

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-547966

(P2022-547966A)

(43)公表日 令和4年11月16日(2022.11.16)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
A 6 1 L	27/10 (2006.01)	A 6 1 L	27/10	4 C 0 8 1	
A 6 1 K	6/818(2020.01)	A 6 1 K	6/818	4 C 0 8 9	
A 6 1 K	6/813(2020.01)	A 6 1 K	6/813	4 C 1 5 9	
A 6 1 K	6/804(2020.01)	A 6 1 K	6/804		
A 6 1 K	6/811(2020.01)	A 6 1 K	6/811		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全36頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2022-515808(P2022-515808)	(71)出願人	505005049		
(86)(22)出願日	令和2年8月27日(2020.8.27)		スリーエム イノベイティブ プロパティ		
(85)翻訳文提出日	令和4年3月10日(2022.3.10)		ズ カンパニー		
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/058020		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3		
(87)国際公開番号	WO2021/048674		3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト		
(87)国際公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)		オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー		
(31)優先権主張番号	19196623.3		エム センター		
(32)優先日	令和1年9月11日(2019.9.11)	(74)代理人	100130339		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 藤井 憲		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	100135909		
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		弁理士 野村 和歌子		
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A	(74)代理人	100133042		
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		弁理士 佃 誠玄		
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(74)代理人	100171701		
	最終頁に続く		弁理士 浅村 敬一		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 T b、E r 及び C r の酸化物を含有する多孔質ジルコニア材料の歯科用ミルブランク、その製造方法、及びその使用

(57)【要約】

本発明は、多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ジルコニアミルブランクであって、多孔質ジルコニア材料は、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、任意に酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化テルビウム、酸化エルビウム、酸化クロムを含み、多孔質ジルコニア材料は、0.01重量%超の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、0.005重量%超の MnO_2 として計算される酸化マンガン、0.005重量%超の Co_2O_3 として計算される酸化コバルトを含まず、重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ジルコニアミルブランクに関する。本発明はまた、そのような歯科用ジルコニアミルブランク及び歯科用修復物を製造する方法に関し、歯科用修復物は、歯科用ジルコニアミルブランクから機械加工され得る。更に、本発明は、そのような歯科用ジルコニアミルブランク及び歯科用セメントを含むパーツキットに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクであって、

前記多孔質ジルコニア材料は、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、任意に酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化テルビウム、酸化エルビウム、及び酸化クロムを含み、

前記多孔質ジルコニア材料は、

0.01重量%超の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005重量%超の MnO_2 として計算される酸化マンガン、

0.005重量%超の Co_2O_3 として計算される酸化コバルト

を含まず、

重量%は、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランク

【請求項 2】

前記多孔質ジルコニア材料が、以下の成分：

それぞれ0.01重量%超の量の Dy 、 Sm 、 Nd 、 Eu 、 Cu 、 V 、 Mo 、 Ni から選択される酸化物、

1重量%超の量のガラス、

1重量%超の量のガラスセラミック、

1重量%超の量の(二)ケイ酸リチウムセラミック、

又はそれらの組み合わせ、

のうちの少なくとも1つを更に含まず、

重量%が、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、請求項1に記載の歯科用ミルブランク。

【請求項 3】

前記多孔質ジルコニア材料が、以下の特徴：

(a) 平均粒径：100nm未満、

(b) 平均連結孔径：10～100nm、

(c) BET表面：2～20 m^2/g 、

(d) 2軸曲げ強度：8～80MPa、

(e) ビッカース硬度：25(HV 0.5)～150(HV 1)

の単独又は組み合わせで特徴付けられる、請求項1又は2に記載の歯科用ミルブランク

【請求項 4】

前記多孔質ジルコニア材料が、前記各酸化物を以下の量：

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム：80～96重量%、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム：3～15重量%、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム：0～0.15重量%、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス：0.01～0.2重量%、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量%、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.01～3.0重量%、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.1重量%、

で含み、重量%が、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、請求項1～3のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランク。

【請求項 5】

以下の特徴：

形状：立方形、直方形、円筒形、円盤形、

サイズ：

立方形又は直方形の形状のブランクの場合：二次元において19mm超、三次元において12mm超、

円筒形又は円盤形の形状のブランクの場合：直径19mm超、高さ12mm超、である

こと、

前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むこと、
の単独又は組み合わせで特徴付けられる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランク。

【請求項 6】

立方形、直方柱、円筒形、又は円盤形の形状を有すること、

前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むこと、
により特徴付けられ、

前記多孔質ジルコニア材料が、

BET 表面：2～20 m²/g、

2 軸曲げ強度：8～80 MPa、

x、y の寸法：少なくとも 19 mm、

z の寸法：少なくとも 12 mm、

密度：理論密度の 30～95%、で特徴付けられ、

前記多孔質ジルコニア材料が、

ZrO₂ として計算される酸化ジルコニウム：80～96 重量%、

Al₂O₃ として計算される酸化アルミニウム：0～0.15 重量%、

Y₂O₃ として計算される酸化イットリウム：3～15 重量%、

Bi₂O₃ として計算される酸化ビスマス：0.01～0.2 重量%、

Tb₄O₇ として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8 重量%、

Er₂O₃ として計算される酸化エルビウム：0.2～1.2 重量%、

Cr₂O₃ として計算される酸化クロム：0.0005～0.006 重量%、

を含み、

前記多孔質ジルコニア材料が、

0.01 重量%超の量の Fe₂O₃ として計算される酸化鉄、

0.005 重量%超の量の MnO₂ として計算される酸化マンガン、

0.005 重量%超の量の Co₂O₃ として計算される酸化コバルト、

1 重量%超のガラス、ガラスセラミック、又は二ケイ酸リチウム材料

を含まず、

重量%が、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランク。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランクを製造する方法であって、前記方法は、

酸化テルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化エルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化クロムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化ビスマスを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

Tb、Er、Cr、及び Bi の酸化物を含まないジルコニア粉末を提供する工程と、

上記のジルコニア粉末を混合及び／又は積層する工程と、

前記積層及び／又は混合ジルコニア粉末を圧縮する工程と、

任意に、熱処理工程を適用する工程と、

を含み、

前記ジルコニア粉末が、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含み、

前記ジルコニア粉末又は前記歯科用ミルブランクのいずれも、酸化鉄を 0.01 重量%超の量で、酸化マンガン及び酸化コバルトをそれぞれ 0.005 重量%超の量で含まない、方法。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランクを製造する方法であって、前

記方法は、

多孔質ジルコニア材料及び着色溶液を提供する工程であって、

前記多孔質ジルコニア材料が、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、任意に酸化アルミニウムを含み、

前記着色溶液が、溶媒並びにTb、Er、及びCrのイオンを含み、

前記多孔質ジルコニア材料若しくは前記着色溶液のいずれか、又は前記多孔質ジルコニア材料及び前記着色溶液が、Biを含む、工程と、

前記多孔質ジルコニア材料を前記着色溶液で処理する工程と、

任意に、乾燥工程を適用する工程と、を含む、方法。

【請求項 9】

歯科用修復物を製造する方法であって、

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の歯科用ミルブランク、又は請求項 7 又は 8 に記載の方法によって得られた歯科用ミルブランクを提供する工程であって、前記歯科用ミルブランクが、多孔質歯科用ジルコニア材料を含む、工程と、

前記多孔質ジルコニア材料から歯科用修復物を機械加工する工程と、

前記歯科用修復物を焼結する工程と、を含む、方法。

【請求項 10】

前記焼結が、以下の熱処理工程：

1～60℃／分の加熱速度を含む焼結工程、

1.5～7℃／秒の加熱速度を含む焼結工程、

のいずれかを適用することによって行なわれる、請求項 9 に記載の歯科用修復物を製造する方法。

【請求項 11】

前記歯科用修復物の前記焼結が、以下の条件：

2～7℃／秒の範囲の加熱速度、

少なくとも1,500℃の焼結温度、

60分未満の持続時間、

を適用することによって行なわれる、請求項 9 又は 10 に記載の歯科用修復物を製造する方法。

【請求項 12】

請求項 9～11 のいずれか一項に記載の方法に従って得られたか、又は得ることができる歯科用修復物であって、前記歯科用修復物が、クラウン、ブリッジ、インレー、アンレー、ベニヤ、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯列矯正器具、又はそれらの一部の形状を有する、歯科用修復物。

【請求項 13】

前記歯科用修復物が、以下の特性：

a) 密度：理論密度の少なくとも98.5%、

b) 相含有量

正方晶相：20～90重量%、

立方晶相：10～80重量%、

c) 2軸曲げ強度：450MPa～2,200MPa、

d) 透光性：反射モードで1mmの厚さを有するサンプル上で測定し、400～700nmの波長にわたって平均して、少なくとも15%、

の単独又は組み合わせで特徴付けられ、

前記特性が、前記歯科用修復物が製作される前記材料と同じ材料特性を有する試験サンプルにおいて測定される、

請求項 12 に記載の、又は請求項 9～11 のいずれか一項に記載の方法に従って得られた歯科用修復物。

【請求項 14】

少なくとも1.5℃／秒の加熱速度で焼結工程を適用することによって、酸化ジルコニ

10

20

30

40

50

ウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含む歯科用ミルブランク又は歯科用ジルコニア修復物を製造するための、Mn、Fe、及びCoの酸化物を使用しないTb、Er、Cr、及びBiの酸化物の組み合わせの使用であって、前記歯科用ミルブランクが、好ましくは請求項1～6のいずれか一項に記載のものであり、前記歯科用ジルコニア修復物が、請求項12又は13に記載のものである、使用。

【請求項15】

請求項1～6のいずれか一項に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランク及び歯科用セメントを含むパーツキット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、Zr、Y、Bi、Tb、Er、及びCrの酸化物を含む多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクに関する。

【0002】

本発明はまた、そのような歯科用ミルブランク、及びその歯科用ミルブランクから作られた歯科用物品を製造する方法に関する。

【0003】

歯科用ミルブランクから得られた歯科用物品は、歯科用物品の全体的な審美性に悪影響を及ぼすことなく、複数の焼結速度で焼結することができる。

【背景技術】

20

【0004】

ジルコニアセラミック材料に基づく歯科用ミルブランクは、さまざまな文献に記載されており、また市販されている。

【0005】

歯科用ミルブランクは、典型的には、ミリング加工プロセスによって歯科用修復物（例えばクラウン及びブリッジ）を製造するために使用されるものである。歯科用ミルブランクが製作されるジルコニア材料は、典型的には、予備焼結されており、ミリング加工が容易な多孔質の段階のものである。得られた歯科用物品はその後、最終的な密度にまで焼結された後、患者の口腔内に配置される。

【0006】

30

しかしながら、純粋なジルコニアは白色であり、患者の口腔内の歯の自然な色には適合しない。

【0007】

この問題に対処するため、ミリング加工されたジルコニア材料は、典型的には、焼結に先立って特定の着色溶液で処理される。

【0008】

着色溶液の多くはやはり市販されており、着色イオンとして鉄を含んでいる。鉄は、所望の歯の色を実現するうえで最適な候補であると思われる。

【0009】

国際公開第2012/125885（A1）号（3M）は、ZrO₂及びAl₂O₃と、Mn、Er、又はこれらの混合物を含む少なくとも1つの成分と、を含む歯科用セラミック物品に関するものである。このセラミック物品は、最新のセラミック物品と比較して向上した美観を示すものであると記載されている。

