

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7558932号
(P7558932)

(45)発行日 令和6年10月1日(2024.10.1)

(24)登録日 令和6年9月20日(2024.9.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 35/48 (2006.01)

C 0 4 B 35/48

A 6 1 K 6/84 (2020.01)

A 6 1 K 6/84

A 6 1 K 6/818(2020.01)

A 6 1 K 6/818

請求項の数 10 (全20頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|----------------------|
| (21)出願番号 | 特願2021-516278(P2021-516278) | (73)特許権者 | 301069384 |
| (86)(22)出願日 | 令和2年4月24日(2020.4.24) | | クラレノリタケデンタル株式会社 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2020/017773 | | 岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地 |
| (87)国際公開番号 | WO2020/218541 | (74)代理人 | 110004314 |
| (87)国際公開日 | 令和2年10月29日(2020.10.29) | | 弁理士法人青藍国際特許事務所 |
| 審査請求日 | 令和4年10月19日(2022.10.19) | (72)発明者 | 鈴木 市朗 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2019-84329(P2019-84329) | | 愛知県みよし市三好町東山3 0 0 番地 |
| (32)優先日 | 平成31年4月25日(2019.4.25) | (72)発明者 | クラレノリタケデンタル株式会社内 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | 加藤 新一郎 |
| 前置審査 | | | 愛知県みよし市三好町東山3 0 0 番地 |
| | | | クラレノリタケデンタル株式会社内 |
| | | 審査官 | 田中 永一 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 歯科用に好適なジルコニア仮焼体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジルコニアと、
ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有するジルコニア成形体の製造方法であって、
前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されておらず、
ジルコニアと前記安定化剤からなる混合粉末を1 7 5 M P a以上の圧力でプレス成形して、ジルコニア成形体を得る工程を含み、前記プレス成形が一軸プレスである、ジルコニア成形体の製造方法。

【請求項 2】

前記安定化剤がイットリアを含む、請求項 1 に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【請求項 3】

以下の数式(1)に基づいて算出される前記ジルコニアに固溶されていないイットリアの存在率 f_y が 0 % 超である、請求項 2 に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【数 1】

$$f_y(\%) = \frac{I_y(111)}{I_y(111) + I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100$$

(1)

(ただし、 $I_y(111)$ は、Cu K 線による X 線回折パターンにおける $2\theta = 29^\circ$ 付

近のイットリアの(111)面のピーク強度を示し、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、前記X線回折パターンにおけるジルコニアの単斜晶系の(111)面及び(11-1)面のピーク強度を示し、 $I_t(111)$ は、前記X線回折パターンにおけるジルコニアの正方晶系の(111)面のピーク強度を示し、 $I_c(111)$ は、前記X線回折パターンにおけるジルコニアの立方晶系の(111)面のピーク強度を示す。)

【請求項4】

前記プレス成形における圧力が200MPa以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【請求項5】

ジルコニアの主たる結晶系が単斜晶系である、請求項1～4のいずれか1項に記載のジルコニア成形体の製造方法。

10

【請求項6】

以下の数式(2)で算出されるジルコニア中の単斜晶系の割合 f_m が55%以上である、請求項5に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【数2】

$$f_m(\%) = \frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (2)$$

20

(式中、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、それぞれジルコニアの単斜晶系の(111)面及び(11-1)面のピーク強度を示す。 $I_t(111)$ は、ジルコニアの正方晶系の(111)面のピーク強度を示す。 $I_c(111)$ は、ジルコニアの立方晶系の(111)面のピーク強度を示す。)

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法で得られたジルコニア成形体を800～1200で焼成する、ジルコニア仮焼体の製造方法。

【請求項8】

ジルコニアと、
ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有し、厚さが10mm以上であるジルコニア仮焼体であって、

30

前記安定化剤がイットリアを含み、
イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計molに対して、3mol%以上7.5mol%以下であり、

前記イットリアの少なくとも一部はジルコニアに固溶されておらず、
前記ジルコニア仮焼体より作製された厚さ10mm以上の仮焼体の試験片を用いて、アルキメデス法にて測定される嵩密度が3.0g/cm³以上であり、

前記ジルコニア仮焼体を30分間焼成して、厚さが1mmである第1の焼結体と、厚さが10mmである第2の焼結体とを作製し、第1の焼結体から作製した厚さ0.5mmの試験片の第1の透光性と、第2の焼結体から作製した厚さ0.5mmの試験片の第2の透光性とを比較したとき、前記第1の透光性に対する前記第2の透光性の割合が90%以上であり、

40

以下の数式(1)に基づいて算出される前記ジルコニアに固溶されていないイットリアの存在率 f_y が1.0%以上であり、

イットリアの含有率が3mol%以上4.5mol%未満であるとき、1.0%以上であり、

イットリアの含有率が4.5mol%以上5.8mol%未満であるとき、2%以上であり、

イットリアの含有率が5.8mol%以上7.5mol%以下であるとき、3%以上である、

50

【数 1】

$$f_y(\%) = \frac{I_y(111)}{I_y(111) + I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

(ただし、 $I_y(111)$ は、CuK 線による X 線回折パターンにおける $2\theta = 29^\circ$ 付近のイットリアの (111) 面のピーク強度を示し、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの単斜晶系の (111) 面及び $(11-1)$ 面のピーク強度を示し、 $I_t(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの正方晶系の (111) 面のピーク強度を示し、 $I_c(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの立方晶系の (111) 面のピーク強度を示す。)

10

ジルコニア仮焼体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のジルコニア仮焼体からなる、歯科用材料。

【請求項 10】

前記歯科用材料がディスク形状又はブロック形状である、請求項 9 に記載の歯科用材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニア仮焼体及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、該ジルコニア仮焼体からなる歯科用材料、該ジルコニア仮焼体を製造するためのジルコニア成形体の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ジルコニアは、複数の結晶系間で相転移が生じる化合物である。そこで、イットリア(酸化イットリウム; Y_2O_3) 等の安定化剤をジルコニアに固溶させて相転移を抑制した部分安定化ジルコニア(PSZ; Partially-Stabilized Zirconia) 及び完全安定化ジルコニアが種々の分野において利用されている。

【0003】

歯科分野において、ジルコニア材料は強度が高いものの透光性が低いことからフレーム用材料として使用されてきた。また、近年はジルコニア材料の透光性向上に伴い、ジルコニアのみで歯科用補綴物を作製することも多くなっている。特許文献 1 には透光性が高く歯科用(特に前歯)に好適な着色ジルコニア焼結体が開示されている。

30

【0004】

従来、ジルコニアのみでの歯科用補綴物の作製は歯科技工所で行われることが多かったが、歯科医院で簡便に作製することも近年増えてきており、この場合はジルコニアを短時間で焼成する必要がある。

【0005】

さらにジルコニアは、高い強度を有することから、単冠だけでなく連冠やブリッジなど強度が求められる症例等、多くの症例に使用できることが期待されている。

40

【0006】

特許文献 1 には、インレーやブリッジ等の多数の症例に対して、補綴物の最大横方向肉厚、最大咬合肉厚、最大断面積等様々な因子の変化によって焼成条件が決定されることが記載されている。

【0007】

特許文献 2 には、昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下、最高保持温度が 1550°C 以上で焼成した際に、内部まで均一な透光性を有するジルコニア焼結体について記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

50

【文献】特表 2 0 1 6 - 5 4 0 5 6 2 号公報

【文献】特開 2 0 1 7 - 1 2 8 4 6 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献 1 に記載の方法では、複雑な計算がコンピューターによって行われるため、補綴物製造時間が明確にならず、結果的にワンビジットトリートメントが達成できない可能性がある。

