

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】令和 1 年 7 月 4 日 (2019.7.4)

【公表番号】特表 2018-524288 (P2018-524288A)

【公表日】平成 30 年 8 月 30 日 (2018.8.30)

【年通号数】公開・登録公報 2018-033

【出願番号】特願 2017-561671 (P2017-561671)

【国際特許分類】

A 6 1 K	6/04	(2006.01)
A 6 1 C	5/70	(2017.01)
A 6 1 C	8/00	(2006.01)
A 6 1 C	13/083	(2006.01)
A 6 1 C	7/14	(2006.01)
A 6 1 K	6/027	(2006.01)
A 6 1 K	6/083	(2006.01)
C 0 4 B	35/486	(2006.01)
C 0 4 B	35/632	(2006.01)
C 0 4 B	35/634	(2006.01)
C 0 4 B	35/626	(2006.01)

【 F I 】

A 6 1 K	6/04	
A 6 1 C	5/70	
A 6 1 C	8/00	Z
A 6 1 C	13/083	
A 6 1 C	7/14	
A 6 1 K	6/027	
A 6 1 K	6/083	
A 6 1 K	6/083	5 0 0
A 6 1 K	6/083	5 3 0
C 0 4 B	35/486	
C 0 4 B	35/632	5 0 0
C 0 4 B	35/634	2 4 0
C 0 4 B	35/626	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 5 月 27 日 (2019.5.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 4 9 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 4 9 6 】

【表 10】

表 6.

波長 (nm)	%T	波長 (nm)	%T	波長 (nm)	%T
300	0.05	440	38.89	580	71.26
310	0.16	450	41.83	590	72.87
320	0.55	460	44.65	600	74.41
330	1.07	470	47.34	610	75.85
340	1.83	480	49.95	620	77.17
350	3.29	490	52.61	630	78.41
360	6.49	500	55.12	640	79.56
370	11.81	510	57.43	650	80.66
380	17.81	520	59.68	660	81.77
390	22.50	530	61.88	670	82.81
400	26.30	540	63.96	680	83.73
410	29.67	550	65.93	690	84.63
420	32.84	560	67.79	700	85.49
430	35.90	570	69.56		

本開示の実施態様の一部を以下の〔項目 1〕 - 〔項目 15〕に記載する。

〔項目 1〕

三次元物品を作製するための付加製造方法における構成材料としてのプリンティングゾルの使用であって、前記プリンティングゾルが、

一又は複数の溶媒と、

前記ゾルの体積に対して 2 ～ 25 体積 % の量のナノサイズの結晶性ジルコニア粒子（ここで、前記ナノサイズの結晶性ジルコニア粒子の平均一次粒径は最大 50 nm の範囲にある）と、

式 A - B（式中、A は前記ナノサイズの結晶性ジルコニア粒子の表面に結合でき、かつ B は放射線硬化性基である）によって表される重合性表面改質剤である第 1 のモノマーと

、  
少なくとも 1 つの放射線硬化性部分を含むが、一若しくは複数の酸性基又は一若しくは複数のシラン基を含まない、任意に、第 2 のモノマーと、

一又は複数の光開始剤と、を含む、使用。

〔項目 2〕

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

波長範囲 420 ～ 600 nm において、路長 10 mm については半透明であることと、  
路長 10 mm についての測定で、420 nm において少なくとも 5 % の透過率を示すことと、

前記ゾルが、23 において 500 mPa・秒未満の粘度を有することと、

水と接触した場合、pH 値が 1 ～ 6 であることと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 に記載の使用。

〔項目 3〕

式 A - B によって表される前記重合性表面改質剤が、以下の特色：

A が酸性基又はシラン基を含むことと、

B がビニル基、特にアクリル基又はメタクリル基を含むことと、

前記ゾルの重量に対して 2 ～ 30 重量 % の量で前記ゾル中に存在することと、のうちの少なくとも 1 つ、より多く又は全てを特徴とする、項目 1 又は 2 に記載の使用。

