

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5331705号  
(P5331705)

(45) 発行日 平成25年10月30日 (2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日 (2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F I

**C O 4 B 35/48 (2006.01)**  
**A 6 1 C 7/14 (2006.01)**  
**A 6 1 C 5/10 (2006.01)**  
**A 6 1 C 8/00 (2006.01)**  
**A 6 1 C 13/003 (2006.01)**

C O 4 B 35/48 C  
A 6 1 C 7/00 B  
A 6 1 C 5/10  
A 6 1 C 8/00 Z  
A 6 1 C 13/00 E

請求項の数 1 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2009-544290 (P2009-544290)  
(86) (22) 出願日 平成19年12月28日 (2007.12.28)  
(65) 公表番号 特表2010-514665 (P2010-514665A)  
(43) 公表日 平成22年5月6日 (2010.5.6)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2007/089057  
(87) 国際公開番号 W02008/083282  
(87) 国際公開日 平成20年7月10日 (2008.7.10)  
審査請求日 平成22年12月1日 (2010.12.1)  
(31) 優先権主張番号 60/882,714  
(32) 優先日 平成18年12月29日 (2006.12.29)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
-3427, セント ポール, ポスト オ  
フィス ボックス 33427, スリーエ  
ム センター  
(74) 代理人 100092783  
弁理士 小林 浩  
(74) 代理人 100095360  
弁理士 片山 英二  
(74) 代理人 100093676  
弁理士 小林 純子  
(74) 代理人 100114409  
弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニア体及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50 nm以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と；

前記ジルコニアゾルを乾燥し、一次粒子を有し完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50 nm以下の寸法と、を有し、

前記未焼結体中に存在する任意の孔の直径が30 nm以下である工程と；

前記ジルコニア未焼結体を1200 以下の温度で焼結し、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体であって、

前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100 nm以下の寸法と、を有し、

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、25 nm以下である、半透明ジルコニア焼結体を提供する工程と；

を有する、半透明ジルコニア焼結体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニア体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

( 関連出願の相互参照 )

本発明は、米国特許仮出願第 6 0 / 8 8 2 7 1 4 ( 2 0 0 6 年 1 2 月 2 9 日申請 ) に優先して請求し、参照として本明細書に組み込む。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

金属酸化物粉末から作製されるセラミックス体は、しばしば良好な生体適合性及び荷重安定性のため歯科物品作製に使用されている。これらのセラミックス体は、例えばフライスカッタを使用して未焼結圧縮体又は焼結体を機械加工することにより典型的に加工される。未焼結成形体は、低間等方圧又は一方向圧手法を使用し、金属酸化物粉末を圧縮することにより作製されている。機械加工後、未焼結圧縮体は、焼結され、最終性能を実現しなければならない。焼結体は、熱間等方加工により作製され、出発金属酸化物粉末は、同時に圧縮され、焼結される。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

酸化アルミニウムは特に重要となっているが、ジルコニアが検討されており、それは、酸化アルミニウムよりもより大きな機械的強度を有するからである。正方晶系ジルコニアは、亀裂が材料内に伝搬する際に引き起こされ亀裂を止める相変態メカニズムにより並はずれた機械的強度を有する。しかし、正方晶系ジルコニアは、現在不透明であることが見出されており、したがって、歯科用途などの高い半透明性を必要とする用途から、この材料を制限している。半透明立方晶系ジルコニアが知られているが、それは比較的低い機械的強度を有する。したがって、高強度と半透明性の両方を有するセラミックス体に対して継続した要求がある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

さて、半透明正方晶系ジルコニア体が開発されている。したがって、1つの態様では、本発明は、歯科物品に有用である半透明ジルコニア焼結体を提供する。1つの実施形態では、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体であって、一次粒子は、

30

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である、半透明ジルコニア焼結体を提供される。

【 0 0 0 6 】

別の実施形態では、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

40

半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である、歯科物品が提供される。

【 0 0 0 7 】

別の態様では、本発明は、半透明ジルコニア焼結体と歯科物品とを作製するのに有用なジルコニア未焼結体を提供する。1つの実施形態において、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約30nm以下である、ジルコニア未焼結体

50

が提供される。

【 0 0 0 8 】

別の態様では、本発明は、半透明ジルコニア焼結体、ジルコニア未焼結体及び歯科物品を作製する方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

1つの実施形態において、

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

10

未焼結体中に存在する任意の孔の直径が約30nm以下である工程と、

ジルコニア未焼結体を1200以下の温度で焼結し、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である工程と、を含む半透明ジルコニア焼結体を作製する方法が提供される。

【 0 0 1 0 】

別の実施形態では、

20

50nm以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と、

ジルコニアゾルを乾燥し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を形成する工程と、を含み、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約30nm以下である、ジルコニア未焼結体を作製する方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

別の実施形態では、

30

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し

存在する任意の孔の直径が、約25nm以下である工程と、

半透明ジルコニア焼結体を成形し、歯科物品を提供する工程と、を含む歯科物品を作製する方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

別の実施形態では、

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、一次粒子は、

40

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約30nm以下である工程と、

ジルコニア未焼結体を1200以下の温度で十分な時間焼結し、部分的に焼結したジルコニア未焼結体を形成する工程と、

部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を形成する工程と、

成形され、部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程であって、一次粒子が、

50

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、  
100nm以下の寸法と、を有し、  
成形された半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である工程と、を含む歯科物品を作製する方法が提供される。

【0013】

定義

本明細書で使用する時、用語「半透明」は、1mm厚さのセラミックス体を通ずる波長350～700nmに対する少なくとも50%のパーセント光透過率を指す。

【0014】

本明細書で使用する時、用語「焼結した」及び「焼結する」は、融解することなく加熱することにより粒子から構成される粒状構造体の寸法及び/又は数の減少又は粒子間孔の除去を指す。

10

【0015】

本明細書で使用する時、用語「体」又はその変異は、三次元構造体を指す。

【0016】

本明細書で使用する時、用語「ジルコニア未焼結体」は、酸化ジルコニウム粒子から構成される三次元粒状構造体を指し、それは、焼結されていない又は部分的に焼結されている。

【0017】

本明細書で使用する時、用語「完全密度」は、孔のない体の密度を指す。

20

【0018】

本明細書で使用する時、用語「主相」は、この相が一次粒子中に50%を超える酸化ジルコニウムを含むような量で一次粒子中に存在する結晶相を指す。

【0019】

本明細書で使用する時、用語「一次粒子寸法」は、非会合単一結晶ジルコニア粒子の寸法を指す。X線回折(XRD)は、一次粒子寸法を測定するために使用することができる。

【0020】

本明細書で使用する時、用語「ゾル」は、液相(例えば水性媒質)中のコロイド粒子の分散液又は懸濁液を指す。ゾル中の粒子は、典型的に凝塊及び凝集されていない。

30

【0021】

本明細書で使用する時、用語「ジルコニア」は、酸化ジルコニウム類の種々の化学量論、最も典型的には $ZrO_2$ を指し、酸化ジルコニウム又は二酸化ジルコニウムとしても知られる場合がある。ジルコニアは、例えばイットリウムの酸化物類(例えば、 $Y_2O_3$ )などの他の化学元素の酸化物類の30重量パーセントまでを含んでもよい。

【0022】

本明細書で使用する時、用語「会合した」は、凝集及び/又は粒塊される2つ又はそれ以上の一次粒子の群を指す。同様に、用語「非会合」は、凝集及び/又は凝塊のない2つ又はそれ以上の一次粒子の群を指す。

【0023】

本明細書で使用する時、用語「凝集」は、一次粒子間の強い会合を指す。例えば、一次粒子は、互いと化学的に結合されてもよい。凝集体のより小さい粒子(例えば一次粒子)への分割は、一般に実現するのが困難である。

40

【0024】

本明細書で使用する時、用語「凝塊」は、一次粒子の弱い会合を指す。例えば、一次粒子は、荷電又は極性により緊密に保持されてもよい。凝塊体のより小さい粒子(例えば、一次粒子)への分割は、凝集体のより小さい粒子への分割ほど困難ではない。

【0025】

本明細書で使用する時、用語「流体力学粒子寸法」は、本明細書に記載した方法を使用し光子相関分光法(PCS)により測定した液相中のジルコニア粒子の体積平均粒子寸

50

法を指す。

【0026】

本明細書で使用する時、用語「水熱」は、密閉容器内で水性媒質の沸騰を防止するのに必要な圧力以上である圧力で水性媒質の標準沸点を超える温度に水性媒質を加熱する方法を指す。

【0027】

用語「含む」及びその変異（例えば、有する、含む等）は、これらの用語が説明及び請求項に現れる場合、限定した意味を有しない。

【0028】

また、本明細書では、端点により範囲に及ぶ数字の詳細説明は、その範囲内で包含される全ての数を含む（例えば、少なくとも50パーセントは、50、50.5、55、60、67.5、70、73.8等を含む）。

【0029】

本発明の上述した「課題を解決するための手段」は、本発明の開示されたすべての実施形態又はあらゆる実施を記載しようとは意図していない。以下の説明により、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願の全体にわたる複数の箇所で、例のリストによって指針が与えられており、それらの例は、個別に及び様々な組み合わせで使用されることができる。いずれの場合にも、記載したリストは、代表的な群としてのみ役立つものであり、排他的なリストとして解釈されるべきものではない。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】主相として正方晶系ジルコニアを有する例示の半透明ジルコニア焼結体の代表的なX線回折パターン。

【図2】例示の半透明焼結ジルコニア体の走査電子顕微鏡（SEM）像。

【発明を実施するための形態】

【0031】

これまで、正方晶系ジルコニア体は、40%未満のパーセント光透過率を有する不透明の材料又は半透明の材料としてのみ得ることができた。これまでの正方晶系ジルコニアの不透明度は、結晶構造の種々の格子パラメータに起因する光散乱、並びにこれらの体内の大きい粒子及び孔径に起因する。しかし、正方晶系ジルコニアを含む半透明ジルコニア焼結体は、今では、少なくとも部分的に100nm以下の焼結体の一次粒子の寸法を作製することにより提供できる。1つの実施形態では、本発明は、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である、半透明ジルコニア焼結体を提供する。

【0032】

一次粒子寸法が、透過される光の波長に比例して減少すると、一次粒子に起因する光散乱は、最小化されるか又は取り除かれる場合すらある。半透明ジルコニア焼結体のある実施形態では、一次粒子寸法は、好ましくは50nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、一次粒子寸法は、25nm以下である。

【0033】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体の上記実施形態のいずれか1つを含み、1mm厚さのジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率は、350～700nmで少なくとも60%である。これらの実施形態のいくつかでは、パーセント光透過率は、少なくとも70%である。

【0034】

半透明ジルコニア焼結体は、焼結体を含む一次粒子の主結晶相として正方晶系ジルコニ

10

20

30

40

50

アが存在するため、高い曲げ又は折り曲げ強度を提供することができる。ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体の上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも600MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも800MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも1000MPaである。曲げ強度は、ASTM標準C1161に準拠して3点曲げ試験により測定することができる。試験備品及び試験片の寸法は、強度値を計算する式がそれに応じて補正される限り、変更され、他の寸法の試料を収容することができる。

#### 【0035】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体の上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、一次粒子中に少なくとも70パーセントの酸化ジルコニウムを含む。これらの実施形態のいくつかでは、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、一次粒子中に少なくとも80パーセント、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント又は少なくとも99パーセントの酸化ジルコニウムを含む。

