(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2015-509016
(P2015-509016A)
(43)公表日　平成27年3月26日(2015.3.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A61C 5/08	***(2006.01)***	A61C	5/08		4C059
A61C 8/00	***(2006.01)***	A61C	8/00	Z	4C081
A61L 27/00	***(2006.01)***	A61L	27/00		
A61C 13/083	***(2006.01)***	A61C	13/083		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2014-552575 (P2014-552575)
(86)(22)出願日　平成25年1月21日 (2013.1.21)
(85)翻訳文提出日　平成26年9月18日 (2014.9.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP2013/000168
(87)国際公開番号　WO2013/107653
(87)国際公開日　平成25年7月25日 (2013.7.25)
(31)優先権主張番号　12000361.1
(32)優先日　平成24年1月20日 (2012.1.20)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)
(31)優先権主張番号　12000717.4
(32)優先日　平成24年1月23日 (2012.1.23)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　506415207
ストラウマン　ホールディング　アーゲー
スイス国、シーエッチ－４００２　バーゼル、ペーター　メリアン－ヴェグ　１２
(74)代理人　100068618
弁理士　亀　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100104385
弁理士　加藤　勉
(74)代理人　100163360
弁理士　伴　知篤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】補綴要素

(57)【要約】
本発明はガラス－セラミック体を含む補綴要素の製造のための方法に関する。本方法は、
ａ）非晶質のガラス相を含み、且つ、ガラス－セラミック体の成分を含有する、準備される基体を提供する段階、
ｂ）限定された領域内に、少なくとも一種の結晶相へ、該基体の材料の変換を誘導するために、該基体にエネルギーを伝達する段階を含む。
本発明によれば、エネルギーは、少なくとも５００ｎｍの波長を有するレーザビームを用いて前記領域をレーザ照射することにより、基体の限定された領域に伝達される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガラス－セラミック体を含む補綴要素の製造のための方法であって、
該方法は
ａ）非晶ガラス相を含み、且つ、ガラス－セラミック体の成分を含有する、準備される基体を提供する段階、及び
ｂ）該基体の材料の開始相の少なくとも一種の結晶相への変換を、限定された領域内で誘導するために、該基体にエネルギーを伝達する段階、
を含み、
該エネルギーは、少なくとも５００ｎｍの波長を有するレーザビームを用いて前記領域をレーザ照射することによって、該基体の限定された該領域に伝達される
ところの方法。
【請求項２】
前記レーザビームが、少なくも６００ｎｍ、より好ましくは少なくとも７００ｎｍ、最も好ましくは少なくとも８００ｎｍの波長を有する、請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記基体が、レーザ照射によって前記領域で加熱される、請求項１又は請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記レーザ照射が、少なくとも一種の連続波レーザ、特に少なくとも一種の連続波高出力ダイオードレーザを使用して為される、請求項１乃至請求項３の何れか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記レーザ照射は、二種又はそれ以上のレーザビームの重畳適用により為される、請求項１乃至請求項４の何れか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記開始相は非晶質である、請求項１乃至請求項５の何れか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記基体は、非晶質ガラス材料から作られている、請求項１乃至請求項６の何れか一項に記載の方法。
【請求項８】
さらに、前記基体が加熱される、請求項１乃至請求項７の何れか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記基体がレーザ照射前に第一の温度まで加熱され、該第一の温度が約３００℃乃至約７５０℃、より好ましくは約４００℃乃至約７５０℃、さらにより好ましくは６００℃乃至７５０℃の範囲にあり、及び最も好ましくは約６６０℃である、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記ガラス－セラミック体は、組成の全質量に基づいて、SiO_2　６５乃至７２質量％、Li_2O少なくとも８質量％、及びAl_2O_3　少なくとも８質量％を含む、請求項１乃至請求項９の何れか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記ガラス－セラミック体は、好ましくはNd^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、Co^{2+}、Cr^{4+}、Cr^{6+}及びMn^{2+}、並びにそれらの混合物からなる群から選択される、少なくとも一種の吸収増加イオンを含む、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記基体の第一領域が、第一領域内に結晶相Ａの形成を誘導する第一変換段階に供され、そして、第一領域とは異なる該基体の第二領域が、第二領域内に結晶相Ｂの形成を誘導する第二変換段階に供される、請求項１乃至請求項１１の何れか一項に記載の方法。

