



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603079 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201380045073.6

(22)申请日 2013.08.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104603079 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据
2012-187004 2012.08.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/072440 2013.08.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/034525 JA 2014.03.06

(73)专利权人 吉野石膏株式会社

地址 日本东京东都

(72)发明人 市野佑介 吉兼真人

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C04B 11/00(2006.01)
A61C 13/34(2006.01)
A61K 6/00(2006.01)

审查员 李关云

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

高膨胀石膏组合物的制造方法以及由该制造方法得到的高膨胀石膏组合物

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种高膨胀石膏组合物,其使用廉价的添加材料而不是特殊的材料,而且即使以较少的添加量,也能够简便而有效地将通用的牙科用石膏材料等的膨胀系数提高到现有技术无法达到的程度,进一步而言,提供一种高膨胀石膏组合物,例如其对于在制作咬合(适应性)上不存在问题的“无卡环托牙”时所使用的复制模型的制作有用,按照能够精度良好地应对所使用的树脂的收缩的方式,适当控制硬化膨胀系数。该目的通过如下高膨胀石膏组合物的制造方法而达成:将作为主要成分的熟石膏中包含有二水石膏的粉末状石膏组合物材料以干式进行共粉碎,由此制造提高了硬化膨胀系数的石膏组合物。

1. 一种高膨胀石膏组合物的制造方法,其特征在于,其是制造提高了硬化膨胀系数的石膏组合物的制造方法,其具有:

将包含作为主要成分的熟石膏,还包含二水石膏的粉末状石膏组合物材料以干式进行共粉碎的工序;

其中,所述粉末状石膏组合物材料是相对于100质量份熟石膏在0.01~3质量份的范围内外添加有二水石膏的材料。

2. 根据权利要求1所述的高膨胀石膏组合物的制造方法,其中,所述粉末状石膏组合物材料还包含熔融二氧化硅,该熔融二氧化硅相对于熟石膏与二水石膏的总量100质量份在5~30质量份的范围内进行外部添加。

3. 根据权利要求1或2所述的高膨胀石膏组合物的制造方法,其通过所述工序进行共粉碎,由此使以JIS T 6605(2005)的线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定得到的共粉碎后的石膏组合物的线硬化膨胀的值与共粉碎前的粉末状石膏组合物材料的线硬化膨胀的值相比增加到1.1~4.3倍。

4. 根据权利要求1或2所述的高膨胀石膏组合物的制造方法,其中,使用干式磨碎粉碎机进行所述共粉碎。

5. 一种高膨胀石膏组合物,其特征在于,其是由权利要求1~4中任一项所述的高膨胀石膏组合物的制造方法得到的高膨胀石膏组合物,其以JIS T6605(2005)的线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定得到的线硬化膨胀的值为0.45%以上;

其中,所述粉末状石膏组合物材料是相对于100质量份熟石膏在0.01~3质量份的范围内外添加有二水石膏的材料。

6. 一种高膨胀石膏组合物,其特征在于,其是由权利要求1~4中任一项所述的高膨胀石膏组合物的制造方法得到的高膨胀石膏组合物,共粉碎后的石膏组合物材料的比表面积的值 $为2360\sim 5040\text{cm}^2/\text{g}$;

其中,所述粉末状石膏组合物材料是相对于100质量份熟石膏在0.01~3质量份的范围内外添加有二水石膏的材料。

7. 根据权利要求5或6所述的高膨胀石膏组合物,其用于制作形成牙科用修复体时所使用的齿模的复制模型。

高膨胀石膏组合物的制造方法以及由该制造方法得到的高膨胀石膏组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及将熟石膏作为主要成分的高膨胀石膏组合物的制造方法、由该制造方法得到的高膨胀石膏组合物。更具体而言,涉及一种简便地提供高膨胀石膏组合物的技术,该高膨胀石膏组合物例如在制作牙科用修复体之一的审美性优异的无卡环托牙时特别有用,与用于牙科用修复体的制作的通常的牙科用石膏组合物相比,显示出明显高的硬化膨胀系数(以下,也简称为“膨胀系数”),而且能够适当地控制该膨胀系数。