40

【0010】

国際公開2013/022612（A1）号（3M）は、歯科用セラミックの表面を選択的に処理するための着色溶液に関するものであり、この溶液は、溶媒、効果剤、及び錯化剤を含み、効果剤によってもたらされる効果は、着色、蛍光性の付与のいずれか、又はこれらの組み合わせである。有用性が見出された元素としては、Fe、Mn、Er、Pr、Co、及びBiが挙げられている。

【0011】

50

米国特許出願公開第2008/0303181(A1)号(Holandら)は、酸化セリウム安定化 ZrO_2 と、Fe、Pr、Tb、Er、Nd、Eu、Yb、及びMn、これらの酸化物、並びにこれらの組み合わせのうちの1つ以上を含む着色剤とを含む、自然な歯の色と適合するように色付けされた歯科用材料について記載している。

【0012】

米国特許出願公開第2012/0214134(A1)号(Khanら)は、イットリウム安定化正方晶ジルコニア多結晶セラミックと、0.15重量%以下のFe、Er、Co、Pr、Tb、Cr、Nd、Ce、V、Eu、Ho、Ni、及びCu、これらの酸化物、並びにこれらの組み合わせのうちの1つ以上の着色剤の1つ以上とを含む歯科用物品について記載している。

10

【0013】

仏国特許出願公開第2,781,366(A1)号(Norton Desmarquest Fine Ceramics)は、酸化鉄、酸化ビスマス、及び酸化セリウムの色素ブレンドにより着色された歯科用補綴物のイットリウム安定化二酸化ジルコニウムセラミック組成物について記載している。

【0014】

米国特許第8,541,329(B2)号(Ivoclar)は、 ZrO_2 に基づいた組成物、及び酸化セラミックから製造された単色及び多色ブランクに関するものである。 ZrO_2 に基づいた好ましい組成物は、 Pr_2O_3 として計算されるPrを0.0001~0.01重量%の量で、 Fe_2O_3 として計算されるFeを0.005~0.5重量%の量で、 Tb_2O_3 として計算されるTbを0.0001~0.1重量%の量で、及び Mn_2O_3 として計算されるMnを0.0001~0.1重量%の量で更に含む。

20

【0015】

米国特許出願公開第2018/0237345号(A1)(Valentiniら)は、歯科用途での使用に好適な色付けされたジルコニアセラミック材料について記載している。セラミック体は、ジルコニア含有セラミック材料、及び着色剤としてテルビウム(Tb)含有成分とクロム(Cr)含有成分とを含む着色組成物から作製される。

【0016】

米国特許出願公開第2018/0235847号(A1)(Balasubramanianら)は、4.5モル%~5.1モル%のイットリウムを含むイットリウム安定化ジルコニア材料を含む歯科用途で使用するためのジルコニアセラミック材料について記載している。任意に、ジルコニアセラミックは、テルビウム(Tb)、クロム(Cr)、エルビウム(Er)、及びコバルト(Co)から選択される1つ以上の金属を含み得る着色剤を有し、更に任意に、存在する場合、0重量%~0.25重量%の量であり得るアルミナを含んでもよい。

30

【0017】

米国特許出願公開第2014/0101869号(A1)(Cardenら)は、金属塩、溶媒、及び酸の組み合わせを利用して、標準的な歯科用シェードの自然な歯の色を実現する、予備焼結セラミック歯科用修復物を色付けするための着色液体について記載している。溶液中で $TbCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、及び $MnSO_4$ からなる群から得られる金属塩を含む液体の使用が示唆されている。

40

【0018】

米国特許出願公開第2007/0292597号(A1)(Ritzbergerら)は、 ZrO_2 に基づいた組成物、並びに酸化物セラミックから製造された単色及び多色ブランク、並びにそれらの調製方法に関し、酸化物セラミック粉末は着色物質でコーティングされ、コーティングされた粉末は好ましくは濃淡付けされて、少なくとも1つの着色粉末は圧縮型に充填され、着色粉末は圧縮されて成形体が製造され、圧縮成形体は焼結されてブランクが製造される。Pr、Fe、Tb、及びCrの元素のうちの少なくとも1つの使用が提案されている。

【0019】

50

米国特許出願公開第2012/0139141号(A1)(Kahnら)は、イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶セラミックと、0.15重量%以下のPr、Tb、Cr、Nd、Co、これらの酸化物、並びにこれらの組み合わせのうちの1つ以上の着色剤の1つ以上とを含む歯科用物品について記載しており、それにより歯科用物品は自然な歯のシェードに対応する色を提供し、歯科用物品は、少なくとも約800MPaの曲げ強度を有する。

【0020】

米国特許出願公開第2017/0273764号(A1)(Volkら)は、二酸化ジルコニウムを含有し、歯科用修復物の製造を意図した着色ブランクを製造する方法であって、ここでは、少なくともいくつかのそれぞれ1つの着色物質を含有する粉末形態の原材料が主成分としての二酸化ジルコニウムと混合され、得られた混合物はプレスされ、続いて少なくとも1つの熱処理を受ける、方法に関する。所望の蛍光を生じさせるために、粉末形態の原料において、少なくともテルビウム、エルビウム、コバルト、及び歯科用修復物において蛍光効果を生じさせる1つの物質(ただし天然に存在する不純物を除いており、鉄ではない)が着色物質として使用されることが意図される。

10

【0021】

米国特許出願公開第2019/0233340号(A1)(Kimら)には、少なくとも1つの色領域及び色勾配領域を有する着色セラミック体が記載されている。着色体は、着色組成物のセラミックス体への一方向浸透により作製される。使用することができる金属含有成分には、Tb、Cr、Er、Co、Mn、Pr、V、Ti、Ni、Cu、及びZnの元素が含まれる。

20

【0022】

国際公開第2015/084931号(A1)(3M)は、蛍光特性を有する着色されたジルコニアセラミック歯科用ミルブランクについて記載している。歯科用ミルブランクは、酸化ビスマス、酸化テルビウム、並びに任意にEr及びMnの酸化物のうちの1つ又は2つを含む多孔質ジルコニア材料を含み、多孔質ジルコニア材料は、Fe、Cr、Cu、V、Mo、及びPrの酸化物のいずれか又は全てを本質的に含まない。

【0023】

国際公開第2016/019114号(A1)号(3M)は、歯科用ミルブランク、及び多孔質ジルコニア材料を着色するための着色溶液を含むパーツキットに関する。多孔質ジルコニア材料は、蛍光剤としての酸化ビスマスを含むが、Tb、Pr、Er、Mn、及びFeのような着色イオンを本質的に含まない。

30

【0024】

しかしながら、特に最近の歯科用材料に関し満たされるべき要件に関しては、今なお改善の余地がある。

【発明の概要】

【0025】

昨今、患者及び歯科医らによる、審美性の高い歯科用修復物に対する要求が益々高まっている。

【0026】

特に、自然な歯の所望の歯の色及び外観を有するだけでなく、十分に速く焼結することができ、したがって、いわゆるチェアサイド治療、すなわち、患者が歯科医院にいる間に歯科用修復物を準備する治療を可能にする歯科用材料が求められている。

40

【0027】

そのような熱処理後、焼結した歯科用修復物は、所望の審美性(例えば、歯の色及び/又は蛍光の外観)を依然として示す必要がある。

【0028】

したがって、通常の焼結プロセスだけでなく、より速い加熱速度が適用される高速焼結プロセスにも耐えるのに十分に堅牢である歯科用材料が必要とされている。

【0029】

50

更に、市場には複数の歯科用炉が存在し、それぞれが歯科用修復物を焼結するための異なる焼結プロファイル（例えば、20分未満～最大約60分の焼結サイクル）を提供するため、使用する歯科用炉によって色又は透光性に望まない変動が生じるリスクを冒すことなく、機械加工及び焼結することができる歯科用修復物から作られた歯科用ミルブランクが必要とされている。

【0030】

これらの目的のうちの少なくとも1つは、本明細書及び特許請求の範囲に記載の歯科用ミルブランク及び関連するプロセスによって対処される。

【0031】

一実施形態では、本発明は、多孔質ジルコニア材料を含む本明細書及び特許請求の範囲に記載の歯科用ミルブランクであって、多孔質ジルコニア材料は、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、任意に酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化テルビウム、酸化エルビウム、酸化クロムを含み、多孔質ジルコニア材料は、0.01重量%超の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、0.005重量%超の MnO_2 として計算される酸化マンガン、0.005重量%超の Co_2O_3 として計算される酸化コバルトを含まず、重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランクを対象とする。

【0032】

本発明の更なる実施形態は、本明細書及び特許請求の範囲に記載の歯科用ミルブランクを製造する方法であって、酸化テルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、酸化エルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、酸化クロムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、酸化ビスマスを含むジルコニア粉末を提供する工程と、Tb、Er、Cr、及びBiの酸化物を含まないジルコニア粉末を提供する工程と、ジルコニア粉末を混合及び／又は積層する工程と、積層及び／又は混合ジルコニア粉末を圧縮する工程と、任意に、熱処理工程を適用する工程と、を含み、ジルコニア粉末は、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含み、ジルコニア粉末又は歯科用ミルブランクのいずれも、酸化鉄を0.01重量%超の量で、酸化マンガン及び酸化コバルトを0.005重量%超の量で、酸化鉄、酸化マンガン、及び酸化コバルトを含まない、方法を対象とする。

【0033】

本発明はまた、歯科用修復物を製造する方法及びそのような方法によって得られたか、又は得ることができる歯科用修復物も対象とする。

【0034】

本発明の追加の態様は、スピード焼結プロセス、すなわち、少なくとも1.5又は2℃／秒の高速の加熱速度を使用する焼結プロセスを適用することによって歯科用修復物を製造するための特定の元素の組み合わせの使用を対象とする。

【0035】

本発明の尚更なる態様は、歯科用ミルブランク及び歯科用セメントを含む本明細書及び特許請求の範囲に記載のパーツキットを対象とする。

【0036】

別段の定義のない限り、本明細書では、以下の用語は、以下に記載の意味を有する。

【0037】

用語「歯科用物品」は、歯科又は歯列矯正の分野で、特に歯科用修復物、歯型及びこれらの一部を製造するために、又は、それら自体として、使用される物品を意味する。

【0038】

「歯科用修復物」は、欠損した歯牙構造を修復するための歯科用物品を意味する。

【0039】

歯科用修復物は、典型的には、三次元の内側表面及び外側表面を有する。表面は、典型的には、凸状及び凹状構造を含む。陶器又は敷石などの他の物品と比較して、歯科用修復物は、小さく繊細なものである。歯科用修復物の厚さは、非常に薄い、例えば、縁部及びリム（0.1mm未満）から、かなり厚い、例えば、咬合領域（最大8又は16mm）ま

10

20

30

40

50

で変化し得る。歯科用ブリッジ内のクラウン部分を架橋するセクションは、最大 20 mm の厚さを有し得る。外側表面は、典型的には全体的な凸状形状を有するが、一方内側表面は、典型的には全体的な凹状形状を有する。

【0040】

本明細書に記載の歯科用修復物は、焼結後に、イットリウム安定化ジルコニアを含む多結晶セラミック材料を含むか、又はこれから本質的になる。

【0041】

歯科用物品の例としては、クラウン（モノリシックなクラウン等）、ブリッジ、インレー、アンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯列矯正器具（例えば、ブラケット、バックルチューブ、クリート及びボタン）、モノリシックな歯科用修復物（すなわち、ベニアを接着する必要のない修復物）及びこれらの一部が挙げられる。