【請求項１３】
前記結晶相Ａは前記結晶相Ｂとは異なる、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記結晶相Ａの割合は、前記第二領域内よりも前記第一領域内の方が高く、そして、前記結晶相Ｂの割合は、前記第一領域内よりも前記第二領域内の方が高い、請求項１２又は請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記少なくとも一種の結晶相は、リチウムメタシリケート（Li_2SiO_3）、二ケイ酸リチウム（$Li_2Si_2O_5$）、リチウムアルミノシリケート（$LiAlSi_2O_6$、$LiAlSiO_4$、$LiAlSi_3O_8$及び／又は$LiAlSi_4O_{10}$）及びLi_3PO_4からなる群から選択される少なくとも一種の成分を含む、前記請求項の何れか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記結晶相Ａは主な結晶相として二ケイ酸リチウムを含み、そして、前記結晶相Ｂは、主な結晶相としてリチウムアルミノシリケートを含む、請求項１２乃至請求項１５の何れか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記第一領域中の結晶相Ａの割合は、段階的な手法で第二領域中の結晶相Ｂに変化する、請求項１２乃至請求項１６に記載の何れか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記補綴要素は、天然歯の各域に対応するエナメル質域及び象牙質域を備えたガラス－セラミック体を含む歯科用補綴要素であり、前記結晶相Ａを含む第一領域はエナメル質域内に形成され、そして、結晶相Ｂを含む第二領域は象牙質域内に形成される、請求項１２乃至請求項１７の何れか一項に記載の方法。
【請求項１９】
レーザ照射により、前記基体又は前記ガラス－セラミック体の最外部表面を溶融し、それに続いて溶融金属が凝固する更なる段階を含み、それによって前記補綴要素に光沢を提供する、前記請求項の何れか一項に記載の方法。
【請求項２０】
最終の補綴要素のための所望の形状に、前記基体又は前記ガラス－セラミック体を切削する段階を含み、該切削はレーザ照射によって為される、前記請求項の何れか一項に記載の方法。
【請求項２１】
前記請求項の何れか一項に記載の方法により得られる補綴要素。
【請求項２２】
歯科補綴物のための、請求項２１に記載の補綴要素の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガラス－セラミック体を含む補綴要素（Ｐｒｏｓｔｈｅｔｉｃ　Ｅｌｅｍｅｎｔ）の製造方法、該方法により得られる補綴要素、及び歯の修復物のための前記補綴要素の使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
ガラス－セラミック材料は非晶（ガラス）相、及び非晶質相に組み込まれている１種又はそれ以上の結晶（セラミック）相を含む。非晶相と結晶相との両方の存在に起因して、ガラス－セラミックスはガラス及びセラミックの両方と多くの特性を共有する。これらは、例えば、流し台上面、調理器具及び耐熱皿など、磁気ディスク用の基板など、デジタルプロジェクタ用の高性能リフレクターなど、又は補綴要素などの、種々の異なる技術分野で使用されている。