[ 項目 4 ]

前記ナノサイズのジルコニア粒子が、以下の特色：

本質的に球状、立方状又はこれらの混合であることと、

非会合であることと、

$ZrO_2$  を 70 ~ 100 モル % の量で含むことと、

$HfO_2$  を 0 ~ 4.5 モル % の量で含むことと、

$Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $La_2O_3$  又はこれらの組み合わせから選択される安定剤を、0 ~ 30 モル % の量で含むことと、

$Al_2O_3$  を 0 ~ 1 モル % の量で含むことと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

[ 項目 5 ]

前記光開始剤が、以下の特色：

200 ~ 500 nm の範囲で放射線吸収を示すことと、

800 未満の温度で残渣を残さず燃焼可能であることと、

ベンゾフェノン、キサントン、キノン、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンゾイルオキシム又はアシルホスフィンから選択される部分を含むことと、

前記ゾルの重量に対して 0.01 ~ 3 重量 % の量で前記ゾル中に存在することと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

[ 項目 6 ]

前記溶媒が、以下の特色：

70 超又は 150 超の沸点を有することと、

25 ~ 300 g / モルの分子量を有することと、

23 で 0.1 ~ 50 mPa・秒の粘度を有することと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の使用。

[ 項目 7 ]

前記ゾルが、一又は複数の阻害剤を、好ましくは、前記ゾルの重量に対して 0.001 ~ 0.5 重量 % の量で更に含む、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

[ 項目 8 ]

前記プリンティングゾルが、以下：

25 ~ 70 重量 % の量の一又は複数の溶媒と、

2 ~ 25 体積 % の量のナノサイズの結晶性ジルコニア粒子と、

重合性表面改質剤である第 1 のモノマーを含む、2 ~ 30 重量 % の量の重合性材料と、

0.001 ~ 3 重量 % の量の光開始剤と、

0 ~ 0.5 重量 % の量の阻害剤と

(ここで、重量 % 及び体積 % は、前記プリンティングゾルの重量又は体積に対するものである)、を特徴とする、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の使用。

[ 項目 9 ]

セラミック物品の製造方法であって、前記方法が、

項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプリンティングゾルを提供する工程と、

前記プリンティングゾルを付加製造方法における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得、前記三次元物品が体積 A を有する工程と、

ゲル状態である前記三次元物品を、乾燥状態である三次元物品、好ましくはエアロゲル又はキセロゲルに移行させる工程と、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得、前記セラミック物品が体積 F を有する工程と、を含み、

体積 A > 体積 F である、方法。

[ 項目 10 ]

ゲル状態の前記三次元物品の体積 A が、その焼結状態の前記セラミック物品の体積 F よりも 50 % 超大きい、項目 9 に記載の方法。

[ 項目 11 ]

前記方法が、以下のように：

項目 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のプリンティングゾルを提供することと、

前記プリンティングゾルを付加製造方法における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得、前記三次元物品が体積 A を有することと、

層の逐次光硬化によって所望の形状を付加製造し、ゲル状態である三次元物品を得ることと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品の表面を清浄化することと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品を、35 ～ 80 の範囲の温度又は更なる光硬化によって後硬化させ、前記三次元物品が体積 B を有することと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品を別の溶媒に浸漬することと、

ゲル状態である前記三次元物品を、好ましくは超臨界乾燥工程をゲル状態である前記三次元物品に適用してエアロゲルを形成することにより、乾燥状態である三次元物品に移行させ、エアロゲルの形態の前記三次元物品が体積 C を有することと、

任意に、特に、有機成分を除去し、かつ安定性を更に高め、グリーン体を得る目的で、エアロゲル状態である前記三次元物品を 400 ～ 800 の範囲の温度まで加熱し、前記三次元物品が体積 D を有することと、