10

【0042】

歯の表面は、歯科用物品ではないものとみなされる。

【0043】

歯科用物品は、患者の健康に有害である成分を含有せず、ひいては歯科用物品から移動し得る有害かつ毒性の成分を含まない必要がある。

【0044】

「歯科用ミルブランク」とは、そこから歯科用物品、歯科用加工品、歯科用支持構造又は歯科用修復物を、任意のサブトラクティブプロセス、例えばミリング加工以外に研削加工、ドリル加工等によって機械加工することができ、典型的にはこれらのプロセスによって加工する、材料の中実なブロック（三次元の物品）を意味する。

20

【0045】

歯科用ミルブランクは、幾何学的に画定された形状を有し、少なくとも1つの平坦な表面を有している。いわゆる「自由成形表面」は、「幾何学的に画定された」とはみなされない。この点で、歯科用修復物（例えば、クラウン又はブリッジ）の形状自体は、歯科用ミルブランクとはみなされない。

【0046】

「ジルコニア物品」とは、少なくとも1つのx、y、z寸法が少なくとも約5 mmである三次元物品を意味するものとし、この物品は、少なくとも80重量%又は少なくとも90重量%又は少なくとも95重量%のジルコニアで構成される。

30

【0047】

「セラミック」とは、熱を加えることによって製造される無機の非金属材料を意味する。セラミックは、通常、硬く、多孔質かつ脆性であり、ガラス又はガラスセラミックとは対照的に、本質的に純粋な結晶質構造を示す。

【0048】

「結晶質」とは、三次元で周期的なパターンで配置される原子からなる（即ち、X線回折により測定して、長範囲結晶構造を有する）固体を意味する。結晶構造としては、正方晶系、単斜晶系、立方晶系のジルコニア及びこれらの混合物が挙げられる。

【0049】

「モノリシックな歯科用修復物」は、その表面に前装又はベニアが貼り付けられていない歯科用セラミック物品を意味するものとする。すなわち、モノリシックな歯科用修復物は、本質的に、1つの材料組成のみで構成される。しかし、所望であれば、薄いグレイジング層を適用することができる。

40

【0050】

「ガラス」は、熱力学的に過冷却されかつ凝固された熔融物である無機の非金属非晶質材料を意味する。ガラスは、硬く、脆性の、透明な固体を指す。典型的な例としては、ソーダ石灰ガラス及びホウケイ酸ガラスが挙げられる。ガラスは、結晶化することなく剛性状態まで冷却された融合物の無機生成物である。ほとんどのガラスは、それらの主成分としてのシリカ及び特定量のガラス形成剤及びガラス変性剤を含有する。

50

【0051】

本明細書に記載の多孔質セラミック歯科用材料は、ガラスを含有しない。

【0052】

「ガラスーセラミック」とは、材料が、ガラス材料とセラミック材料とを組み合わせる又は混合物の状態を含むように、1つ以上の結晶相がガラス相によって囲まれている、無機の非金属材料を意味する。ガラスセラミックはガラスとして形成された後、熱処理によって部分的に結晶化するように作製される。ガラスセラミックスは、酸化リチウム、酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムの混合物を指す場合がある。

【0053】

本明細書に記載の多孔質歯科用材料は、ガラスーセラミックを含有しない。

10

【0054】

「粉末」とは、振盪され又は傾けられる際に自由に流動することができる多数の微細な粒子から構成された乾燥したバルクを意味する。

【0055】

「粒子」とは、幾何学的に測定できる形状を有する固体である物質を意味する。その形状は規則的であっても不規則的であってもよい。粒子は、典型的には、例えば粒径及び粒径分布に関して分析され得る。

【0056】

「密度」とは、物体の質量の体積に対する比を意味する。密度の単位は、典型的には、 g/cm^3 である。物体の密度は、例えば、その体積を求めることと（例えば、計算により又はアルキメデスの原理若しくは方法を適用することにより）、その質量を測定することとによって、算出することができる。

20

【0057】

サンプルの体積は、サンプルの全体の外側寸法に基づいて求めることができる。サンプルの密度は、測定されたサンプル体積及びサンプル質量から算出することができる。セラミック材料の総体積は、サンプルの質量及び使用した材料の密度から計算することができる。サンプル中の気泡の総体積は、サンプル体積の残部であると想定される（100%から材料の総体積を減算したもの）。

【0058】

物品は、スポンジと同等の特定量の液体を吸収できる場合、「吸収体」として分類される。吸収できる液体の量は、例えば、物品の化学的性質、溶媒の粘性、物品の多孔性及び細孔容量に依存する。例えば、予備焼結されたセラミック物品、すなわち、完全密度まで焼結させていない物品は、特定量の液体を吸収できる。液体の吸収は、典型的には物品が開多孔質構造を有する場合にのみ可能である。

30

【0059】

「多孔質材料」は、セラミックの技術分野では、空隙、細孔、又は気泡によって形成される部分容積を含む材料を指す。したがって、材料の「連続気泡（open-celled）」構造は「開多孔質（open-porous）」構造と呼ばれることがあり、「独立気泡（closed-celled）」材料の構造は「閉多孔質（closed-porous）」構造と呼ばれることがある。本技術分野では、用語「気泡」の代わりに「細孔」の使用が見受けられる場合もある。材料構造分類の「連続気泡」及び「独立気泡」は、DIN 66133に従って、異なる材料サンプルにて測定された異なる多孔性について決定することができる（例えば、米国のQuantachrome Inc.製の水銀「Poremaster 60-GT」を使用して）。連続気泡又は開多孔質構造を有する材料には、例えば気体を通過させることができる。

40

【0060】

「連続気泡」材料についての典型的な値は、15%~75%、又は18%~75%、又は30%~70%、又は34%~67%、又は40%~68%、又は42%~67%である。

【0061】

50

用語「独立気泡」は、「閉多孔率」に関連する。独立気泡は、外側からアクセス不可能であって、周囲条件下でガスが侵入することができない気泡である。

【0062】

「平均連結孔径 (average connected pore diameter)」は、材料の連続気泡孔の平均サイズを意味する。平均連結孔径は、実施例の項に記載のとおり算出することができる。

【0063】

用語「か焼」は、揮発性化学結合成分（例えば、有機成分）の少なくとも90重量%を除去するために固体材料を加熱するプロセスを指す（例えば、物理的に結合している水を加熱により除去する乾燥と対比される）。か焼は、予備焼結工程の実施に必要な温度よりも低い温度で実施される。

【0064】

用語「焼結 (sintering)」又は「焼成 (firing)」は互換的に使用される。予備焼結されたセラミック物品は、焼結工程中、すなわち、適切な温度が適用される場合に、収縮する。適用される焼結温度は、選択されたセラミック材料に応じて異なる。ジルコニアベースのセラミックの場合、典型的な焼結温度範囲は1,100℃～1,600℃である。焼結は、典型的には、高密度を有する多孔性がより低い多孔質材料（又はより少ないセルを有する材料）への、多孔質材料の高密度化を含み、いくつかの場合では、焼結には、材料相組成の変化（例えば、非晶質相の結晶相への部分的転化）も含まれ得る。

【0065】

「蛍光剤」とは、可視光領域（380～780nm）で蛍光を示す又は提供する薬剤を意味するものとする。

【0066】

「機械加工」は、機械による材料のミリング加工、研削、切断、カービング、又は成形を意味する。ミリング加工は、通常、研削よりも速く、費用対効果が高い。「機械加工可能な物品」は、三次元形状を有し、かつ機械加工されるのに十分な強度を有する物品である。

【0067】

「周囲条件」とは、本発明の溶液が、保管及び取り扱いの際に通常曝される条件を意味する。周囲条件は、例えば、圧力900～1,100mbar、温度10～40℃及び相対湿度10～100%としてもよい。技工室において、周囲条件は、20～25℃及び1,000～1,025mbarに調整される。

【0068】

組成物が特定の成分を本質的な特徴として含有しない場合、この組成物はこの成分を「本質的又は実質的に含まない」。したがって、この成分は、それだけで、又は他の成分若しくは他の成分の含有物質 (ingredient) との組み合わせでのいずれによっても、組成物に意図的に添加されない。特定の成分を本質的に含まない組成物は、通常はその成分を全く含有しない。しかしながら、例えば用いられる原料中に含まれる不純物のために、少量のこの成分が存在するのを回避できないこともある。

【0069】

本明細書で使用される「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」、及び「1つ以上の」は、互換的に使用される。

【0070】

「含む」又は「含有する」という用語及びそれらの変形は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲で記載される場合、限定的な意味を有しない。「から本質的になる」は、特定の更なる成分、つまり物品又は組成物の本質的な特性に実質的に影響を及ぼさない成分が存在し得ることを意味する。「からなる」は、更なる成分が存在するべきではないことを意味する。用語「含む」はまた、用語「本質的に～からなる」及び「～からなる」を含むものとする。

【0071】

10

20

30

40

50

また、本明細書において、端点による数値範囲の記述は、その範囲内に包含される全ての数を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

【0072】

用語に「(s)」を付加することは、その用語が単数形及び複数形を含むべきであることを意味する。例えば、「添加剤 (additive(s))」という用語は、1つの添加剤及び2つ以上の添加剤（例えば2つ、3つ、4つなど）を意味する。

【0073】

特に指示のない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用されている、例えば下に記載するものなどの含有物質の量、物性の測定値を表す全ての数は、全ての例で「約」という用語により修飾されていると理解されるべきである。

【発明を実施するための形態】

【0074】

歯科用ジルコニア修復物のための様々なワークフローが市販されている中、様々なプロセスパラメータが示唆されている。

【0075】

このようにプロセスパラメータが異なると、これら全ての様々な焼結条件及び連続焼結条件下で、同じ色を作することは難しいことが多い。

【0076】

着色酸化物を含有する焼結したジルコニア材料の審美性は、特に焼結速度が速まる場合、焼結されるジルコニア材料の焼結速度を変化させることにより影響を受ける可能性があることが観察されている。

【0077】

この問題に対処するために、蛍光酸化物と組み合わせた特定の組み合わせの着色酸化物の使用が有用であることが見出された。

【0078】

特定の酸化物が存在しないか、又は本明細書に記載されるように少量のみ存在する、歯科用ミルブランクのジルコニア材料に含まれる特定の着色酸化物と酸化ビスマスとの組合せにより、歯の色にした歯科用修復物の製造が容易になるだけでなく、歯の色にした歯科用修復物に自然な蛍光性の (naturally fluorescent) 外観がもたらされる。

【0079】

更に、本質的に鉄、マンガン、及びまたコバルトを含まない特定の組み合わせの酸化物を使用することによって、（例えば、V i t a（商標）T o o t h S h a d e G u i d eに記載された）全ての所望の歯の色の歯科用修復物を製造することが可能であることが判明した。

【0080】

特定の理論に束縛されることを望むものではないが、本明細書に記載の酸化物の組み合わせは、望ましくない変色を示さずに非常に異なる焼結条件下であっても十分に安定であると考えられ、これは、場合により元素の他の組み合わせを使用するときに見出された。

【0081】

本明細書に示唆される元素の選択は、本質的に、エルビウム (E r)、テルビウム (T b)、クロム (C r)、及びビスマス (B i) からなる。更に、鉄 (F e)、マンガン (M n)、及びコバルト (C o) は、焼結されるジルコニア材料に本質的に存在しない必要がある。