【0010】

特許文献 2 の方法では、焼成に少なくとも 1 0 時間以上を要するため、ワンビジットトリートメントが達成できない。そこで、短時間焼成でも、焼成後の焼結体が歯科用（特に歯科医院での使用）として好適な色調を呈するジルコニア仮焼体が求められている。また、短時間焼成でも、焼成後の焼結体の透光性を維持できるジルコニア仮焼体が求められている。さらに、短時間焼成で、焼結体の厚さが大きい（例えば、1 0 mm 以上となる）場合、透光性が低下することがあった。そのため、短時間焼成で、かつ焼成後の焼結体の厚さが 1 0 mm 以上となる場合でも、焼成後の焼結体の透光性の低下を抑制できるジルコニア仮焼体が求められている。

【0011】

そこで本発明では、焼成時間が短いことでワンビジットトリートメントが可能で、かつ得られるジルコニア焼結体が厚さによらず透光性に優れるようなジルコニア仮焼体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により製造されたジルコニア成形体を用いてジルコニア仮焼体を製造すること、又は厚さ 1 0 mm 以上で特定の嵩密度を有するジルコニア仮焼体とすることによって、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

【0014】

[1] ジルコニアと、

ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有するジルコニア成形体の製造方法であって、

前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されておらず、

ジルコニアと前記安定化剤からなる混合粉末を 1 7 5 M P a 以上の圧力でプレス成形して、ジルコニア成形体を得る工程を含む、ジルコニア成形体の製造方法。

[2] 前記安定化剤がイットリアを含む、[1] に記載のジルコニア成形体の製造方法。

[3] 以下の数式（1）に基づいて算出される前記ジルコニアに固溶されていないイットリアの存在率 f_y が 0 % 超である、[2] に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【数 1】

$$f_y(\%) = \frac{I_y(111)}{I_y(111) + I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

（ただし、 $I_y(111)$ は、Cu K 線による X 線回折パターンにおける 2 θ = 2 9 ° 付近のイットリアの（1 1 1）面のピーク強度を示し、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの単斜晶系の（1 1 1）面及び（1 1 - 1）面のピーク強度を示し、 $I_t(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの正方晶系の（1 1 1）面のピーク強度を示し、 $I_c(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの立方晶系の（1 1 1）面のピーク強度を示す。）

10

20

30

40

50

[4] 前記プレス成形における圧力が 2 0 0 M P a 以上である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のジルコニア成形体の製造方法。

[5] ジルコニアの主たる結晶系が単斜晶系である、[1] ~ [4] のいずれかに記載のジルコニア成形体の製造方法。

[6] 以下の数式 (2) で算出されるジルコニア中の単斜晶系の割合 f_m が 5 5 % 以上である、[5] に記載のジルコニア成形体の製造方法。

【数 2】

$$f_m(\%) = \frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (2)$$

10

(式中、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、それぞれジルコニアの単斜晶系の (1 1 1) 面及び (1 1 - 1) 面のピーク強度を示す。 $I_t(111)$ は、ジルコニアの正方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示す。 $I_c(111)$ は、ジルコニアの立方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示す。)

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の製造方法で得られたジルコニア成形体を 8 0 0 ~ 1 2 0 0 で焼成する、ジルコニア仮焼体の製造方法。

[8] ジルコニアと、

ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有するジルコニア仮焼体であって、前記ジルコニア仮焼体を 3 0 分間焼成して、厚さが 1 m m である第 1 の焼結体と、厚さが 1 0 m m である第 2 の焼結体とを作製し、第 1 の焼結体から作製した厚さ 0 . 5 m m の試験片の第 1 の透光性と、第 2 の焼結体から作製した厚さ 0 . 5 m m の試験片の第 2 の透光性とを比較したとき、前記第 1 の透光性に対する前記第 2 の透光性の割合が 9 0 % 以上である、ジルコニア仮焼体。

20

[9] ジルコニアと、

ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有するジルコニア仮焼体であって、前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されておらず、

前記ジルコニア仮焼体より作製された厚さ 1 0 m m 以上の仮焼体の試験片を用いて、アルキメデス法にて測定される嵩密度が 3 . 0 g / c m ³ 以上である、ジルコニア仮焼体。

[1 0] 前記安定化剤がイットリアを含む、[8] 又は [9] に記載のジルコニア仮焼体。

30

[1 1] 以下の数式 (1) に基づいて算出したジルコニアに固溶されていないイットリアの存在率 f_y が 0 % 超である、[1 0] に記載のジルコニア仮焼体。

【数 3】

$$f_y(\%) = \frac{I_y(111)}{I_y(111) + I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

(ただし、 $I_y(111)$ は、C u K 線による X 線回折パターンにおける $2\theta = 29^\circ$ 付近のイットリアの (1 1 1) 面のピーク強度を示し、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの単斜晶系の (1 1 1) 面及び (1 1 - 1) 面のピーク強度を示し、 $I_t(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの正方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示し、 $I_c(111)$ は、前記 X 線回折パターンにおけるジルコニアの立方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示す。)

40

[1 2] [8] ~ [1 1] のいずれかに記載のジルコニア仮焼体からなる、歯科用材料。

[1 3] 前記歯科用材料がディスク形状又はブロック形状である、[1 2] に記載の歯科用材料。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、焼成時間が短いことでワンビジットトリートメントが可能で、かつ得られるジルコニア焼結体が厚さによらず透光性に優れるようなジルコニア仮焼体、及びそ

50

の製造方法が得られる。特に、本発明によれば、短時間焼成で、かつ焼成後の焼結体の厚さが大きい（例えば、10 mm以上となる）場合でも、焼成後の焼結体の透光性の低下を抑制できるジルコニア仮焼体、及びその製造方法を提供することができる。

【0016】

本発明のジルコニア仮焼体を用いることにより、多数の症例に対して、補綴物の最大壁厚若しくは最大部材断面積若しくは体積等の幾何学的特徴によって焼成条件が変わらなくても透光性を維持し、補綴物製造前に治療時間を明確にでき、前記焼成条件の総焼成時間が30分以内であるジルコニア補綴物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のジルコニア仮焼体が複層構造を有する場合のジルコニア焼結体の模式図である。

【図2】実施例1において作製した仮焼体のX線回折パターンである。

【図3】実施例3において作製した仮焼体のX線回折パターンである。

【図4】比較例5において作製した仮焼体のX線回折パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有し、前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されていないジルコニア仮焼体であって、前記ジルコニア仮焼体より作製された厚さ10 mm以上の仮焼体の試験片を用いて、アルキメデス法にて測定される嵩密度が 3.0 g/cm^3 以上であることが重要である。この条件を満たしていることにより、焼成時間が短く、かつ得られるジルコニア焼結体が厚さによらず透光性に優れる。前記嵩密度は、好ましくは 3.1 g/cm^3 以上である。前記仮焼体の試験片の厚さについて、下限値は12 mm以上が好ましく、13 mm以上がより好ましく、14 mm以上がさらに好ましく、さらに、30分間焼成した場合に10 mm以上の厚さの焼結体となるような仮焼体の厚さであることが特に好ましい。一方、上限値は特に限定されないが、例えば、40 mm以下であってもよく、30 mm以下であってもよい。なお、前記嵩密度の測定方法の詳細は、実施例において後述する。また、前記ジルコニア仮焼体より作製された厚さ10 mm未満の仮焼体の試験片を用いて、アルキメデス法にて測定される嵩密度も、 3.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 3.1 g/cm^3 以上であることがより好ましい。さらに、前記ジルコニア仮焼体より作製された厚さ10 mm未満の仮焼体の試験片を用いて、アルキメデス法にて測定される嵩密度に対する前記厚さ10 mm以上の仮焼体の試験片を用いてアルキメデス法にて測定される嵩密度の割合は、厚さによらず透光性に優れる点から、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、100%であることがさらに好ましい。