#### 【0036】

正方晶系酸化ジルコニウムである一次粒子中の酸化ジルコニウムの量は、X線回折パターン分析を使用して求められ、それにより、正方晶系及び立方晶系ジルコニアのレベルは、71~76度(2 $\theta$ )散乱角範囲で生じる正方晶系(220)、正方晶系(400)、及び立方晶系(400)ピークの位置を調べることに容易に識別することができる。正方晶系(220)及び(400)ピーク位置は、正方晶系(a)及び(c)格子パラメータの直接評価をそれぞれ提供し、立方晶系(400)最大は、立方晶系(a<sub>0</sub>)格子パラメータを直接評価する。格子パラメータは、シリコン内部標準の使用により補正されるピーク位置から計算される。この分析により、半透明ジルコニア焼結体中に存在する主ジルコニア相は、図1の典型的なX線回折パターンに示されるようにもっぱら正方晶系形態として現れる。半透明ジルコニア焼結体内にジルコニアの立方晶系形態が存在する直接の証拠はなかったが、この分析で少量の立方晶系ジルコニアが存在する可能性がある。

#### 【0037】

半透明ジルコニア焼結体は、小さい孔寸法を有し、それは、ジルコニアナノ粒子の蒸着時に作られ、焼結を通して維持される。したがって、大きい孔の存在に起因する光散乱は、本ジルコニア焼結体中では防止される。ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下である。ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約10nm以下である。ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約5nm以下である。

#### 【0038】

半透明ジルコニア焼結体は、従来の機械加工法により成形され、歯科物品を提供することができる。したがって、別の実施形態では、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である、歯科物品が提供される。

#### 【0039】

歯科物品のある実施形態では、成形された半透明ジルコニア焼結体の一次粒子寸法は、50nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、一次粒子寸法は、25nm以下である。

#### 【0040】

ある実施形態では、歯科物品の上記実施形態のいずれか1つを含み、1mm厚さの半透明ジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率は、350~700nmで少なくとも60%である。これらの実施形態のいくつかでは、パーセント光透過率は、少なくとも7

10

20

30

40

50

0 %である。

【0041】

ある実施形態では、歯科物品の上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも600MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも800MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも1000MPaである。

【0042】

ある実施形態では、歯科物品の上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、一次粒子中に少なくとも70パーセントの酸化ジルコニウムを含む。これらの実施形態のいくつかでは、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、一次粒子中に少なくとも80パーセント、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント又は少なくとも99パーセントの酸化ジルコニウムを含む。

【0043】

ある実施形態では、歯科物品の上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約10nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約5nm以下である。

【0044】

上記実施形態の歯科物品としては、経口環境に定置される製品の任意の形式が挙げられ、経口環境では製品の高い曲げ強度及び半透明性は有益である。ある実施形態では、歯科物品は、クラウン、ブリッジ、フレームワーク、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される。フレームワークとしては、下部構造又はクラウン若しくはブリッジの一部、例えばクラウン用コーピングが挙げられる。追加の材料又は構造、例えばベニヤ板は、所望により経口環境に定置する前にフレームワークに適用されてもよい。これらの実施形態のいくつかでは、歯科物品は、クラウン、ブリッジ又は橋脚歯である。

【0045】

別の態様では、新しいジルコニア未焼結体が提供され、それは半透明ジルコニア焼結体及び半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を作製するのに有用である。新しいジルコニア未焼結体は、小さい孔寸法及び小さい一次粒子寸法を含むミクロ構造を有し、最終的に上記半透明ジルコニア焼結体の半透明性と強度特性のベースとして機能することができる。したがって、1つの実施形態では、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約30nm以下である、ジルコニア未焼結体が提供される。

【0046】

小さい孔寸法は、高い密度に貢献する。ある実施形態では、ジルコニア未焼結体は、完全密度の少なくとも65パーセントである密度を有する。これらの実施形態のいくつかでは、密度は、完全密度の少なくとも75パーセントである。

【0047】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体の上記実施形態のいずれか1つを含み、一次粒子寸法は、25nm以下である。

【0048】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体の上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコニア未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下で

ある。

【 0 0 4 9 】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体の上記実施形態のいずれか 1 つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、ジルコニア未焼結体の一次粒子中に少なくとも 7 0 パーセントの酸化ジルコニウムを含む。これらの実施形態のいくつかでは、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、ジルコニア未焼結体の一次粒子中に少なくとも 8 0 パーセント、少なくとも 9 0 パーセント、少なくとも 9 5 パーセント又は少なくとも 9 9 パーセントの酸化ジルコニウムを含む。

【 0 0 5 0 】

別の態様では、本発明は、半透明ジルコニア焼結体、ジルコニア未焼結体、及び歯科物品を作製する方法を提供する。したがって、1 つの実施形態では、一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 5 0 パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

5 0 n m 以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約 3 0 n m 以下である工程と、

ジルコニア未焼結体を 1 2 0 0 以下の温度で焼結し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも 9 9 パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

1 0 0 n m 以下の寸法と、を有し、

半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が約 2 5 n m 以下である工程と、を含む半透明ジルコニア焼結体を作製する方法が提供される。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア未焼結体は、5 0 n m 以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と、ジルコニアゾルを乾燥し、ジルコニア未焼結体を提供する工程と、により提供される。

【 0 0 5 1 】

別の実施形態では、

5 0 n m 以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と、

ジルコニアゾルを乾燥し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも 5 0 パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を形成する工程と、を含み、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

5 0 n m 以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約 3 0 n m 以下である、ジルコニア未焼結体を作製する方法が提供される。

【 0 0 5 2 】

ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルは、米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 4 8 9 5 0 号及び同第 2 0 0 6 / 0 2 0 4 7 4 5 号に記載されたように作製することができる。ジルコニアゾルの調製も以下に記載する。

【 0 0 5 3 】

ある実施形態では、ジルコニアゾルは、カルボン酸を含む水性媒質中に分散したジルコニア粒子を含んで提供される。カルボン酸は、4 個以下の炭素原子を含み、実質的にポリエーテルカルボン酸はない。これらの実施形態のいくつかでは、カルボン酸は、酢酸である。

【 0 0 5 4 】

ある実施形態では、ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルが提供される上記実施形態のいずれか 1 つを含み、ジルコニア粒子は、ジルコニア粒子中に無機酸化物の重量を基準として 0 . 1 ~ 8 重量パーセントのイットリウムを含む。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50



ある実施形態では、ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルが提供される上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコニア粒子は、40ナノメートル以下の平均一次粒子寸法を有する。これらの実施形態のいくつかでは、平均一次粒子寸法は、30ナノメートル以下である。これらの実施形態のいくつかでは、平均一次粒子寸法は、25ナノメートル以下である。これらの実施形態のいくつかでは、平均一次粒子寸法は、20ナノメートル以下である。これらの実施形態のいくつかでは、平均一次粒子寸法は、10ナノメートル以下である。これらの実施形態のいくつかでは、平均一次粒子寸法は、5ナノメートル以下である。ジルコニア粒子の非会合粒子寸法を指す一次粒子寸法は、X線回折により求めることができる。

【0056】

10

ある実施形態では、ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルが提供される上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコニア粒子は、1～5の分散指数、3.0以下の強度平均粒子寸法と体積平均粒子寸法の比率、及び50パーセント正方晶系を超過の結晶構造を有する。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア粒子は、1～3の分散指数、3.0以下の強度平均粒子寸法と体積平均粒子寸法の比率、及び少なくとも70パーセント正方晶系である結晶構造を有する。

【0057】

ジルコニア粒子は、ゾル中に実質的に非会合（すなわち、凝集されていない及び非凝塊されていない）形態で存在する傾向がある。一次粒子間の会合の程度は、流体力学粒子寸法から求めることができる。流体力学粒子寸法は、光子相関分光法を使用して測定され、実施例の項により詳細に記載されている。用語「流体力学粒子寸法」及び「体積平均粒子寸法」は、本明細書では交換可能に使用される。ジルコニア粒子が会合している場合、流体力学粒子寸法は、ジルコニアゾル中の一次粒子の凝集体及び/又は凝塊の寸法の測定値を提供する。ジルコニア粒子が会合していない場合、流体力学粒子寸法は、一次粒子の寸法の測定値を提供する。

20

【0058】

ジルコニアゾル中の一次粒子間会合度合の定量的測定値は、分散指数である。本明細書で使用する時、「分散指数」は、一次粒子寸法で除した流体力学粒子寸法として定義される。一次粒子寸法（例えば、重量平均結晶子寸法）は、X線回折技術を使用して求められ、流体力学粒子寸法（例えば、体積平均粒子寸法）は、光子相関分光法を使用して求められる。ゾル中の一次粒子間会合が減少すると、分散指数は、値1に近づく。ジルコニア粒子は、典型的に1～5、1～4、1～3、1～2.5又は1～2の分散指数を有する。

30

【0059】

光子相関分光法は、ゾル中のジルコニア粒子を更に特徴づけるために使用することができる。例えば、粒子によって散乱された光の強度は、粒子直径の6乗に比例する。したがって、光の強度分布は、より小さい粒子よりも、より大きい粒子に影響されやすい傾向がある。強度平均寸法（例えば、ナノメートル単位で測定）は、実質的に機器により測定される光の強度分布の平均値に相当する粒子の寸法である。ジルコニア粒子は、70ナノメートル以下、60ナノメートル以下、50ナノメートル以下、40ナノメートル以下、35ナノメートル以下又は30ナノメートル以下である強度平均寸法を有する傾向がある。

40

【0060】

光子相関分光法を使用して分析時に得られた光の強度分布は、粒子の屈折率及び懸濁媒質の屈折率と組み合わせられ、球形状粒子の体積分布を計算することができる。体積分布は、所定寸法範囲の粒子に相当する粒子の合計体積の百分率を与える。体積平均寸法は、体積分布の平均に相当する粒子の寸法である。粒子の体積は、直径の3乗に比例するので、この分布は、強度平均寸法より大きい粒子にほとんど影響されない。すなわち、体積平均寸法は、強度平均寸法よりも典型的に小さい値となる。ジルコニアゾルは、50ナノメートル以下、40ナノメートル以下、30ナノメートル以下、25ナノメートル以下、20ナノメートル以下又は15ナノメートル以下である体積平均寸法を典型的に有する。体積平均寸法は、分散指数の計算に使用される。

50

## 【 0 0 6 1 】

1つの寸法だけの粒子を有する試料の場合、強度平均寸法及び体積平均寸法は同じになるはずである。したがって、強度平均寸法と体積平均寸法の比率は、粒子中の寸法の広がり  
の測定値を与える。より大きい比率が、より広い粒子寸法分布に相当する。ジルコニア  
粒子は、3.0、2.5、2.0、1.8、1.7又は1.6以下である強度平均寸法（すなわち、ナノメートル単位で測定）と体積平均寸法（すなわち、ナノメートル単位で測定）の比率を典型的に有する。

## 【 0 0 6 2 】

ジルコニアゾルは、ゾル中の一次ジルコニア粒子の小さい寸法及び非会合形態のため、  
多くの場合、高い光透過率を有する。ゾルの高い光透過率は、セラミック体などの透明又  
は半透明材料の調製に望ましい場合がある。本明細書で使用するとき、用語「光透過率」  
は、試料に入射した光の合計量で除した試料（例えば、ジルコニアゾル）を通過する光の  
量を指し、以下の式を用いてパーセントとして計算されてもよい。

$$\text{パーセント透過率} = 100 (I / I_0)$$

式中、Iは、試料を通過する光の強度であり、 $I_0$ は、試料に入射する光の強度である。  
ジルコニアゾルの光透過率は、1 cm経路長さで600ナノメートルの波長で設定され  
た紫外／可視分光光度計を使用して求められてもよい。

## 【 0 0 6 3 】

光透過率は、ゾル中のジルコニアの量の関数である。約1重量パーセントジルコニアを  
有するジルコニアゾルの場合、光透過率は、典型的に少なくとも70、80又は90パー  
セントである。約10重量パーセントジルコニアを有するジルコニアゾルの場合、光透過  
率は、典型的に少なくとも20、50又は70パーセントである。