【0082】

E rは、赤色シェーディング成分、T bは、黄色シェーディング成分、C rは、灰色シェーディング成分、B iは、蛍光成分と称される場合もある。

【0083】

黄色シェーディング成分として可能性のある代替物であるF eは、B iが蛍光性を付与するのに必要な紫外線を全て吸収することにより蛍光効果を阻害することが見出された。

10

20

30

40

50

また、特定の焼成条件下で Fe がその酸化状態を変化させ得ることも観察され、これは、望ましくない灰色の変色をもたらし得る。

【0084】

また、灰色シェーディング成分として可能性のある代替物である Mn は、Tb の酸化状態に影響を及ぼし得ることを示すことも見出された。通常、Mn を使用すると、黄色のシェードが比較的低くなり、Tb を多量に添加することで補う必要があり、これは不経済である。また、Mn の使用は、異なる焼結条件下で黄色のシェードが大幅に変化し得、これは審美的に望まれないことが多い。

【0085】

更に、灰色シェーディング成分として別の可能性のある代替物である Co は、Cr 又は Mn ほど効果的に灰色のシェードを付加しないことを示すことが見出された。また、Co の使用は、異なる焼結条件下で赤色のシェードが大幅に変化し得、これは審美的に望まれないことが多い。

【0086】

したがって、本発明によれば、歯科用ミルブランク中の Fe、Mn、及び Co の酸化物の存在は、回避又は制限されるべきである。

【0087】

これまで、固有の蛍光を提供し、同時に異なる焼結プロセス中に十分な色安定性を提供することができる元素の組み合わせは提案されていない。

【0088】

本明細書で提案される元素の組み合わせにより、ジルコニア材料及びそれから得られたそれぞれの歯科用修復物の、固有の歯のような蛍光が得られる。

【0089】

それはまた、着色成分の現在使用されている組み合わせと比較して、焼結工程中に異なるプロセスパラメータが適用された場合であっても、歯科用修復物のより安定した色を可能にする。

【0090】

本明細書に記載の歯科用ミルブランクは、いわゆるモノリシックな歯科用修復物を製造するのにも有用である。

【0091】

多孔質ジルコニア材料からモノリシックな歯科用修復物を製造するためには、歯科器具における透光性の必要性に対処する必要がある、透光性は通常、蛍光性ベニア材料により満たされる。

【0092】

本発明により、蛍光性ベニア材料の使用はもはや必要なくなる。歯科用ミルブランクを作製するための材料は既に蛍光性であり、その中に含まれる金属酸化物は、高い焼結速度で所望の歯の色で歯科用修復物の製造を可能にするように適応される。

【0093】

上述の通り、このことは、ベニア材料を必要とせず、典型的にはジルコニア材料から本質的になる、いわゆるモノリシックな歯科用修復物を製造するためには特に有益である。しかしながら、所望であれば、蛍光又は非蛍光である薄いグレイズ層をジルコニアの外側表面に適用することで、表面光沢を提供することも依然として可能である。あるいは、所望であれば、光沢表面を得るために研磨を行うことができる。

【0094】

歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料から機械加工された歯科用物品はまた、焼結された歯科用修復物の結晶構造に拡散する必要がある更なる酸化物が存在しているのにも関わらず、曲げ強度といった物理的及び機械的特性に悪影響を及ぼすことなく、変形を引き起こすことなく、最終的な密度に焼結できることもまた判明した。

【0095】

本発明の一態様は、歯科用ミルブランクを対象とする。歯科用ミルブランクは、多孔質

10

20

30

40

50

歯科用ジルコニア材料を含むか、又はこれから本質的になる。

【0096】

製造の様式に応じて、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料の特定の特性が異なってもよい。

【0097】

多孔質ジルコニア材料をプレス法によって製造し、次いで熱処理工程（例えば、予備焼結工程）を実施する場合、多孔質ジルコニア材料は、典型的には以下のパラメータ：

- a) 平均粒径：100nm未満又は80nm未満又は60nm未満、
 - b) 平均連結孔径：10～100nm、
 - c) BET表面：2～20m²/g、又は3～16m²/g、又は3～14m²/g、
 - d) 2軸曲げ強度：8～80又は15～55MPa、
 - e) ビッカース硬度：25（HV 0.5）～150又は35～140（HV 1）
- の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

10

【0098】

一実施形態によれば、多孔質ジルコニア材料は、以下のパラメータ：

- a) 平均粒径：100nm未満、
- b) 平均連結孔径：10～100nm、
- c) BET表面：2～20m²/g、
- d) 2軸曲げ強度：8～80MPa、
- e) ビッカース硬度：25（HV 0.5）～150（HV 1）

20

の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

【0099】

別の実施形態によれば、多孔質ジルコニア材料は、以下のパラメータ：

- a) 平均粒径：60nm未満、
- b) 平均連結孔径：10～100nm、
- c) BET表面：3～14m²/g、
- d) 2軸曲げ強度：15～55MPa、
- e) ビッカース硬度：35（HV 0.5）～140（HV 1）

の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

30

【0100】

プレス法及び後続の予備焼結又は熱処理工程の更なる詳細については、本明細書において以下に説明する。所望であれば、それぞれの特性は、実施例の項に記載の通りに測定することができる。

【0101】

パラメータa)及びb)、又はa)及びc)、又はa)及びd)、又はa)、c)及びd)の組み合わせが好ましい場合があり得る。

【0102】

多孔質ジルコニア材料がある特定のBET表面を有する場合、特定の特性にとって有用であり得ることが判明した。BET表面は、特定の範囲にある必要がある。これは、小さすぎず、また大きすぎない必要がある。

40

【0103】

材料のBET表面が低すぎるとスピード焼結サイクルにおいて理論密度に到達する又は近付けるための焼結活性が十分でない場合があり、これは、材料強度及び透光性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0104】

材料のBET表面が高すぎると、プレス工程によって十分な密度のグリーン体を得ることは困難であり得る。この場合、その後の焼結サイクルにおいて所望の強度及び透光性の材料を得ることも困難となり得る。

【0105】

この材料のビッカース硬度も典型的には、特定の範囲にある。

50

【0106】

材料のビッカース硬度が低すぎると機械加工性が低下し、品質が損なわれ（加工品の縁部欠け又は破損）並びに歯科用修復物又は同様にモノリシックな修復物のフレームを個別化するための手作業再加工の容易さが損なわれる可能性がある。

【0107】

材料のビッカース硬度が高すぎると工作機械の摩耗が不経済な範囲まで増大する場合があり、又は工作機械が加工品を破損及び破壊する場合がある。

【0108】

材料の2軸曲げ強度もまた、典型的には、特定の範囲内にある。

【0109】

材料の2軸曲げ強度が低すぎる場合、ミリング加工の際又は歯科技工士による手作業での仕上げ加工の際に、材料が亀裂を生じやすいことが判明した。

【0110】

他方、材料の2軸曲げ強度が高すぎる場合、ミリング加工機による材料の加工は、適切な実施では不可能であることが多い。ミリング加工ツール又はミリング加工された材料は、欠けたり、又は破損したりする傾向がある。このような場合には、材料の成形は、例えばCerec（商標）研削機（Sirona）を使用した研削によって行う必要がある。

【0111】

上記の特徴を有する多孔質歯科用材料は、典型的には、他の市販の歯科用ミルブランクと比較して、より良好な機械加工性及びより速い焼結性を呈することが見出された。

【0112】

したがって、本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料は特有の特徴の組合せを有することができ、これによって審美性の高い歯科用セラミック物品信頼性のある製造が容易となる。

【0113】

本明細書の歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、Zr（典型的にはHfの微量の酸化物と組み合わせた）、Y、任意にAl、並びにBi、Tb、Er、及びCrの酸化物を含むか、又は本質的にそれからなる。

【0114】

Tb、Er、及びCrの酸化物は、典型的には、以下の量：

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.01～3.0重量％、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.1重量％、

で存在し、重量％は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0115】

特定の実施形態では、Tb、Er、及びCrの酸化物は、典型的には、以下の量：

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.02～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.02～3.0重量％、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.08重量％、

で存在し、重量％は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0116】

特定の実施形態では、Tb、Er、及びCrの酸化物は、典型的には、以下の量：

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.2～3.0重量％、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.06重量％、

で存在し、重量％は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0117】

特定の実施形態では、Tb、Er、及びCrの酸化物は、典型的には、以下の量：

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.2～1.2重量％、

10

20

30

40

50

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0005～0.006重量%、
で存在し、重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0118】

本明細書に記載の多孔質歯科用ジルコニア物品の材料は、約3、4、又は5モル%のイットリアを含有してもよい。これらの材料は、3Y-TZP、4Y-TZP、又は5-YTZP材料と称される場合がある。4モル%のイットリア含有ジルコニア材料の使用が好ましい場合がある。

【0119】

Tb、Er、及びCrの酸化物は、典型的には、焼結後のジルコニア材料の色に著しく寄与する、他にはない酸化物である。

【0120】

多孔質ジルコニア材料は、

0.01重量%超、又は0.003重量%超の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005重量%超、又は0.003重量%超の MnO_2 として計算される酸化マンガ
ン、

0.005重量%超、又は0.003重量%超の Co_2O_3 として計算される酸化コバ
ルト

を含まず、

重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0121】

鉄イオンが全く、又は本質的に全く存在しないことが好ましい場合がある。したがって、ジルコニア材料は、鉄イオンを本質的に含まない。しかしながら、製造方法及び使用する原料に起因して、微量のイオンが材料中に依然として存在することは避けられない場合がある。

【0122】

しかしながら、鉄の含有量（酸化物として計算したもの）が本明細書に記載の範囲を上回ると、歯科用物品の所望の自然な蛍光性の外観を適切に得ることはできない。

【0123】

特定の理論に束縛されることを望むものではないが、鉄を着色剤として使用することにより、蛍光を引き起こすために必要とされる紫外線、若しくは放射された青色の蛍光自体のいずれか、又は更にはこれらの両方が、鉄イオンによって吸収されることで失われ、所望の視覚的外観が得られなくなるものと考えられる。

【0124】

一方、Mn及びCoはこの挙動を示さず、蛍光も阻害しないが、Crと同じ色安定性は得られない。したがって、鉄と同じく、ジルコニア材料はまた、本質的にMn及びCoを含まない。

【0125】

多孔質ジルコニア材料は、典型的には、各酸化物を以下の量：

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム：85～96重量%、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム：3～15重量%、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム：0～0.15重量%、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス：0.01～0.2重量%、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量%、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.01～3.0重量%、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.1重量%、

で含み、

以下の酸化物：

0.01重量%超の量の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005重量%超の量の MnO_2 として計算される酸化マンガ
ン、

0.005重量%超の量の Co_2O_3 として計算される酸化コバルト

10

20

30

40

50

は存在せず、

重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0126】

したがって、多孔質ジルコニア材料は、Fe、Mn、及びCoの酸化物を本質的に含まない。すなわち、これらの酸化物は、意図的に添加されない。

【0127】

更なる実施形態によれば、多孔質ジルコニア材料はまた、以下の酸化物、すなわち、Dy、Sm、Nd、Cu、V、Mo、Ni、若しくはこれらの混合物の酸化物のいずれか1つ又はいくつか又は全てを実質的に含まない。

【0128】

すなわち、これらの酸化物は、典型的には全く存在しない。

【0129】

しかしながら、これらの酸化物の各々は、多孔質ジルコニア材料の重量に対して最大0.01重量%又は最大0.005重量%又は最大0.001重量%の存在が許容され得、時には、使用する原料中に微量に存在するために回避できないこともある。