背景技术

[0002] 在牙科治疗中使用应对各个患者的复杂形状的牙科修复体,其中广泛使用假牙(托牙)。其中,所谓局部假牙(以下,也简称为“假牙”)带有被称为卡环的金属制的附件,具有以钩挂在健康牙齿上的方式而进行固定的结构。因此,通常,存在为了其安装而不得不切削成为卡环的接触面的健康牙齿的一部分这样不合理的问题。进而,存在起因于切削牙齿或将卡环钩挂在牙齿上而容易使本该是健康的牙齿的健康受损这样的问题。此外,作为另外的问题,还存在被交谈的对方等看到卡环部而知道安装有假牙这样涉及审美性的课题。关于该审美性的问题,对于不得不使用假牙的人来说,是有可能发展成为精神疾病的无法轻视的重要问题。

[0003] 为了彻底解决这些课题,近年来开发了一种无卡环的审美性优异的被称为“无卡环托牙”的假牙,操作其的牙医也逐渐增多,该假牙是使用与制作现有假牙的牙龈的原材料(合成树脂)相同的原材料制作代替卡环的“固定部分”,并由此支持假牙。

[0004] 关于制作“无卡环托牙”时的概要在后面叙述,在其制造时,需要用合成树脂来制作能够代替现有卡环的“固定部分”,并制作在其适应性或咬合上不存在问题的假牙。由于用较强的力咀嚼各种食品,在很有可能被暴露于胃酸的口腔内使用假牙,因此对于此时所使用的合成树脂,可采用耐冲击性等各种特性优异的聚碳酸酯树脂等。“无卡环托牙”使用石膏模子通过聚碳酸酯树脂等来制作假牙的“固定部分”,这些合成树脂存在硬化(聚合)时会收缩的特性。因此,为了制作尺寸精度优异、在咬合上不存在问题的“无卡环托牙”,需要齿模的尺寸预先考虑了聚合时产生的合成树脂的收缩的齿模模型。具体而言,制作复制模型,其被调整为尺寸比基于牙科医院从患者采集的牙齿印模准确制作出的石膏制的齿模稍大。

[0005] 例如,在制作“无卡环托牙”时,用作包含代替卡环的“固定部分”的牙龈部分的制作材料的聚碳酸酯树脂,其是一种在聚合时产生较大热收缩(0.4~0.7%左右)的原材料。因此,如果直接使用基于实际从患者采集的印模制作出的石膏制的齿模来制作无卡环托牙,则导致无卡环托牙变得过小、适应性变差。该“适应性”直接关系到作为在具有敏锐感觉的口腔内设置并使用的假牙的特性中极其重要因素的“咬合”。而且,在无卡环托牙过小的情况下,不能够修复,具有致命的缺陷而不得不重新制作。因此,在制作“无卡环托牙”时,如何以精确的大小来制作如前所述的复制的齿模模型(以下,也简称为“复制模型”)是极其重

要的问题,该复制的齿模模型要将树脂的收缩考虑进去调整为尺寸稍大于使用从患者采集的牙齿印模而制作出的石膏制的齿模模型。

[0006] 该复制模型通过使用显示出高于制作通常石膏模型的石膏材料的膨胀系数的高膨胀石膏组合物来制作。需要说明的是,这种膨胀系数大的石膏组合物的使用不局限于制作上述“无卡环托牙”的情况,还可用于例如使用树脂来制作义齿基托的所谓全口义齿(以下,称为义齿)的制作,广泛用于石膏模子的调制。本发明中,作为其代表以制作“无卡环托牙”的情况为例进行说明。其理由是,在该情况下,在要求精密的咬合方面,寻求更高的适应性,因此在制作上述的复制模型时,特别是应对所使用的树脂的收缩,更加精度良好地控制高膨胀石膏组合物的膨胀系数变得必要。

[0007] 在上述情况下,以应对树脂的收缩为目的,迄今为止已提出了各种提高了通常石膏材料中的膨胀系数的高膨胀石膏组合物。例如,提出了一种高膨胀石膏,其作为义齿制作用石膏,在石膏中添加粒状的树脂从而利用树脂的热膨胀来提高了膨胀系数(参照专利文献1);还提出了能够作为牙科目的模型材料的组合物,其通过在石膏灰泥中添加作为无机添加材料的硅溶胶等硅酸盐,在凝结或硬化时,能够实现具有至少0.5%的线性膨胀的高膨胀系数(参照专利文献2)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平8-10269号