## 【 0 0 6 4 】

焼結添加剤は、焼結時に一次粒子寸法に作用し、一次粒子寸法を制御するために使用す  
ることができる。焼結添加剤は、ジルコニア未焼結体全体にわたって均一に分布されな  
ければならない。1つの実施形態では、焼結添加剤には、ジルコニアゾルが含まれる。焼結  
添加剤は、例えば、ジルコニアゾルの調製時に含まれてもよく又はゾルが調製された後ジ  
ルコニアゾルに添加されてもよい。これらの実施形態のいくつかでは、焼結添加剤には、  
ジルコニアゾルが含まれ、焼結添加剤の屈折率とジルコニアの屈折率との差異は、0.1  
未満である。別の方法としては、これらの実施形態のいくつかでは、焼結添加剤には、ジ  
ルコニアゾルが含まれ、焼結添加剤は、アルミニウム、ニオブウム、カルシウム、及びそ  
れらの酸化物類からなる群から選択される。これらの実施形態のいくつかでは、焼結添加  
剤は、ニオブウム又はそれらの酸化物類である。

## 【 0 0 6 5 】

ジルコニア未焼結体は、ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを乾燥することにより提  
供され得る。小さい孔寸法を有する亀裂のない体を得るため、乾燥は、徐々に、低温及び  
／又は高湿度、例えば20、相対湿度80～90パーセントで行うことができる。ある  
実施形態では、ジルコニアゾルの乾燥を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコ  
ニアゾルの乾燥は、成型型内で行われる。成型型は、剛性又は可撓性である種々の材料の  
いずれから構成されてもよく、ジルコニアゾルを含むことができ、好ましくは、ジルコニ  
アゾルに対して本質的に不活性である。成型型は、得られた未焼結体の形状を画定する  
ことができる。広範囲の形状が使用できる。例えば、形状は、所望の製品形状に機械加工  
するのに好適なブロックなどの三次元構造体であることができる。あるいは、形状は、焼結  
後所望の製品形状がもたらされるようにすることができる。これらの実施形態のいくつか  
では、例えば、約5 mm × 5 mm × 5 mm以上の未焼結体が所望の場合、成型型は、2未  
満の直径と高さの比率を有する。

## 【 0 0 6 6 】

ある実施形態では、成型型内でのジルコニアゾルの乾燥を含む上記実施形態のいずれか  
1つを含み、成型型は、乾燥時にジルコニアゾルの収縮を収容することができる可撓性成  
形型である。ジルコニアゾルの乾燥の体積が減少すると、成型型の体積は比例して減少し

10

20

30

40

50

、それにより得られた未焼結体中の亀裂形成を最小限にする又は無くする。成型型は、大気圧より大きい圧力をジルコニアゾルに加えてもよい。可撓性成型型材料の例としては、可撓性膜が挙げられ、それは無孔又はナノ多孔質であることができる。

【0067】

ある実施形態では、成型型内でのジルコニアゾルの乾燥を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、成型型は、ジルコニアゾルから水を吸い上げることができるナノ多孔質成型型である。ナノ多孔質成型型は、剛性又は可撓性であることができる。ナノ多孔質成型型材料の例としては、焼石膏及びジルコニア粒子寸法より小さい孔寸法を有するナノ多孔質膜が挙げられる。

【0068】

亀裂形成を最小限度にし、ジルコニア未焼結体の密度を最大限にするため、圧力は乾燥時に加えることができる。このことは、上記したように可撓性成型型を使用して実施することができる。別の方法としては、単軸圧力は、ナノ多孔質成型型内のナノ多孔質パンチに対向することによりジルコニアゾルに加えることができる。成型型からの水除去速度は、成型型を温かい循環空気内に定置する等により増加させることができる。別の代替では、ジルコニアゾル又は部分乾燥ジルコニアゾルは、透水性膜内に包むことができ、等方圧が、グリセリン、ジメチルスルホキシド等などの吸湿性流体により加えられる。吸湿性流体は、加熱され、ゾルからの水除去速度を増加させることができる。この透水性膜法を使用する場合、ゾルは、透水性膜内に定置される前に好ましくは部分的に乾燥される（例えば、1～10%の水）。

【0069】

電気泳動蒸着法は、小さい孔寸法（及び、したがって高い密度）を有するジルコニア未焼結体を製造するためにも使用できる。膜は、膜の主表面がゾル中の対抗電極に対向した状態でジルコニアゾル中に定置することができ、電位差（例えば、5～30V）は、膜に対して加えることができる。ジルコニア粒子は、集まり、膜上に未焼結体を作る。膜の使用は、電極で粒子が作られるときに発生するおそれがある水の電解に起因する亀裂及び割れを防止する。別の代替では、ジルコニアゾルは、膜リザーバ（すなわち、膜壁により画定されるリザーバ）内に定置することができ、それは順次2つの電極間の電解質内に定置される。電位差（例えば、3～70V）の適用は、ジルコニア粒子を集めさせ、膜表面を作らせ、そしてそれは、電解質と接触しない。

【0070】

別の方法としては、ある実施形態では、ジルコニアゾルを乾燥する工程は、スプレー乾燥により行われ粉末を形成し、粉末を高温で圧縮し、未焼結体を形成する。ジルコニアゾルは、火炎又は高温壁反応器内に噴霧することができる。使用された高温のため（例えば、600～1000）、結合された酢酸（又は他のカルボン酸類）は除去される。得られる乾燥粉末は、続いて好適な高温圧縮法を使用して圧縮され、ジルコニア未焼結体を形成する。

【0071】

ある実施形態では、未焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、未焼結体の密度は、完全密度の少なくとも75パーセントである。

【0072】

ある実施形態では、未焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、未焼結体の一次粒子寸法は、25nm以下である。

【0073】

ある実施形態では、未焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下である。

【0074】

ある実施形態では、未焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、ジルコニア未焼結体の一次粒子中に少なくとも70パー

10

20

30

40

50

セントの酸化ジルコニウムを含む。これらの実施形態のいくつかでは、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、一次粒子中に少なくとも80パーセント、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント又は少なくとも99パーセントの酸化ジルコニウムを含む。

【0075】

ジルコニア未焼結体は、焼結され、半透明ジルコニア焼結体を提供する。温度を制御し、1200を超えないよう温度を保持することにより、一次粒子寸法及び孔の成長は、少なくとも部分的に焼結時に制限される。ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、1000以下の温度が、焼結時に使用される。これらの実施形態のいくつかでは、900以下の温度が、焼結時に使用される。

10

【0076】

焼結時に一次粒子寸法及び孔の成長を制限するため、いくつかの追加の技術が考慮されてもよい。これらには、2段階焼結（例えば、より短い時間に、より高い温度範囲を使用し、続いて、より長い時間に、より低い温度範囲を使用する）、真空焼結、反応性ガス焼結、電界強化焼結（例えば、放電プラズマ焼結）、熱間一方向圧又は熱間等方圧が挙げられる。

【0077】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子寸法は、50nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子寸法は、25nm以下である。

20

【0078】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約10nm以下である。

【0079】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、1mm厚さの半透明ジルコニア焼結体を通するパーセント光透過率は、350～700nmで少なくとも60%である。

【0080】

30

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも600MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも800MPaである。

【0081】

ある実施形態では、半透明ジルコニア焼結体を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子中に少なくとも70%の酸化ジルコニウムを含む。

【0082】

別の実施形態では、本発明は  
一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、一次粒子が、  
正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、  
100nm以下の寸法と、を有し  
存在する任意の孔の直径が、約25nm以下である工程と、  
半透明ジルコニア焼結体を成形し、歯科物品を提供する工程と、を含む歯科物品を製作する方法を提供する。ある実施形態では、一次粒子寸法は、50nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、一次粒子寸法は、25nm以下である。

40

【0083】

ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、1mm厚

50

さの半透明ジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率は、350～700nmで少なくとも60%である。

【0084】

ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも600MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも800MPaである。

【0085】

ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子中に少なくとも70パーセントの酸化ジルコニウムを含む。

10

【0086】

ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約10nm以下である。

【0087】

半透明ジルコニア焼結体は、機械加工の既知の方法を使用して成形できる。ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体を成形する工程は、フライス加工することにより行われる。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体を成形する工程は、デジタル撮像により得られた形状にフライス加工することにより行われる。

20

【0088】

ある実施形態では、歯科物品を提供する上記実施形態のいずれか1つを含み、歯科物品は、クラウン、ブリッジ、フレームワーク、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される。

【0089】

別の実施形態では、本発明は、

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

30

50nm以下の寸法と、を有し、

未焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約30nm以下である工程と、

ジルコニア未焼結体を1200以下の温度で十分な時間焼結し、部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を形成する工程と、

部分的に焼結したジルコニア未焼結体を成形する工程と、

成形され、部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程であって、一次粒子は、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

40

成形された半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である工程と、を含む歯科物品を作製する方法を提供する。ある実施形態では、未焼結体の密度は、完全密度の少なくとも65パーセントである。これらの実施形態のいくつかでは、未焼結体の密度は、完全密度の少なくとも75パーセントである。

【0090】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、未焼結体の一次粒子寸法は、25nm以下である。

【0091】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約25nm以下である。

50

これらの実施形態のいくつかでは、未焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約 20 nm 以下である。

【0092】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、ジルコニア未焼結体を焼結する工程は、1000 以下の温度で十分な時間行われ、部分的に焼結したジルコニア未焼結体を形成する。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア未焼結体を焼結する工程は、900 以下の温度で十分な時間行われ、部分的に焼結したジルコニア未焼結体を形成する。これらの実施形態のいくつかでは、ジルコニア未焼結体を焼結する工程は、600 以下の温度で十分な時間行われ、部分的に焼結したジルコニア未焼結体を形成する。

10

【0093】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、部分的に焼結したジルコニア未焼結体の密度は、完全密度の少なくとも75パーセント、完全密度の99パーセント未満である。

【0094】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結し成形工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、部分的に焼結したジルコニア未焼結体の成形工程は、フライス加工することにより行われる。

【0095】

ある実施形態では、ジルコニア未焼結体を部分的に焼結し成形する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、部分的に焼結したジルコニア未焼結体の成形工程は、デジタル撮像により得られた形状にフライス加工することにより行われる。

20

【0096】

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子寸法は、50 nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子寸法は、25 nm以下である。

【0097】

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、1 mm厚さの半透明ジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率は、350 ~ 700 nmで少なくとも60%である。

30

【0098】

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも600 MPaである。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体の曲げ強度は、少なくとも800 MPaである。

【0099】

40

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、正方晶系酸化ジルコニウムである主相は、半透明ジルコニア焼結体の一次粒子中に少なくとも70パーセント酸化ジルコニウムを含む。

【0100】

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形され半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか1つを含み、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約20 nm以下である。これらの実施形態のいくつかでは、半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径は、約10 nm以下である。

50

## 【 0 1 0 1 】

ある実施形態では、成形され部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、成形され半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程を含む上記実施形態のいずれか 1 つを含み、歯科物品は、クラウン、ブリッジ、フレームワーク、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される。

## 【 0 1 0 2 】

## ジルコニアゾルの調製

ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルは、ジルコニウム塩を含む第 1 供給原料を調製し、第 1 供給原料を第 1 水熱処理し、ジルコニウムを含む中間体を形成することにより作製することができる。次に、第 1 水熱処理で形成された任意の副生成物の少なくとも一部を除去することにより第 2 供給原料は形成され、第 2 供給原料を第 2 水熱処理し、ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを形成する。

