

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6986285号
(P6986285)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 6/802 (2020. 01)
A 6 1 K 6/831 (2020. 01)
A 6 1 K 6/17 (2020. 01)
A 6 1 K 6/15 (2020. 01)
A 6 1 C 5/70 (2017. 01)

A 6 1 K 6/802
A 6 1 K 6/831
A 6 1 K 6/17
A 6 1 K 6/15
A 6 1 C 5/70

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2019-203103 (P2019-203103)
(22) 出願日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8)
(65) 公開番号 特開2020-193191 (P2020-193191A)
(43) 公開日 令和2年12月3日 (2020. 12. 3)
審査請求日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8)
(31) 優先権主張番号 10-2019-0063140
(32) 優先日 令和1年5月29日 (2019. 5. 29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 516371391
ハス カンパニー リミテッド
HASS CO., LTD
大韓民国、25452 カンウォンード
カンルンーシ クァハクダンジロー、77
-14
77-14, Gwahakdanji-ro
o Gangneung-si Gang
won-do 25452, Republi
c of Korea
(74) 代理人 100130111
弁理士 新保 斉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科切削加工用バルクブロック及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相がシリケートである結晶質を含み、その残りはガラス質であり、

深さ方向に結晶質サイズの勾配を有し、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない傾斜機能材料であり、

結晶質サイズの勾配は、平均粒径が5 nm～5.5 μmの範囲のものであり、

深さ方向に光透過率の勾配を有し、光透過率の勾配は、550 nmの基準波長で20～80%の範囲のものであり、

深さ方向に屈曲強度の勾配を有し、屈曲強度の勾配は、250 MPa～625 MPaの範囲のものであり、

SiO_2 60～83 重量%、 Li_2O 10～15 重量%、 P_2O_5 2～6 重量%、 Al_2O_3 1～5 重量%、 SrO 0.1～3 重量%、 ZnO 0.1～2 重量%、着色剤 (colorant) 1～5 重量%、および Na_2O と K_2O との混合物 2.5～6 重量% を含むガラス組成物から製造されたものである

ことを特徴とする歯科切削加工用バルクブロック。

【請求項 2】

結晶質サイズの勾配は、平均粒径が5 nm～2,000 nmの範囲のものである

請求項 1 に記載の歯科切削加工用バルクブロック。

【請求項 3】

10

20

結晶質サイズの勾配は、平均粒径が30nm～500nmの範囲のものである
請求項1に記載の歯科切削加工用バルクブロック。

【請求項4】

結晶質サイズの勾配は、平均粒径が300nm～500nmの範囲のものである
請求項1に記載の歯科切削加工用バルクブロック。

【請求項5】

SiO₂ 60～83重量%、Li₂O 10～15重量%、P₂O₅ 2～6重量%、Al₂O₃ 1～5重量%、SrO 0.1～3重量%、ZnO 0.1～2重量%、着色剤 (colorant) 1～5重量%、およびNa₂OとK₂Oとの混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物から所定形状のブロックを作製するステップと、

10

前記ブロックを温度400～850℃の範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む歯科切削加工用バルクブロックの製造方法であって、

前記歯科切削加工用バルクブロックは、

主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相がシリケートである結晶質を含み、その残りはガラス質であり、

深さ方向に結晶質サイズの勾配を有し、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない傾斜機能材料であり、

結晶質サイズの勾配は、平均粒径が5nm～5.5μmの範囲のものであり、

深さ方向に光透過率の勾配を有し、光透過率の勾配は、550nmの基準波長で20～80%の範囲のものであり、

20

深さ方向に屈曲強度の勾配を有し、屈曲強度の勾配は、250MPa～625MPaの範囲内にある

ことを特徴とする歯科切削加工用バルクブロックの製造方法。

【請求項6】

前記熱処理するステップは、温度勾配熱処理炉で作動温度400～1000℃下で行われる

請求項5に記載の歯科切削加工用バルクブロックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、天然歯の構造特性と類似した人工歯の素材を製造するのに有用な歯科切削加工用バルクブロック及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

クラウン材料とは、損傷した歯牙の象牙質とエナメル質に該当する部分を修復する補綴材料のことであって、適用部位によってインレー、アンレー、ベニア、クラウンなどに区分できる。クラウン材料で修復される位置は歯牙の表面であるため審美的特性が大きく求められ、対合歯との摩耗やチッピング (chipping) 等の破折のため高い強度が求められる。従来、クラウン材料に使用される素材としては、リューサイト質ガラスセラミックス (leucite glass-ceramics)、強化ポーセリン、又はフッ素リン灰石 (fluorapatite、Ca₅(PO₄)₃F) 結晶化ガラスが挙げられ、これらは、優れた審美的特性があるものの強度が80～120MPaと低いため、破折の可能性が高いという短所がある。そのため、現在、様々な素材の高強度クラウン素材を開発するための研究が進められている。

40

【0003】

ケイ酸リチウム結晶化ガラスは、非特許文献1によって紹介された。

【0004】

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O-K₂O-B₂O₃-P₂O₅系ガラスを用いて多様な結晶核の形成と成長熱処理条件ごとの結晶相及び強度について研究した。低

50

温のリチウムメタシリケートから高温の二ケイ酸リチウム結晶相を示す時は、 $30 \sim 35$ KPS (kilogram per square centimeter; kg/cm^2) の強度を示し、これは、ホストガラス、母ガラス、 Li_2SiO_5 、 Li_2SiO_3 相の熱膨張係数の差に起因する残留応力によるものであった。