[0011] 专利文献2:日本特表2004-532062号

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 但是,根据本发明人等的研究,例如,在通过将无机添加材料添加到石膏中以实现较高膨胀性的专利文献2中记载的技术中,相对于石膏粉末以极高浓度含有作为添加材料的硅酸盐,在膨胀系数提高之前,存在材料成本增加的问题。进而,如果排除特殊条件下石膏粉末凝结的情况,对于未添加硅酸盐的石膏的线性膨胀为0.3%左右,在专利文献2的实施例中示出的线性膨胀为0.5~0.6%左右,尽管添加大量的硅酸盐也无法得到较大的膨胀系数的增加效果。在这方面,将树脂作为添加材料的专利文献1中记载的技术中也存在同样的问题。另外,专利文献1中记载的技术中由于含有树脂而产生强度降低的问题,在该实施例中使用特殊的超硬石膏(70℃的线膨胀系数为0.06%)方面、以及一般与硬化膨胀相比热膨胀的膨胀系数的精度不稳定方面都存在课题。如上所述,现有技术均未能够实现本发明的目的,即即使是通用的石膏以较少的添加材料量就能够简便地实现显著的膨胀系数的增加。

[0014] 因此,本发明的目的在于,使用廉价的添加材料而不是特殊的材料,而且即使该添加材料以较少的添加量,也能够简便且有效地得到下述石膏材料的技术,该石膏材料相对于例如通用的牙科用石膏材料等,提高了其膨胀系数至现有技术无法达到的程度。进而,本发明的目的在于,提供一种能够适当地控制高膨胀石膏组合物的膨胀系数的技术,例如其对于在制作“无卡环托牙”时所使用的复制模型的制作有用,精度良好地应对所使用的合成树脂的收缩的问题,由此使得在咬合(也称为“适应性”)上不存在问题的“无卡环托牙”的制

作成为可能。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 上述目的通过下述的本发明来实现。即,本发明提供一种高膨胀石膏组合物的制造方法,其特征在于,其是制造提高了硬化膨胀系数的石膏组合物的制造方法,其具有:将作为主要成分的熟石膏中包含有二水石膏的粉末状石膏组合物材料以干式进行共粉碎的工序。

[0017] 作为本发明的优选方式,可列举出下述内容。即,上述粉末状石膏组合物材料是相对于100质量份熟石膏在0.01~3质量份的范围内外部添加有二水石膏的材料;上述粉末状石膏组合物材料还包含熔融二氧化硅,该熔融二氧化硅在相对于熟石膏与二水石膏的总量100质量份为5~30质量份的范围内进行外部添加;通过上述工序进行共粉碎,由此使以JIS T 6605(2005)的线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定得到的共粉碎后的石膏组合物的线硬化膨胀的值与共粉碎前的粉末状石膏组合物材料的线硬化膨胀的值相比增加到1.1~4.3倍;使用干式磨碎粉碎机进行上述共粉碎。

[0018] 此外,作为另一实施方式,本发明提供一种高膨胀石膏组合物,其是由上述的高膨胀石膏组合物的制造方法得到的高膨胀石膏组合物,其以JIS T 6605(2005)的线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定得到的线硬化膨胀的值为0.45%以上。

[0019] 此外,作为另一实施方式,本发明提供一种高膨胀石膏组合物,其特征在于,其是由上述的高膨胀石膏组合物的制造方法得到的高膨胀石膏组合物,共粉碎后的石膏组合物材料的比表面积的值 $2360\sim 5040\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0020] 作为上述的高膨胀石膏组合物的优选方式,可列举出用于制作在形成牙科用修复体时所使用的齿模的复制模型。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,基本上仅使用通过在熟石膏中使用了作为添加材料的二水石膏这样的构成的廉价的石膏材料而不使用特殊的材料,而且即使在用作添加材料的二水石膏的添加量极其少的情况下,通过将把这些材料仅进行共粉碎这样简便的方法,由此,出乎意料地能够例如将通用的牙科用石膏材料制成显示出现有技术无法达到的程度的高膨胀系数的高膨胀石膏组合物。而且,根据本发明,使膨胀系数设计成为理想状态的高膨胀石膏组合物的提供成为可能,该高膨胀石膏组合物对于制作例如“无卡环托牙”时特别有效、能够良好地应对所使用的树脂的收缩问题、能够制作咬合(适应性)上不存在问题的“无卡环托牙”。