10

## 【 0 1 0 3 】

第 1 供給原料は、ジルコニウム塩を含む水性前駆体溶液を形成することにより調製される。ジルコニウム塩のアニオンは、ジルコニアゾルを調製するプロセスのその後の工程時に、ジルコニウム塩のアニオンが除去できるように通常選択される。更に、アニオンは、多くの場合、非浸食性であるように選択され、水熱反応器などの処理装置に選択される材料の種類により大きい柔軟性を可能にする。

## 【 0 1 0 4 】

ジルコニウム塩のアニオンは、通常カルボン酸塩である。カルボン酸アニオンの少なくとも 50 モル・パーセントは、4 個以下の炭素原子を有する。例えば、いくつかの前駆体溶液では、カルボン酸アニオンの少なくとも 60、70、80、90、95、98 又は 99 モル・パーセントは、4 個以下の炭素原子を有する。

20

## 【 0 1 0 5 】

4 個以下の炭素原子を有する好適なカルボン酸塩としては、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩又はそれらの組み合わせが挙げられる。これらのカルボン酸アニオンは、対応揮発性酸に転化することによりそのプロセス時に多くの場合、除去することができる。

## 【 0 1 0 6 】

いくつかの前駆体溶液では、アニオンは、4 個以下の炭素原子を有するカルボン酸塩とポリエーテルカルボン酸アニオンとの混合物である。好適なポリエーテルカルボン酸アニオンは、ポリエーテル尾部を有する水溶性モノカルボン酸類（すなわち、1 分子当たり 1 個のカルボン酸基）の対応弱塩基である。ポリエーテル尾部は、一般式 - O - R - （式中、R は、例えばメチレン、エチレン及びプロピレン（n - プロピレン及びイソ - プロピレンを含む）又はそれらの組み合わせである）を有する繰り返し二官能性エーテルラジカルを含む。好適なポリエーテルカルボン酸塩類は、4 個を超える炭素原子を有し、2 - [ 2 - （2 - メトキシエトキシ）エトキシ ] 酢酸（M E E A A）及び 2 - （2 - メトキシエトキシ）酢酸（M E A A）などのポリエーテルカルボン酸類から形成されたものが挙げられるが、これらに限定されない。前駆体溶液中に含まれている場合、ポリエーテルカルボン酸塩は、前駆体溶液中のカルボン酸アニオンのモルを基準として 50 モル・パーセント以下の量で典型的に存在する。例えば、ポリエーテルカルボン酸塩の量は、前駆体溶液中のカルボン酸アニオンの 40、30、20、10、5、2 又は 1 モル・パーセント以下であることができる。

30

40

## 【 0 1 0 7 】

いくつかの前駆体溶液は、ポリエーテルカルボン酸塩類が実質的にない、4 個を超える炭素原子を有するカルボン酸塩類が実質的にない、又はそれらの組み合わせである。本明細書で使用する時、用語「ポリエーテルカルボン酸塩類が実質的にない」は、前駆体溶液中のカルボン酸塩の 1 モル・パーセント未満が、ポリエーテルカルボン酸塩類又は対応ポリエーテルカルボン酸であることを意味する。例えば、前駆体溶液中のカルボン酸塩の 0.5、0.2 又は 0.1 モル・パーセント未満は、ポリエーテルカルボン酸塩類又は対

50

応ポリエーテルカルボン酸である。本明細書で使用するとき、用語「4個を超える炭素原子を有するカルボン酸塩類が実質的にない」は、前駆体溶液中のカルボン酸塩類又は対応カルボン酸類の1モル・パーセント未満が、4個を超える炭素原子を有することを意味する。例えば、カルボン酸塩類又は対応カルボン酸類の0.5、0.2又は0.1未満が、4個を超える炭素原子を有する。

#### 【0108】

いくつかの前駆体溶液は、塩化物類などのハロゲン化物類が実質的にない。本明細書で使用するとき、用語「ハロゲン化物類が実質的にない」は、前駆体溶液が、 $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$ 又は $10^{-5}$ モル/1リットルハロゲン化物未満を有することを意味する。

#### 【0109】

ジルコニウム塩は、多くの場合酢酸ジルコニウムである。酢酸ジルコニウムは、 $ZrO_{((4-n)/2)}^{n+}(CH_3COO^-)_n$  (式中、 $n$ は1~2の範囲である)などの式により表すことができる。ジルコニウムイオンは、例えば、前駆体溶液のpHにより種々の構造で存在してもよい。酢酸ジルコニウムを作製する方法は、例えば、W. B. ブルメンサル (Blumenthal)、「ジルコニウムの化学挙動 (The Chemical Behavior of Zirconium)」(D. ファンノストランド社 (D. Van Nostrand Company)、ニュージャージー州プリンストン (Princeton)、311~338頁、1958年)に記載されている。酢酸ジルコニウムの好適な水溶液は、例えば、マグネシウムエレクトロン社 (Magnesium Elektron, Inc.) (ニュージャージー州フレミントン (Flemington)) から市販されており、17重量パーセントまでのジルコニウム、18重量パーセントまでのジルコニウム、20重量パーセントまでのジルコニウム又は22重量パーセントまでのジルコニウムを含む。

いくつかの前駆体溶液は、ジルコニウム塩に加えてイットリウム塩を含む。ジルコニウム塩の場合のように、イットリウム塩のアニオンは、後続の処理工程で除去でき、非浸食性であるよう典型的に選択される。イットリウム塩のアニオンは、多くの場合、4個以下の炭素原子を有するカルボン酸塩である。例えば、アニオンは、酢酸塩であることができる。イットリウム塩は、多くの場合、ジルコニウム1グラム当たり0.12、0.10、0.08、0.06又は0.04グラムまでの量で存在する。

#### 【0110】

前駆体溶液の液相は、典型的に主に水である。しかし、他の混和性共溶媒は、液相の重量を基準として20重量パーセントの量で液相中に含むことができる。好適な共溶媒としては、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N, N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドンが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0111】

いくつかの実施形態では、第1供給原料は、ジルコニウム塩及び任意のイットリウム塩を含む水性前駆体溶液を形成し、続いて前駆体溶液中のアニオンの少なくとも一部を除去することにより調製される。アニオンの一部を除去する当該技術分野において既知の好適な方法を使用することができる。除去方法としては、蒸発、透析、イオン交換、沈殿、濾過、及びその類が挙げられるがこれらに限定されない。いくつかの除去方法では、アニオンは、酸として除去される。理論に束縛されることを望まないが、前駆体溶液中のアニオンの部分除去は、1つ以上の後続する水熱処理工程時での凝塊及び凝集体の形成を減少させる場合がある。

#### 【0112】

前駆体溶液中のアニオンを少なくとも部分除去する1つの方法では、前駆体溶液は加熱され、アニオンの酸性形態を蒸発させることができる。例えば、4個以下の炭素原子を有するカルボン酸アニオンは、対応カルボン酸として除去することができる。より詳細には、酢酸アニオンは、酢酸として除去することができる。加熱は、カルボン酸に加えて前駆体溶液の液相 (例えば、水性媒質) を少なくとも部分的に除去することができる。液相の部分除去は、濃縮された前駆体の形成をもたらす。いくつかの方法では、固形物は、25、50、75又は100重量パーセントまで増加させることができる。濃縮された前駆体

10

20

30

40

50



は、多くの場合、少なくとも10、15、20、25、30、35又は40重量パーセントのジルコニウムを含む。例えば、濃縮された前駆体は、11～43重量パーセントのジルコニウム又は21～43重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。

【0113】

濃縮された前駆体を形成するために除去された液相の全部又は一部は、第1水熱処理前に取り替えることができる。濃縮された前駆体は、水（例えば、脱イオン水）で希釈され、第1供給原料を提供することができる。第1供給原料は、前駆体溶液の固形分よりも小さい、前駆体溶液の固形分に等しい又は前駆体溶液の固形分を超える固形分を有することができる。

【0114】

第1供給原料は、0.5～20重量パーセント又は2～15重量パーセントの範囲の固形物を典型的に有する。第1供給原料は、多くの場合、少なくとも0.2、0.5、1又は2重量パーセントのジルコニウムを含む。いくつかの実施形態では、第1供給原料は、6、8又は9重量パーセントまでのジルコニウムを含む。例えば、第1供給原料は、多くの場合、0.2～9重量パーセントのジルコニウム又は1～6重量パーセントのジルコニウムを含む。

【0115】

第1供給原料のpHは、典型的に酸性範囲である。例えば、pHは、通常6、5、4又は3未満である。

【0116】

第1供給原料は、第1水熱処理される。第1供給原料中のジルコニウム種は、部分加水分解にかけられ、ジルコニウムを含む中間体及び副生成物を形成する。同様に、第1供給原料中に存在する全ての任意のイットリウム塩は、部分加水分解にかけられてもよい。加水分解反応は、アニオンがカルボン酸塩の場合、酸性副生成物の放出によりしばしば同伴される。例えば、アニオンがギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩又は酪酸塩の場合、対応酸（すなわち、それぞれ、ギ酸、酢酸、プロピオン酸又は酪酸）は、加水分解反応時に放出することができる。

【0117】

水熱処理は、バッチ反応器又は連続反応器内で行うことができる。バッチ反応器に比べて連続反応器内では滞留時間が典型的により短く、温度が典型的により高い。水熱処理時間は、反応器の温度及び供給原料の濃度により変えることができる。反応器内の圧力は、自己生成性（すなわち、反応器の温度での水の蒸気圧）であることができ、水圧（すなわち、絞りに対する流体のポンピングに起因する圧力）であることができ又は窒素若しくはアルゴンなどの不活性ガスの添加に起因することができる。好適なバッチ水熱反応器は、例えば、パー・インスツルメンツ社（Parr Instruments Co.）（イリノイ州モリン（Moline））から入手できる。好適な連続水熱反応器は、例えば米国特許第5,453,262号（ダウソン（Dawson）ら）、同第5,652,192号（マトソン（Matson）ら）、アドシリ（Adschiri）らの「J. Am. Ceram. Soc.」（75巻、1019～1022頁、1992年）、及びダウソン（Dawson）、「セラミック・ブリティン（Ceramic Bulletin）」（67、10巻、1673～1678頁、1988年）に記載されている。

【0118】

いくつかの方法では、水熱処理の少なくとも1つは、連続反応器内で行う。例えば、第1水熱処理は、連続反応器で行うことができ、一方、第2水熱処理は、バッチ反応器で行うことができる。別の例では、第1水熱処理は、バッチ反応器で行うことができ、一方、第2水熱処理は、連続反応器で行うことができる。更に別の例では、第1及び第2水熱処理の両方は、連続反応器で行うことができる。

【0119】

第1水熱処理は、150～300、155～250又は160～200の範囲の温度でバッチ反応器内で行うことができる。バッチ反応器でのいくつかの第1水熱処理では、反応器は所望の温度に加熱され、その後、直ちに冷却される。例えば、所望の

10

20

30

40

50

温度に到達するのに約 1 時間を要する場合がある。バッチ反応器での他の第 1 水熱処理では、反応温度は、少なくとも 0.5、0.75、1 又は 2 時間保持される。反応温度での時間は、バッチ反応器では 3、3.5、4、5、6 又は 8 時間までであることができる。例えば、反応温度が保持される時間は、0.25 ~ 8 時間、0.5 ~ 6 時間又は 0.75 ~ 3.5 時間であることができる。

#### 【0120】

あるいは、第 1 水熱処理は、少なくとも 1 分の間、150 ~ 300、160 ~ 250、170 ~ 220 又は 180 ~ 215 の範囲の温度で連続反応器で行うことができる。いくつかの連続反応器では、滞留時間は、少なくとも 2、3、3.5 又は 4 分である。滞留時間は、連続反応器では、8、10、12、15 又は 20 分までであることができる。例えば、連続反応器の滞留時間は、1 ~ 20 分、2 ~ 15 分又は 3 ~ 10 分であることができる。