【0019】

前記したように本発明のジルコニア仮焼体は、焼成時間が短く、かつ得られるジルコニア焼結体が厚さによらず透光性に優れる。より具体的には、本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有するジルコニア仮焼体であって、前記ジルコニア仮焼体を30分間焼成して、厚さが1 mmである第1の焼結体と、厚さが10 mmである第2の焼結体とを作製し、第1の焼結体から作製した厚さ0.5 mmの試験片の第1の透光性（以下、単に「第1の透光性」ともいう。）と、第2の焼結体から作製した厚さ0.5 mmの試験片の第2の透光性（以下、単に「第2の透光性」ともいう。）とを比較したとき、前記第1の透光性に対する前記第2の透光性の割合（ L_2^*/L_1^* ）が90%以上であり、好ましくは92%以上であり、より好ましくは95%以上である。また前記第1の透光性（ L_1^* ）及び第2の透光性（ L_2^* ）は、10以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましく、14以上であることがさらに好ましく、16以上であることが特に好ましい。なお、前記透光性の測定方法の詳細は、実施例において後述する。ジルコニア仮焼体を焼成して焼結体を得る際

10

20

30

40

50

の焼成温度は、例えば、1400 以上が好ましく、1450 以上がより好ましい。また、該焼成温度は、例えば、1650 以下が好ましく、1600 以下がより好ましい。

【0020】

以下、本発明のジルコニア仮焼体について詳細を説明する。ジルコニア仮焼体は、ジルコニア焼結体の前駆体（中間製品）となり得るものである。本発明において、ジルコニア仮焼体とは、例えば、ジルコニア粒子（粉末）が完全には焼結していない状態でブロック化したものをいうことができる。

【0021】

本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有する。該安定化剤は、部分安定化ジルコニアを形成可能なものが好ましい。該安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム（CaO）、酸化マグネシウム（MgO）、イットリア、酸化セリウム（CeO₂）、酸化スカンジウム（Sc₂O₃）、酸化ニオブ（Nb₂O₅）、酸化ランタン（La₂O₃）、酸化エルビウム（Er₂O₃）、酸化プラセオジウム（Pr₆O₁₁）、酸化サマリウム（Sm₂O₃）、酸化ユウロピウム（Eu₂O₃）及び酸化ツリウム（Tm₂O₃）等の酸化物が挙げられ、イットリアが好ましい。本発明のジルコニア仮焼体及びその焼結体中の安定化剤の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP；Inductively Coupled Plasma）発光分光分析、蛍光X線分析等によって測定することができる。本発明のジルコニア仮焼体において、該安定化剤の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計molに対して、0.1～1.8mol%が好ましく、1～1.5mol%がより好ましい。

【0022】

本発明のジルコニア仮焼体におけるジルコニアの主たる結晶系は単斜晶系であることが好ましい。本発明において、「主たる結晶系が単斜晶系である」とは、ジルコニア中のすべての結晶系（単斜晶系、正方晶系及び立方晶系）の総量に対して以下の数式（2）で算出されるジルコニア中の単斜晶系の割合 f_m が50%以上の割合を占めるものを指す。本発明のジルコニア仮焼体において、以下の数式（2）で算出されるジルコニア中の単斜晶系の割合 f_m は、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系の総量に対して55%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上がさらに好ましく、75%以上がよりさらに好ましく、80%以上が特に好ましく、85%以上がさらに特に好ましく、90%以上が最も好ましい。単斜晶系の割合 f_m は、CuK 線によるX線回折（XRD；X-Ray Diffraction）パターンのピークに基づいて以下の数式（2）から算出することができる。なお、ジルコニア仮焼体における主たる結晶系は、収縮温度の高温化及び焼成時間の短縮化に寄与している可能性がある。

【0023】

本発明のジルコニア仮焼体においては、正方晶系及び立方晶系のピークが実質的に検出されなくてもよい。すなわち、単斜晶系の割合 f_m を100%とすることができる。

【0024】

【数4】

$$f_m(\%) = \frac{I_m(111) + I_m(11-1)}{I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (2)$$

【0025】

数式（2）において、 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、それぞれジルコニアの単斜晶系の（111）面及び（11-1）面のピーク強度を示す。 $I_t(111)$ は、ジルコニアの正方晶系の（111）面のピーク強度を示す。 $I_c(111)$ は、ジルコニアの立方晶系の（111）面のピーク強度を示す。

【0026】

本発明のジルコニア仮焼体において、前記安定化剤の少なくとも一部がジルコニアに固溶されていないことが必要である。安定化剤の一部がジルコニアに固溶されていないこと

は、例えば、XRDパターンによって確認することができる。ジルコニア仮焼体のXRDパターンにおいて、安定化剤に由来するピークが確認された場合には、ジルコニア仮焼体中においてジルコニアに固溶されていない安定化剤が存在していることになる。安定化剤の全量が固溶された場合には、基本的に、XRDパターンにおいて安定化剤に由来するピークは確認されない。ただし、安定化剤の結晶状態等の条件によっては、XRDパターンに安定化剤のピークが存在していない場合であっても、安定化剤がジルコニアに固溶されていないこともあり得る。ジルコニアの主たる結晶系が正方晶系及び/又は立方晶系であり、XRDパターンに安定化剤のピークが存在していない場合には、安定化剤の大部分、基本的に全部、はジルコニアに固溶しているものと考えられる。本発明のジルコニア仮焼体においては、該安定化剤の全部がジルコニアに固溶されていなくてもよい。なお、本発明において、安定化剤が固溶するとは、例えば、安定化剤に含まれる元素（原子）がジルコニアに固溶することをいう。

10

【0027】

本発明のジルコニア仮焼体から作製したジルコニア焼結体の強度及び透光性の観点から、安定化剤としてイットリアを含むことが好ましい。イットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計molに対して、3mol%以上が好ましく、3.5mol%以上がより好ましく、3.8mol%以上がさらに好ましく、4.0mol%以上が特に好ましい。イットリアの含有率が3mol%以上の場合、ジルコニア焼結体の透光性を高めることができる。また、イットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計molに対して、7.5mol%以下が好ましく、7.0mol%以下がより好ましく、6.5mol%以下がさらに好ましく、6.0mol%以下が特に好ましい。イットリアの含有率が7.5mol%以下の場合、ジルコニア焼結体の強度低下を抑制することができる。

20

【0028】

本発明のジルコニア仮焼体において、ジルコニアに固溶されていないイットリア（以下において「未固溶イットリア」ということがある）の存在率 f_y は、以下の数式（1）に基づいて算出することができる。未固溶イットリアの存在率 f_y は、0%より大きいと好ましく、1%以上がより好ましく、2%以上がさらに好ましく、3%以上が特に好ましい。未固溶イットリアの存在率 f_y の上限は、例えば15%以下であってもよいが、好適にはジルコニア仮焼体におけるイットリアの含有率に依存する。イットリアの含有率が3mol%以上4.5mol%未満であるとき、 f_y は7%以下とすることができる。イットリアの含有率が4.5mol%以上5.8mol%未満であるとき、 f_y は11%以下とすることができる。イットリアの含有率が5.8mol%以上7.5mol%未満であるとき、 f_y は15%以下とすることができる。ジルコニア仮焼体における未固溶イットリアの存在率 f_y は、主たる結晶系が単斜晶系であるジルコニアを含む仮焼体においては、仮焼温度の影響を受ける。また、原料となる、ジルコニアとイットリアを含む混合粉末の平均粒径の影響も受ける。ジルコニア仮焼体において、未固溶イットリアが存在することによって、短時間焼成においても高い透光性を有するジルコニア焼結体を得られる。