具体实施方式

[0023] 下面,列举出优选的实施方式,进一步详细说明本发明。本发明人等为了解决上述现有技术的课题,以提高石膏材料的膨胀系数为目的,对各种添加材料以及添加方法等进行了详细的研究。结果发现,通过改进添加混合方法,基本上仅使用通过在作为主要成分的熟石膏中添加二水石膏而不使用特殊的材料,而且即使二水石膏添加量为少量,也能够显著地提高石膏材料的膨胀系数,从而实现本发明。更具体而言,发现通过使用球磨机等干式磨碎粉碎机对作为主要成分的熟石膏中添加有二水石膏的粉末状石膏组合物材料以干式进行共粉碎这样极其简便的方法,能够出乎意料地提高其膨胀系数。需要说明的是,磨碎粉碎机是指使用被称为介质的媒介通过摩擦力或压缩力来粉碎物质的粉碎机。

[0024] 进而,本发明人等发现,在进一步使用现有作为提高其膨胀系数的添加材料所熟知的熔融二氧化硅作为组成本发明中使用的粉末状石膏组合物材料的添加材料的情况下,除先前叙述的效果之外,具有下述新的效果。具体而言,例如在使用琼脂印模材料制作复制模型时,能够防止复制模型上产生裂缝、能够使复制模型的表面状态良好。此外,如先前所述,作为本发明的课题的膨胀系数是指作为主要成分的熟石膏硬化时的硬化膨胀系数(膨胀系数)。此外,通常的牙科模型用熟石膏的硬化膨胀系数约0.3%,本发明中的高膨胀石膏组合物是指显示比0.3%更高的膨胀系数的石膏组合物。

[0025] 首先,为了体现由本发明提供的高膨胀石膏组合物的有用性,关于制作“无卡环托牙”时的概要进行说明。在牙科治疗中制作假牙时,首先,使用琼脂或硅等印模材料(以下,也简称为“印模材料”)进行患者需要的部分的采模,根据常规方法,使用将熟石膏作为主要成分的石膏材料来制作石膏制的齿模模型(以下,称为“石膏齿模模型”)。该石膏齿模模型具有与使用印模材料复制得到的患者的牙齿形状一致的大小。接着,通过将该石膏齿模模型设置在烧瓶内,将熔融的琼脂或硅等印模材料倒入其中,并在该印模材料固化之后取出石膏齿模模型,由此进行采模,制作由印模材料形成的模子(印模)。进而,通过在所得模子中倒入高膨胀石膏组合物,制作之前所形成的石膏齿模模型的复制模型。此时,用于形成模子的琼脂或硅等印模材料由于具有弹性,因此能够充分地适应(追随)倒入模子的高膨胀石膏组合物固化(硬化)时产生的膨胀。其结果,所得高膨胀石膏组合物制的复制模型与准确地复制患者的牙齿形状的石膏齿模模型相比,尺寸仅仅大出其膨胀的量。

[0026] 为了应对先前所述的树脂的收缩,在制作“无卡环托牙”时,与大小和患者的齿形一致的石膏齿模模型相比尺寸稍微大的复制模型变得必要。而且,在此情况下,增大复制模型的程度需要兼顾使用该复制模型形成发挥与卡环相同作用的“固定部分”的树脂的收缩来适当确定。这表示,在用于制作复制模型的高膨胀石膏组合物中,要求能够将其硬化膨胀系数精度良好地控制为所希望的值,从而能够最佳地应对树脂的收缩。因此,本发明旨在通过简便的方法得到实现了较高的硬化膨胀系数的高膨胀石膏组合物、以及能够提供将其膨胀系数的提高精度良好地控制为所希望的值的技术。

[0027] 关于上述复制模型的制作接下来进行的“无卡环托牙”的制作步骤,进行说明。首先,使用上述得到的复制模型,如下述那样操作,形成用于倒入树脂的空隙,所述空隙对用于通过聚碳酸酯树脂等树脂形成包含代替卡环的“固定部分”的牙龈部分是必不可少的。具体而言,使用以热水容易溶解的蜡并通过手工作业在上述复制模型上形成包含代替卡环的“固定部分”的牙龈部分(以下,简称为牙龈部分)。此时,在复制模型上的牙齿缺损的部分安放另行制作的树脂制或陶瓷制的义齿(以下,简称为义齿),并在该状态下使用蜡来制作牙龈部分。

[0028] 接着,使用能够上下分离的结构烧瓶,在其下侧倒入石膏材料,在凝固一定程度的石膏上放置上述得到的设置有义齿以及由蜡形成的牙龈部分的复制模型,在该状态下,安装用于形成连接蜡部分的流道的管。然后,在该石膏材料固化之后涂布石膏分离剂,使得该位置处的上下分离变得容易。之后,再次从上面倒入石膏,覆盖烧瓶的上侧,使复制模型完全没入石膏中。在石膏固化后,与烧瓶一起将固化了的石膏放入热水,仅溶出蜡从而去除。其结果,在烧瓶中能够制得内部配置有义齿并且在该义齿的周围形成有用于倒入树脂的空隙的石膏模子。由于在通过该石膏模子形成的空隙中预先设置有连接该空隙的流道,