【0130】

微量が存在する場合、これらは、典型的には以下の量：

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の Dy_2O_3 として計算される酸化ジスプロシウム、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の Sm_2O_3 として計算される酸化サマリウム、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の Nd_2O_3 として計算される酸化ネオジム、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の Eu_2O_3 として計算される酸化ユーロピウム、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%のCuOとして計算される酸化銅、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の V_2O_5 として計算される酸化バナジウム、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%の Mo_2O_3 として計算される酸化モリブデン、

最大0.01重量%又は最大0.001重量%のNiOとして計算される酸化ニッケルで存在し、重量%は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである。

【0131】

更に、多孔質ジルコニア材料はまた、典型的には、多孔質ジルコニア材料の重量に対して1重量%を超える量でガラス、ガラスセラミック、又は(二)ケイ酸リチウムセラミックを含まない。

【0132】

歯科用ミルブランクはまた、その形状及び／又はサイズで特徴付けることができる。

【0133】

歯科用ミルブランクは、ミルブランクの機械加工装置への取り外し可能な取り付け又は固定を可能にする形状を有する。好適な形状としては、円盤形又はブロック（例えば、立方形、直方形、円筒形など）が挙げられる。

【0134】

立方形又は直方形の形状のブランクの場合、典型的な寸法は、二次元において少なくとも19mm、三次元において少なくとも12mmである。

【0135】

あるいは、ブロックの形状を有する多孔質ジルコニア歯科用ミルブランクは、x寸法：12～45mm又は19～40mm、y寸法：12～70mm又は19～60mm、z寸法：10～40mm又は12～25mmを有することができる。

【0136】

10

20

30

40

50

円筒形又は円盤形の形状のブランクの場合、典型的な寸法は、直径 19 mm 超、高さ 12 mm 超である。

【0137】

あるいは、円盤形の形状を有する多孔質ジルコニア歯科用ミルブランクは、x、y 寸法：90～110 mm 又は 95～105 mm、z 寸法：10～35 mm 又は 12～30 mm を有することができる。

【0138】

歯科用ミルブランクはまた、歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含んでもよい。

【0139】

好適な手段としては、フレイム、ノッチ、スタブ、マンドレル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0140】

このような手段への歯科用ジルコニアミルブランクの固定は、クランピング、接着、ねじ込み、及びこれらの組み合わせによってなされ得る。このような手段を使用することは、機械加工装置による歯科用修復物の製造を容易にすることができる。

【0141】

保持装置又は手段の例は、米国特許第 8,141,217 (B2) 号 (Gubler ら)、国際公開第 02/45614 (A1) 号 (ETH Zurich)、独国特許第 20316004 (U1) 号 (Stuehnenberg)、米国特許第 7,985,119 (B2) 号 (Basler ら) 又は国際公開第 01/13862 号 (3M) に記載されている。保持装置の説明に関するこれら文献の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0142】

歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、異なる方法によって製造することができる。

【0143】

一実施形態によれば、歯科用ミルブランクの製造方法は、以下の工程：

多孔質ジルコニア材料及び着色溶液を提供する工程であって、

多孔質ジルコニア材料が、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含み、

着色溶液が、溶媒（例えば水）並びに Tb、Er、及び Cr のイオンを含み、

多孔質ジルコニア材料若しくは着色溶液のいずれか、又は多孔質ジルコニア材料及び着色溶液が、Bi を含む、工程と、

多孔質ジルコニア材料を着色溶液で処理する工程と、

任意に、乾燥工程を適用する工程と、を含む。

【0144】

多孔質ジルコニア材料及び着色溶液の組成物は、処理後に多孔質ジルコニア材料が、

酸化鉄として計算される Fe を 0.01 重量% 超の量、

酸化物として計算される Mn 及び Co をそれぞれ 0.005 重量% 超の量で、含まないように調整される。

【0145】

すなわち、所望であれば、歯科用ミルブランクは、多孔質ジルコニア材料を、特定の着色イオンを含有する着色溶液で処理することによって製造することができる。

【0146】

あるいは、歯科用ミルブランクは、

酸化テルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化エルビウムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化クロムを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

酸化ビスマスを含むジルコニア粉末を提供する工程と、

10

20

30

40

50

T b、E r、C r、及びB iの酸化物を含まないジルコニア粉末を提供する工程と、
上記のジルコニア粉末を混合及び／又は積層する工程と、
積層及び／又は混合ジルコニア粉末を圧縮する工程と、
任意に、熱処理工程を適用する工程と、
を含み、

ジルコニア粉末が、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含み、

ジルコニア粉末又は歯科用ミルブランクのいずれも、

酸化鉄を0.01重量%超の量で、

酸化マンガン及び酸化コバルトをそれぞれ0.005重量%超の量で含まない、方法によって製造することができる。 10

【0147】

すなわち、歯科用ミルブランクは、異なるジルコニア粉末を使用し、それらを所望の順序で混合及び／又は積層することによって製造することができる。

【0148】

それぞれのジルコニア粉末は、典型的には、追加の酸化物を以下の量：

0.5～6.0重量%の量で酸化テルビウムを含むジルコニア粉末と、

0.5～12.0重量%の量で酸化エルビウムを含むジルコニア粉末を提供する量と、

0.01～0.5重量%の量で酸化クロムを含むジルコニア粉末を提供する量と、

0.01～0.8重量%の量で酸化ビスマスを含むジルコニア粉末を提供する量と、で 20
含み、重量%はジルコニア粉末に対するものである。

【0149】

ジルコニア粉末の平均粒径は、典型的には、20～100 μmの範囲である。

【0150】

概して、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、

材料中に含まれるそれぞれの酸化物の粉末を混合して粉末混合物を得る工程と、

粉末混合物をプレスする工程と、

任意に、プレスされた粉末混合物を熱処理する工程と、を含む、方法によって得ることができる。 30

【0151】

概して、個々の粉末は、

B i、T b、E r、及び／又はC rから選択される金属イオンを含有する溶液でジルコニア粉末を処理する工程と、

混合物を乾燥して粉末を得る工程と、を含む、方法によって得ることができる。

【0152】

あるいは、個々の粉末は、

B i、T b、E r、及び／又はC rから選択される金属酸化物を含有する粉末でジルコニア粉末を処理する工程と、

混合物を湿潤状態でミリング加工する工程と、

混合物を（噴霧）乾燥して粉末を得る工程と、を含む、方法によって得ることができる。 40

【0153】

適したジルコニア粉末は、東ソーをはじめとする様々な供給元から市販されている。

【0154】

粉末の混合は、粉末を振盪するか、又はミル（例えばボールミル、アトライターミル）に粉末を入れて、均一な粉末混合物が得られるまで粉末をミリング加工することによって達成することができる。更に可能な混合装置としては、ふるい又は造粒機が挙げられる。

【0155】

プレス工程又は圧縮工程を容易にするため、所望であれば、プレス助剤を添加することができる。 50

【0156】

適したプレス助剤としては、結合剤、潤滑剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0157】

所望であれば、これらの助剤は、粉末混合物の主成分である酸化ジルコニア粉末に添加することができる。

【0158】

次いで粉末混合物を型に入れて歯科用ミルブランクの形状にプレスする。

【0159】

加える圧力は典型的には、150～300MPaの範囲である。あるいは、加える圧力は、プレスされたセラミック体が特定の密度、例えばジルコニアセラミックの場合、2.8g/cm³～3.5g/cm³の密度に達するように設定される。

【0160】

所望であれば、焼工程を行うことができる。

【0161】

更なる工程では、多孔質歯科用ミルブランクを得るために、圧縮組成物に熱処理を加える。

【0162】

熱処理の温度は、典型的には、800～1,100℃又は900～1,000℃の範囲である。

【0163】

熱処理は、典型的には、10～70時間又は15～60時間の持続時間で適用される。

【0164】

熱処理後に得られた物品を、任意の所望の形状に機械加工又は切片化することができる。

【0165】

本発明はまた、歯科用修復物の製造方法も対象とする。

【0166】

このような方法は、典型的には、以下の：

本明細書に記載の、又は本明細書に記載の方法に従って得られた多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクを提供する工程と、

多孔質ジルコニア材料から歯科用修復物を機械加工する工程と、

歯科用修復物を焼結する工程と、を含む。

【0167】

機械加工工程は、典型的には、ミリング加工装置又は研削装置により、又はこれらを使用して行われる。これらの装置は、例えば、Roland (DMXミル)、又はSirona (CEREC (商標) in Lab CAD/CAM) などから市販されている。

【0168】

機械加工工程は、ミリング加工、ドリル加工、切断、カービング、又は研削の装置によって行うことができる。

【0169】

有用なミリング加工のパラメータとしては下記が挙げられる。

【0170】

ミリング加工ツールの回転速度：5,000～40,000回転/分、

供給速度：20～5,000mm/分、

ミリング加工カッター径：0.8～4mm、が挙げられる。

【0171】

所望であれば、機械加工された多孔質歯科用ジルコニア修復物は、例えば、加圧空気を用いてミリング加工による粉塵を除去することによって、洗浄する。

【0172】

歯科用修復物の製造方法は、焼結工程を含む。

【0173】

焼結により、結晶質金属酸化物物品と称されることもある、ジルコニア歯科用物品がもたらされる。

【0174】

実施される場合、焼成又は焼結工程は、許容し得る歯に似た色（例えば、V i t a（商標）シェードシステムに適合する色）を有する歯科用セラミック物品をもたらす条件下で行う必要がある。

【0175】

有用な焼結条件は、概ね、以下のパラメータ：

温度：1，100～1，600℃、又は1，100～1，500℃、又は1，100℃
～1，450℃、又は1，100℃～1，300℃、又は1，300℃～1，600℃、
又は1，400℃～1，580℃、又は1，450℃～1，580℃、

雰囲気：空気又は不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン）、

持続時間：材料の理論的実現可能密度の少なくとも98又は99～100%の密度に到達するまで、

放置時間：0～24時間、又は1～5時間、

圧力：周囲気圧

の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

【0176】

一実施形態によれば、焼結条件は、温度：1，100～1，600℃、雰囲気：空気、
持続時間：材料の理論的実現可能密度の少なくとも98の密度に到達するまで、放置時間：0～24時間で特徴付けられる。

【0177】

焼成プロセス中に、多孔質歯科用物品は、その最終形状まで焼結され、これによって、寸法、密度、硬度、曲げ強度及び／又は粒度に関して変化が起きる。

【0178】

放置時間（すなわち、物品が焼結温度で保持される間の時間）は、重要ではない。放置時間は0である場合もある。しかしながら、放置時間はまた、0～24時間、又は0.1～5時間の範囲であり得る。

【0179】

しかしながら、焼結温度及び放置時間は、典型的には相関している。典型的には、温度が高いほど、放置時間は短くなる。

【0180】

したがって、放置時間は、0～5時間（例えば、焼成温度が1，550℃の場合）、又は0.1～24時間（例えば、焼成温度が1，100℃の場合）続いてもよい。

【0181】

概して、焼結又は焼成条件は、焼結された歯科用セラミック物品が、理論的実現可能密度に比べて、約98%以上の密度を有するように調整される。

【0182】

より高速の加工が望まれる場合、より高い加熱速度を使用することができる。

【0183】

概して、いわゆるスピード焼結又は高速焼結に有用な熱処理条件は、以下の特徴：

a) 加熱速度：1.5～7℃／秒又は2～7℃／秒又は3～7℃／秒；

b) 焼結温度：少なくとも1，400℃、又は少なくとも1，450℃、又は少なくとも1，500℃；

c) 雰囲気：空気又は不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン）；

d) 持続時間：60分未満；

e) 放置時間：0～10分；

f) 圧力：大気圧、

の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

【0184】

一実施形態によれば、適した熱処理条件は、以下の特徴：

- a) 加熱速度：2～7℃／秒；
- b) 焼結温度：少なくとも1，500℃；
- c) 雰囲気：空気；
- d) 持続時間：60分未満；
- e) 放置時間：0～10分；
- f) 圧力：大気圧、

