. 11. 18, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-24
A	US 3990149 A (Otto NEDWIG) 1976. 11. 09, 全文、全図 & DE 2413380 A1	1-24