【0005】

二ケイ酸リチウム結晶を含むガラスを用いて人工歯牙を作製する素材及び方法 (monolithic dental crown) は、既に多くの特許によって公知となっている。しかしながら、公知の技術は、結晶相サイズが粗大なのでそのまま機械加工を行うのは困難であり、加工のためには1次的にリチウムメタシリケート結晶相 (machinable crystalline) を形成して加工をした後、2次的に熱処理を実施して高強度の二ケイ酸リチウム結晶相を形成させる方法であり、熱処理工程による収縮のゆえに寸法の精度が落ち、熱処理工程が追加されるという手間がかかる。一般に、CAD/CAM加工は、病院で直接加工して患者に最大限迅速に適用しなければならないので (one-day appointment)、熱処理工程による時間遅延は、患者及び使用者に経済的困難をもたらす。

10

【0006】

また、従来の二ケイ酸リチウム結晶化ガラス素材は、粗大な結晶相のため、天然歯と類似した高い光透過率や乳白性 (opalescence) を具現するのに限界がある。

【0007】

特に、従来の二ケイ酸リチウム結晶化ガラス素材は、加工のために1次的に加工性の良いリチウムメタシリケート (lithium metasilicate) 結晶化ガラスを作り、加工した後は、2次結晶化熱処理によって二ケイ酸リチウムを形成させて強度を増大させるが、この時の結晶相サイズは約 $3 \mu\text{m}$ 以上で、この状態では加工性が顕著に劣化し、強度のみの実現に留まっていた。

20

【0008】

かかる問題を解決するために、本出願人は、1次熱処理温度の変化により結晶質サイズを調節して加工性に優れた二ケイ酸リチウム結晶相とシリケート結晶相およびシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法を提案して特許を取得した (下記特許文献1)。具体的に、ここでは、ガラス組成物が、 SiO_2 60~83重量%、 Li_2O 10~15重量%、核形成剤の役割を行う P_2O_5 2~6重量%、ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を向上させる Al_2O_3 1~5重量%、ガラスの軟化点を増加させる SrO 1~3重量%、 ZnO 1~2重量%、着色剤 (colorant) 1~5重量%、およびガラスの熱膨張係数を増加させるアルカリ金属酸化物である $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 5~6重量%を含み、前記ガラス組成物に、 $400 \sim 850^\circ\text{C}$ で1次熱処理を行うステップと、前記1次熱処理の後、 $780 \sim 880^\circ\text{C}$ で2次熱処理を行うステップと、を含み、前記1次熱処理によって $5 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$ の二ケイ酸リチウム結晶相及びシリカ結晶相が生成され、2次熱処理の温度によって透光性が調節されることを特徴とするシリカ結晶相を含む歯用結晶化ガラスの製造方法が開示された。

30

【0009】

一方、人間の生活水準が向上するに伴い、歯科分野にも審美の要求が増加しつつあり、患者の審美的欲求の高まりから、様々な材料を用いた審美補綴修復に関する多くの研究がなされている。

40

【0010】

現在、主に用いられている審美修復材料として陶材修復物の審美性に影響を与える要素としては、歯の外形、表面状態、透明度、色調などがあり、この中で、特に透明度は、成功的な修復物作製のための重要な要素であるといえる。このような審美補綴のための陶磁器材料の機械的、物理的特性については多くの研究と発展があったが、色調の調和については、まだ多くの問題を内包しており、臨床的、技術的な面で修復物の色調の選択、特に透明度に関しては、多くの困難がある。

【0011】

50

審美補綴学において、歯の修復時に審美性に影響を与える要因としては、色調（Color）、歯の形や大きさ、歯の配列状態と比率関係、光線、透過性、修復物のデザイン（Design）などがあり、実際に人の目が敏感に反応するのは、色と形状であるといえる。

【0012】

天然歯は歯の首部から切縁まで色が同じところが一箇所もない。

【0013】

このような点を反映して、近年では、いわゆるビルドアップ方式を用いて、天然歯の色を自然な形で模倣できる人工歯を製造する方法も行われている。

【0014】

ビルドアップ（Build-Up）方式は、ポーセリンやジルコニアなどのパウダーを幾重にも重ねて色調を与えた人工歯を成形した後、これを熱処理して、天然歯と類似した色を幾重にも具現する方法であって、たとえ天然歯と非常に類似した色を模倣することはできるが、全的に歯科技工士の熟練した技術によって人工歯の審美感が決定される方式なので再現性に乏しく、即時的な方法による製造が不可能なので患者に有利ではなく、CAD/CAMなどの切削加工方法としては具現できないという問題がある。

【0015】

一方、従来のバルクブロックを用いてCAD/CAMなどの切削加工法に基づいて人工歯を作製する場合、バルクブロック自体が均一な物性を示す物質から構成されているので、得られた人工歯は天然歯とは異なり、単一の色調を呈する形を取らざるを得ない。特に、このような方法による人工歯の場合、前歯などに適用する際には、審美的に異質感を与えて自然感に乏しいという問題が発生せざるを得ない。

【0016】

前述の、本出願人による下記特許文献1に記載の結晶化ガラスの製造方法によれば、たとえ2次熱処理工程を経て透明性及び加工性を調節することができるが、得られた結晶化ガラスは、一つのブロック自体が同じ物性を有するものであって、それを用いて天然歯と同様な自然感のある色を具現するためには、複数の結果物を組み合わせる方法を適用する必要である。換言すると、バルクブロック自体をCAD/CAMなどの切削加工に直接適用して自然な歯色を即時的に再現することは、容易ではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】韓国特許登録第10-1975548号

【非特許文献1】Marcus P. BoromとAnna M. Turkalo（The Pacific Coast Regional Meeting, The American Ceramic Society, San Francisco, CA, October 31, 1973（Glass division, No. 3-G-73 P））

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、CAD/CAMなどの切削加工を行うことにより、他の工程を追加しなくても繰り返し再現性を得るために、天然歯と類似したマルチグラデーション（Multi-gradation）透過性および物性を発現する人工歯修復材料の製造に使用することができる、歯科切削加工用バルクブロックを提供することを目的とする。