の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

【0185】

以下の特徴の組み合わせ：a) 及びb)、a)、b) 及びd)、a)、b)、c)、d) 及びe) が好ましいことがある。

【0186】

本明細書に記載の方法に使用できるオーブンは、Dentsply Sironaから市販されている (SpeedFire (商標))。

【0187】

適した炉もまた、国際公開第2017／144644 (A1) 号 (Sirona) に記載されている。この炉は、歯科用交換部品の熱処理を実行するためのものであり、誘導コイル、輻射ヒーター、絶縁層、及び炉室を備える。更に、炉は、炉室の内部温度を制御するための冷却システムを有する。

【0188】

あるいは、高い加熱速度が使用される高速熱処理プロセスに対して、焼結プロセスはまた、より低い加熱速度を使用することによって実施することもできる。

【0189】

それぞれの焼結プロトコルは、以下：

- 加熱速度：1～60℃／分；
 - 焼結温度：1，100～1，600℃；
 - 持続時間：60～480分、
- で特徴付けることができる。

【0190】

使用できる炉は、市販のLava (商標) Furnace 200 (3M Oral Care) である。

【0191】

本発明はまた、本明細書に記載の方法によって得ることが可能な、又は得られた歯科用修復物を対象とする。

【0192】

歯科用修復物は、クラウン、ブリッジ、インレー、アンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯列矯正器具 (例えば、ブラケット、バックルチューブ、クリート及びボタン)、並びにこれらの一部の形状を有することができる。

【0193】

本明細書に記載の歯科用ミルブランクは、特にモノリシックな歯科用修復物の製造のために使用することができる。

【0194】

焼結工程の後、歯科用修復物の材料は、通常、以下の特徴：

- a) 密度：理論密度の少なくとも98%、
- b) 相含有量
正方晶相：20～90重量%又は30～80重量%、
立方晶相：10～80重量%又は20～70重量%、
- c) 2軸曲げ強度：450MPa～2，200MPa又は500MPa～2，000MPa

10

20

30

40

50

P a、

d) 透光性：反射モードで1mmの厚さを有するサンプル上で測定し、400～700nmの波長にわたって平均して、少なくとも15%、
の単独又は組み合わせで特徴付けることができる。

【0195】

一実施形態によれば、焼結工程の後、歯科用修復物の材料は、以下の特徴：

a) 密度：理論密度の少なくとも98%、

b) 相含有量

正方晶相：30～80重量%、

立方晶相：20～70重量%、

c) 2軸曲げ強度：500MPa～2,000MPa、

d) 透光性：反射モードで1mmの厚さを有するサンプル上で測定し、400～700nmの波長にわたって平均して、少なくとも15%、
の単独又は組み合わせで特徴付けられる。

【0196】

特徴a)及びb)、又はa)及びc)、又はa)及びd)、又はa)、b)、c)、又はa)、b)、及びd)の組み合わせが好ましい場合がある。

【0197】

特性は、典型的には、歯科用修復物が作られる材料と同じ材料特性を有し、適切なサイズ又は寸法を有する試験サンプルにおいて測定される。

【0198】

本発明はまた、パーツキットも対象とする。

【0199】

パーツキットは、

本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランク、及び
歯科用セメントを含む。

【0200】

歯科用セメントは、歯科用ミルブランクから歯表面に機械加工された歯科用修復物を取り付けるか又は固定するために使用される。

【0201】

好適な歯科用セメントとしては、樹脂変性ガラスアイオノマー(RM-GIZ)セメント、及びまた自己接着性樹脂セメントも挙げられる。

【0202】

RM-GIZセメントは、典型的には、酸反応性充填剤(フルオロアルミノシリケートガラスなど)、水、任意にポリ酸、重合性成分((メタ)アクリレート成分など)、及び開始剤系を含有する。

【0203】

自己接着性樹脂セメントは、典型的には、酸性重合性成分(例えば、リン酸又はカルボン酸部分を有する(メタ)アクリレート成分)、酸性部分を有さない重合性成分、開始剤系、及び充填剤を含有する。

【0204】

好適な歯科用セメントも市販されており、例えばRelyX(商標)Unicem 2又はRelyX(商標)Luting Plus(3M Oral Care)がある。

【0205】

本明細書に記載のパーツキットは、以下の構成要素：

使用説明書、

焼結炉、

を単独又は組み合わせで更に含んでもよい。

【0206】

使用説明書は、典型的には、適用される機械加工プロセス及びパラメータ、並びに機械

10

20

30

40

50

加工された物品を本明細書に記載のように最終密度まで焼結するうえで有用な焼結条件に関する情報を含んでいる。

【0207】

焼結炉は、通常の焼結プロセスを実施するための、又はスピード焼結プロセスを実施するための炉であり得る。

【0208】

本明細書に記載の焼結装置を使用することができる。焼結炉はまた、例えば、3M Oral Care、Dentsply Sirona、又はIvoclarから市販されている。

【0209】

本発明はまた、特に本明細書に記載されている酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、及び任意に酸化アルミニウムを含む歯科用ジルコニア修復物又は歯科用ミルブランクを製造するための、Mn、Fe、及びCoの元素を使用しないTb、Er、Cr、及びBiの元素の組み合わせの使用も対象とする。

【0210】

この使用は、本明細書に記載の高速又はスピード焼結プロセスが適用される歯科用ジルコニア修復物の製造に特に好適である。

【0211】

多孔質ジルコニアが着色溶液で処理される上記の歯科用ミルブランクを製造するための方法は、歯科用ジルコニア修復物にも同様に適用され得る。

【0212】

この点で、歯科用ジルコニア修復物は、典型的には非着色である多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクから機械加工される。次いで、歯科用ジルコニア修復物を、溶媒（例えば水）と、着色イオンであるTb、Er、及びCrを組み合わせ、加えて更に所望であれば蛍光剤としてBiを含む着色溶液で処理される。Fe、Mn、及びCoから単独で又は組み合わせで選択されるイオンは存在せず、特に、達成される結果に有害となる量で存在しない。

【0213】

着色溶液の体積及びその中のイオン濃度は、典型的には、焼結した歯科用修復物において、それぞれの酸化物の濃度が本明細書に記載の範囲内となるように、歯科用修復物の多孔質ジルコニア材料に合わせて調整される。

【0214】

一例として、着色溶液中のそれぞれのイオンの濃度は、着色溶液の重量に対して、典型的には、Tb：0.05～4.0重量%、Er：0.05～15.0重量%、Cr：0.0005～0.5重量%、及び任意にBi：0.05～1.0重量%の範囲である。

【0215】

本発明の他の好適な実施形態は、以下を含む。

【0216】

実施形態1

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクであって、

歯科用ミルブランクが、

立方形、円筒形又は円盤形の形状を有することと、

歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、

により特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料は、

BET表面：2～20m²/g、

2軸曲げ強度：8～80MPa、

x、yの寸法：少なくとも19mm、

zの寸法：少なくとも12mm、

密度：理論密度の30～95%、で特徴付けられ、

10

20

30

40

50

多孔質ジルコニア材料は、

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム：80～96重量％、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム：0～0.15重量％、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム：3～15重量％、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス：0.01～0.2重量％、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.01～3.0重量％、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.1重量％、

を含み、

多孔質ジルコニア材料が、

0.01重量％超の量の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005重量％超の量の MnO_2 として計算される酸化マンガ、

0.005重量％超の量の Co_2O_3 として計算される酸化コバルト、

ガラス、ガラスセラミック、又は二ケイ酸リチウム材料

を含まず、

重量％は、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランク。

【0217】

実施形態2

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクであって、

歯科用ミルブランクが、

立方形、直方柱、円筒形、又は円盤形の形状を有すること、

歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、

により特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

BET表面：2～20m²/g、

2軸曲げ強度：8～80MPa、

x、yの寸法：少なくとも19mm、

zの寸法：少なくとも12mm、

密度：理論密度の30～95％、で特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム：80～96重量％、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム：0～0.15重量％、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム：3～15重量％、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス：0.01～0.2重量％、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム：0.01～0.8重量％、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム：0.01～3.0重量％、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム：0.0001～0.1重量％、

を含み、

多孔質ジルコニア材料が、

0.01重量％超の量の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005重量％超の量の MnO_2 として計算される酸化マンガ、

0.005重量％超の量の Co_2O_3 として計算される酸化コバルト、

ガラス、ガラスセラミック、又は二ケイ酸リチウム材料

を含まず、

重量％が、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランク。

【0218】

実施形態3

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクであって、

歯科用ミルブランクが、

立方形、直方柱、円筒形、又は円盤形の形状を有すること、

歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、
により特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

BET表面： $2 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

2軸曲げ強度： $8 \sim 80 \text{ MPa}$ 、

x、yの寸法：少なくとも 19 mm 、

zの寸法：少なくとも 12 mm 、

密度：理論密度の $30 \sim 95\%$ 、で特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム： $80 \sim 96$ 重量%、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム： $0 \sim 0.15$ 重量%、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム： $3 \sim 15$ 重量%、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス： $0.01 \sim 0.2$ 重量%、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム： $0.01 \sim 0.8$ 重量%、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム： $0.01 \sim 3.0$ 重量%、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム： $0.0001 \sim 0.1$ 重量%、

を含み、

多孔質ジルコニア材料が、

0.01 重量%超の量の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005 重量%超の量の MnO_2 として計算される酸化マンガ、

0.005 重量%超の量の Co_2O_3 として計算される酸化コバルト、

0.01 重量%超の量の V_2O_5 として計算される酸化バナジウム、

ガラス、ガラスセラミック、又はニケイ酸リチウム材料

を含まず、

重量%が、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランク。

【0219】

実施形態4

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクであって、

歯科用ミルブランクが、

立方、円筒形又は円盤形の形状を有することと、

歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、

により特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

BET表面： $2 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

2軸曲げ強度： $8 \sim 80 \text{ MPa}$ 、

x、yの寸法：少なくとも 19 mm 、

zの寸法：少なくとも 12 mm 、

密度：理論密度の $30 \sim 95\%$ 、で特徴付けられ、

多孔質ジルコニア材料が、

ZrO_2 として計算される酸化ジルコニウム： $80 \sim 96$ 重量%、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム： $0 \sim 0.15$ 重量%、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム： $3 \sim 15$ 重量%、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス： $0.01 \sim 0.2$ 重量%、

Tb_4O_7 として計算される酸化テルビウム： $0.01 \sim 0.8$ 重量%、

Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム： $0.2 \sim 1.2$ 重量%、

Cr_2O_3 として計算される酸化クロム： $0.0005 \sim 0.006$ 重量%、

を含み、

多孔質ジルコニア材料が、

0.01 重量%超の量の Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、

0.005 重量%超の量の MnO_2 として計算される酸化マンガ、

10

20

30

40

50

0.005重量%超の量の CO_2O_3 として計算される酸化コバルト、ガラス、ガラスセラミック、又は二ケイ酸リチウム材料を含まず、重量%が、多孔質ジルコニア材料の重量に対するものである、歯科用ミルブランク。