30

【0029】

本発明のジルコニア仮焼体において、イットリアの含有率が3mol%以上4.5mol%未満であるとき、 f_y は0.5%以上が好ましく、1.0%以上がより好ましく、2.0%以上がさらに好ましい。イットリアの含有率が4.5mol%以上5.8mol%未満であるとき、 f_y は1%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上がさらに好ましい。イットリアの含有率が5.8mol%以上7.5mol%以下であるとき、 f_y は2%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、4%以上がさらに好ましい。本発明のジルコニア仮焼体において、イットリアの含有率が3mol%以上4.5mol%未満であるとき、 f_m/f_y は20~200が好ましく、25~100がより好ましく、30~60がさらに好ましい。イットリアの含有率が4.5mol%以上5.8mol%未満であるとき、 f_m/f_y は5~45が好ましく、10~40がより好ましく、15~35がさらに好ましい。イットリアの含有率が5.8mol%以上7.5mol%以下であるとき、 f_m/f_y は2~40が好ましく、5~35がより好ましく、10~30がさら

40

50

に好ましい。

【 0 0 3 0 】

【 数 5 】

$$f_y(\%) = \frac{I_y(111)}{I_y(111) + I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

【 0 0 3 1 】

数式 (1) において、 $I_y(111)$ は、CuK 線による XRD パターンにおける $2\theta = 29^\circ$ 付近のイットリアの (1 1 1) 面のピーク強度を示す。 $I_m(111)$ 及び $I_m(11-1)$ は、ジルコニアの単斜晶系の (1 1 1) 面及び (1 1 - 1) 面のピーク強度を示す。 $I_t(111)$ は、ジルコニアの正方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示す。 $I_c(111)$ は、ジルコニアの立方晶系の (1 1 1) 面のピーク強度を示す。

【 0 0 3 2 】

上記数式 (1) は、 $I_y(111)$ の代わりに他のピークを代入することによって、イットリア以外の安定化剤の未固溶存在率の算出にも適用することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明のジルコニア仮焼体の曲げ強さは、機械的加工を可能にする強度を確保するために、15 MPa 以上が好ましい。また、仮焼体の曲げ強さは、機械的加工を容易にするために、70 MPa 以下が好ましく、60 MPa 以下がより好ましい。

【 0 0 3 4 】

前記曲げ強さは、ISO 6872 : 2015 (Dentistry-Ceramic materials) に準拠して測定することができるが、試験片の大きさの条件のみを変えて、5 mm × 10 mm × 50 mm の大きさの試験片を用いて測定を行う。該試験片の面及び C 面 (試験片の角を 45° の角度で面取りした面) は、600 番のサンドペーパーで長手方向に面仕上げする。該試験片は、最も広い面が鉛直方向 (荷重方向) を向くように配置する。3 点曲げ試験測定において、支点間距離 (スパン) は 30 mm、クロスヘッドスピードは 0.5 mm / 分とする。

【 0 0 3 5 】

本発明のジルコニア仮焼体は、本発明の効果を奏する限り、ジルコニア及び安定化剤以外の添加物を含有してもよい。該添加物としては、例えば、着色剤 (顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、シリカ (SiO_2) 等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

前記顔料としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物 (具体的には、NiO、 Cr_2O_3 等) が挙げられ、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、及び Tb からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物が好ましく、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Sm、Eu、Gd、及び Tb からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物がより好ましい。また、本発明のジルコニア仮焼体は、酸化エルビウム (Er_2O_3) を含まないものであってもよい。前記複合顔料としては、例えば、(Zr, V) O_2 、Fe (Fe, Cr) $_2O_4$ 、(Ni, Co, Fe) (Fe, Cr) $_2O_4$ ・ZrSiO₄、(Co, Zn) Al_2O_4 等が挙げられる。蛍光剤としては、例えば、 Y_2SiO_5 : Ce、 Y_2SiO_5 : Tb、(Y, Gd, Eu) BO_3 、 Y_2O_3 : Eu、YAG : Ce、 $ZnGa_2O_4$: Zn、BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu 等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明のジルコニア仮焼体は、ジルコニア粒子と安定化剤とを含む原料粉末から形成されたジルコニア成形体をジルコニア粒子が焼結に至らない温度で焼成 (すなわち仮焼) し

10

20

30

40

50

て作製することができる。本発明のジルコニア成形体は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤と、を含有し、前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されていない。本発明のジルコニア成形体の製造方法は、ジルコニアと前記安定化剤からなる混合粉末を175 MPa以上の圧力でプレス成形して、ジルコニア成形体を得る工程（以下、「ジルコニア成形体の作製工程」ともいう。）を含む。焼結後の厚さが小さいジルコニア仮焼体だけでなく、焼結後の厚さが大きいジルコニア仮焼体（例えば、厚さが10 mm以上であるジルコニア仮焼体）においても 3.0 g/cm^3 以上の嵩密度が得られる点から、前記圧力は190 MPa以上が好ましく、200 MPa以上がより好ましく、215 MPa以上がさらに好ましく、220 MPa以上が特に好ましい。前記圧力でプレス成形することにより、厚さによらずジルコニア成形体（ひいては得られるジルコニア仮焼体）の嵩密度を高めることができる。前記混合粉末をプレス成形する際の圧力の上限は、特に限定されず、600 MPa以下であってもよく、500 MPa以下であってもよく、400 MPa以下であってもよい。圧力が高すぎる場合、成形体を型から外す際にクラックが発生するおそれがある。なお、本明細書において、前記175 MPa以上の圧力はプレス成形時の最大圧力を意味する。該ジルコニア成形体を800～1200 で仮焼することにより、本発明のジルコニア仮焼体が得られる。仮焼温度は、特に限定されず、850 以上であってもよく、900 以上であってもよく、950 以上であってもよい。また、仮焼温度は、1150 以下であってもよく、1100 以下であってもよく、1050 以下であってもよい。従来、ジルコニア成形体の製造方法に用いるジルコニア粉末としては、主たる結晶系が正方晶系であるイットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体（Y-TZP、イットリア含有率：3 mol%、TZ-3Yグレード又は商品名「Zpex」、東ソー株式会社製）、主たる結晶系が正方晶系及び立方晶系である部分安定化ジルコニア（PSZ、イットリア含有率：5～5.3 mol%、TZ-5Yグレード又は商品名「Zpex Smile」、東ソー株式会社製）、主たる結晶系が立方晶系である部分安定化ジルコニア（PSZ）等の市販品が知られているが、本発明のジルコニア成形体の製造方法では、主たる結晶系が単斜晶系のジルコニア粉末を用いることが好ましい。本発明のジルコニア成形体の製造方法に用いる安定化剤は、上述のジルコニア仮焼体と同様である。

【0038】

以下、本発明のジルコニア仮焼体の製造方法の好適な一例として、詳細を説明する。まず、ジルコニア成形体の原料粉末を製造する。主たる結晶系が単斜晶系のジルコニア粉末と安定化剤の粉末（例えば、イットリア粉末）とを用いて、所望の安定化剤（例えば、イットリア）の含有率となるように混合物を作製する。本発明のジルコニア仮焼体の製造方法では、主たる結晶系が単斜晶系のジルコニア粉末を用いることが好ましい。次に、この混合物を水に添加してスラリーを作製し、所望の粒径（例えば、平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 以下）になるまでボールミルで湿式粉碎混合する。粉碎後のスラリーをスプレードライヤで乾燥させて造粒する。得られた粉末をジルコニア粒子が焼結に至らない温度（例えば、800～1200 ）で焼成して、粉末（一次粉末）を作製する。一次粉末には顔料を添加してもよい。その後、一次粉末を水に添加してスラリーを作製し、所望の粒径（例えば、平均粒径 $0.13 \mu\text{m}$ 以下）になるまでボールミルで湿式粉碎混合する。粉碎後のスラリーに必要に応じてバインダ等の添加剤を添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、混合粉末（二次粉末）を作製する。所定の金型に、前記二次粉末を充填し、上面をすりきって上面を平坦にならし、上型をセットし、一軸プレス成形機によって、前記二次粉末をプレス成形して、ジルコニア成形体を得る。前記したように前記混合粉末をプレス成形する際の圧力は、175 MPa以上とする必要がある。プレス成形は、175 MPa以上であれば、多段階としてもよく、単一段階（1回のみ）としてもよいが、簡便に製造でき、工業的に有利であることから、単一段階としてもよい。なお、得られたジルコニア成形体をさらにCIP（Cold Isostatic Press）成形をしてもよく、しなくてもよい。ある好適な実施形態としては、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤を含む混合粉末を175 MPa以上の圧力でプレス成形して、ジルコニア成形体を得る工程；及び