任意に、特に多孔質構造を有する予備焼結体又はホワイト体を形成する目的で、前の工程の前記三次元物品を 800 ～ 1100 の範囲の温度まで加熱し、前記三次元物品が体積 E を有することと、

任意に、特に、色を調整し、かつ所望の三次元物品を個別化する目的で、前の工程の前記三次元物品の表面の少なくとも一部を着色することと、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得、前記セラミック物品が体積 F を有することと、と記述され、

体積 A = 又は > 体積 B (該当する場合) > 体積 C (該当する場合) > 体積 D (該当する場合) > 体積 E (該当する場合) > 体積 F である、項目 9 又は 10 に記載の方法。

[ 項目 1 2 ]

前記プリンティングゾルの前記加工処理が、以下のパラメータ：

放射線に暴露されるプリンティングゾルのスライス厚：0.001 ～ 0.500 mm と

、  
5 mJ / cm<sup>2</sup> ～ 100 mJ / cm<sup>2</sup> の範囲の層当たりのエネルギー線量と、のうちの少なくとも 1 つ以上の適用により実施される、項目 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法

。

[ 項目 1 3 ]

前記方法が、以下：

前記加工処理工程中に前記構成材料を 70 超の温度まで加熱する工程と、

前記焼結工程中に圧力を加える工程と、のうちのいずれか又は全てを含まない、項目 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

[ 項目 1 4 ]

項目 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法によって得ることが可能な、又は、得られたセラミック物品であって、前記セラミック物品が、以下の特色：

密度：理論密度に対して 98.5 % 超、

半透明度：厚さ 1 mm を有する磨かれた試料についての測定で 30 % 超、

曲げ強度：ISO 6872 に従い、少なくとも 450 MPa、

正方晶相の相含量：0 ～ 100 重量 %、

立方晶相の相含量：0 ～ 100 重量 %、

x、y 又は z 方向のいずれかのサイズ：少なくとも 0.25 mm、のうちのいずれか又は全てを特徴とする、セラミック物品。

[ 項目 1 5 ]

前記セラミック物品が、歯科修復物又は歯列矯正ブラケットの形状を有する、項目 14 に記載のセラミック物品。

**【手続補正 2】****【補正対象書類名】**特許請求の範囲**【補正対象項目名】**全文**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

三次元物品を作製するための付加製造方法における構成材料としてのプリンティングゾルの使用であって、前記プリンティングゾルが、

一又は複数の溶媒と、

前記ゾルの体積に対して 2 ～ 25 体積 % の量のナノサイズの結晶性ジルコニア粒子（ここで、前記ナノサイズの結晶性ジルコニア粒子の平均一次粒径は最大 50 nm の範囲にある）と、

式 A - B（式中、A は前記ナノサイズの結晶性ジルコニア粒子の表面に結合でき、かつ B は放射線硬化性基である）によって表される重合性表面改質剤である第 1 のモノマーと、

少なくとも 1 つの放射線硬化性部分を含むが、一若しくは複数の酸性基又は一若しくは複数のシラン基を含まない、任意に、第 2 のモノマーと、

一又は複数の光開始剤と、を含む、使用。

**【請求項 2】**

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

波長範囲 420 ～ 600 nm において、路長 10 mm については半透明であることと、  
路長 10 mm についての測定で、420 nm において少なくとも 5 % の透過率を示すことと、

前記ゾルが、23 において 500 mPa・秒未満の粘度を有することと、

水と接触した場合、pH 値が 1 ～ 6 であることと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、請求項 1 に記載の使用。

**【請求項 3】**

式 A - B によって表される前記重合性表面改質剤が、以下の特色：

A が酸性基又はシラン基を含むことと、

B がビニル基、特にアクリル基又はメタクリル基を含むことと、

前記ゾルの重量に対して 2 ～ 30 重量 % の量で前記ゾル中に存在することと、のうちの少なくとも 1 つ、より多く又は全てを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の使用。