【0019】

本発明は、人工歯補綴物を作製する時間と工程を短縮でき、且つ、機械的物性の傾斜機能化により、パワーの分散の観点から、構造的な安定性の向上を図ることができる、歯科切削加工用バルクブロックを提供することを他の目的とする。

本発明は、天然歯と類似したマルチグラデーション（Multi-gradation

10

20

30

40

50

）透過性及び物性を発現する人工歯修復材料の製造に使用できる歯科切削加工用バルクブロックを簡易に製造することができる方法を提供することをまた他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の一実施形態では、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相がシリケートである結晶質を含み、その残りはガラス質であり、深さ方向に結晶質サイズの勾配を有し、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない傾斜機能材料である、歯科切削加工用バルクブロックを提供する。

【0021】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックにおいて、結晶質サイズの勾配は、平均粒径が5 nm～5.5 μmの範囲のものであってもよい。

10

【0022】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックにおいて、結晶質サイズの勾配は、平均粒径が5 nm～2,000 nmの範囲のものであってもよい。

【0023】

本発明の好ましい一実施形態による歯科用バルクブロックにおいて、結晶質サイズの勾配は、平均粒径が30 nm～500 nmの範囲のものであってもよい。

【0024】

本発明の好ましい一実施形態による歯科用バルクブロックにおいて、結晶質サイズの勾配は、平均粒径が300 nm～500 nmの範囲のものであってもよい。

20

【0025】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、深さ方向に光透過率の勾配を有するものであってもよい。

【0026】

本発明の好ましい一実施形態による歯科用バルクブロックにおいて、光透過率の勾配は、550 nmの基準波長で20～80%の範囲のものであってもよい。

【0027】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、また、深さ方向に屈曲強度の勾配を有するものであってもよい。

【0028】

30

本発明の好ましい一実施形態による歯科用ブロックにおいて、屈曲強度の勾配は、250 MPa～625 MPaの範囲のものであってもよい。

【0029】

本発明の一実施形態による歯科用ブロックは、同じガラス組成物から製造されてもよい。

【0030】

本発明の一実施形態による歯科用ブロックにおいて、同じガラス組成物は、SiO₂ 60～83重量%、Li₂O 10～15重量%、P₂O₅ 2～6重量%、Al₂O₃ 1～5重量%、SrO 0.1～3重量%、ZnO 0.1～2重量%、着色剤（colorant）1～5重量%、およびNa₂OとK₂Oとの混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物であってよい。

40

【0031】

本発明の他の実施形態では、SiO₂ 60～83重量%、Li₂O 10～15重量%、P₂O₅ 2～6重量%、Al₂O₃ 1～5重量%、SrO 0.1～3重量%、ZnO 0.1～2重量%、着色剤（colorant）1～5重量%、およびNa₂OとK₂Oとの混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物から所定形状のブロックを作製するステップと、

【0032】

前記ブロックを温度400～850℃の範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む、歯科切削加工用バルクブロックの製造方

50

法を提供する。

【0033】

本発明の他の実施形態による歯科用バルクブロックの製造方法において、前記熱処理するステップは、温度勾配熱処理炉（furnace）で作動温度400～1000℃下で行われてもよい。

【発明の効果】

【0034】

本発明による歯科用バルクブロックは、CAD/CAMなどの切削加工を行うことにより、他の工程を追加しなくても繰り返し再現性を得るために、天然歯と類似したマルチグラデーション（Multi-gradation）透光性および物性を有する人工歯修復材料の製造に容易に使用することができ、且つ、人工歯補綴物を作製する時間と工程を短縮することができ、しかも、機械的物性の傾斜機能化により、パワーの分散の観点から、構造的な安定性の向上を図ることができ、なお、このような歯科用バルクブロックは、特定の組成を有するガラス組成物を用いて勾配熱処理を行う簡易な方法で製造することができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の歯科用バルクブロックを製造する方法の一例を示す模式図

【図2】熱処理温度による結晶サイズの変化結果グラフ（—■—）、および屈曲強度の変化結果グラフ（—□—）

【図3】熱処理温度による光透過スペクトルの結果グラフであり、低透過率（low transmittance）を示すグラフは、870℃で熱処理した結果であり、中透過率（medium transmittance）を示すグラフは、825℃で熱処理した結果であり、高透過率（high transmittance）を示すグラフは780℃で熱処理した結果である。

【図4】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別結晶質粒子サイズを示したグラフ

【図5】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別透過率の変化を示すグラフ

【図6】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別屈曲強度の変化を示すグラフ

【図7】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別微細構造及び結晶サイズを示す写真

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

前述した及び更なる本発明の様相などは、添付図面に基づいて説明する好ましい実施例を通じてさらに明らかになるであろう。以下、本発明のこのような実施例を通じて当業者が容易に理解して再現できるように詳しく説明する。

【0037】

本発明の歯科切削加工用バルクブロックは、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相あシリケートである結晶質を含み、その残りはガラス質であり、深さ方向に結晶質サイズの勾配を有し、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない傾斜機能材料である。

【0038】

上記及び以下の記載において、用語「主結晶相」は、全結晶質の少なくとも50重量%を占める結晶相として定義され、用語「副結晶相」は、全結晶質の中で主となる結晶相でない、残りの結晶相として定義されるものである。