【0220】

本発明の歯科用組成物中で使用される全ての成分は、十分に生体適合性とされることが必要であり、すなわち、この組成物は、生体組織内で、有毒反応、有害反応又は免疫反応を引き起こさないことが必要である。

【0221】

本明細書に記載の歯科用物品は、典型的には、本発明によって達成することを意図する目的に弊害のある成分又は添加剤を含有しない。したがって、歯の色に着色されていない歯科用物品を最終的にもたらす量で加えられる成分又は添加剤は、通常、この歯科用物品には含まれない。典型的には、当業者に既知であるVita（商標）カラーコードシステムの色にその物品を割り当てることができない場合には、物品は歯の色に着色されていないと特徴付けられる。更に、機械的損傷が起こる程度まで歯科用修復物の機械的強度を低下させることになる成分もまた、通常、歯科用物品には含まれない。

【0222】

更に、本明細書に記載のジルコニア材料の製造はまた、熱間静水圧プレス工程（HIP）の適用を、典型的には必要としない。

【0223】

本明細書に引用した特許、特許文献、及び刊行物の全開示は、それぞれが個別に組み込まれたかのごとく、それらの全体が参照により組み込まれる。本発明に対する様々な改変及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者には明らかとなるであろう。上記の明細書、例及びデータは、本発明の組成物の製造及び使用並びに方法の説明を提供する。本発明は、本明細書に開示されている実施形態に限定されない。当業者であれば、本発明の多くの代替的な実施形態が、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、なされ得ることを認めるであろう。

【0224】

以下の実施例は本発明の範囲を例示するために示すものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0225】

特に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量基準であり、全ての水は脱イオン（DI）水であり、全ての分子量は重量平均分子量である。更に、特に指示のない限り、全ての実験は周囲条件（23℃、1013mbar）で実施した。

【0226】

方法

元素組成

所望であれば、元素組成は、蛍光X線分光計（XRF）により、例えば、リガク製のZSX Primus IIを用いて測定することができる。この方法は、固体、例えば、ジルコニアセラミック又はガラス材料の分析に特に好適である。

【0227】

平均連結孔径

所望であれば、平均連結孔径は、以下のように測定することができる。ポロシメータ（Quantachrome Poremaster）を用いて高圧下で水銀を多孔質材料に導入する。加えられる圧力は、水銀の表面張力に対して反対の力によって、孔サイズに関連するものである。いわゆるWashburn方程式を使用して、平均連結孔径を測定することができる。以下の測定パラメータが適用されるか、又は結果の計算に使用される。圧力範囲20～60000PSIA、測定中の温度20℃、Hg接触角140°及びHg表面張力480mN/m。

10

20

30

40

50

【0228】

多孔率

所望であれば、多孔率は以下のように求めることができる。多孔率 = $(1 - (\text{多孔質材料の密度} / \text{焼結した材料の密度})) \times 100$ 。多孔質材料の密度は、重量と体積の割算によって計算することができる。容積は幾何学的測定によって得ることができる。

【0229】

焼結体の平均粒径

所望であれば、平均粒径は、直線切片分析を用いて測定することができる。70,000倍の倍率を有するF E S E M顕微鏡写真が、粒径測定に使用される。各サンプルについて、焼結体の異なる領域から撮られた3枚又は4枚の顕微鏡写真を使用する。各顕微鏡写真の高さに対してほぼ等しい間隔で離れて配置される10本の水平線を引く。各直線上で観察した粒界切片の数を計数し、これを用いて切片間の平均距離を算出する。各直線についての平均距離に1.56を乗じて粒径を求め、この値を各サンプルの全ての顕微鏡写真の全ての直線にわたって平均する。

【0230】

粉末組成物の平均粒径

所望であれば、ジルコニア粉末の粒子の平均粒径は、光散乱技術、例えばMalvern PanalyticalのMastersizer 3000によって測定することができる。

【0231】

2軸曲げ強度

所望であれば、予備焼結した材料の2軸曲げ強度は、ISO 6872に従って、以下の修正を加えて測定することができる。予備焼結したサンプルを、ドライカットソーを用いて 2 ± 0.1 mmの厚さのウェハに切断する。サンプルの直径は、 17 ± 2 mmである必要がある。ウェハの平行な大きな面は、炭化ケイ素研磨紙(P 2500)を使用して研削される。各ウェハは、14 mmの支持直径を有する3つの鋼球(球の直径6 mm)の支持体の中心に置かれる。ウェハと接触するパンチ直径は3.6 mmである。パンチは、 0.1 mm/分の速度でウェハ上に押し込まれる。平均強度を測定するために、最低15サンプルを測定する。試験は、Instron 5566万能試験機(Instron Deutschesland GmbH)で実施することができる。

【0232】

ビッカース硬度

所望であれば、ビッカース硬度は、ISO 14705に従って、以下の修正を加えて測定することができる。予備焼結したサンプルの表面を、炭化ケイ素研磨紙(P 2500)を使用して研削する。焼結したサンプルの表面は、 $20 \mu\text{m}$ ダイヤモンド懸濁液で研磨される。試験荷重は、サンプルの硬度レベルに調整する。用いた試験荷重は 0.2 kg ~ 2 kgであり、各凹部に15秒間加える。最低10個の凹部を測定し、平均ビッカース硬度を求める。試験は、硬度試験器Leco M-400-G(Leco Instrumente GmbH)によって実施することができる。

【0233】

密度

所望であれば、焼結した材料の密度は、アルキメデス法により測定することができる。この測定は、密度測定キット(Sartorius Ag製「YDK01」の名称)を用いて、精密天びん上で行われる。この手順において、まずサンプルを空气中で計量し(A)、次に溶液(B)に浸漬する。溶液は、脱イオン水中の0.05重量%の界面活性剤溶液である(例えば、「Berol 266, Fa. Hoesch」。密度は、式 $\rho = (A / (A - B)) \rho_0$ を用いて算出される(式中、 ρ_0 は水の密度である)。相対密度は、材料の理論密度(ρ_t)を参照することにより、算出することができる。 $\rho_{rel} = (\rho / \rho_t) 100$ 。

【0234】

結晶相含有量

所望であれば、相含有量は、Bruker D8 Discover 装置 (Bruker AXS) 及びメーカー (Bruker) が提供する TOPAS (商標) ソフトウェアを使用して、Rietveld 解析を適用し、Bragg-Brentano ジオメトリを使用して X 線回折 (XRD) により測定することができる。TOPAS (商標) ソフトウェアによって算出された相含有量は重量 % で示される。測定は、典型的には、ジルコニアにおける X 線のおよその侵入深さである、3 ~ 6 μm の深さまで行われる。

【0235】

BET 表面

所望であれば、多孔質物品の BET 表面は、以下のように測定され得る：総孔容積及び平均孔径は、 N_2 吸着等温線及び BET 表面積分析を使用することで分析できる。より大きなサンプルから、必要に応じて 0.1 ~ 2 g 程度のサンプルを切断し、装置の試験用直管に挿入した。全てのサンプルを、分析前に 120 °C で 1 時間超、真空脱気する。次いで、Belsorb II (Robotherm Praezisionsmesstechnik, Bochum, Germany によって配給) を用い、9 mm のセルで 2 cm のバルブ及び 5 mm のガラスロッドで、サンプルを N_2 ガスの吸着及び脱着によって分析する。液体窒素の温度で、吸収データポイントを 0.1 ~ 0.99 p / p0 で収集し、脱着ポイントを、0.99 ~ 0.5 p / p0 で収集する。比表面積 S は、 $p / p_0 = 0.25 \sim 0.3$ での BET 法によって算出される (算出に関する詳細は、Belsorb Analysis Software User Manual Operating Manual, Chapter 12, Bel Japan, INC を参照されたい)。

10

20

【0236】

蛍光

所望であれば、例えば薄層クロマトグラフィープレートの検査に使用される UV 光ボックスの内に、サンプルを置く。蛍光は、黒色の背景に対して、サンプルを照らし出すことによって、肉眼により検出できる。

【0237】

透光性を測定する方法

所望であれば、セラミック物品の透光性は、以下の手順で評価することができる：およそ $1 \pm 0.05 \text{ mm}$ の厚さ、及び直径少なくとも 10 mm の測定面積を有する円盤形の形状の試験片を提供する。試験片の調製のために、予備焼結したブロック形状のサンプルは、ドライカットソーを使用して、およそ 1.3 mm の厚さを有するウェハに切断される。ウェハの平行な大きな面は、炭化ケイ素研磨紙 (P2500) を使用して研削される。あるいは、円盤形形状のサンプルをプレス工程中に製造することもでき、この場合は、切断及び研削が不要となる。サンプルを、適切な炉内で焼結し、 $1 \pm 0.05 \text{ mm}$ の厚さを有する焼結したサンプルにする。焼結したサンプルは、白色及び黒色の背景に対して反射モードで分光光度計 (X-Rite Color i7, Grand Rapids, USA) を用いて焼成したまま測定して、400 ~ 700 nm の波長に対する平均値である材料の不透明度 (コントラスト比) を得る。透光性 T は、 $T = 100\% - \text{不透明度 (パーセント)}$ に従って計算される。より高い透光性の値は、光の透過率がより高く、不透明度がより低いことを示す。

30

40

【0238】

色

所望であれば、 $L^* a^* b^*$ 値は、不透明度 (コントラスト比) 及び透光性を測定するために使用されるものと同じ機器を使用して測定することができる。

【表 1】

材料

ZRO2-A	結合したジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:92.8重量%; Y_2O_3 :7.1重量%; Al_2O_3 :0.1重量%
ZRO2-B(Er)	結合した、酸化エルビウム含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:90.8重量%; Y_2O_3 :0.0重量%; Al_2O_3 :0.1重量%; Er_2O_3 :9.1重量%
ZRO2-C(Tb)	結合した、酸化テルビウム含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:92.4重量%; Y_2O_3 :5.5重量%; Al_2O_3 :0.1重量%; Tb_4O_7 :2.0重量%
ZRO2-D(Cr)	結合した、酸化クロム含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:92.7重量%; Y_2O_3 :7.1重量%; Al_2O_3 :0.1重量%; Cr_2O_3 :0.1重量%
ZRO2-E(Mn)	結合した、酸化マンガン含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:94.2重量%; Y_2O_3 :5.65重量%; Al_2O_3 :0.1重量%; MnO_2 :0.05重量%
ZRO2-F(Co)	結合した、酸化コバルト含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:90.7重量%; Y_2O_3 :9.21重量%; Al_2O_3 :0.05重量%; Co_2O_3 :0.04重量%
ZRO2-G(Bi)	結合した、酸化ビスマス含有ジルコニア粉末 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$:89.6重量%; Y_2O_3 :9.8重量%; Al_2O_3 :0.1重量%; Bi_2O_3 :0.5重量%

表 1

【0239】

個々のジルコニア粉末を製造するための全般手順

ZRO2-D(Cr)は、市販のジルコニア粉末を、酸化クロム(III)粉末(Cr_2O_3 、例えば Aldrich 製(物品番号 769533))と混合することによって製造した。酸化クロム粉末の量は、混合物の0.1重量%であった。混合物に、ジルコニアビーズ(直径2mm、量:混合物の重量の50%)を添加した。混合は、実験室規模の粉末混合装置で(ジャー内で24時間転がして)実施した。得られた材料は、見た目には均質であり、非常に薄い酸化クロム(III)の色を示した。