【０００３】
ガラス－セラミックスは、修復歯科学の分野において非常に重要であり、なぜなら、それらは、機能及び外観の面で天然歯のそれらに同等の優れた特性を発揮する補綴要素のために高い要求があるからです。
【０００４】
クラウン、ブリッジ、アバットメント、オンレー及びインレー等の歯科修復物に使用するための補綴要素は、今日ではますます、コンピュータ支援設計／コンピュータ支援加工（ＣＡＤ／ＣＡＭ）の技術によって製造されている。
【０００５】
この製造方法は二つの決定的な段階：修復物のコンピュータ支援設計及びそのコンピュータ支援フライス加工を含む。フライス加工の段階で、修復物は歯科材料ブロックから機械加工される。
【０００６】
ＣＡＤ／ＣＡＭ方法による補綴要素の製造の観点から、該要素が基礎としている材料が、魅力的な光学特性だけでなく高強度及び化学的耐久性を有しているということは必須である。材料はまた、工具の過度の摩耗なしに簡単な手法で所望の形状に加工できるようにするべきである。
【０００７】
夫々の半加工品を機械加工する段階を含む成形ガラス－セラミック歯科用製品の製造方法は、例えば独国特許出願公開第１９７５０７９４号明細書に提案されている。より具体的には、独国特許出願公開第１９７５０７９４号明細書は、二ケイ酸リチウムのガラス－セラミックに関し、そして製品の高い化学安定性、高い透光性及び良好な機械的特性を目的としている。しかしながら、二ケイ酸リチウム結晶相により付与される高い強度及び靱性により、それらの厚さがわずか数百マイクロメートルの範囲内にあるば場合、この手法の適用は、仕上げの間に工具の摩耗の増加を生じ、そして特に製造された修復物の不十分なエッジ強度が生じることを示している。
【０００８】
米国特許第７４５２８３６号明細書は、主な結晶相として準安定性のメタケイ酸リチウム（Li_2SiO_3）を有するガラス－セラミックを提供するための方法に関する。このメタケイ酸リチウムのガラス－セラミックは、工具の過度な摩耗なしに、複雑な歯科用修復物の形状に容易に機械加工されることを可能にする機械的特性を有する。これは、更なる熱処理によって、非常に良好な機械特性及び透光性を備えた二ケイ酸リチウムのガラス－セラミックへ変換できる。
【０００９】
米国特許第７４５２８３６号明細書は、前面(３ユニットブリッジ)中の多数の失った歯の修復物として十分である曲げ強度を有する材料を達成することを可能にするが、その強度は、後部架橋又は大きな修復物に関して、依然として十分ではない。
【００１０】
米国特許第７４５２８３６号明細書に従う方法の更なる欠点は、結晶が、均質な材料構成を導くいずれの空間的秩序なしに全体積にわたり成長するという事実にある。このことは、以下に示すように、天然歯とは対照的であり、歯科修復物の美的特性及び機械特性のいずれの点で重要な影響を有する。
【００１１】
天然歯は、より少ない鉱化の、より弾力性の及び重要な硬組織の象牙質により支持された、固く、不活性で及び無細胞のエナメル質からなる。その例外的に高いミネラル含有量のために、より弾力性の象牙質の支持物を有さない限り、エナメル質は破砕することなしに咀嚼の力に耐えることができない砕けやすい組織である。
【００１２】
エナメル質及び象牙質は、それらの機械特性及び熱特性、即ち、それらの圧縮強度、弾性率及び熱膨張係数が異なるだけでなく、それらの外観も異なります。エナメル質は半透

明であり淡黄色から灰白色に色変化する一方、象牙質は黄色である。天然歯において、エナメル質の厚さは最大約２．５ｍｍ乃至その一部まで変化する。それは厚くなるにつれて次第に色が薄くなる一方、下層の象牙質は薄いエナメル領域（ｒｅｇｉｏｎ）を介して見られるので、この変化量は歯の外観に影響を与える。

【００１３】

纏めると、上に述べたように、天然歯は、米国特許第７４５２８３６号明細書のガラスーセラミックとは異なる不均質の構造を有し、そして美的外観及び機械的安定性は米国特許第７４５２８３６号明細書に開示された材料によって完全に模造されることができない。

【００１４】

天然歯の色勾配を模造した材料を目指して、国際公開第２０１０／０１００８２号パンフレットは、第一成分及び第二成分を含む形態安定型材料であって、該第二成分が、第一成分と異なる色素形成を有し、且つ、それらの成分間の境界面が空間的に曲面を表すように第一成分に配置されることを開示する。しかし、長石質セラミックのような、国際公開第２０１０／０１００８２号パンフレットに記載された材料は、複数の全部又は後方のユニットブリッジなどへの適用のために適した機械特性を示さない。

【００１５】

更に、高い耐体摩耗性の少なくとも一種の層、高い曲げ強度の少なくとも一種の層並びに低い硬度及び強度の少なくとも一種の層を含む半加工品から構造化された補綴を製造するための方法が、米国特許第５９３９２１１号明細書に開示されている。修復物のフライス加工の間、材料の除去は、高強度を備えた層が補強構造を構成する手法で実施された。

【００１６】

米国特許第５９３９２１１号明細書及び国際公開第２０１０／０１００８２号パンフレットに記載の材料のいずれも、上述したように、物理的に異なる成分層の存在及び異なる成分間の接触部分の存在は、概して、歯科修復物の総合的な安定性に負の影響を有している。また、これら公報に従う方法は比較的困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【特許文献１】独国特許出願公開第１９７５０７９４号明細書