【0039】

また、「深さ方向に結晶質サイズの勾配を有する」とは、バルクブロックの深さによる結晶質サイズをグラフ化した場合、結晶質サイズの変化勾配が存在することを意味する。

10

20

30

40

50

すなわち、バルクブロックの深さ方向に結晶質サイズがグラデーション (gradation) の形で表されることを意味する。

【0040】

また、「結晶質サイズの勾配値の変化点」とは、バルクブロックの深さによる結晶質サイズをグラフ化した場合、結晶質サイズの変化勾配値が実質的に変動する箇所を意味する。ここで、「実質的に変動」というのは、単一の数値としての変化を意味することができるが、その値の分布に照らして実質的な変化があるものまでを含むことができることはもちろんである。

【0041】

また、「結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない」という意味では、結晶質サイズの勾配値の変化を示すバルクブロックの深さのポイントにおいて層間分離を示す有意な境界面が存在しないものと解釈することができる。すなわち、バルクブロックは、深さによる界面がなく連続した形で結晶質サイズの勾配を有することを意味する。

10

【0042】

一方、「傾斜機能材料 (Functionally Gradient Materials、FGMs)」とは、通常、ある面から他の面へ構成材料の性質が連続的に変化する材料のことであり、本発明では、実質的に界面が存在しないものの構成材料の性質が連続的に変化する面から傾斜機能材料という表現を借用したものである。

【0043】

このようなバルクブロックは、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相がシリケートであって、これらから微結晶を形成でき、これが温度に応じて様々なサイズ及びサイズ分布を示すとともに、機械的物性と光透過性を多様に実現できるという特性を有する。また、深さ方向に結晶質サイズの勾配を有するため、バルクブロックは、深さ方向にグラデーションされた透光性及び機械的物性を実現することができる。さらに、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しないので、層間接合による加工が不要であり、また、切削加工途中で層分離が起こるという問題を解消することができる。さらに、かかる傾斜機能化により、パワーの分散の観点から構造的安定性が向上した人工歯補綴物を提供することができる。

20

【0044】

このような本発明のバルクブロックにおいて、結晶質サイズの勾配は、平均粒径 5 nm ~ 5.5 μm の範囲で実現できるが、好ましくは 5 nm ~ 2,000 nm の範囲で実現できる。

30

【0045】

本発明のバルクブロックは、傾斜機能材料であって、このような傾斜機能材料が同じ加工条件により切削加工、例えば、CAD/CAM加工などに適用されるに際して、機械加工性を考慮すべきなので、この観点から、結晶質サイズの勾配は、平均粒径 300 nm ~ 500 nm の範囲のものが好ましい。

【0046】

また、人工歯修復材料など臨床で使用可能な透光性を発現することができる観点から、結晶質サイズの勾配は、平均粒径 0.3 ~ 5.5 μm の範囲のものが好ましい。

40

【0047】

加工性および透光性の観点からみると、結晶質サイズの勾配は、平均粒径 300 nm ~ 500 nm の範囲のものが最も好ましい。

【0048】

本発明の歯科用バルクブロックは、上記のように結晶質サイズの勾配を有するため、深さ方向に光透過率の勾配を持つ。

【0049】

特に、上述した結晶質サイズの勾配における平均粒径の範囲を考慮すると、光透過率の勾配は、550 nm の基準波長で 20 ~ 80 % の範囲のものであってもいい。

【0050】

50

また、本発明の歯科用バルクブロックは、深さ方向に屈曲強度の勾配を持つ。特に、上述した結晶質サイズの勾配における平均粒径の範囲を考慮すると、屈曲強度の勾配は、250MPa～625MPaの範囲のものであってもよい。

【0051】

このような本発明の歯科用バルクブロックは、同じガラス組成物から製造されるもので、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、副結晶相がシリケートである結晶質を含み、その残りはガラス質であり、深さ方向に結晶質サイズの勾配を有し、結晶質サイズの勾配値の変化点に界面が存在しない傾斜機能材料として得られるものであり、具体的には、ガラス組成物は、 SiO_2 60～83重量%、 Li_2O 10～15重量%、 P_2O_5 2～6重量%、 Al_2O_3 1～5重量%、 SrO 0.1～3重量%、 ZnO 0.1～2重量%、着色剤 (colorant) 1～5重量%、および Na_2O と K_2O との混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物であってよい。

10

【0052】

このようなガラス組成物は、本出願人による上記特許文献1に開示された組成物であり、この開示によれば、1次熱処理によって二ケイ酸リチウム結晶相及びシリケート結晶相が生成され、特に、1次熱処理は、加工切削力を高めるために480～800℃で行われ、この際に生成される結晶相サイズは、30～500nmとなる。このように1次熱処理の後、2次熱処理条件下で実際に臨床で使用可能な加工性及び透光性が調整された結晶化ガラスを製造することができる。

【0053】

20

本発明は、このようなガラス組成物が発現する特性に着目してなされたもので、このガラスは、結晶化のために結晶核生成および結晶成長熱処理が行われるが、この場合、ガラス状態から結晶核生成および結晶成長が行われる温度は、400℃～880℃である。すなわち、最小400℃から結晶核が形成され始め、昇温しながら結晶成長が行われ、この結晶成長の場合、最大850℃で人工歯として使用する上で最低限の光透過性を示す。つまり、結晶が成長し始める温度から最大850℃まで透光性が漸次低くなるので、このような結晶成長に着目して、これを一つのバルクブロックに具現化できるとしたら、これは天然歯のマルチグラデーション (multi-gradation) を模倣することができる技術と言える。

【0054】

30

天然歯は、一つの歯そのものだけでなくすべての歯が様々な透光性を有しており、このような熱処理温度による透光性の変化を、一つのバルクブロックに具現化できるとしたら、天然歯のマルチグラデーションを十分実現することができる。

【0055】

このような観点から、本発明は、 SiO_2 60～83重量%、 Li_2O 10～15重量%、 P_2O_5 2～6重量%、 Al_2O_3 1～5重量%、 SrO 0.1～3重量%、 ZnO 0.1～2重量%、着色剤 (colorant) 1～5重量%、および Na_2O と K_2O との混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物から所定形状のブロックを作製するステップと、前記ブロックを温度400～850℃の範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む、歯科切削加工用バルクブロックの製造方法を提供する。