10

#### 【0121】

第 1 供給原料中のジルコニウム塩及び任意のイットリウム塩は、第 1 水熱処理時部分的にだけ加水分解にかけられる。第 1 水熱処理の生成物としては、液相の種々の副生成物に加えてジルコニウムを含む中間体が挙げられる。任意のイットリウム塩が第 1 供給原料中に含まれている場合、ジルコニウムを含む中間体もイットリウムを含む。ジルコニウムを含む中間体は、部分的にだけ加水分解されており、結晶性ジルコニアではない。ジルコニウムを含む中間体は、X 線回折分析に基づき本質的に非晶質である。すなわち、ジルコニウムを含む中間体の X 線回折パターンは、結晶性材料であることを示す比較的狭いピークよりもむしろ広いピークを有する傾向がある。

20

#### 【0122】

パーセント転化率（すなわち、加水分解の程度）は、例えば、熱重量分析法（TGA）を使用し、計算できる。パーセント転化率を計算する方法は、第 1 供給原料中のカルボン酸アニオンが、ポリエーテルカルボン酸塩のない、4 個を超える炭素原子を有するカルボン酸塩がない、又はそれらの組み合わせである場合、特に好適である。ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率は、以下の式で与えることができる。

$$\% \text{転化率} = 100 (A - B) / (A - C)$$

式中、A は第 1 供給原料のパーセント重量損失、B はジルコニウムを含む中間体のパーセント重量損失、及び C は、ジルコニアゾルのパーセント重量損失である。第 1 供給原料、中間体、及びジルコニアゾルのパーセント重量損失は、分析前に各試料を 120 で 30 分乾燥することにより求められる。熱重量分析器内で 85 に平衡後、各試料は、20 / 分の速度で 200 に加熱する。温度は、200 で 20 分間保持し、20 / 分の速度で 900 に増加させ、900 で 20 分間保持する。パーセント重量損失は、以下の式から計算することができる。

30

$$\% \text{重量損失} = 100 ( \text{重量}_{200\text{C}} - \text{重量}_{900\text{C}} ) / \text{重量}_{900\text{C}}$$

第 1 供給原料、ジルコニウムを含む中間体及びジルコニアゾルの場合。パーセント重量損失は、乾燥試料各々の中の無機酸化物でないものに相当する。

#### 【0123】

ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率は、典型的に 40 ~ 75 パーセントである。いくつかの方法では、ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率は、45 ~ 70 パーセント、50 ~ 70 パーセント、55 ~ 70 パーセント又は 55 ~ 65 パーセントである。パーセント転化率は、第 1 水熱処理の好適な条件を選択するために使用することができる。

40

#### 【0124】

第 1 水熱処理時の加水分解反応が、約 75 パーセントを超えるパーセント転化率でジルコニウムを含む中間体を製造するよう進めるのが可能な場合、最終ジルコニアゾルは、ジルコニアの非会合よりもむしろ会合一次粒子（例えば、凝集されている及び / 又は凝塊されている）を含む傾向にある。理論により束縛されるのを望まないが、反応の間に加水分解反応の副生成物の少なくとも一部を除去することは有利である。したがって、第 1 供給

50

原料を第 1 水熱処理し、第 2 水熱処理前に副生成物の一部を除去することは有利である。

【 0 1 2 5 】

第 2 供給原料、第 2 水熱処理される材料は、第 1 水熱処理の生成物から調製される。第 2 供給原料の調製は、通常第 1 水熱処理時生成される副生成物の少なくともいくつかを除去する工程を含む。ジルコニウム塩及び任意のイットリウム塩のアニオンから形成することができる酸は、多くの場合、第 1 水熱処理の副生成物の 1 つである。酸性副生成物が、4 個以下の炭素原子を有するカルボン酸である場合、酸は、蒸発、透析、イオン交換、沈殿、濾過、及びその類などの種々の方法により除去することができる。

【 0 1 2 6 】

第 1 水熱処理の副生成物の少なくともある程度の除去は、液相（例えば、水性媒質）の少なくともある程度の除去をもたらしこともできる。すなわち、中間体濃縮物を形成することができる。いくつかの実施形態では、液相の一部だけが除去される（すなわち、中間体濃縮物は液相を有する）。例えば、第 1 水熱処理のいくつかの生成物は、液相の一部から分離することができる固相を含む（例えば、固相は液相から沈殿させることができる）。液相の少なくとも一部は、サイホン、デカンテーション又は遠心分離によるなどの方法により除去することができる。他の実施形態では、第 1 水熱処理の生成物は乾燥され、残留物を形成する（すなわち、中間体濃縮物はほとんど又は全く液相を有しない）。中間体濃縮物の固形物は、多くの場合、10 ~ 100 重量パーセントの範囲にある。

【 0 1 2 7 】

中間体濃縮物は、典型的に少なくとも 5、8、10、20 又は 30 重量パーセントのジルコニウムを含む。中間体濃縮物は、30、40、50 又は 52 重量パーセントまでのジルコニウムを含むことができる。例えば、中間体濃縮物は、5 ~ 52 重量パーセントのジルコニウム又は 8 ~ 52 重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。

【 0 1 2 8 】

固形物が 50 重量パーセント以下の場合、中間体濃縮物は、第 2 供給原料として使用することができる。あるいは、中間体濃縮物は、水（例えば、脱イオン水）で希釈され第 2 供給原料を形成することができる。第 2 供給原料は、第 2 水熱反応器がバッチ反応器である場合、しばしば 0.5 ~ 50 重量パーセント又は 3 ~ 40 重量パーセントの固形物を含む。第 2 供給原料は、第 2 水熱反応器が連続反応器である場合、しばしば 0.5 ~ 25 重量パーセント又は 7 ~ 22 重量パーセントの固形物を含む。

【 0 1 2 9 】

第 2 供給原料は、典型的に少なくとも 0.3 重量パーセントのジルコニウムを含む。第 2 反応器がバッチ反応器である場合、第 2 供給原料は、多くの場合少なくとも 0.5、1 又は 2 重量パーセントのジルコニウムを含む。バッチ反応器の第 2 供給原料は、15、20、21、25 又は 26 重量パーセントまでのジルコニウムを含むことができる。例えば、バッチ反応器の第 2 供給原料は、0.3 ~ 26 重量パーセントのジルコニウム又は 2 ~ 21 重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。第 2 反応器が連続反応器である場合、第 2 供給原料は、多くの場合少なくとも 1、2、4 又は 8 重量パーセントのジルコニウムを含む。連続反応器の第 2 供給原料は、多くの場合 11、12 又は 13 重量パーセントまでのジルコニウムを含む。例えば、連続反応器の第 2 供給原料は、0.3 ~ 13 重量パーセントのジルコニウム又は 8 ~ 11 重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。

【 0 1 3 0 】

第 2 供給原料の pH は、典型的に 7 未満である。例えば、第 2 供給原料は、6 以下又は 5 以下である pH を有することができる。

【 0 1 3 1 】

第 2 供給原料は、第 2 水熱処理されてジルコニアゾルを形成する。バッチ反応器が第 2 水熱処理に使用される場合、反応温度は、多くの場合、少なくとも 30 分の間、150 ~ 300、160 ~ 250 又は 175 ~ 200 の範囲にある。いくつかのバッチ反応器では、滞留時間は、少なくとも 1、2 又は 4 時間である。滞留時間は、バッチ反

10

20

30

40

50

応器では8、10、12、14、16、18又は24時間までであることができる。例えば、バッチ反応器での滞留時間は、0.5～24時間、1～18時間又は1～14時間であることができる。あるいは、第2水熱処理は、少なくとも1分の間150～300、160～250、180～220又は200～215の範囲の温度で連続反応器内で行うことができる。いくつかの連続反応器では、滞留時間は、少なくとも1、2、5又は10分である。滞留時間は、連続反応器では60、80、90、100又は120分までであることができる。例えば、連続反応器の滞留時間は、1～120分、5～100分又は10～90分であることができる。

#### 【0132】

第2水熱処理時、ジルコニウムを含む中間体は、更なる加水分解にかけられる。第2水熱処理の生成物は、結晶性ジルコニア粒子を含むジルコニアゾルである。ジルコニアゾルは、120の温度で乾燥され、典型的に75～95重量パーセントの無機酸化物を含むジルコニア粒子を提供することができる。ジルコニア粒子は、ジルコニア（すなわち、 $ZrO_2$ ）に加え酸化イットリウム（すなわち、 $Y_2O_3$ ）を含むことができる。ジルコニア粒子は、例えばジルコニア粒子を表面処理することにより、ある程度の有機材料を含むこともできる。

#### 【0133】

いくつかの実施形態では、ジルコニアゾルは、第2水熱処理時に形成された副生成物を少なくとも部分的に除去するため更に処理される。副生成物は、多くの場合、ジルコニウム塩又は任意のイットリウム塩のアニオンから形成された酸である。ジルコニアゾル中のジルコニア粒子が、有機マトリックスと組み合わせられ複合材料を形成することになる場合、酸性副生成物を除去することが多くの場合望ましい。例えば、酸性副生成物は、蒸発、イオン交換、沈殿又は透析により除去することができるカルボン酸であることができる。ジルコニアゾルは、多くの場合、0.5～55重量パーセント固形物又は2～51重量パーセント固形物を含む。

#### 【0134】

ジルコニアゾルは、典型的に少なくとも0.3重量パーセントのジルコニウムを含む。例えば、ジルコニアゾルは、少なくとも1、2、5又は10重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。ジルコニアゾルは、多くの場合、34、35又は37重量パーセントまでのジルコニウムを含む。例えば、ジルコニアゾルは、0.3～37重量パーセントのジルコニア、0.5～35重量パーセントのジルコニウム又は1から34重量パーセントのジルコニウムを含むことができる。

#### 【0135】

ジルコニアゾルは、少なくとも2つの水熱処理を使用して調製される。いくつかの実施形態では、2つ以上の水熱処理が使用される。各水熱処理間で前の水熱処理で形成された酸性副生成物の少なくともいくらかは、除去することができる。

#### 【0136】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を不当に制限するものと解釈すべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0137】

特に記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書に記載される部、百分率、比率等は全て、重量による。使用される溶媒及びその他の試薬は、特に記載のない限り、シグマ・アルドリッチ・ケミカル社（Sigma-Aldrich Chemical Company）、ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee）より入手した。

#### 【0138】

##### 試験方法

##### 光子相関分光法（PCS）

体積平均粒子寸法は、マルバーンシリーズ（Malvern Series）4700粒径測定器（マ

10

20

30

40

50

サチューセッツ州サウスボロ (Southborough) のマルバーンインスツルメンツ社 (Malvern Instruments Inc.) から入手可能) を使用し光子相関分光法 (PCS) により求めた。希釈ジルコニアゾル試料は、注射器に加えた圧力を使用し、その後カバーされるガラスキューベット内に  $0.2 \mu\text{m}$  フィルターを通して濾過した。データ取得を開始する前に試料室の温度は、 $25^\circ\text{C}$  で平衡にした。供給したソフトウェアを使用して、 $90^\circ$  の角度でコンチン分析 (CONTIN analysis) を行った。コンチン (CONTIN) は、一般の逆変換問題を解析するために幅広く使用された数学的方法で S. W. プロベンチャー (Provencher) の「Comput. Phys. Commun.」(27巻、229頁、1982年) に更に記載されている。解析は、24データピンを使用して行われた。以下の値を計算に使用した。 $1.333$  に等しい水の屈折率、 $0.00089 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $0.890$  センチポイズ) に等しい水の粘度、及び  $1.9$  に等しいジルコニア粒子の屈折率。