【特許文献２】米国特許第７４５２８３６号明細書

【特許文献３】国際公開第２０１０／０１００８２号パンフレット

【特許文献４】米国特許第５９３９２１１号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１８】

従来技術の欠点を考慮すると、単純且つ効果的な手法で、実際に要求される特性を正確に調整することを可能にする、ガラスーセラミック体を含む補綴要素の製造方法を提供することの高い要求がある。

【００１９】

特に、高い美的特性と優れた機械特性の両方を備えた歯の修復物を達成するために、ガラスーセラミック体を含む補綴要素の製造は、異なる機械的特性及び光学的特性が、基体内部の領域の位置に関して任意の限定をされることなく全く同一の基体の異なる領域に正確に調製できるために望まれている。

【００２０】

したがって、本発明の目的は、非常に正確な手法で調整できる、ガラスーセラミック体を含む補綴要素の簡単で有効な製造方法を提供することにある。

【００２１】

具体的には、本方法は結晶相の種類及び割合を、基体の特定の範囲に局所的に限定することなしに基体の内部に限定された領域内に正確に調整することを可能にしなければなら

ず、従って、天然の対照物、例えば歯の構造を模造できる。
【００２２】
より具体的には、本方法は、異なる結晶相の領域を含む補綴要素の製造を可能にすべきである。さらに、段階的な手法で、一つの領域から他のものへ変換する異なる結晶相の領域を含む補綴要素の製造を可能にすべきである。
【課題を解決するための手段】
【００２３】
この目的は、独立請求項の対象に従って解決される。選択された好ましい実施態様は、従属請求項に与えられる。さらなる詳細は、以下に与えられる。
【００２４】
第一の実施態様によれば、本発明はガラス－セラミック体を含む補綴要素の製造方法に関し、該方法は
ａ）非晶質のガラス相を含み、且つ、ガラス－セラミックボティの成分を含有する、準備される基体を提供する段階、及び
ｂ）基体にエネルギーを伝達する段階
を含む。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
エネルギーの伝達によって、基体の材料の開始相の少なくとも一種の結晶相への変換は、限定された領域内で誘導される。
【００２６】
本発明によれば、エネルギーは、少なくとも５００ｎｍの波長を有するレーザビームを用いて限定された領域へのレーザ照射により、基体の限定された領域に伝達される。
【００２７】
レーザビームの使用に起因して、本発明は、エネルギーを集中的な手法で、基体に伝達されることを可能にする。上記の特定の波長を有するレーザの使用によって、開始相の少なくとも一種の結晶相への相変換は、レーザ照射された領域内に効果的に誘導されることができる。換言すれば相変換は、変換が起こるべきではない他の領域に影響を与えることなく基体の限定された領域に正確に誘導され得る。最後には、このことは、天然歯の構造を模造した構造を有するガラス－セラミック体を含む補綴要素を達成することを可能にする。
【００２８】
用語“限定された領域”は広く解釈され、そして各々の事実上の境界によって限定されたいずれの領域をも包含し、上記境界は個々の、基体又はガラス－セラミック体の残りの材料から限定された領域の材料を分離する。一般的に、用語“限定された領域”は三次元領域として理解され、その体積は、夫々の基体又はガラス－セラミック体の体積よりも小さい。
【００２９】
したがって、限定された領域の材料は、本発明に従って変換されていないか、又は限定された領域よりも異なる方法で変換された、基体又はガラス－セラミック体の残りの材料によって少なくとも部分的に取り囲まれている。
【００３０】
本方法は、開始相が非晶質である実施態様、並びに開始相が変換によって得られる結晶相とは異なる結晶相である実施態様の両方を包含する。
【００３１】
好ましい実施態様によれば、開始相は非晶質である。より好ましくは、基体は少なくともほぼ完全に非晶質のガラス材料、即ち、ガラスマトリックス中に組み込まれたいずれの結晶体を含まないガラス材料から作られる。
【００３２】
変換段階が非晶相の結晶相への変換に関係する場合、本方法は、典型的には結晶化段階