40

【0056】

上述したように、本出願人による上記特許文献1に開示された組成物は、熱処理温度に応じて材料の光透光性が変わる特性を発現できるもので、ブロック全体に亘って一定温度下で熱処理が行われると、一定の透光性を示すが、温度勾配を与えてブロックを熱処理すると、一つのブロックにおいて物性や透光性のマルチグラデーション (multi-gradation) を発現することができる。

【0057】

バルク状のブロックの場合は、CAD/CAM加工用ワークピース (workpiece) として使用されるが、本発明の製造方法によれば、このブロックを熱処理する際に、

50

深さ方向に温度勾配を与えて熱を加えることにより、透光性と強度がマルチグラデーション (multi-gradation) されたバルクブロックを製造することができる。

【0058】

従来の結晶化ガラスは、一般に結晶サイズが粗大なので透光性の調節が容易ではなく、さらに強度が高いので加工が難しいのに対して、本発明で採用されたガラス組成物は、微結晶が形成でき、これが温度に応じて様々なサイズ及びサイズ分布を表し、それぞれ多様な物性及び光透光性を示すことができ、このような利点を活かして、一つのガラス組成物からブロックを作製した後、これに温度勾配を与えて熱処理することにより、一つのバルクブロックに、機械的物性及び光透過性のマルチグラデーション化を図ることができる。

【0059】

このとき、「ブロックの深さ方向に温度勾配を与えて熱処理するステップ」とは、ブロックの深さ方向に、すなわち、下部から上部に至るまで順次上昇する温度勾配を与えることはもとより、一部に温度の差を与える方式の温度勾配をも適用できるということである。この温度勾配方式の採択は、人工歯の補綴物を必要とする患者の天然歯の特性によって決定でき、その補綴物を必要とする歯の部位の固有の特性によって決定できるのは言うまでもない。

【0060】

しかしながら、通常の天然歯を考慮すると、これら熱処理温度勾配のうちで、ブロックの深さ方向に下部から上部にかけて徐々に温度が上昇する温度勾配を与えて熱処理する方式を採用したほうが好ましい。

【0061】

上述したガラス組成物を用いて本発明による熱処理方法を利用する場合、歯頸側 (cervical) の透光性が低く、切縁 (incisal edge) に向うほど透光性が漸次高くなる、天然歯の特徴を模倣することができる。これにより、従来の方式と異なり、補綴物作製の際に別途にキャラクタライズする (characterizing) 必要がないので、非常に優れた経済性を発揮することができる。

【0062】

また、天然歯の物性では、表面層であるエナメル質は高い屈曲強度を有し、その内部の象牙質は低い強度を有するが故に外部の力を吸収したり分散させたりする役割をするが、これに対し、本発明では、熱処理深さによる微細構造の違いで機械的物性、特に屈曲強度の勾配を有する傾斜機能材料が可能なので、天然歯の物性に極めて類似した物性を再現することができる。

【0063】

本発明の具体的な一実施例では、まず、 SiO_2 60～83重量%、 Li_2O 10～15重量%、核形成剤の役割を行う P_2O_5 2～6重量%、ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を向上させる Al_2O_3 1～5重量%、ガラスの軟化点を増加させる SrO 1～3重量%、 ZnO 1～2重量%、着色剤 (colorant) 1～5重量%、およびガラスの熱膨張係数を増加させる Na_2O と K_2O との混合物 2.5～6重量%を含むガラス組成物を秤量して混合する。このとき、 Li_2O の代わりに Li_2CO_3 を添加してもよく、 Li_2CO_3 の炭素 (C) 成分である二酸化炭素 (CO_2) は、ガラスの熔融工程中にガスとして排出される。また、アルカリ酸化物として、 K_2O 及び Na_2O の代わりにそれぞれ K_2CO_3 、 Na_2CO_3 を添加してもよく、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 の炭素 (C) 成分である二酸化炭素 (CO_2) は、ガラスの熔融工程中にガスに排出される。

【0064】

混合工程としては乾式混合工程を利用し、乾式混合工程としてはボールミル (ball milling) 工程などを使用することができる。具体的に、ボールミル工程では、出発原料をボールミル機 (ball milling machine) に投入し、ボールミル機を一定速度で回転させて出発原料を機械的に粉碎し、均一に混合する。ボールミル機に使用されるボールとしては、ジルコニアやアルミナなどのセラミック材料からなる

10

20

30

40

50

ボールを使用でき、ボールの大きさの場合、すべて同等か、少なくとも2種以上の大きさのボールを使用できる。所望する粒子の大きさを考慮して、ボールの大きさ、ミリング時間、ボールミル機の毎分回転数などを調整する。例えば、粒子の大きさを考慮して、ボールの大きさを1mm～30mmの範囲と設定し、ボールミル機の回転速度（回転数）を50～500rpmの範囲と設定してもよい。ボールミル工程は、所望の粒子の大きさなどを考慮して、1～48時間実施することが好ましい。ボールミル工程により、出発原料を均一な微細粒子に粉碎し、同時に均一に混合する。

【0065】

混合された出発原料を溶融炉に入れ、出発原料が入った溶融炉を加熱して出発原料を溶融する。ここで、溶融とは、出発原料が固体状態ではなく液体状態の粘性を有する物質状態に変化されることを意味する。溶融炉は、高融点、高強度、ガラス溶融物が貼りつくトラブルを抑制するために低い接触角を有する物質からなることが好ましく、そのために白金（Pt）、DLC（diamond-like-carbon）、シャモット（chamotte）などの物質からなるか、白金（Pt）又はDLC（diamond-like-carbon）などの物質で表面がコートされたものが好ましい。