【0240】

混合ジルコニア粉末を製造するための全般手順

混合粉末を、表1の5つの原料(ZRO2-A及びZRO2-B(Er)及びZRO2-C(Tb)及びZRO2-G(Bi)及びZRO2-D(Cr)又はZRO2-E(Mn)又はZRO2-F(Co))を所望の量で組み合わせ、均質な混合物が得られるまで、混合物を実験室混合装置(IKA製のMinishaker MS2)で振盪することによって製造した。

【0241】

歯科用ジルコニアミルブランクを製造するための全般手順

上記のジルコニア材料を使用することにより、サンプルを製造した。

【0242】

以下の工程を適用した:

5つのジルコニア粉末を粉末組成物に混合する工程、
粉末組成物を型(直径:24.9mm)に充填する工程、
粉末充填物に圧力(97MPa)を加える工程、
圧縮体を型から取り出す工程、
960℃で約1時間の熱処理を適用する工程。

【0243】

サンプルは、厚さがおよそ1.3mmであった。焼結後、サンプル寸法は色測定に適したものであった。

【0244】

以下のサンプルを調製した。

10

20

30

40

50

【表 2】

サンプル	ZrO ₂ /HfO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Er ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Co ₂ O ₃
クロム	92.390	6.557	0.100	0.032	0.059	0.858	0.004	---	---
マンガン *	92.503	6.434	0.100	0.032	0.060	0.867	---	0.004	---
コバルト **	92.190	6.771	0.095	0.032	0.059	0.849	---	---	0.004

表2; 酸化物の量は重量%で示す。

ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、Tb₄O₇、及びEr₂O₃の量のわずかな変動は、材料ZRO2-D(Cr)、ZRO2-E(Mn)、及びZRO2-F(Co)の酸化物含有量が異なるためである。

10

* Mnの(Tb及びErと組み合わせた)使用は、米国特許出願公開第2017/0020639号(A1)(3M)に示唆されている。

** Coの(Tb及びErと組み合わせた)使用は、米国特許出願公開第2017/0273764号(A1)(Dentsply)に示唆されている。

【0245】

焼結の全般手順

歯科用ミルブランクから得られたサンプルを焼結するために、以下の条件を適用した。

【0246】

焼結プロトコル-高速1(SP-F1)

(Dentsply Sirona製のSpeedFire(商標)炉で実施)

20

RTから400℃まで; 4.7℃/秒、

400℃から1,350℃まで; 5.3℃/秒、

1,350℃から1,580℃まで; 4.2℃/秒、

1,580℃; 120秒保持、

1,580℃から1,000℃まで; -3.2℃/秒、

1,000℃から950℃まで; -0.3℃/秒。

【0247】

およそ20分の持続時間によるこの焼結サイクルは、本明細書に記載のスピード焼結サイクルである。

【0248】

30

焼結プロトコル-高速2(SP-F2)

(Ivoclar Vivadent製のProgramat(商標)CS4炉で実施)

RTから900℃まで; 2.2℃/秒、

900℃から1,500℃まで; 0.8℃/秒、

1,500℃から1,565℃まで; 0.3℃/秒、

1,565℃; 240秒保持、

1,565℃から1,200℃まで; -1.2℃/秒、

1,200℃から1,000℃まで; -0.8℃/秒。

【0249】

およそ37分の持続時間によるこの焼結サイクルは、本明細書に記載のスピード焼結サイクルである。

40

【0250】

焼結プロトコル-通常1(SP-R1)

(Ivoclar Vivadent製のProgramat(商標)S1炉で実施)

RTから700℃まで; 1.2℃/秒、

700℃; 120秒保持、

700℃から1,300℃まで; 0.8℃/秒、

1,300℃; 120秒保持、

1,300℃から1,530℃まで; 0.7℃/秒、

1,530℃; 1500秒保持、

50

1, 530℃から1, 100℃まで; -0.7℃/秒、
1, 100℃から900℃まで; -0.8℃/秒。

【0251】

およそ70分の持続時間による焼結サイクルは、本明細書に記載の通常の焼結サイクルである。

【0252】

焼結プロトコル—通常2 (SP-R2)

(3M Oral Care製のLava (商標) Furnace 200で実施)

RTから900℃まで; 0.7℃/秒、

900℃から1, 200℃まで; 0.3℃/秒、

1, 200℃から1, 500℃まで; 0.3℃/秒、

1, 500℃; 1, 800秒保持、

1, 530℃から1, 000℃まで; -0.3℃/秒、

1, 000℃から400℃まで; -1.0℃/秒。

【0253】

およそ130分の持続時間による焼結サイクルは、本明細書に記載の通常の焼結サイクルである。

【0254】

焼結サンプルを、それらの色(L*a*b*値)、透光性(T)、及び蛍光効果に関して更に分析した。結果を表3a、3b、及び3cに示す。差異d L*、d a*、及びd b*は、焼結プロトコル—高速1に対して算出した。各焼結プロセスについて示される値を、少なくとも11個のサンプルにわたって平均した。

【表3】

クロム

サンプル	L*	a*	b*	d L*/%	d a*/%	d b*/%	T/%	蛍光
SP-F1	70.04	7.18	19.36	0.00	0.00	0.00	18.72	あり
SP-F2	70.48	6.95	19.87	0.63	-3.14	2.61	19.45	あり
SP-R1	70.35	7.11	22.12	0.44	-0.89	14.27	20.31	あり
SP-R2	70.44	7.20	22.77	0.57	0.33	17.61	18.77	あり

表3a; 色値(L*、a*、及びb*)、透光性(T)、及び可視蛍光効果。

【表4】

マンガン

サンプル	L*	a*	b*	d L*/%	d a*/%	d b*/%	T/%	蛍光
SP-F1	68.69	5.87	9.05	0.00	0.00	0.00	16.72	あり
SP-F2	67.62	5.63	9.83	-1.56	-4.06	8.57	16.46	あり
SP-R1	66.63	5.39	11.81	-3.00	-8.14	30.39	16.19	あり
SP-R2	66.67	5.86	11.43	-2.94	-0.04	26.20	14.72	あり

表3b; 色値(L*、a*、及びb*)、透光性(T)、及び可視蛍光効果。

【表5】

コバルト

サンプル	L*	a*	b*	d L*/%	d a*/%	d b*/%	T/%	蛍光
SP-F1	75.01	6.52	17.23	0.00	0.00	0.00	19.19	あり
SP-F2	74.77	6.22	17.54	-0.31	-4.70	1.75	20.34	あり
SP-R1	73.95	6.02	20.10	-1.41	-7.66	16.62	21.56	あり
SP-R2	72.95	6.03	20.95	-2.75	-7.54	21.59	21.20	あり

表3c; 色値(L*、a*、及びb*)、透光性(T)、及び可視蛍光効果。

【0255】

全てのサンプルは、紫外線下で歯のような蛍光を示した。Cr、Mn、又はCoのいずれも、調査した量では蛍光を阻害しないと思われた。

【0256】

CrサンプルのL*値及びa*値は、異なる焼結条件にわたって安定していた。b*値は、SP-F1/SP-F2とSP-R1/SP-R2間で、より大きな差を示した。この変化は、焼結時間が増加すると（特に焼結時間40～70分の間）より高いb*値をもたらすTb（黄色シェーディング成分）の存在によって引き起こされ得る。この挙動は、サンプルを含む全てのTbに固有のものであった。

【0257】

Mnサンプルは、Crサンプルと比較して、異なる焼結条件にわたって全ての値（L*、a*、及びb*）の変動がより大きいことを示した。特に、b*値の相対的な変動が、より強かった。更に、絶対b*値は、高さがほぼ半分のみであった（Mnを使用した場合）、すなわち、Mnは、適用量のTbあたりのb*値の成績を低下させた。これは、同じレベルの黄色を実現するために、貴重かつ高価なTb成分をより多く必要とするため、望まれない。

【0258】

Mnサンプルと同様に、Coサンプルは、Crサンプルと比較して、異なる焼結条件にわたって全ての値（L*、a*、及びb*）の変動がより大きいことを示した。ただし、この変動は、Mnサンプルの場合よりも小さかった。しかし、Coサンプルの絶対L*値は、Cr又はMnサンプルの絶対L*値よりも高かった。灰色のシェードを生成するCoの能力は、Cr及びMnに劣ると思われる。したがって、同じ量の灰色のシェードを生成するために、より多くの量のCoが必要となる。これはまた、異なる焼結条件下で、L*、a*、及びb*値のより高い変動をもたらし得る。

【0259】

結論として、Tbの使用は、異なる焼結条件下でb*値の変動をもたらす。Cr、Mn、又はCoの存在は、この変動の顕著さに影響を及ぼし得る。Crの使用は、b*値の変動を最小限に抑えただけでなく、L*及びa*値も最小化したことが証明された。Tbよりもb*値の変動が更に少ないことを示す黄色シェーディング成分が存在し得るが、Tbの使用は、黄色をもたらし、同時に歯のような蛍光を阻害しないため、依然として好ましい。

【0260】

したがって、Bi、Er、Tb、及びCrの組み合わせは、安定したシェード又は色で蛍光性の歯科用ジルコニア修復物を製造するのに有益である。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/058020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. A61C5/77 C04B35/486 C04B41/85	A61K6/78 C04B35/488	A61K6/818 C04B38/00
A61K6/822 C04B41/00	C04B35/48 C04B41/50	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61C A61K C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/084931 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 11 June 2015 (2015-06-11) cited in the application page 9, lines 17-29 page 12, lines 30-31 page 15, lines 3-4 page 33, line 27 - page 35, line 5 claims 1-15; example 1 page 34, lines 1-11 -----	1-6,9-15 7,8
A		
X	WO 2016/019114 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 4 February 2016 (2016-02-04) page 15, line 28 - page 16, line 13 claims 1-12 -----	1-6, 8-12,14, 15 7,13
A		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 September 2020		Date of mailing of the international search report 17/09/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Burtan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2020/058020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015084931 A1	11-06-2015	CN 105792773 A	20-07-2016
		EP 3076894 A1	12-10-2016
		HU E038323 T2	29-10-2018
		JP 6509863 B2	08-05-2019
		JP 2016540772 A	28-12-2016
		US 2017020639 A1	26-01-2017
		WO 2015084931 A1	11-06-2015

WO 2016019114 A1	04-02-2016	CN 106659551 A	10-05-2017
		EP 3174516 A1	07-06-2017
		JP 2017530939 A	19-10-2017
		RU 2017103681 A	28-08-2018
		US 2017216000 A1	03-08-2017
		WO 2016019114 A1	04-02-2016

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K	6/822(2020.01)	A 6 1 K	6/822
A 6 1 K	6/802(2020.01)	A 6 1 K	6/802
A 6 1 C	5/70 (2017.01)	A 6 1 C	5/70
A 6 1 C	13/08 (2006.01)	A 6 1 C	13/08

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジャーンズ, ミカエル

ドイツ, ゼーフェルト 8 2 2 2 9, エーエスパーエー ブラッツ (番地なし)

(72)発明者 スケチナー, ガルス

ドイツ, ゼーフェルト 8 2 2 2 9, エーエスパーエー ブラッツ (番地なし)

F ターム (参考) 4C081 AB06 CF121 DA01

4C089 AA09 BA01 BA04 BA05 CA04

4C159 GG04 GG15 SS01