の前に核生成段階を含む。

【００３３】

理論に拘束されるものではないが、開始相の少なくとも１つの結晶相への変換は、エネルギーの吸収によって引き起こされるレーザ照射領域の基体の加熱の結果であると推測される。したがって、好ましい実施態様によれば、基体は、レーザ照射により領域内が加熱される。基体がレーザ照射の間、基板上に存在する場合には、さらに結晶化を進行させるレーザライトの一部が伝送され、下部の基板によって完全に反射されると推測される。この反射された光は、結晶化を更に促進する材料の更なる加熱をもたらし得る。しかし、変換は、基体のガラスマトリックス内の原子及び分子の励起を導くレーザビームの光エネルギーにより少なくとも部分的に誘導される。

【００３４】

特に有効な結晶化は、少なくとも６００ｎｍ、より好ましくは少なくとも７００ｎｍ、最も好ましくは少なくとも８００ｎｍの波長を有するレーザビームの使用により達成できることが見出された。

【００３５】

変換方法を加速するために、二種又はそれ以上のレーザビームが、基体により吸収される効果的なエネルギーを増加させるように視準できる。

【００３６】

レーザ照射は、２種又はそれ以上のレーザビームの重畳適用によって為されることもまた考えられる。このように、エネルギーは、２種又はそれ以上のレーザビームの交点に正確に束にすることができる。

【００３７】

これに関して、本発明の方法は、基体の局所的な表面域に限定されず、基体のあらゆる特定の領域及び特に表面から離れた基体内部に結晶相の形成を選択すること及び制御することを可能にする。このことは、例えば、基体の表面域（ｓｕｒｆａｃｅ　ａｒｅａ）に勾配を形成することを示唆する米国特許公開第２００８／０２１３７２７号明細書とは対照的である。

【００３８】

後述するように、この方法はまた、レーザ照射に加えて、基体の予備加熱を含む。典型的には、基体は、それにより、レーザ照射前に第一の温度まで予備加熱される。これにより、加熱時間及びガラスマトリックス内の望ましくない応力の形成の危険性を減少させることができる。

【００３９】

好ましくは、上述した第一の温度、即ち（予備）加熱温度は、約３００℃乃至約７５０℃の範囲、より好ましくは４００℃乃至７５０℃の範囲、更に好ましくは約６００℃乃至約７５０℃の範囲であり、及び最も好ましくは約６６０℃である。

【００４０】

基体の加熱は、例えば加熱炉のような加熱された環境中にそれを置くことによって実施され得る。代替的に又は追加的に、基体は加熱された支持板上に配置し得る。

【００４１】

周囲の空間内の温度分布が不均一である場合、例えば基体が加熱された支持板上に配置された場合は、温度勾配が基体に確立される。その中の確立された温度勾配を有する基体へのレーザ照射により、非常に選択的な結晶化が、基体の内部に、より具体的には結晶化に要求される温度が達成された領域に、達成される。

【００４２】

基体の組成に応じて、多かれ少なかれ、レーザエネルギーは基体の材料によって吸収されえる。吸収されたレーザエネルギーが結晶化を誘導するのに十分であること守るために、それに故に、基体、及びガラス－セラミック体は結晶化を誘導するのに十分であるレーザエネルギーの吸収を増加させることができる少なくとも一種のイオン（以下、“吸収増加イオン”と称する。）を含む。例えば、ガラス－セラミック体は、Nd^{3+}、Fe^{2+}

、Fe^{3+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、Co^{2+}、Cr^{4+}、Cr^{6+}及びMn^{2+}、及びそれらの混合物からなる群から選択された吸収増加イオンを含む。吸収増加イオンの存在により、材料のレーザエネルギーの吸収は、レーザ照射期間が比較的短い場合でさえも相変換可能なように増加される。

【００４３】

サンプルの連続照射は、結晶成長を促進させ、並びにガラスマトリックス内部に熱衝撃及び応力を避けるのを助ける、ゆっくりとした加熱を可能にするので、連続波（ｃｗ）レーザ、及びより具体的には連続波（ｃｗ）高出力ダイオードレーザは、本発明の方法に特に適している。