因此可以使用该流道利用树脂注入机在高温高压下将熔融了的树脂注入空隙内。通过这样的操作,可以将熔融了的树脂无间隙地填充于上述空隙内。之后,当熔融树脂固化时,保持义齿的牙龈与用于将它们固定于口腔内的代替卡环的“固定部分”由树脂而一体成型,从而得到“无卡环托牙”。

[0029] 如前所述,根据本发明提供的高膨胀石膏组合物对于制作大小稍微大于上述实际的、所希望的大小的复制模型极其有用。下面,关于本发明的制造方法中使用的材料以及添加材料的添加方法,进行详细说明。

[0030] 本发明的制造方法中使用的粉末状石膏组合物材料是将作为主要成分的熟石膏与添加其中的二水石膏作为必要成分,再根据需要添加熔融二氧化硅。

[0031] (熟石膏)

[0032] 熟石膏是指硫酸钙的半水合物 $[\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 以及无水合物 $[\text{CaSO}_4]$,可列举出: β 型半水石膏、 α 型半水石膏以及III型无水石膏的粉末或它们的混合物等。上述列举的任一者都可以用于本发明,但考虑到形成的复制模型等的强度,特别更优选使用 α 型半水石膏。熟石膏与水发生化学反应容易变成二水石膏,因此将加水进行混炼后的浆料倒入烧瓶内等时浆料迅速凝固。因此,在先前所述的齿模石膏模型的制作时被广泛使用,作为牙科用而调制出的熟石膏被市售。作为本发明目的的高膨胀石膏组合物除了其硬化膨胀系数高以外,由于可以用与该齿模石膏模型的形成材料相同的材料,因此使用作为牙科用调制并市售的熟石膏即可。需要说明的是,通常市售的牙科模型用熟石膏的硬化膨胀系数(膨胀系数)约0.3%。

[0033] (二水石膏)

[0034] 本发明的制造方法中,使用将上述的熟石膏作为主要成分并在其中至少含有二水石膏而成的石膏组合物材料。本发明人等在研究增加熟石膏的膨胀系数的方法的过程中,发现各种添加材料中二水石膏特别有效。关于这方面的详情将在后面叙述。

[0035] 二水石膏是指硫酸钙的二水合物 $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,可列举出:天然石膏、合成石膏、作为各种化学过程的副产物而得到的副产石膏等,可以任意使用将它们进行粗粉碎而得到的物质。根据本发明,通过着眼于使用极其少的添加量的该二水石膏并将熟石膏与二水石膏粉碎混合的方法这一简便的方法就能够得到高膨胀石膏组合物,所述高膨胀石膏组合物实现了使用各种添加材料实施的现有技术中以这样少的添加量无论如何也无法达到的高膨胀系数。具体而言,将二水石膏相对于100质量份的熟石膏为0.01~3质量份(以外部添加%计,0.01~3质量%)的范围内外部添加就足够了。根据所希望的膨胀系数而定,可以使用更优选将二水石膏相对于100质量份的熟石膏为0.1~2质量份(以外部添加%计,0.1~2质量%)的范围内、更优选将二水石膏相对于100质量份的熟石膏为0.1~1质量份(以外部添加%计,0.1~1质量%)范围内进行外部添加而得到的高膨胀石膏组合物即可。根据本发明人等的详细研究,虽然通过更多地添加作为添加材料的二水石膏可以确认到膨胀系数的增加效果,但是添加量超过2质量%时,存在其压缩强度降低的倾向。与此相对,在用于形成先前所述的“无卡环托牙”的制作时必不可少的复制石膏模的情况下,其压缩强度也成为重要的特性,因此以上述范围内的量来添加是优选的。

[0036] (熔融二氧化硅)

[0037] 本发明中使用的石膏组合物材料中,除上述二水石膏以外,还可以添加熔融二氧

化硅(也被称为二氧化硅玻璃、熔融石英、石英玻璃)。根据本发明人等的研究,通过配混熔融二氧化硅,本发明中提供的高膨胀石膏组合物如上所述,在倒入琼脂印模材料来制作石膏的复制模型时,能够防止复制模型可能产生的裂缝或模型表面的粗糙。已知熔融二氧化硅是以往作为通过添加到石膏组合物中而能够使膨胀系数增加的物质,在制作复制模型时,通过吸水也能够有助于溶胀。本发明人等认为,通过进一步使用熔融二氧化硅作为添加材料而能够防止复制模型中产生的裂缝或模型表面的粗糙的理由在于,通过熔融二氧化硅,将后述的石膏的针状结晶生长过程中产生的应变缓和,其结果,能够抑制裂缝的产生。