10

20

30

40

50

得られるジルコニア成形体を 800 ~ 1200 で焼成する工程を含み、前記安定化剤の少なくとも一部はジルコニアに固溶されていない、ジルコニア仮焼体の製造方法が挙げられる。他の好適な実施形態としては、CIP 成形工程を含まない、ジルコニア仮焼体の製造方法が挙げられる。

【0039】

後述のように、複層構造のジルコニア仮焼体を製造する場合には、ジルコニア成形体を複層構造とするために、前記製造方法において一次粉末を少なくとも 2 つ（好適には 4 つ）に分ければよい。以下、例えば、一次粉末を 4 つに分ける場合について説明する。第 1 ~ 第 4 粉末として、各粉末に対して顔料を添加する。顔料の含有率に相違が生じるように、一方には顔料を添加せず、他方には、顔料を添加してもよい。その後、顔料を添加した各粉末を水に添加してそれぞれスラリーを作製し、所望の粒径になるまでボールミルで湿式粉碎混合する。粉碎後のスラリーに必要に応じてバインダ等の添加剤を添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、第 1 ~ 第 4 粉末の 4 種類の粉末（二次粉末）を作製する。次に、所定の金型に、前記二次粉末の第 1 粉末を充填し、上面をすりきって第 1 粉末の上面を平坦にならし、続けて、第 1 粉末上に第 2 粉末を充填し、上面をすりきって第 2 粉末の上面を平坦にならす。同様に、第 2 粉末上に第 3 粉末を充填し、上面をすりきって第 3 粉末の上面を平坦にならす。さらに、第 3 粉末上に第 4 粉末を充填し、上面をすりきって第 4 粉末の上面を平坦にならす。最後に、上型をセットし、一軸プレス成形機によって、前記 4 種類の二次粉末（混合粉末）をプレス成形する。前記したように前記混合粉末をプレス成形する際の圧力は、175 MPa 以上とする必要がある。なお、得られた 4 層構造のジルコニア成形体をさらに CIP 成形をしてもよく、しなくてもよい。

【0040】

次いで、上記のようにして得られたジルコニア成形体を仮焼して、ジルコニア成形体を得る。本発明のジルコニア成形体を仮焼する際の仮焼温度は、ブロック化を確実にするため、例えば、800 以上が好ましく、900 以上がより好ましく、950 以上がさらに好ましい。また、仮焼温度は、寸法精度を高めるため、例えば、1200 以下が好ましく、1150 以下がより好ましく、1100 以下がさらに好ましい。すなわち、本発明のジルコニア仮焼体の製造方法として、800 ~ 1200 であることが好ましい。このような仮焼温度であれば、安定化剤の固溶は進行しないと考えられる。

【0041】

本発明のジルコニア仮焼体は、歯科用材料として好適に用いることができる。該歯科用材料としては、例えば、ディスク（円板）形状、ブロック（直方体）形状、歯科製品形状（例えば歯冠形状）を有することができる。なお、仮焼したジルコニアディスクを CAD / CAM（Computer-Aided Design / Computer-Aided Manufacturing）システムで加工した歯科用製品（例えば歯冠形状の補綴物）も本発明のジルコニア仮焼体に含まれる。

【0042】

本発明のジルコニア仮焼体は、短時間の焼成でも透光性の高い焼結体を作製することができる。本発明のジルコニア仮焼体を適正焼成温度においてある一定時間焼成して作製した焼結体を第 3 の焼結体とする。また、本発明のジルコニア仮焼体を前記適正焼成温度で 120 分間焼成して作製した焼結体を第 4 の焼結体とする。第 3 の焼結体の焼成時間を 30 分間として、第 3 の焼結体と第 4 の焼結体の透光性を比較したとき、第 3 の焼結体の透光性が、第 4 の焼結体の透光性の 85 % 以上が好ましく、90 % 以上がより好ましく、95 % 以上がさらに好ましく、実質的に同等であることが特に好ましい。透光性を評価する際の第 3 の焼結体及び第 4 の焼結体の厚さは、例えば、1.2 mm としてもよい。さらに、第 3 の焼結体の焼成時間を 15 分間としたとき、第 3 の焼結体の透光性が、第 4 の焼結体の透光性の 85 % 以上が好ましく、90 % 以上がより好ましく、95 % 以上がさらに好ましく、実質的に同等であることが特に好ましい。以上のことから、本発明のジルコニア仮焼体は、上述の短時間焼成に関する利点を有する。なお、前記適正焼成温度は、以下の方法により規定することができる。まず、ジルコニア仮焼体を種々の温度で 120 分焼成し、その後、両面を #600 研磨加工して厚さ 1.2 mm のジルコニア焼結体の試料を得

る。得られた試料の外観を目視にて観察する。透明度が高く背景が透過する状態は、ジルコニア仮焼体が十分に焼成されているとみなすことができる。一方、透明度の低い状態あるいは白濁した状態は、焼成不足と判断できる。該判断により、十分に焼成されているとみなすことができる最低の温度がジルコニア仮焼体の適正焼成温度となる。

【0043】

本発明のジルコニア仮焼体を焼成することで、厚さによらず透光性に優れるジルコニア焼結体を得られる。ジルコニア仮焼体の焼成（焼結）工程には、一般的な歯科用陶材焼成炉を使用することができる。歯科用陶材焼成炉としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、「ノリタケ カタナ（登録商標） F - 1 N」、「ノリタケ カタナ（登録商標） F - 2」（以上、SK メディカル電子株式会社）等が挙げられる。焼成温度は、特に限定されないが、1400～1650で行うことが好ましい。本発明のジルコニア仮焼体を焼成する際の焼成時間は、特に限定されないが、60分以内であってもよく、45分以内であってもよく、30分以内であってもよい。このような短時間の焼成で、厚さによらず透光性に優れるジルコニア焼結体を得られる。

【0044】

本発明のジルコニア仮焼体は、単一の組成を有する構造であってもよいが、歯科用として好適な色調を再現する観点から、複層構造としてもよい。該複層構造としては、例えば、ジルコニア、安定化剤、顔料、ジルコニア焼結体の外観に影響を与える成分について、層毎に各含有量に変化をつけることが挙げられる。より具体的には、本発明のジルコニア仮焼体が複層構造である場合、前記ジルコニア仮焼体の一端から他端に向かう第1方向に延在する直線上において、前記一端から全長の25%までの区間にある第1点の $L^*a^*b^*$ 表色系による焼結後の (L^*, a^*, b^*) を (L_1, a_1, b_1) とし、前記他端から全長の25%までの区間にある第2点の $L^*a^*b^*$ 表色系による焼結後の (L^*, a^*, b^*) を (L_2, a_2, b_2) としたとき、

- L_1 が68.0以上90.0以下であり、
- a_1 が-3.0以上4.5以下であり、
- b_1 が0.0以上24.0以下であり、
- L_2 が60.0以上85.0以下であり、
- a_2 が-2.0以上7.0以下であり、
- b_2 が4.0以上28.0以下であり、
- $L_1 > L_2$ であり、
- $a_1 < a_2$ であり、
- $b_1 < b_2$ であり、

前記第1点から前記第2点に向かって $L^*a^*b^*$ 表色系による焼結後の (L^*, a^*, b^*) の増減傾向が変化しないことが好ましい。より好ましくは、