10

## 【0139】

2つの粒子寸法測定値は、PCS データに基づき計算した。ナノメートルで報告された強度平均粒子寸法は、散乱光強度分布の平均値に対応した粒子の寸法に等しかった。散乱光強度は、粒子直径の6乗に比例した。ナノメートルでも報告された体積平均粒子寸法は、ジルコニア粒子の屈折率及び分散媒質(すなわち、水)の屈折率の両方を考慮した散乱光強度分布から計算した体積分布に由来している。体積平均粒子寸法は、体積分布の平均に相当する粒子寸法に等しかった。

## 【0140】

強度平均粒子寸法は、体積平均粒子寸法で除され、粒子寸法分布であることを示す比率を提供した。

20

## 【0141】

ジルコニアゾル中のジルコニア粒子の結晶構造及び寸法 (XRD 分析)

乾燥ジルコニア試料の粒子寸法は、瑪瑙乳鉢及び乳棒を使用し手で粉碎することにより減少させた。十分な量の試料をへらによりガラス顕微鏡スライドに塗り、その上に二重コーティングされたテープの部分を付着した。へら刃でテープに試料を強いることにより試料を接着剤内に押し付けた。へら刃の縁部で試料領域をこすることにより過剰の試料を除去し、粒子の薄い層を接着剤に付着させた。硬い表面に顕微鏡スライドを強制的に軽くたたきつけることによりこすった後残ったゆるく付着した材料を除去した。同様の方法で、鋼玉石 (リンデ (Linde)  $1.0 \mu\text{m}$  アルミナ研磨粉末、ロット番号 C062、インディアナ州インディアナポリス (Indianapolis) のユニオンカーバイド (Union Carbide)) を調製し、機器ブロードニングのため回折装置を校正するのに使用した。

30

## 【0142】

X線回折断面撮影は、反射配置、銅 K 放射線、及び散乱放射線の比例検出器登録を有するフィリップス (Philips) 垂直回折装置を使用して得られた。回折装置には、可変の入射ビームスリット、固定回折ビームスリット、及びグラファイト回折ビームモノクロメータが装着された。測量走査は、 $0.04^\circ$  のステップ寸法及び8秒の滞留時間を使用し  $25 \sim 55^\circ$  ( $2\theta$ ) で行った。 $45 \text{ kV}$  及び  $35 \text{ mA}$  の X線発生装置設定を使用した。鋼玉石標準のデータ収集は、いくつかの個々の鋼玉石マウントの3つの別々の領域上で行った。データは、薄い層試料マウントの3つの別々の領域上に集められた。

40

## 【0143】

観察した回折ピークは、回折データインターナショナルセンター (International Center for Diffraction Data: ICDD) (ペンシルベニア州ニュートンスクウェア (Newton Square)) 粉末解析データベース (セット1~47、ICDD) 内部に収容された参照回折パターンと比較して同定し、ジルコニアの立方晶系/正方晶系 (C/T) 又は単斜晶 (M) 形態のいずれかにあるとした。立方晶系のピーク (111) 及び正方晶系のピーク (101) は、合わせて報告された。各ジルコニア形態の量は、相対的に評価され、最も強い回折ピークを有するジルコニアの形態は、100の相対強度値が割り当てられた。残った結晶性ジルコニア形態の最強の線は、最も強い線を基準としてスケール変更され、1~100の値が与えられた。

50

## 【 0 1 4 4 】

鋼玉石により観察された回折最大のピーク幅は、プロファイルあてはめにより測定された。平均鋼玉石ピーク幅と鋼玉石ピーク位置（ 2 ）との関係は、これらのデータに多項式をあてはめることにより求め、鋼玉石試験範囲内の任意のピーク位置での機器幅を評価するために使用される連続関数をもたらし。ジルコニアにより観察された回折最大のピーク幅は、プロファイルあてはめ観察回折ピークにより測定した。以下のピーク幅は、存在することが認められたジルコニア相に基づき評価した。

立方晶系 / 正方晶系（ C / T ）：（ 1 1 1 ）

単斜晶（ M ）：（ - 1 1 1 ）、及び（ 1 1 1 ）

$K_1$  及び  $K_2$  波長構成成分を有するピアソン（Pearson）V I I ピーク形状モデルを説明し、全てのケースに直線バックグラウンドモデルが使用された。幅は、度の単位を有するピーク半値全幅（ F W H M ）として出された。プロファイルあてはめは、 J A D E 回折ソフトウェア式の機能を使用して達成した。試料ピーク幅は、同じ薄さの層試料マウントについて得られた 3 つの異なるデータ収集に対して評価された。

## 【 0 1 4 5 】

試料ピークは、鋼玉石機器較正からの機器幅値の補間による機器ブロードニングに対して補正され、ラジアン単位に変換されたピーク幅を補正した。シェラー（Scherrer）式が、一次結晶寸法を計算するために使用された。

結晶子寸法（ D ） =  $K / (\cos \theta)$

シェラー（Scherrer）式において、

K = 形態因子（ここでは 0 . 9 ）、

= 波長（ 1 . 5 4 0 5 9 8 ）、

= 機器ブロードニングの補正後計算されたピーク幅（ラジアン単位） = [ 計算されたピーク F W H M - 機器幅 ] （ラジアンに変換された）、式中 F W H M は、半値全幅である、及び

= 1 / 2 ピーク位置（散乱角度）

立方晶系 / 正方晶系結晶子寸法は、（ 1 1 1 ）ピークを使用し 3 つの測定値の平均として測定された。

立方晶系 / 正方晶系平均結晶子寸法 =

[ D（ 1 1 1 ）領域<sub>1</sub> + D（ 1 1 1 ）領域<sub>2</sub> + D（ 1 1 1 ）領域<sub>3</sub> ] / 3

単斜晶結晶子寸法は、（ - 1 1 1 ）ピークを使用した 3 個の測定値及び（ 1 1 1 ）ピークを使用した 3 個の測定値の平均として測定した。

単斜晶平均結晶子寸法 =

[ D（ - 1 1 1 ）領域<sub>1</sub> + D（ - 1 1 1 ）領域<sub>2</sub> + D（ - 1 1 1 ）領域<sub>3</sub> +  
D（ 1 1 1 ）領域<sub>1</sub> + D（ 1 1 1 ）領域<sub>2</sub> + D（ 1 1 1 ）領域<sub>3</sub> ] / 6

立方晶系 / 正方晶系（ C / T ）及び単斜晶相（ M ）の重量平均を計算した。

重量平均 = [（ % C / T ）（ C / T 寸法 ） +（ % M ）（ M 寸法 ）] / 1 0 0

この式において、

% C / T = Z r O<sub>2</sub> 粒子の立方晶系及び正方晶系結晶子含有量によりもたらされたパーセント結晶化度、

C / T 寸法 = 立方晶系及び正方晶系結晶子の寸法、

% M = Z r O<sub>2</sub> 粒子の単斜晶結晶子含有量によりもたらされたパーセント結晶化度、及び

M 寸法 = 単斜晶結晶子の寸法。

## 【 0 1 4 6 】

焼結体の X 線回折パターン解析

試料の調製

試料は、単結晶石英から構成されたゼロバックグラウンド検査試料ホルダー上に定置した。試料は、シリコン内部標準と混合し、 M E K スラリーとして検査試料ホルダーに加えた。

## 【 0 1 4 7 】

## データ収集

反射配置データは、フィリップス (Philips) 垂直回折装置、銅 K 放射線及び散乱放射線の比例検出器登録を使用し測量走査の形態で収集した。回折装置には、可変の入射ビームスリット、固定回折ビームスリット及びグラファイト回折ビームモノクロメータが装着された。測量走査は、 $0.02^\circ$  のステップ寸法及び 90 秒の滞留時間を使用し  $68 \sim 78^\circ$  ( $2\theta$ ) で行った。 $45 \text{ kV}$  及び  $35 \text{ mA}$  の X 線発生装置設定を使用した。得られたデータは、ピアソン (Pearson) V I I ピーク形状モデルを使用しプロファイルあてはめが行われ、シリコン及びジルコニアのピーク位置を求めた。ジルコニアピーク位置は、シリコン ( $400$ ) 及び ( $331$ ) 最大の位置を使用し、試料の透明性及び変位に対して補正された。ジルコニア格子パラメータの計算に対しては、立方晶系相 ( $400$ ) ピーク、並びに正方晶系 ( $220$ ) 及び正方晶系 ( $400$ ) ピークを適宜使用した。

10

## 【 0 1 4 8 】

## 分散指標

分散指標は、XRD により測定した重量平均結晶子寸法で除した PCS により測定した体積平均寸法に等しい。

## 【 0 1 4 9 】

## 重量パーセント固形分

重量パーセント固形分は、 $3 \sim 6$  グラムの重量の試料を  $120^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥することにより求めた。パーセント固形分は、以下の式を使用し湿潤試料 (すなわち、乾燥前の重量、重量湿潤) と乾燥試料 (すなわち、乾燥後の重量、重量乾燥) から計算することができる。

20

$$\text{重量\%固形分} = 100 (\text{重量乾燥}) / \text{重量湿潤}$$

## 【 0 1 5 0 】

## 熱重量分析法 (TGA)

ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率と無機酸化物の重量パーセントは、TA インストルメント (TA Instruments) (デラウェア州ニューカッスル (New Castle)) からの型式 2950 TGA を使用し、熱重量分析法により求めた。

## 【 0 1 5 1 】

ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率を求めるため、試料 (例えば、 $3 \sim 6$  グラム) は、初めに  $120^\circ\text{C}$ 、オープン内で 30 分加熱し、乾燥した。乾燥した試料 (例えば、 $30 \sim 60 \text{ mg}$ ) は、 $85^\circ\text{C}$  TGA で平衡にした。次に、温度は、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $200^\circ\text{C}$  に増加させ、 $200^\circ\text{C}$  で 20 分間保持し、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $900^\circ\text{C}$  に増加させ、 $900^\circ\text{C}$  で 20 分間保持した。有機材料は、 $200^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  で揮発させ、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの無機酸化物だけを残した。パーセント重量損失は、以下の式を使用して計算した。

30

$$\% \text{重量損失} = 100 (\% \text{重量}_{200^\circ\text{C}} - \% \text{重量}_{900^\circ\text{C}}) / \% \text{重量}_{900^\circ\text{C}}$$

## 【 0 1 5 2 】

$\% \text{重量}_{200^\circ\text{C}}$  は、 $200^\circ\text{C}$  での試料の重量 ( $\text{重量}_{200^\circ\text{C}}$ ) と分析 (例えば、分析前に  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した試料) に使用した乾燥した試料 ( $\text{重量乾燥}$ ) から計算した。

40

$$\% \text{重量}_{200^\circ\text{C}} = 100 (\text{重量}_{200^\circ\text{C}}) / \text{重量乾燥}$$

$\% \text{重量}_{900^\circ\text{C}}$  は、 $900^\circ\text{C}$  での試料の重量 ( $\text{重量}_{900^\circ\text{C}}$ ) と分析 (例えば、分析前に  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した試料) に使用した乾燥した試料 ( $\text{重量乾燥}$ ) から計算した。

$$\% \text{重量}_{900^\circ\text{C}} = 100 (\text{重量}_{900^\circ\text{C}}) / \text{重量乾燥}$$

## 【 0 1 5 3 】

ジルコニウムを含む中間体のパーセント転化率は、以下の式で与えられる。

$$\% \text{転化率} = 100 (A - B) / (A - C)$$

式中、A は第 1 供給原料のパーセント重量損失、B はジルコニウムを含む中間体のパーセント重量損失、及び C はジルコニアゾルのパーセント重量損失である。

## 【 0 1 5 4 】

50

重量パーセント無機酸化物は、重量パーセント固形分と 900 での重量パーセント酸化物から計算した。すなわち、重量パーセント無機酸化物は、以下の式を使用して計算することができる。

$$\text{重量\%無機酸化物} = (\text{重量\%固形分}) (\text{\%重量}_{900^{\circ}\text{C}}) / 100$$