[0038] 对于以上述目的添加的熔融二氧化硅的具体使用量,优选以兼顾二水石膏的添加量来适当地确定。从复制模型中是否产生裂缝以及在复制模型的表面产生粗糙的观点来看,熔融二氧化硅的添加量在相对于熟石膏与二水石膏的总量为1质量%进行外部添加的情况下过少,无法充分地确认到其效果,这一点将在后面叙述。与此相对,例如相对于熟石膏与二水石膏的总量为5质量%以上的量进行外部添加时,确认到能够充分地得到上述显著的效果。而且,从对于使用价格高于石膏的熔融二氧化硅的成本的观点来看,其上限相对于熟石膏与二水石膏的总量100质量份将熔融二氧化硅设为30质量份(以外部添加%计,30质量%)左右是优选的,更优选为20质量份(以外部添加%计,20质量%)左右。

[0039] (共粉碎)

[0040] 本发明的高膨胀石膏组合物的制造方法的特征在于,将包含上述成分的粉末状石膏组合物材料以干式进行共粉碎。本发明人等在研究过程中发现基本上通过将熟石膏与被认为有助于其膨胀的添加材料进行共粉碎,出乎意料地使共粉碎后的材料的硬化膨胀系数显著地提高。进而,得知在该情况下的添加材料的量需要非常少就够了。而且,确认了在各种添加材料中,特别是在熟石膏中添加了二水石膏的材料进行共粉碎的情况下,能够得到显著的硬化膨胀系数的提高效果。关于该事实本发明人等认为其理由在于,通过共粉碎而生成的细小的二水石膏成为熟石膏水合形成二水石膏时的晶核,从每一个晶核生长出针状结晶是原因之一,得到较大的膨胀系数。根据本发明人等的研究,与单独另行粉碎二水石膏并在之后将其添加到熟石膏中进行混合的情况相比,细小的二水石膏的晶核通过共粉碎能够保持高活性。需要说明的是,本发明人等对共粉碎前后粉末状石膏组合物材料的粒度的变化进行了研究,有时也使用粒度比当初小的材料,尽管存在细小粒度的材料稍微增加的倾向,但在其粒度分布上没有确认到有大的差异。另外,在共粉碎前后,用布兰氏气透细度测定仪测定石膏组合物材料的比表面积(以下也称为“BSA值”),结果确认了比表面积的值稍微变大。对于该材料是否实施了本发明中的共粉碎(即,是否体现本发明的效果),与共粉碎前的材料相比,如果BSA值变大 $100\text{cm}^2/\text{g}$ 以上,则能够推断实施了本发明中进行的共粉碎。

[0041] 作为共粉碎的具体方法,优选以干式的磨碎粉碎机进行。进而优选使用直径为10~50mm左右的金属球或陶瓷球等介质来进行粉碎的球磨机进行粉碎。作为粉碎时间,根据其粉碎物的量、粉碎设备、用于粉碎的介质的材质、尺寸、重量等而异,例如通过几分钟左右能够确认到体现效果,在共粉碎3小时左右的情况下,能够确实地得到其显著的效果。本发明中,将直径为30mm的陶瓷球作为介质,通过球磨机进行共粉碎。其结果,能够显著地增加其膨胀系数。更具体而言,以JIS T 6605(2005)的线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定得到的共粉碎后的石膏组合物的线硬化膨胀的值与共粉碎前的石膏组合物材料的线硬化膨胀

的值相比增加到1.1~4.3倍。进一步具体而言,能够得到线硬化膨胀的值为0.45%以上、进而线硬化膨胀的值为1.0%以上的物质。关于这方面将以实施例进行详细说明。

[0042] 除了上述成分以外,在不有损预期目的的范围内,本发明的高膨胀石膏组合物可以根据需要适当地添加例如硬化促进剂、硬化延迟剂等硬化调节剂,膨胀抑制剂、分散剂、颜料等添加剂。这些添加剂可以在粉末状石膏组合物材料的共粉碎前添加,即,可以与粉末状石膏组合物材料一起共粉碎,另外,也可以在将粉末状石膏组合物材料共粉碎后添加,即,也可以另行添加到高膨胀石膏组合物中。