- L_1 が69.0以上89.0以下であり、
- a_1 が-2.7以上4.0以下であり、
- b_1 が1.0以上23.5以下であり、
- L_2 が61.5以上84.5以下であり、
- a_2 が-1.5以上6.5以下であり、
- b_2 が5.5以上26.0以下である。さらに好ましくは、
- L_1 が70.0以上87.0以下であり、
- a_1 が-2.5以上3.7以下であり、
- b_1 が2.0以上23.0以下であり、
- L_2 が63.0以上84.0以下であり、
- a_2 が-1.2以上6.0以下であり、
- b_2 が7.0以上24.0以下である。

上記の範囲を満たすことにより、平均的な天然歯の色調に適合させることができる。

【0045】

また、本発明のジルコニア仮焼体が複層構造である場合、

$L1 - L2$ が 0 超 12 . 0 以下であり、
 $a2 - a1$ が 0 超 6 . 0 以下であり、
 $b2 - b1$ が 0 超 12 . 0 以下であることが好ましい。より好ましくは、
 $L1 - L2$ が 0 超 10 . 0 以下であり、
 $a2 - a1$ が 0 超 5 . 5 以下であり、
 $b2 - b1$ が 0 超 11 . 0 以下である。さらに好ましくは、
 $L1 - L2$ が 0 超 8 . 0 以下であり、
 $a2 - a1$ が 0 超 5 . 0 以下であり、
 $b2 - b1$ が 0 超 10 . 0 以下である。特に好ましくは、
 $L1 - L2$ が 1 . 0 以上 7 . 0 以下であり、
 $a2 - a1$ が 0 . 5 以上 3 . 0 以下であり、
 $b2 - b1$ が 1 . 6 以上 6 . 5 以下である。最も好ましくは、
 $L1 - L2$ が 1 . 5 以上 6 . 4 以下であり、
 $a2 - a1$ が 0 . 8 以上 2 . 6 以下であり、
 $b2 - b1$ が 1 . 7 以上 6 . 0 以下である。

上記の範囲を満たすことにより、天然歯の色調をより好適に再現することができる。

【0046】

本発明のジルコニア仮焼体が複層構造である場合、該ジルコニア仮焼体を焼成したジルコニア焼結体は、両端を結ぶ一端から他端に向かって色が変化していることが好ましい。以下、ジルコニア焼結体の模式図として図1を用いて説明する。図1に示すジルコニア焼結体10の一端Pから他端Qに向かう第1方向Yに延在する直線上において、 L^* 値、 a^* 値及び b^* 値の増加傾向又は減少傾向は逆方向に変化しないと好ましい。すなわち、一端Pから他端Qに向かう直線上において L^* 値が減少傾向にある場合、 L^* 値が実質的に増加する区間は存在しないと好ましい。例えば、図1のように、一端Pから他端Qを結ぶ直線上の点として第1点A、第2点Dとしたとき、第1点Aと第2点Dとを結ぶ直線上において、第1点Aから第2点Dに向かって L^* 値が減少傾向にある場合、 L^* 値が1以上増加する区間が存在しないと好ましく、0 . 5 以上増加する区間が存在しないとより好ましい。また、一端Pから他端Qに向かう直線上において a^* 値が増加傾向にある場合、 a^* 値が実質的に減少する区間は存在しないと好ましい。例えば、第1点Aと第2点Dとを結ぶ直線上において、第1点Aから第2点Dに向かって a^* 値が増加傾向にある場合、 a^* 値が1以上減少する区間が存在しないと好ましく、0 . 5 以上減少する区間が存在しないとより好ましい。さらに、一端Pから他端Qに向かう直線上において b^* 値が増加傾向にある場合、 b^* 値が実質的に減少する区間は存在しないと好ましい。例えば、第1点Aと第2点Dとを結ぶ直線上において、第1点Aから第2点Dに向かって b^* 値が増加傾向にある場合、 b^* 値が1以上減少する区間が存在しないと好ましく、0 . 5 以上減少する区間が存在しないとより好ましい。

【0047】

ジルコニア焼結体10における色の变化方向は、一端Pから他端Qに向かって、 L^* 値が減少傾向にあるとき、 a^* 値及び b^* 値は増加傾向にあると好ましい。例えば、一端Pから他端Qに向かって、白色から薄黄色、薄オレンジ色又は薄茶色へと変化する。

【0048】

図1のジルコニア焼結体10において、一端Pから他端Qを結ぶ直線上の点として第1点Aと第2点Dの間の点を第3点Bとする。第3点Bの L^* a^* b^* 表色系による (L^* , a^* , b^*) を ($L3$, $a3$, $b3$) としたとき、
 $L3$ が 66 . 0 以上 89 . 0 以下であり、
 $a3$ が - 2 . 5 以上 6 . 0 以下であり、
 $b3$ が 1 . 5 以上 25 . 0 以下であり、
 $L1 > L3 > L2$ であり、
 $a1 < a3 < a2$ であり、
 $b1 < b3 < b2$ である、

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0049】

さらに、第3点Bと第2点Dの間の点を第4点Cとする。第4点の L^* 、 a^* 、 b^* 表色系による (L^*, a^*, b^*) を (L_4, a_4, b_4) としたとき、

L_4 が62.0以上86.0以下であり、

a_4 が-2.2以上7.0以下であり、

b_4 が3.5以上27.0以下であり、

$L_1 > L_3 > L_4 > L_2$ であり、

$a_1 < a_3 < a_4 < a_2$ であり、

$b_1 < b_3 < b_4 < b_2$ である、

ことが好ましい。

【0050】

以上の複層構造での (L^*, a^*, b^*) は、各層単独のジルコニア焼結体を直径14mm、厚さ1.2mmの円板となるように加工（両面は#600研磨）した後、コニカミノルタ株式会社製の分光測色計CM-3610Aを用いて、D65光源、測定モードSCI、測定径/照明径＝8mm/11mm、白背景にて測定した値である。

【0051】

図1のジルコニア焼結体10において、第1点Aは、一端Pから、一端Pと他端Q間の長さ（以下、「全長」という）の25%までの区間にあると好ましい。第3点Bは、一端Pから全長の長さの30%離れた所から、一端Pから全長の70%までの区間にあると好ましく、例えば、一端Pから全長の45%の距離にあってもよい。第2点Dは、他端Qから、全長の25%までの区間にあると好ましい。第4点Cは、他端Qから全長の30%離れた所から、他端Qから全長の70%までの区間にあると好ましく、例えば、他端Qから全長の45%（すなわち、一端Pから全長の55%）の距離にあってもよい。

【0052】

以上、図1の模式図を用いて説明してきたが、本発明において、例えば、ジルコニア仮焼体及びその焼結体が歯冠形状を有する場合、上記「一端」及び「他端」とは、切端側の端部の一点及び根元側の端部の一点を指すと好ましい。当該一点は、端面上の一点でもよいし、断面上の一点でもよい。一端又は他端から全長の25%までの区間にある点とは、例えば、一端又は他端から、歯冠の高さの10%に相当する距離離れた点をいう。

【0053】

本発明のジルコニア仮焼体が円板形状や直方体等の六面体形状を有する場合、上記「一端」及び「他端」とは、上面及び下面（底面）上の一点を指すと好ましい。当該一点は、端面上の一点でもよいし、断面上の一点でもよい。一端又は他端から全長の25%までの区間にある点とは、例えば、一端又は他端から、六面体又は円板の厚さの10%に相当する距離離れた点をいう。

【0054】

なお、本発明において、「一端から他端に向かう第1方向」とは、色が変化している方向を意味する。例えば、第1方向とは、後述の製造方法における粉末を積層する方向であると好ましい。例えば、ジルコニア仮焼体が歯冠形状を有する場合、第1方向は、切端側と根元側を結ぶ方向であると好ましい。