【0155】

屈折率

屈折率は、ミルトンロイ社 (Milton Roy Co.)、ペンシルベニア州イピランド (Ivyland) から市販のアップ屈折計 (Abbe refractometer) を使用して測定した。

【0156】

(実施例 1)

可撓性成型型でのジルコニア体の調製

ピーカーの開いた上部は、可撓性熱可塑性フィルム (取引表記パラフィルム (PARAFILM) M のもとに入手可能) でカバーした。凹みは、フィルム中に形成した、この凹みは、米国特許出願公開第 2006/0148950 号に記載されたように本質的に調製されたジルコニアゾルで満たした。ジルコニアゾルは、室温での蒸発により乾燥させ、ジルコニア未焼結体を与えた。次に、ジルコニア未焼結体は、炉内でそれを加熱することにより焼結した。炉の温度は、5 / 分の速度で 900 に増加させた。炉の温度は、900 で 10 分間保持し、次に、炉ヒーターを切り、炉は、室温に冷却させた。上記したように XRD 分析による焼結ジルコニア体の分析は、正方晶系ジルコニアが体中の支配的な相であった。焼結ジルコニアは、半透明であることが観察された。

【0157】

(実施例 2)

剛性成型型内のジルコニア体の調製

その中に 1.3 cm (0.5 インチ) の直径孔を有する 3.8 cm (1.5 インチ) の直径及び約 10 cm (約 4 インチ) の長さを有するシリンダーの成型型は、歯科用プラスターを使用して調製した。プラスターを設定後、成型型は、室温で 1 日乾燥した。次に、成型型は、米国特許出願公開第 2006/0148950 号に記載されたように本質的に調製したジルコニアゾルで満たした。ジルコニアゾルは、室温での蒸発により乾燥させ、それが乾燥したとき連続して補給し、成型型キャビティの円筒形状及び約 1.3 cm (0.5 インチ) の長さを有するジルコニア未焼結体を与えた。成型型は、いくつかの片に碎かれ、ジルコニア未焼結体をそれから除去した。ジルコニア未焼結体は、この除去工程時にいくつかの片に碎いた。次に、ジルコニア未焼結体の片は、実施例 1 に記載したように焼結した。上記したように XRD 分析による焼結ジルコニア体片の分析は、正方晶系ジルコニアが支配的な相であることを示した。焼結ジルコニアは、半透明であることが観察された。

【0158】

(実施例 3)

シート形態のジルコニア体の調製

米国特許出願公開第 2006/0148950 号に記載したように本質的に調製したジルコニアゾルは、皿の底部をカバーするのに十分な量でペトリ皿内に注いだ。ペトリ皿は、対流式オープン内に 80 で定置し、ジルコニアゾルをシートに乾燥した、そしてそれは、乾燥時に小さいフレークに碎かれた。次に、フレークは、るつぽに移動し、10 / 分の速度で 900 に加熱することによりマッフル炉内で焼結した。室温に冷却後、フレークは、図 2 に示したように SEM により影像した。SEM 像は、フレークが焼結体であることを示し、ナノ粒子寸法が維持されていた。

【0159】

本明細書で引用した特許、特許文書、及び刊行物の全ての開示内容は、それぞれが個々に援用された場合と同様に、その全内容が参照によって援用される。抵触がある場合は、定義を含めて、本明細書が支配するものとする。本発明の様々な変更及び改変は、本発明の範囲及び趣旨を逸脱せずに、当業者には明らかとなるであろう。例示的な実施形態及び

10

20

30

40

50



実施例は例示のみを提供し、本発明の範囲の制限を意図しない。本発明の範囲は以下に記載する請求項にのみ制限される。

具体的には、本発明は以下のとおりである。

[ 1 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 99 パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体であって、

前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100 nm 以下の寸法と、を有し、

前記ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 25 nm 以下である、半透明ジルコニア焼結体。

10

[ 2 ]

前記一次粒子寸法が、50 nm 以下である、[ 1 ] に記載の半透明ジルコニア焼結体。

[ 3 ]

前記一次粒子寸法が、25 nm 以下である、[ 2 ] に記載の半透明ジルコニア焼結体。

[ 4 ]

1 mm 厚さの前記ジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率が、350 ~ 700 nm で少なくとも 60 % である、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一項に記載の半透明ジルコニア焼結体。

[ 5 ]

前記ジルコニア焼結体の曲げ強度が、少なくとも 600 MPa である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項に記載の半透明ジルコニア焼結体。

20

[ 6 ]

前記ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも 800 MPa である、[ 5 ] に記載の半透明ジルコニア焼結体。

[ 7 ]

正方晶系酸化ジルコニウムである前記主相が、前記一次粒子中に少なくとも 70 パーセントの酸化ジルコニウムを含む、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれか一項に記載の半透明ジルコニア焼結体。

[ 8 ]

存在する任意の孔の直径が、約 10 nm 以下である、[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一項に記載の半透明ジルコニア焼結体。

30

[ 9 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 99 パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100 nm 以下の寸法と、を有し、

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 25 nm 以下である、歯科物品。

[ 10 ]

前記一次粒子寸法が、50 nm 以下である、[ 9 ] に記載の歯科物品。

40

[ 11 ]

前記一次粒子寸法が、25 nm 以下である、[ 10 ] に記載の歯科物品。

[ 12 ]

1 mm 厚さの前記半透明ジルコニア焼結体を通過する前記パーセント光透過率が、350 ~ 700 nm で少なくとも 60 % である、[ 9 ] ~ [ 11 ] のいずれか一項に記載の歯科物品。

[ 13 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも 600 MPa である、[ 9 ] ~ [ 12 ] のいずれか一項に記載の歯科物品。

50

[ 1 4 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも 8 0 0 M P a である、[ 1 3 ] に記載の歯科物品。

[ 1 5 ]

正方晶系酸化ジルコニウムである前記主相が、前記一次粒子中に少なくとも 7 0 パーセントの酸化ジルコニウムを含む、[ 9 ] ~ [ 1 4 ] のいずれか一項に記載の歯科物品。

[ 1 6 ]

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約 1 0 n m 以下である、[ 9 ] ~ [ 1 5 ] のいずれか一項に記載の歯科物品。

[ 1 7 ]

前記歯科物品が、クラウン、ブリッジ、フレームワーク、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される、[ 9 ] ~ [ 1 6 ] のいずれか一項に記載の歯科物品。

[ 1 8 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 5 0 パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

5 0 n m 以下の寸法と、を有し、

前記未焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 3 0 n m 以下である、ジルコニア未焼結体。

[ 1 9 ]

前記密度が、完全密度の少なくとも 7 5 パーセントである、[ 1 8 ] に記載のジルコニア未焼結体。

[ 2 0 ]

前記一次粒子寸法が、2 5 n m 以下である、[ 1 8 ] 又は [ 1 9 ] に記載のジルコニア未焼結体。

[ 2 1 ]

前記未焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約 2 0 n m 以下である、[ 1 8 ] ~ [ 2 0 ] のいずれか一項に記載のジルコニア未焼結体。

[ 2 2 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 5 0 パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

5 0 n m 以下の寸法と、を有し、

前記未焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 3 0 n m 以下である工程と、

前記ジルコニア未焼結体を 1 2 0 0 以下の温度で焼結し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも 9 9 パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

1 0 0 n m 以下の寸法と、を有し、

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 2 5 n m 以下である工程と、を含む半透明ジルコニア焼結体を作製する方法。

[ 2 3 ]

5 0 n m 以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と、

前記ジルコニアゾルを乾燥し、前記ジルコニア未焼結体を提供する工程と、を更に含む、

[ 2 2 ] に記載の方法。

[ 2 4 ]

5 0 n m 以下の平均一次粒子寸法を有するジルコニア粒子を含むジルコニアゾルを提供する工程と、

10

20

30

40

50

前記ジルコニアゾルを乾燥し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも 50 パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を形成する工程と、を含み、前記一次粒子が、  
正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50 nm 以下の寸法と、を有し、

前記未焼結体中に存在する任意の孔の直径が約 30 nm 以下である、ジルコニア未焼結体を作製する方法。

[ 2 5 ]

前記ジルコニア粒子が、前記ジルコニア粒子中に無機酸化物の重量を基準として 0 . 1 ~ 8 重量%の量のイットリウムを含む、[ 2 3 ] 又は [ 2 4 ] に記載の方法。

[ 2 6 ]

前記ジルコニア粒子が、50 ナノメートル以下の平均一次粒子寸法を有する、[ 2 3 ]、[ 2 4 ]、及び [ 2 5 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 2 7 ]

前記ジルコニア粒子が、20 ナノメートル以下の平均一次粒子寸法を有する、[ 2 6 ] に記載の方法。

[ 2 8 ]

前記ジルコニア粒子が、1 ~ 3 の分散指数、3 . 0 以下の強度平均粒子寸法と体積平均粒子寸法の比率、及び少なくとも 70 パーセント正方晶系である結晶構造を有する、[ 2 3 ] ~ [ 2 7 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 2 9 ]

前記ジルコニアゾルを有する焼結添加剤を更に含み、前記焼結添加剤の屈折率とジルコニアの屈折率との差が 0 . 1 未満である、[ 2 3 ] ~ [ 2 8 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 0 ]

前記ジルコニアゾルを有する焼結添加剤を更に含み、前記焼結添加剤が、アルミニウム、ニオブウム、カルシウム、及びそれらの酸化物類からなる群から選択される、[ 2 3 ] ~ [ 2 8 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 1 ]

前記焼結添加剤が、ニオブウム又はその酸化物である、[ 3 0 ] に記載の方法。

[ 3 2 ]

前記ジルコニアゾルの乾燥が、成型型内で行われる、[ 2 3 ] ~ [ 3 1 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 3 ]

前記ジルコニアゾルの乾燥が、2 未満の直径と高さの比率を有する成型型内で行われる、[ 3 2 ] に記載の方法。

[ 3 4 ]

前記成型型が、乾燥時に前記ジルコニアゾルの収縮を収容できる可撓性成型型である、[ 3 2 ] 又は [ 3 3 ] に記載の方法。

[ 3 5 ]

前記成型型が、前記ジルコニアゾルから水を吸い上げることができるナノ多孔質成型型である、[ 3 2 ] ~ [ 3 4 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 6 ]

前記ジルコニアゾルの乾燥が、スプレー乾燥により行われ粉末を形成し、前記粉末を高温で圧縮し、前記未焼結体を形成する、[ 2 3 ] ~ [ 3 1 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 7 ]

前記未焼結体の密度が、完全密度の少なくとも 75 パーセントである、[ 2 2 ] ~ [ 3 6 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 3 8 ]

前記未焼結体の前記一次粒子寸法が、25 nm 以下である、[ 2 2 ] ~ [ 3 7 ] のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

[ 3 9 ]

前記未焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約 2 0 n m 以下である、[ 2 2 ] ~ [ 3 8 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 4 0 ]

1 0 0 0 以下の温度が、焼結時に使用される、[ 2 4 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 4 1 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子寸法が、5 0 n m 以下である、[ 2 4 ] 及び [ 4 0 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

10

[ 4 2 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子寸法が、2 5 n m 以下である、[ 4 1 ] に記載の方法。

[ 4 3 ]

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約 1 0 n m 以下である、[ 2 4 ] 、[ 4 0 ] 、[ 4 1 ] 、及び [ 4 2 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 4 4 ]

1 m m 厚さの前記半透明ジルコニア焼結体を通過するパーセント光透過率が、3 5 0 ~ 7 0 0 n m で少なくとも 6 0 % である、[ 2 4 ] 、[ 4 0 ] 、[ 4 1 ] 、[ 4 2 ] 、及び [ 4 3 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