[0043] 实施例

[0044] 下文,举出实施例和比较例具体地说明本发明。需要说明的是,以下记载中“份”以及“%”表示质量基准,除非另有说明。

[0045] <共粉碎条件>

[0046] 在以下研究中,作为用于共粉碎石膏组合物材料的粉碎装置,使用了碾磨体积为13L的球磨机。粉碎条件是,作为球,使用球径为30mm的陶瓷,球的重量为6kg,作为共粉碎的石膏组合物材料,使用3kg的熟石膏(α 型半水石膏)与各种添加材料进行了共粉碎。

[0047] <熟石膏的粉碎>

[0048] 对试验中使用的熟石膏测定粉碎前的比表面积(BSA值)时,其值为2000~2200 cm^2/g 左右。并且,使用先前说明的球磨机,在先前的条件下进行3小时粉碎,并测定粉碎后的试样的BSA值时,其值为3100~3300 cm^2/g 。

[0049] [实施例1和比较例]

[0050] <由熟石膏与二水石膏的共粉碎得到的效果的研究——第一部分>

[0051] 在先前使用的熟石膏中,将二水石膏(吉野石膏株式会社制:商品名Tiger Calcee)以表1所示的各个量进行外部添加,将所得到的粉末状石膏组合物材料在上述条件下共粉碎3小时。准备所得到的粉碎物(经过共粉碎的实施品试样)、与作为用于与该粉碎物进行比较的试样的将二水石膏分别以相同的添加量添加到熟石膏中用手混合而成的试样(未经共粉碎的比较品试样)。并且,通过下述方法分别测定这些各试样的硬化膨胀系数。首先,经15秒钟将试样放入相对于100质量份的熟石膏为25质量份的水中,使用刮铲搅拌1分钟,制造石膏浆料。将这样操作制造而得到的浆料倒入模子,由此制成石膏固化体,分别通过下述方法测定倒入石膏浆料1小时后的压缩强度与2小时后的硬化膨胀系数。

[0052] (压缩强度试验)

[0053] 根据JIS T 6605(2005)的压缩强度试验,通过下述方法进行测定。首先,在玻璃板的中央准备高度为40mm、内径为20mm的圆筒形模子,将上述石膏浆料倒入模子内。接着,在光泽从石膏浆料的表面消失之前,将玻璃板按压在上面。从开始捏合起45分钟后,从模子取出试样,保存在温度为 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $50\pm 10\%$ 的环境下。并且,从开始捏合起60分钟后,使用压缩强度试验机来测定压缩强度(载荷速度为5kN/分钟)。

[0054] (膨胀系数测定)

[0055] 以JIS T 6605(2005)线硬化膨胀(1)测定为依据测定线硬化膨胀的值。

[0056] (评价结果)

[0057] 将上述试验中得到的结果分为实施品试样和比较品试样分别示于表1、表2。

[0058] 表1:将熟石膏与二水石膏共粉碎得到的实施品试样

	二水石膏(外部添加%)	0	0.001	0.01	0.1	1.0	2.0	3.0
[0059]	压缩强度(MPa)	38	39	39	39	40	37	32
	线硬化膨胀的值(%)	0.378	0.431	0.477	1.041	1.064	1.071	1.082

[0060] 表2:熟石膏中加入二水石膏后的比较品试样

	二水石膏(外部添加%)	0	0.001	0.01	0.1	1.0	2.0	3.0
[0061]	压缩强度(MPa)	38	39	39	39	40	37	32
	线硬化膨胀的值(%)	0.378	0.382	0.398	0.433	0.531	0.622	0.708

[0062] 从表1和表2的比较,可确认到通过进行共粉碎,线硬化膨胀的值变大。进而,确实地确认到对于提高线硬化膨胀的值的熟石膏中添加的二水石膏的量,二水石膏的添加量相对于100质量份的熟石膏为0.01质量份(0.01质量%)以上,进而,还可确认到通过控制其添加量,能够控制线硬化膨胀的值的增加的程度。另外可知,与比较例中不进行共粉碎的情况相比,在二水石膏的添加量相对于100质量份的熟石膏为3质量份(3质量%)的情况下,当然也能够得到高线硬化膨胀的值的增加效果,但在此情况下压缩强度稍微降低了。因此,本发明中添加到熟石膏中的二水石膏的添加量虽然也取决于其用途,但在用于“无卡环托牙”的制造等情况下,考虑到其压缩强度时,可知二水石膏相对于100质量份的熟石膏为2质量份(2质量%)以下的范围内添加是更优选的。