【0055】

本発明のジルコニア仮焼体を焼成したジルコニア焼結体は、歯科用製品に好適に使用できる。歯科用製品としては、例えば、コーピング、フレームワーク、クラウン、クラウンブリッジ、アバットメント、インプラント、インプラントスクリュー、インプラントフィクスチャー、インプラントブリッジ、インプラントバー、ブラケット、義歯床、インレー、オンレー、矯正用ワイヤー、ラミネートベニア等が挙げられる。また、その製造方法としては各用途に応じて適切な方法を選択することができるが、例えば、本発明のジルコニア仮焼体を切削加工した後に焼結することにより、歯科用製品を得ることができる。なお、該切削工程においてCAD/CAMシステムを用いることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

【実施例】

【 0 0 5 7 】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの変形が当分野において通常の知識を有する者により可能である。

【 0 0 5 8 】

[ジルコニア仮焼体の作製]

各実施例及び比較例のジルコニア仮焼体を以下の手順により作製した。

【 0 0 5 9 】

(実施例 1 ~ 6 、 比較例 1)

まず、約 1 0 0 % が単斜晶系のジルコニア粉末とイットリア粉末とを用いて、表 1 に記載のイットリアの含有率となるように混合物を作製した。次に、この混合物を水に添加してスラリーを作製し、平均粒径 0 . 1 5 μm 以下になるまでボールミルで湿式粉碎混合した。粉碎後のスラリーをスプレードライヤで乾燥させ、得られた粉末を 9 5 0 で 2 時間焼成して、粉末 (一次粉末) を作製した。なお、前記平均粒径は、レーザー回折散乱法により求めることができる。レーザー回折散乱法は、具体的に例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置 (S A L D - 2 3 0 0 : 株式会社島津製作所製) 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。

【 0 0 6 0 】

得られた一次粉末に水を添加してそれぞれスラリーを作製し、平均粒径 0 . 1 3 μm 以下になるまでボールミルで湿式粉碎混合した。粉碎後のスラリーにバインダを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、混合粉末 (二次粉末) を作製した。

【 0 0 6 1 】

次に、内寸 2 4 m m \times 1 9 m m の金型に、所定の厚さになる量の前記二次粉末を充填し、上面をすりきって平坦にならした。最後に、上型をセットし、一軸プレス成形機によって、表 1 に記載の面圧で 9 0 秒間、前記二次粉末をプレス成形して、ジルコニア成形体を得た。

【 0 0 6 2 】

得られたジルコニア成形体を 1 0 0 0 で 2 時間焼成してジルコニア仮焼体を作製した。

【 0 0 6 3 】

(比較例 2)

プレス成形時のプレス圧を 3 0 M P a とした以外は、実施例 2 と同様にして得た前記ジルコニア成形体について、さらに 1 7 0 M P a で 5 分間 C I P 成形を行った後、 1 0 0 0 で 2 時間焼成してジルコニア仮焼体を作製した。

【 0 0 6 4 】

(比較例 3 ~ 6)

比較例 3、4 では東ソー株式会社製「 Z p e x (登録商標) 」 (主たる結晶系が正方晶系) を、比較例 5、6 では東ソー株式会社製「 Z p e x S m i l e (登録商標) 」 (主たる結晶系が正方晶系及び立方晶系 : 正方晶系及び立方晶系の合計が約 9 0 %) を、前記二次粉末として用いた以外は実施例 1 と同様にして、ジルコニア仮焼体を作製した。

【 0 0 6 5 】

[未固溶イットリアの存在率 f_y の測定]

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 6 のジルコニア仮焼体について、C u K 線を用いて X R D パターンを測定し、 f_y を算出した。表 1 に、 f_y の測定結果を示す。図 2 に、実施例 1 で作製したジルコニア仮焼体の X R D パターンを示す。図 3 に、実施例 3 で作製したジルコニア仮焼体の X R D パターンを示す。図 4 に、比較例 5 で作製したジルコニア仮焼体の X R D パターンを示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

図 4 の通り、比較例 5 のジルコニア仮焼体においては、単斜晶系のジルコニアのピークは確認されなかった。また、イットリアのピークも確認されなかった。比較例 3、4 及び 6 も同様の結果となった。一方、図 2 及び図 3 より、実施例 1 及び 3 のジルコニア仮焼体においては、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系のジルコニアのピークが確認され、単斜晶系のジルコニアのピーク（図 2、3 のピーク番号 5、8）のほうが高強度であった。実施例 2、4～6 も同様の結果となった。また、実施例のいずれのジルコニア仮焼体においても、2θ が 29.4° 付近にイットリアのピーク（図 2 及び図 3 におけるピーク番号 6）も確認された。以上の結果より、実施例 1～6 のジルコニア仮焼体においては、一部のイットリアがジルコニアに固溶せずに存在しており、比較例 1～6 のジルコニア仮焼体においては、すべてのイットリアがジルコニアに固溶していると考えられる。

10

【 0 0 6 7 】

[ジルコニア仮焼体の嵩密度の測定]

実施例 1～6、比較例 1～6 のジルコニア仮焼体について、ジルコニア成形体を製造する際の二次粉末の充填量を調整することにより、厚さが 10 mm 未満となる仮焼体と、厚さが 10 mm 以上となる仮焼体を作製し、アルキメデス法によってそれぞれの嵩密度を測定した。具体的には、それぞれ厚さが 2 mm、14 mm の仮焼体を作製した。メトラートレド株式会社製電子天秤（ML204/02）に密度測定用キット（ML-DNY-43）を取り付け、空気中で測定した試料の質量と水中に吊るして測定した試料の質量からアルキメデス法により嵩密度を測定した。測定結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 6 8 】

[ジルコニア仮焼体の焼成後の透光性の測定]

実施例 1～6、比較例 1～6 のジルコニア仮焼体について、ジルコニア成形体を製造する際の二次粉末の充填量を調整することにより、焼成後の厚さが 1 mm となる仮焼体と焼成後の厚さが 10 mm となる仮焼体を作製し、発熱体に SiC を用いた電磁誘導式電気炉を用いて、表 1 に記載の焼成温度と焼成時間にて焼成し、厚さ 1 mm の第 1 の焼結体と厚さ 10 mm の第 2 の焼結体を得た。なお、焼成時間は焼成を開始してから、表 1 の最高温度に達した後に、冷却されて 800℃ に達するまでの合計時間を示す。得られた各焼結体を厚さ 0.5 mm になるまで研磨加工して、透光性の試験片を得た。なお、最終仕上げは #2000 の研磨布紙にて行った。歯科用測色装置（オリンパス株式会社製、7 band LED 光源、クリスタルアイ（Crystaleye））を用いて測定した、L*a*b* 表色系（JIS Z 8781-4:2013 測色 - 第 4 部：CIE 1976 L*a*b* 色空間）における明度（色空間）の L* 値を用いて算出した。試料の背景を白色にして測定した L* 値を第 1 の L* 値とし、第 1 の L* 値を測定した同一の試料について、試料の背景を黒色にして測定した L* 値を第 2 の L* 値とし、第 1 の L* 値から第 2 の L* 値を控除した値（ΔL*）を、透光性を示す数値とした。また、該数値を用いて、第 1 の焼結体の透光性（第 1 の透光性 L₁*）に対する、第 2 の焼結体の透光性（第 2 の透光性 L₂*）の割合を算出した。測定結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 9 】