【0066】

溶融は、好ましくは、1,400～2,000℃で常圧で1～12時間行われる。溶融温度が1400℃未満であれば、出発原料が溶融し切れない可能性があり、前記溶融温度が2,000℃を超えると、過剰なエネルギーを消費する必要が生じ経済性に劣るため、上述した温度範囲で溶融することが好ましい。また、溶融時間が短すぎると、出発原料が十分に溶融しないおそれがあり、溶融時間が長すぎると、過剰なエネルギーを消費する必要が生じ経済性に劣る。さらに、溶融炉の昇温速度は、好ましくは5～50℃/min程度であるが、溶融炉の昇温速度が遅すぎると、時間が長くなり生産性が低下し、一方、溶融炉の昇温速度が速すぎると、急激な温度上昇が原因で出発原料の揮発量が多くなり、そのため結晶化ガラスの物性が劣る可能性があるため、上述した昇温速度の範囲で溶融炉の温度を上げることが好ましい。溶融は、酸素（O₂）、空気（air）などの酸化雰囲気下で行うことが好ましい。

【0067】

溶融物を、所望の形状及びサイズの歯用結晶化ガラスを得るために、所定の成形金型（molding mold）に入れる。成形金型は、好ましくは、高融点、高強度、ガラス溶融物が貼りつくトラブルを抑制するために低い接触角を有する物質からなり、そのために黒鉛（graphite）、カーボン（carbon）などの物質からなり、熱衝撃を防止するために200～300℃で予熱して溶融物を成形金型に入れたほうがよい。

【0068】

成形金型に入っている溶融物が冷却されて60～100℃に至ると、それを結晶化熱処理焼成炉に移し、ガラスを核形成及び結晶成長させて結晶化ガラスを製造する。

【0069】

図1は、本発明により温度勾配を与えて結晶化熱処理を行う方法を模式化して示すものである。ここで、ブロックタイプ又はインゴットタイプのバルクブロックを結晶化熱処理するにあたり、深さ方向に温度勾配を与えて、上部には高温熱処理（High temperature）を行い、下部には低温熱処理（Low temperature）を行う。

【0070】

上記及び以下の記載において、温度勾配を与えて熱処理するステップは、特定の装置および方法により限定されるものではないが、例えば、熱処理を温度勾配熱処理炉で行い、熱処理温度を考慮して、作動温度400～1000℃下で行ったほうがよい。

【0071】

このように温度勾配を与えて熱処理を行うことにより、高温部から低温部に沿って、光透過率は高透過率（high transmittance）への勾配を有し、屈曲強度は低強度（low flexural strength）への勾配を有する傾向を示す。

これは、結晶化ガラスの結晶サイズが温度に応じて調節することができるからである。温度勾配を有する熱処理後に生成される結晶相としては、二ケイ酸リチウム結晶相とシリケート結晶相があり、400～850℃の温度勾配で5nm～2,000nmの結晶相サイズの勾配を有するように生成され得る。

【0072】

図2は、熱処理温度による二ケイ酸リチウム結晶相の平均粒径の変化グラフ（—■—）、および熱処理温度によるブロックの屈曲強度の変化グラフ（—□—）を示す。

【0073】

図2によれば、結晶相サイズの勾配が5nm～2,000nmの範囲にあるとき、屈曲強度は250～625MPaの勾配を有することが確認できる。

10

【0074】

一方、臨床では様々な透光性製品が必要とされ、この場合の光透過率は、550nmの基準波長で20～55%の光透過率に該当するものである。780～900℃での熱処理時には55～18%の透過率（550nmの波長で）を示し、880℃以後では光透過率が減少した。その結果、臨床に適用可能な透過率を示す温度区間は、780～880℃であると分析され、このときの結晶相（二ケイ酸リチウムまたはシリカ）サイズは、0.3～5.0μmに該当するものであった。

【0075】

図3は、また、熱処理温度による光透過スペクトルの結果を示すグラフであり、低透過率（low transmittance）を示すグラフは、870℃で熱処理した結果であり、中透過率（medium transmittance）を示すグラフは、825℃で熱処理した結果であり、高透過率（high transmittance）を示すグラフは、780℃で熱処理した結果である。

20

【0076】

このような一例から、上述したガラス組成物を用いたガラスバルク形状（ブロック又はインゴット）から熱処理により結晶化ガラス状態となるように製造するにあたり、温度勾配を与えて熱処理を行うことにより、一つのブロックにおいて透光性及び物性のマルチグラデーションを実現できるように製造することができると予測できる。

【0077】

すなわち、熱処理温度に応じて結晶サイズ、分布、密度が変わる特徴を有するガラス組成物を採用し、温度勾配を与えて熱処理を行うことにより、天然歯と類似した傾斜機能材料であるバルクブロックを得ることができるので、これを利用して人工歯を作製する場合、人為的にキャラクタライズする（characterizing）ことなく、光透過性及び物性の観点から、天然歯のそれと類似した特性を容易に実現することができる。