[0063] [实施例2]

[0064] <由熟石膏与二水石膏的共粉碎得到的效果的研究——第二部分>

[0065] 在与实施例1相同的粉碎条件下,将3kg的熟石膏与6g的二水石膏进行共粉碎规定的时间,测定得到的石膏组合物的比表面积以及线硬化膨胀的值(以JIS T 6605(2005)线硬化膨胀(1)测定为依据进行测定)。

[0066] (评价结果)

[0067] 将进行上述试验得到的结果示于表3。

[0068] 表3:粉碎时间与石膏组合物的比表面积以及膨胀系数的关系

	粉碎时间(分钟)	0	10	30	60	120	180	480
[0069]	比表面积(cm^2/g)	2260	2360	2460	2630	2960	3280	5040
	线硬化膨胀的值(%)	0.362	0.399	0.489	0.591	0.818	1.051	1.524

[0070] 由表3,从粉碎开始10分钟起可确认到线硬化膨胀的值的增加效果。此时的比表面积与未粉碎时的比表面积相比,只变大了 $100\text{cm}^2/\text{g}$ 左右的值。虽然粉碎时间变得越长比表面积变得越大,但线硬化膨胀的值达到约1.5%也就到最高值了。

[0071] [实施例3~6以及参考实施例]

[0072] <添加了熔融二氧化硅的高膨胀石膏组合物对于琼脂印模材料的印模性试验>

[0073] 关于相对于100质量份的与先前使用相同的熟石膏外部添加0.2质量份二水石膏得到的粉末状石膏组合物材料中进一步含有熔融二氧化硅的体系,如下述操作进行确认试

验。首先,准备了将市售品的熔融二氧化硅相对于上述熟石膏与二水石膏的总量100质量份分别以规定量(1、5、10、20、30质量份)进行外部添加而得到的粉末状石膏组合物材料。并且,使用与先前相同的球磨机将准备的粉末状石膏组合物材料分别在相同的条件下进行共粉碎3小时,分别制造了实施例3~6以及参考实施例的高膨胀石膏组合物。为了验证添加熔融二氧化硅所带来的效果,与上述相同操作,制造不添加熔融二氧化硅的、外部添加0.2质量份的二水石膏而得到的粉末状石膏组合物。

[0074] 分别使用得到的各高膨胀石膏组合物,将该组合物与水进行捏合,制造石膏浆料,将制造的石膏浆料如先前所述操作,倒入根据石膏齿模模型由琼脂印模材料制造的模子(印模)中,制造齿模的复制模型。并且,关于得到的齿模的各复制模型,通过目视来观察,观察是否产生裂缝以及复制模型的表面的粗糙。将其结果总结示于表4。评价是通过与使用不添加熔融二氧化硅的粉末状石膏组合物的情况比较来进行的,通过目视观察,将没有确认到与不添加熔融二氧化硅的组合物的差异的评价为B。另外,通过目视观察,与使用不添加熔融二氧化硅的粉末状石膏组合物的情况相比,将裂缝的产生明显降低的评价为A,同样地,将能够明显地确认到改善表面的粗糙状态的评价为A。

[0075] 表4:由熔融二氧化硅的添加量带来的效果的比较

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	参考 实施例
熔融二氧化硅的添加量(外部添加%)	5	10	20	30	1
是否有裂缝	A	A	A	A	B
粗糙的产生	A	A	A	A	B

[0077] 如表4所示,从复制模型中是否产生裂缝以及复制模型的表面的粗糙观点来看,熔融二氧化硅的添加量如果为1质量%,则无法看到其效果,但是如果添加5质量%以上,则效果充分。在添加30质量份(30质量%)的情况下,也可以确认齿模的复制模型不产生裂缝或表面的粗糙,但考虑到材料成本,无需添加那么多量。

[0078] 产业上的可利用性

[0079] 作为本发明的应用例,本发明所提供的高膨胀石膏组合物能够实现现有的石膏无法实现的高膨胀系数,而且使用了廉价的材料并且能够适当控制其膨胀系数,因此,通过使用该高膨胀石膏组合物,使得以牙科治疗时使用的要求其精致的具有复杂形状的牙科修复体为代表的精致的成形能够变得更加简便且经济,因此期待本发明的广泛应用。