40

【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 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|
| イットリアの含有率 (mol%) | 4 | 5 | 6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 5.3 | 5.3 |
| プレス圧 (MPa) | 200 | 200 | 200 | 175 | 225 | 200 | 150 | 130、170 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 未固溶イットリアの存在率 f_y (%) | 2.0 | 3.3 | 3.7 | 3.3 | 3.2 | 3.3 | 3.2 | 3.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 厚さ2mmの仮焼体の嵩密度 (g/cm ³) | 3.0 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.0 | 3.0 | 2.9 | 2.9 | 3.0 | 2.9 |
| 厚さ14mmの仮焼体の嵩密度 (g/cm ³) | 3.0 | 3.1 | 3.0 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 2.7 | 2.9 | 2.9 | 3.0 | 2.8 | 3.0 |
| 焼結体作製時の焼成温度 (°C) | 1515 | 1560 | 1560 | 1560 | 1560 | 1560 | 1560 | 1560 | 1515 | 1560 | 1515 | 1560 |
| 焼結体作製時の焼成時間 (分) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 60 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 厚さ1mmの焼結体の第1の透光性 $\angle L_1^*$ | 12.5 | 16.8 | 17.2 | 16.9 | 16.7 | 16.8 | 16.9 | 16.8 | 12.8 | 13.1 | 14.8 | 16.2 |
| 厚さ10mmの焼結体の第2の透光性 $\angle L_2^*$ | 12.2 | 16.5 | 15.9 | 15.8 | 16.6 | 16.7 | 14.4 | 15.0 | 5.9 | 7.1 | 9.0 | 11.4 |
| 第1の透光性に対する第2の透光性の割合 (%) | 98 | 98 | 92 | 93 | 99 | 99 | 85 | 89 | 46 | 54 | 61 | 70 |

1) 順に、一次プレス成形、CIP成形のプレス圧を表す。

【0070】

表 1 に示すように、実施例 2 のプレス圧に対して比較例 1 のプレス圧は低く、また実施例 2 のプレス圧に対して比較例 2 の一次プレス圧、及び CIP 成形時のプレス圧はいずれも低い。その結果、比較例 1 及び 2 では、厚さ 10 mm 以上の仮焼体の嵩密度が 3.0 g/cm³ 未満となっており、厚さ 10 mm の焼結体の第 2 の透光性 $\angle L_2^*$ も低く、第 1 の透光性に対する第 2 の透光性の割合が 90 % を下回っている。

【0071】

また、実施例 1 及び 2 に対して比較例 3 ~ 6 は、未固溶イットリアの存在率 f_y が 0.0 % である。その結果、厚さ 10 mm の焼結体の第 2 の透光性 $\angle L_2^*$ が著しく低く、第

10

20

30

40

50

1 の透光性に対する第 2 の透光性の割合も非常に小さくなっている。

【 0 0 7 2 】

一方で、実施例 1 ～ 6 のジルコニア仮焼体は、厚さ 1 0 m m の焼結体であっても、厚さ 1 m m の焼結体と同等の高い透光性を示しており、短時間の焼成が可能で、かつ厚さによらず焼成後の透光性に優れることが分かる。

【 0 0 7 3 】

本明細書に記載した数値範囲については、別段の記載のない場合であっても、当該範囲内に含まれる任意の数値ないし範囲が本明細書に具体的に記載されているものと解釈されるべきである。

【産業上の利用可能性】

10

【 0 0 7 4 】

本発明のジルコニア仮焼体は、歯科用材料に利用することができる。

【符号の説明】

【 0 0 7 5 】

- 1 0 ジルコニア焼結体
- A 第 1 点
- B 第 3 点
- C 第 4 点
- D 第 2 点
- P 一端
- Q 他端
- L 全長
- Y 第 1 方向

20

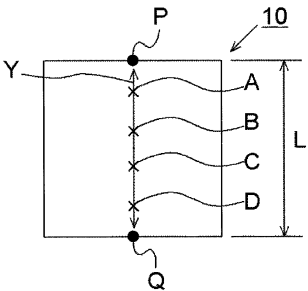
30

40

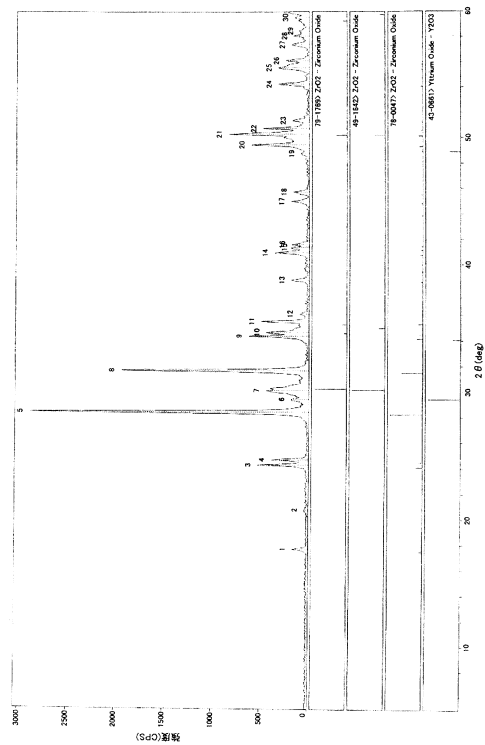
50

【図面】

【図 1】



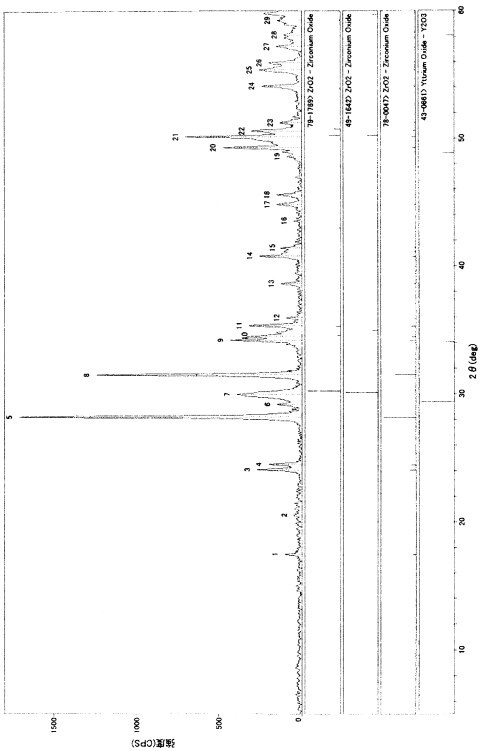
【図 2】



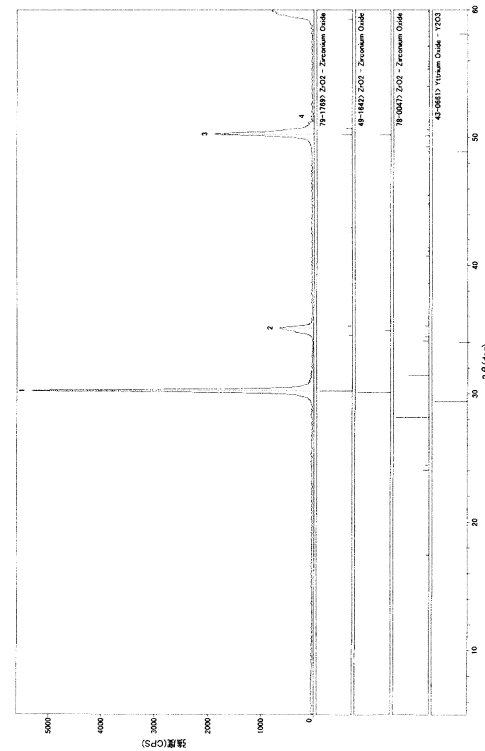
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 8 5 1 6 3 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 4 3 1 7 8 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 1 2 6 0 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 8 7 6 5 (W O , A 1)
中国特許出願公開第 1 0 9 0 9 5 9 2 1 (C N , A)
特開 2 0 2 0 - 1 4 7 4 9 4 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 1 4 7 4 9 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 5 6 3 3 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 5 6 3 3 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 6 0 6 8 7 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 3 9 0 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 0 4 B | 3 5 / 4 8 |
| A 6 1 K | 6 / 8 0 |
| A 6 1 K | 6 / 8 4 |
| A 6 1 K | 6 / 8 1 8 |