30

【0078】

一方、本発明により得られたバルクブロックについて、深さによる結晶質粒子サイズを分析して、それを図4に示した。

【0079】

また、本発明により得られたバルクブロックについて、深さによる透過率の変化を測定して、それを図5に示した。

40

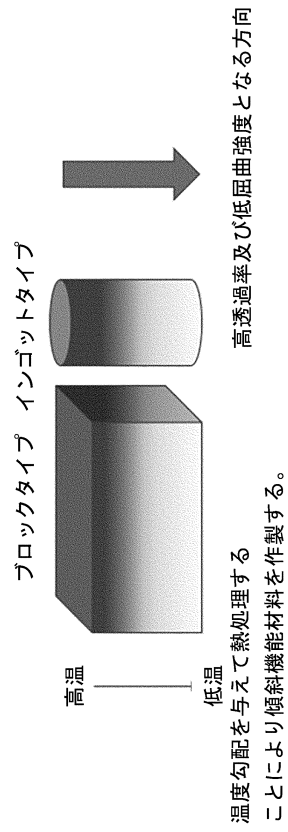
【0080】

また、本発明により得られたバルクブロックについて、深さによる屈曲強度の変化を測定して、それを図6に示した。

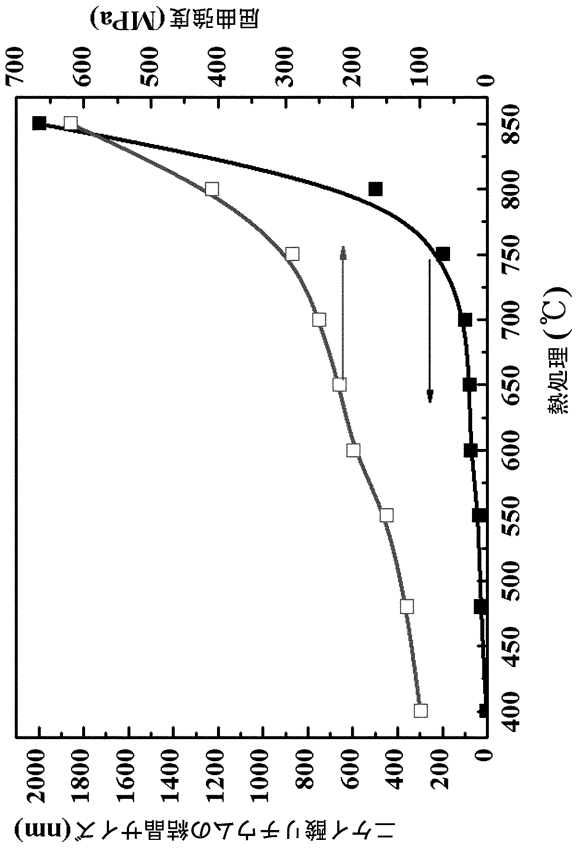
【0081】

本発明を図に示す一実施例に基づいて説明したが、これは例示的なものに過ぎず、本技術分野で通常の知識を有する者であれば、これより様々な変形及び均等な他の実施例が可能である。