20

[ 4 5 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも 6 0 0 M P a である、[ 2 4 ] 、[ 4 0 ] ~ [ 4 4 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 4 6 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも 8 0 0 M P a である、[ 4 5 ] に記載の方法。

[ 4 7 ]

正方晶系酸化ジルコニウムである前記主相が、前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子中に少なくとも 7 0 パーセントの酸化ジルコニウムを含む、[ 2 4 ] 、[ 4 0 ] ~ [ 4 6 ] に従属するのを除いた [ 2 2 ] 、[ 2 3 ] 、[ 2 5 ] ~ [ 3 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

30

[ 4 8 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも 9 9 パーセントの密度を有する半透明ジルコニア焼結体を提供する工程であって、前記一次粒子が、  
正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

1 0 0 n m 以下の寸法と、を有し、

存在する任意の孔の直径が、約 2 5 n m 以下である工程と、

前記半透明ジルコニア焼結体を成形し、歯科物品を提供する工程と、を含む歯科物品を製作する方法。

40

[ 4 9 ]

前記一次粒子寸法が、5 0 n m 以下である、[ 4 8 ] に記載の方法。

[ 5 0 ]

前記一次粒子寸法が、2 5 n m 以下である、[ 4 9 ] に記載の方法。

[ 5 1 ]

1 m m 厚さの前記半透明ジルコニア焼結体を通過する前記パーセント光透過率が、3 5 0 ~ 7 0 0 n m で少なくとも 6 0 % である、[ 4 8 ] ~ [ 5 0 ] のいずれか一項に記載の方法。

50

[ 5 2 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも600MPaである、[ 4 8 ] ~ [ 5 1 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 3 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも800MPaである、[ 5 2 ] に記載の方法。

[ 5 4 ]

正方晶系酸化ジルコニウムである前記主相が、前記一次粒子中に少なくとも70パーセントの前記酸化ジルコニウムを含む、[ 4 8 ] ~ [ 5 3 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 5 ]

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約10nm以下である、[ 4 8 ] ~ [ 5 4 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 6 ]

前記半透明ジルコニア焼結体を成形する工程が、フライス加工することにより行われる、[ 4 8 ] ~ [ 5 5 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 7 ]

前記半透明ジルコニア焼結体を成形する工程が、デジタル撮像により得られた形状にフライス加工することにより行われる、[ 5 6 ] に記載の方法。

[ 5 8 ]

前記歯科物品が、クラウン、ブリッジ、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される、[ 4 8 ] ~ [ 5 7 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 5 9 ]

一次粒子から構成され、完全密度の少なくとも50パーセントの密度を有するジルコニア未焼結体を提供する工程であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

50nm以下の寸法と、を有し、

前記未焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約30nm以下である工程と、

前記ジルコニア未焼結体を1200 以下の温度で十分な時間焼結し、部分的に焼結したジルコニア未焼結体を形成する工程と、

前記部分的に焼結したジルコニア未焼結体を成形する工程と、

前記成形され、部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を焼結し、一次粒子から構成され完全密度の少なくとも99パーセントの密度を有する成形された半透明ジルコニア焼結体を含む歯科物品を提供する工程であって、前記一次粒子が、

正方晶系酸化ジルコニウムである主相と、

100nm以下の寸法と、を有し、

前記成形された半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の直径が、約25nm以下である工程と、を含む、歯科物品を作製する方法。

[ 6 0 ]

前記未焼結体の密度が、完全密度の少なくとも75パーセントである、[ 5 9 ] に記載の方法。

[ 6 1 ]

前記未焼結体の前記一次粒子寸法が、25nm以下である、[ 5 9 ] 又は[ 6 0 ] に記載の方法。

[ 6 2 ]

前記未焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約20nm以下である、[ 5 9 ] ~ [ 6 1 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 6 3 ]

前記ジルコニア未焼結体を焼結する工程が、1000 以下の温度で十分な時間行われ部分的に焼結されたジルコニア未焼結体を形成する、[ 5 9 ] ~ [ 6 2 ] のいずれか一項に

10

20

30

40

50

記載の方法。

[ 6 4 ]

前記部分的に焼結されたジルコニア未焼結体の密度が、完全密度の少なくとも75パーセント及び完全密度の99パーセント未満である、[ 5 9 ] ~ [ 6 3 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 6 5 ]

前記部分的に焼結されたジルコニア未焼結体の成形工程が、フライス加工することにより行われる、[ 5 9 ] ~ [ 6 4 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 6 6 ]

前記部分的に焼結されたジルコニア未焼結体の成形工程が、デジタル撮像により得られた形状にフライス加工することにより行われる、[ 6 5 ] に記載の方法。

10

[ 6 7 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子寸法が、50nm以下である、[ 5 9 ] ~ [ 6 6 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 6 8 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子寸法が、25nm以下である、[ 6 7 ] に記載の方法。

[ 6 9 ]

1mm厚さの前記ジルコニア焼結体を通過する前記パーセント光透過率が、350~700nmで少なくとも60%である、[ 5 9 ] ~ [ 6 8 ] のいずれか一項に記載の方法。

20

[ 7 0 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも600MPaである、[ 5 9 ] ~ [ 6 9 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 7 1 ]

前記半透明ジルコニア焼結体の前記曲げ強度が、少なくとも800MPaである、[ 7 0 ] に記載の方法。

[ 7 2 ]

正方晶系酸化ジルコニウムである前記主相が、前記半透明ジルコニア焼結体の前記一次粒子中に少なくとも70パーセントの前記酸化ジルコニウムを含む、[ 5 9 ] ~ [ 7 1 ] のいずれか一項に記載の方法。

30

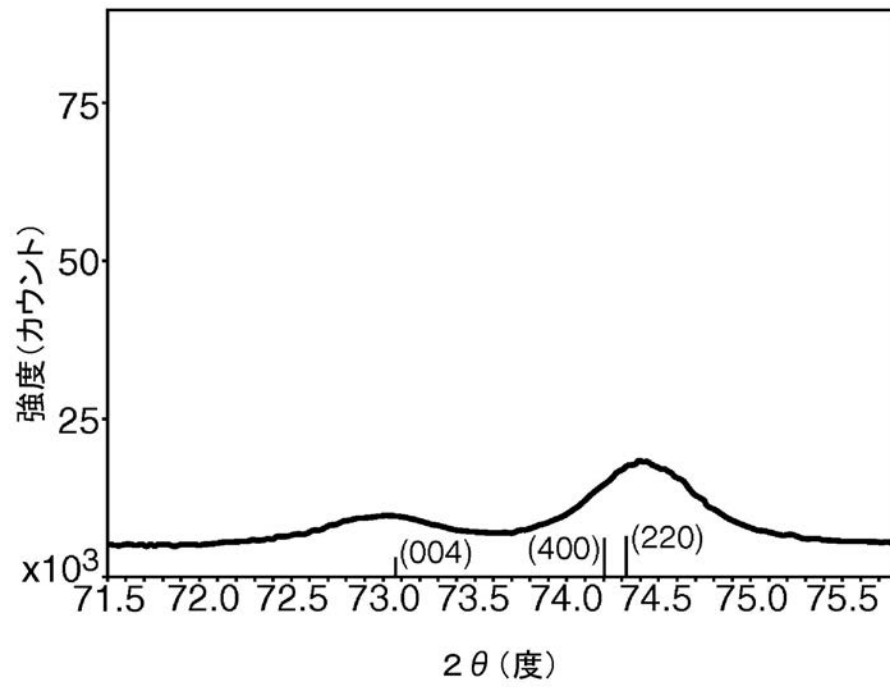
[ 7 3 ]

前記半透明ジルコニア焼結体中に存在する任意の孔の前記直径が、約10nm以下である、[ 5 9 ] ~ [ 7 2 ] のいずれか一項に記載の方法。

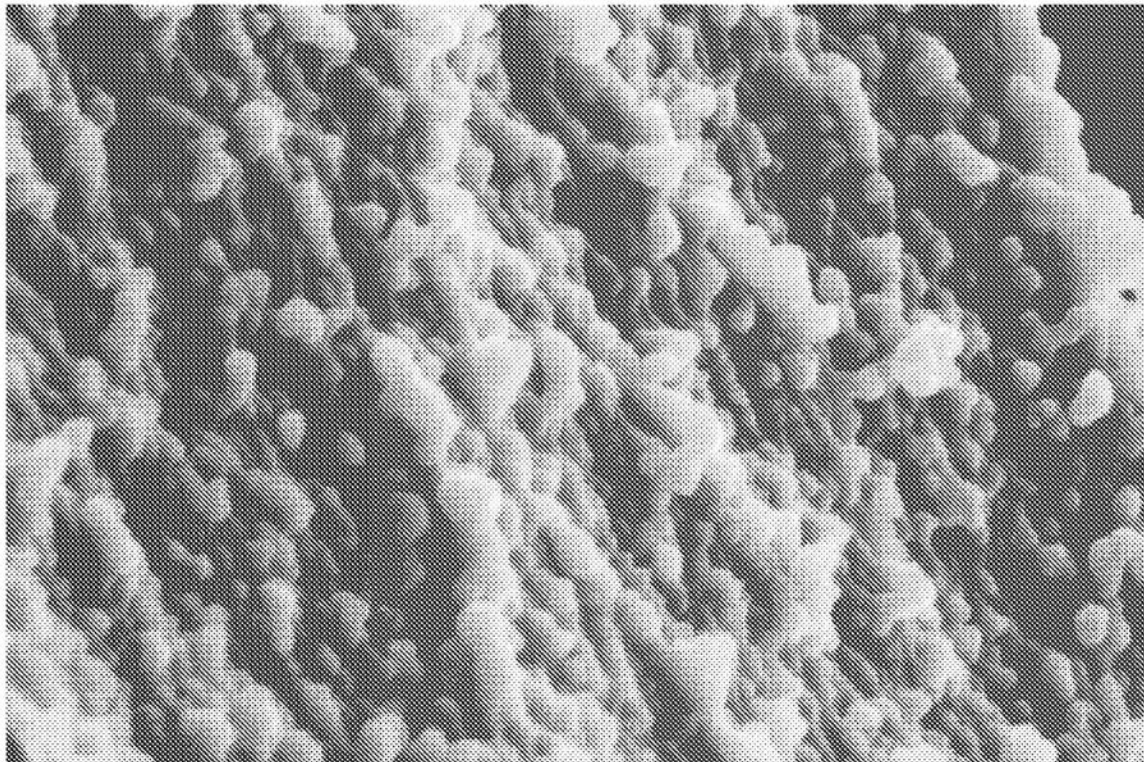
[ 7 4 ]

前記歯科物品が、クラウン、ブリッジ、フレームワーク、橋脚歯、インレー、アンレー、インプラント、及び歯科矯正ブラケットからなる群から選択される、[ 5 9 ] ~ [ 7 3 ] のいずれか一項に記載の方法。

【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

200nm

## フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ロルフ, ジャクリーン, シー.

アメリカ合衆国 ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ゴートジンゲール, マーティン

ドイツ連邦共和国 82229 シーフェルド, イーエスピーイー プラッツ.

(72)発明者 ハウプトマン, ホルガー

ドイツ連邦共和国 82229 シーフェルド, イーエスピーイー プラッツ.

(72)発明者 ビジンゲール, ペーター

ドイツ連邦共和国 82229 シーフェルド, イーエスピーイー プラッツ.

(72)発明者 フランク, リューディガー

ドイツ連邦共和国 82229 シーフェルド, イーエスピーイー プラッツ.

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開平11-147772(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/48 - 35/493

C04B 35/64 - 35/65

A61C 7/12 - 7/34

A61C 5/00 - 5/14

A61C 8/00 - 8/02