**【請求項 4】**

前記ナノサイズのジルコニア粒子が、以下の特色：

本質的に球状、立方状又はこれらの混合であることと、

非会合であることと、

ZrO<sub>2</sub> を 70 ～ 100 モル % の量で含むことと、

HfO<sub>2</sub> を 0 ～ 4.5 モル % の量で含むことと、

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、CaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又はこれらの組み合わせから選択される安定剤を、0 ～ 30 モル % の量で含むことと、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 ～ 1 モル % の量で含むことと、のうちの少なくとも 1 つ又は全てを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の使用。

**【請求項 5】**

前記光開始剤が、以下の特色：

200 ～ 500 nm の範囲で放射線吸収を示すことと、

800 未満の温度で残渣を残さず燃焼可能であることと、

ベンゾフェノン、キサントン、キノン、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンゾイルオキシム又はアシルホスフィンから選択される部分を含むことと、

前記ゾルの重量に対して 0.01 ～ 3 重量 % の量で前記ゾル中に存在することと、のう

ちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項6】

前記溶媒が、以下の特色：

70 超又は150 超の沸点を有することと、

25～300 g /モルの分子量を有することと、

23 で0.1～50 mPa・秒の粘度を有することと、のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項7】

セラミック物品の製造方法であって、前記方法が、

請求項1～6のいずれか一項に記載のプリンティングゾルを提供する工程と、

前記プリンティングゾルを付加製造方法における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得、前記三次元物品が体積Aを有する工程と、

ゲル状態である前記三次元物品を、乾燥状態である三次元物品、好ましくはエアロゲル又はキセロゲルに移行させる工程と、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得、前記セラミック物品が体積Fを有する工程と、を含み、

体積A > 体積Fである、方法。

【請求項8】

ゲル状態の前記三次元物品の体積Aが、その焼結状態の前記セラミック物品の体積Fよりも50%超大きい、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記方法が、以下のように：

請求項1～6のいずれか一項に記載のプリンティングゾルを提供することと、

前記プリンティングゾルを付加製造方法における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得、前記三次元物品が体積Aを有することと、

層の逐次光硬化によって所望の形状を付加製造し、ゲル状態である三次元物品を得ることと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品の表面を清浄化することと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品を、35～80 の範囲の温度又は更なる光硬化によって後硬化させ、前記三次元物品が体積Bを有することと、

任意に、ゲル状態である前記三次元物品を別の溶媒に浸漬することと、

ゲル状態である前記三次元物品を、好ましくは超臨界乾燥工程をゲル状態である前記三次元物品に適用してエアロゲルを形成することにより、乾燥状態である三次元物品に移行させ、エアロゲルの形態の前記三次元物品が体積Cを有することと、

任意に、特に、有機成分を除去し、かつ安定性を更に高め、グリーン体を得る目的で、エアロゲル状態である前記三次元物品を400～800 の範囲の温度まで加熱し、前記三次元物品が体積Dを有することと、

任意に、特に多孔質構造を有する予備焼結体又はホワイト体を形成する目的で、前の工程の前記三次元物品を800～1100 の範囲の温度まで加熱し、前記三次元物品が体積Eを有することと、

任意に、特に、色を調整し、かつ所望の三次元物品を個別化する目的で、前の工程の前記三次元物品の表面の少なくとも一部を着色することと、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得、前記セラミック物品が体積Fを有することと、と記述され、

体積A = 又は > 体積B (該当する場合) > 体積C (該当する場合) > 体積D (該当する場合) > 体積E (該当する場合) > 体積Fである、請求項7又は8に記載の方法。

【請求項10】

前記プリンティングゾルの前記加工処理が、以下のパラメータ：

放射線に暴露されるプリンティングゾルのスライス厚：0.001～0.500 mmと

、

5 mJ / cm<sup>2</sup> ~ 100 mJ / cm<sup>2</sup> の範囲の層当たりのエネルギー線量と、のうちの少なくとも1つ以上の適用により実施される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。