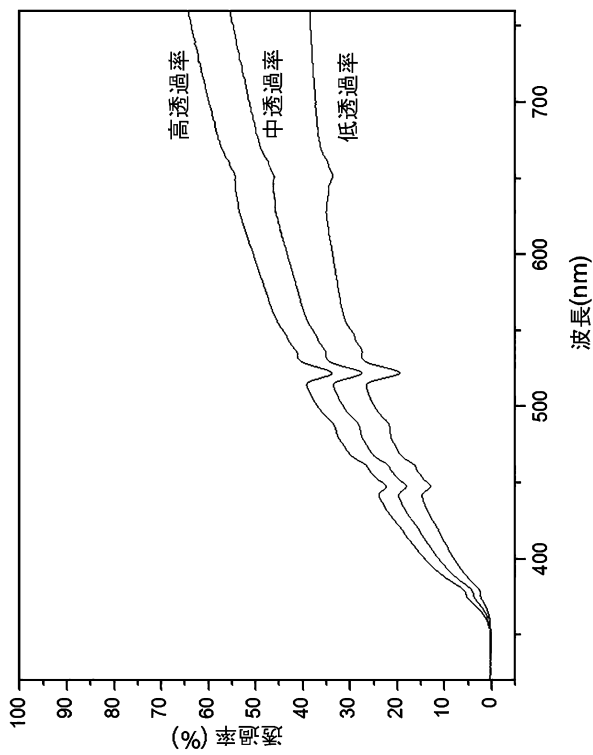
【図 1】



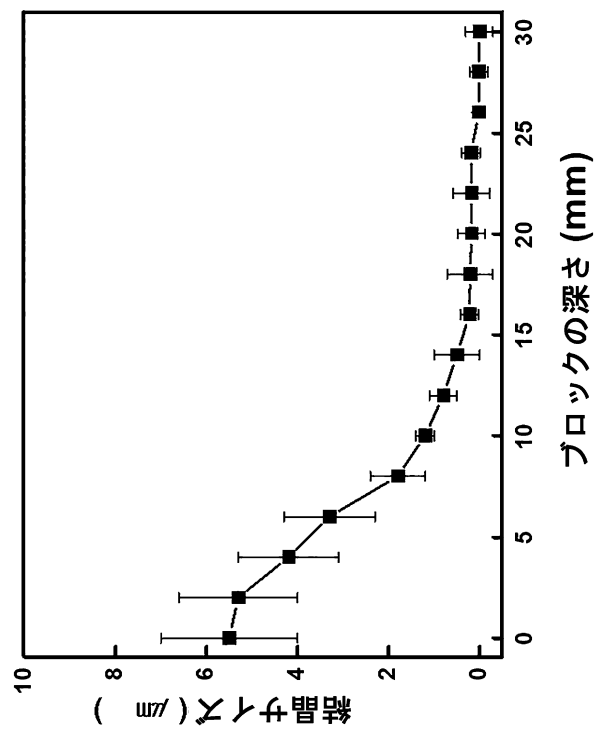
【図 2】



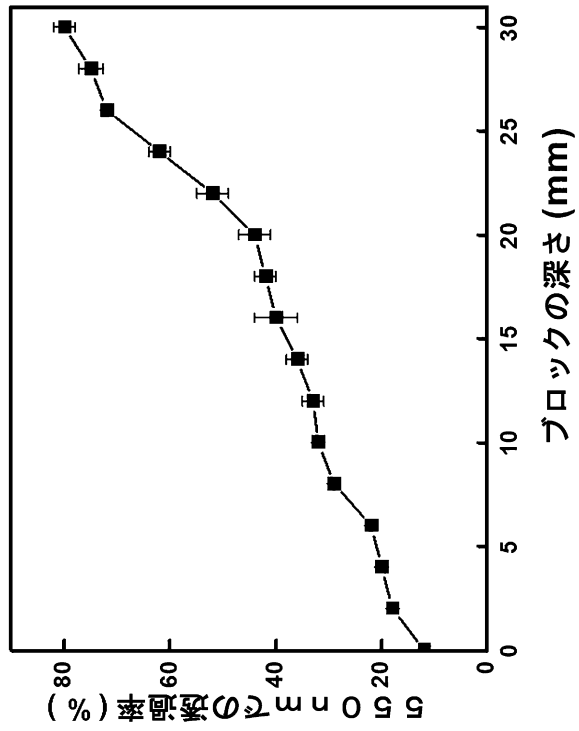
【図 3】



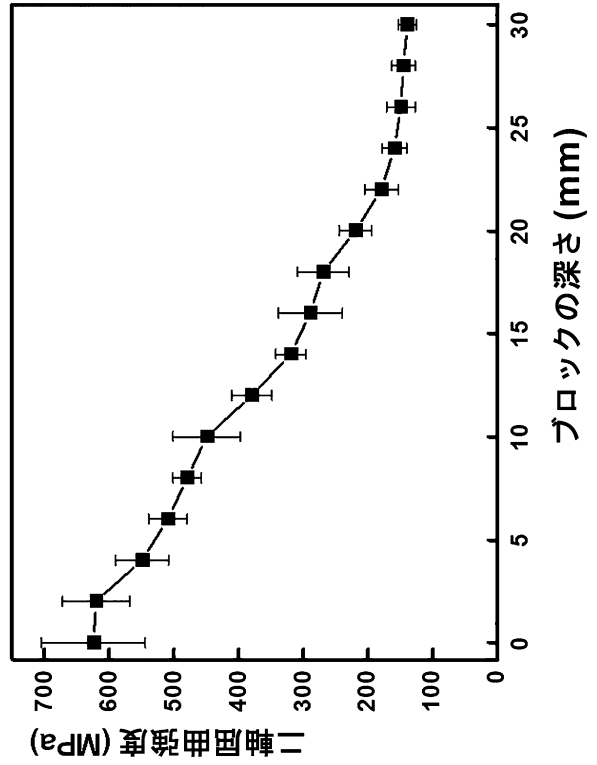
【図 4】



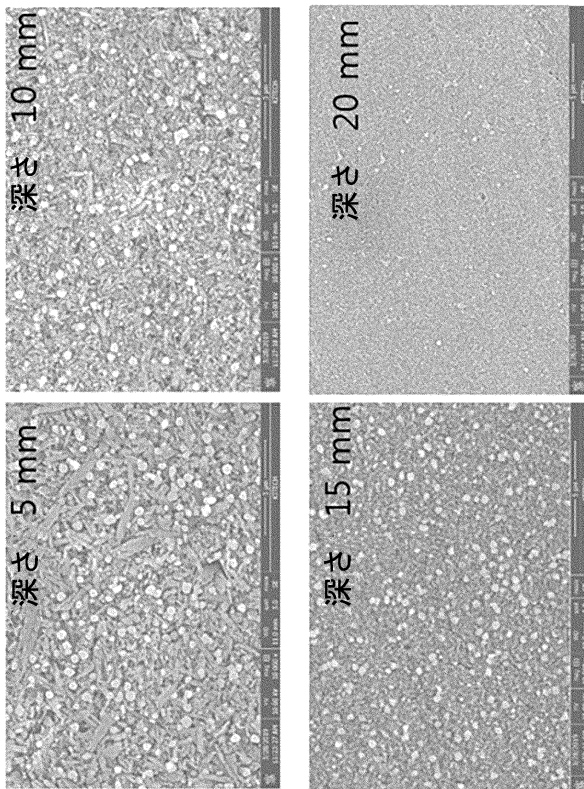
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 イム、ヒョン ボン
大韓民国、キョンギード、アンサンシー、サンロクグ、コンゴン 8ーギル、10、#107-2906
- (72)発明者 キム、ヨン ス
大韓民国、カンウォンド、カンルンシー、ファブサンーロ 99ボンーギル、12、#102-1203
- (72)発明者 オ、ギョン シク
大韓民国、インチョン、ヨンスーグ、コンベンシアードロ 130ボンーギル、100、#1803-603
- (72)発明者 ホン、ヨン ピョ
大韓民国、カンウォンド、カンルンシー、フェサンーロ、344、#101-1404
- (72)発明者 キム、ソン ミン
大韓民国、キョンギード、ヨンインシー、キフング、ポジョンーロ、30、#122-1601
- (72)発明者 キム、ジュン ヒョン
大韓民国、キョンギード、アンソンシー、コンドーウプ、コンド 5ーロ、40、#304-2002
- (72)発明者 ソン、シ ウォン
大韓民国、ソウル、クァンアクグ、ヤンジーギル、50-5、#101-204
- (72)発明者 キム、イエ ナ
大韓民国、クログ、コチョクーロ 21ナーギル、85-6、#102-104

審査官 吉川 阿佳里

- (56)参考文献 特表2014-515722 (JP, A)
特開2018-145084 (JP, A)
特開2017-214286 (JP, A)
特表2017-521481 (JP, A)
LINDSAY, M. R., Development of Lithium Disilicate Microstructure Graded Glass-ceramic, Thesis of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2012年

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K 6/00-6/90
A61C 5/00-5/90
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
Caplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)