【００４４】

特に、連続波（ｃｗ）レーザの使用は、最終的に局所緩和を有する基体内の限定された領域の緩やかな加熱を可能にし、したがって、変形の不適合及びその結果として基体内のクラックの形成を導き得る局所融解又は昇華を避けることを可能にする。このことは、下記比較例により示されるように、例えばパルスレーザ、具体的には５００ｎｍよりも低い波長を有するビームのパルスレーザで大きく異なっている。

【００４５】

さらに、６００Ｗ／ｃｍ^{2}乃至７００Ｗ／ｃｍ^{2}の範囲のフルエンスを有するレーザが、本発明の方法のために特に適していることが見出されている。

【００４６】

フェムト秒のレーザ、ピコ秒のレーザ、ナノ秒のレーザ、CO_2レーザ、又はネオジム：イットリウム・アルミニウム・ガーネット（Ｎｄ：ＹＡＧ）レーザのような他のレーザもまた考えられる。

【００４７】

本発明の方法が、ＣＡＤ／ＣＡＭプロセスでの補綴の製造との関連において使用される場合、相変換を誘導するためのレーザ照射は材料ブロックの機械加工前後で実施できる。

【００４８】

上述したように、本発明はまた、歯科修復物のためのガラス－セラミック体を含む補綴要素の使用に関する。

【００４９】

以下に示すように、歯科修復物のためのその使用を考慮すると、ガラス－セラミック体は、好ましくは、二種の主結晶相として二ケイ酸リチウム相及びリチウムアルミノシリケート相を含む。

【００５０】

このガラス－セラミック体は、組成物の全質量に基づいて、６５乃至７２質量％のSiO_2、少なくとも８質量％のLiO_2及び少なくとも８質量％のAl_2O_3を含む組成物の使用により得ることができる。

【００５１】

夫々のガラス組成物は、本発明の方法によって多種多様の異なる結晶質の相の形成を可能にすることが示されている。

【００５２】

特に好ましい実施態様によれば、組成物は少なくとも１０．１質量％のLi_2Oを含む。更に好ましくは、それは、更に少なくも１０．１質量％のAl_2O_3を含む。

【００５３】

好ましくは、組成物は最大限で１５質量％のLi_2O及び／又は最大限でも１５質量％のAl_2O_3を含む。

【００５４】

特に好ましい実施態様によれば、LiO_2とAl_2O_3との割合は、少なくとも１：１、好ましくは約３：２である。

【００５５】

一般に、該組成物は、さらに、０乃至２質量％のK_2O、１乃至４質量％のNa_2O及

び０乃至１．５質量％のＣｅＯ$_2$を含む。

【００５６】

達成するべき最終のガラス－セラミック体に応じて、異なる結晶化剤は、ガラス組成物中に使用することができる。典型的には、組成物は、組成物の全質量に基づいて、０乃至１．５質量％のＣａＯ、０乃至１．０質量％のＭｇＯ、０乃至１．５質量％のＢ$_2$Ｏ$_3$、１乃至５質量％のＰ$_2$Ｏ$_5$、０乃至３質量％のＣａＦ$_2$、０乃至２．０質量％のＡｌＦ$_3$、０乃至１．０質量％のＡｇ、０乃至５質量％のＺｒＯ$_2$及び０乃至４質量％のＴｉＯ$_2$を含む。ＺｒＯ$_2$及びＴｉＯ$_2$の欠けているガラス組成物は、二ケイ酸リチウムの結晶相の比較的高い含有量を達成するために特に好ましい。

【００５７】

基体のガラス組成物の例となる実施態様は表１に与えられる。

【表１】

表１

成分	組成物１（質量%）	組成物２（質量%）	組成物３（質量%）	組成物４（質量%）
SiO_2	68	69.5	66.5	66.5
Li_2O	10.5	10.5	12	10.5
Al_2O_3	10.5	10.5	12	10.5
K_2O	0.5	0.5	0.4	0.45
Na_2O	2.5	1.0	1.05	4.0
ZrO_2	0.5	0.5	3.0	0.5
CeO_2	1.4	1.5	1.5	1.4
V_2O_5	0.05	0.05	0.05	0.05
CaO	1.55	1.45	0	0
P_2O_5	4.5	4.5	3.4	4.5

【００５８】

本発明の方法によって、及び特に本発明の方法における上記で定義された組成物を使用することによって、高い曲げ強度を有するガラス－セラミック体、特にＩＳＯ６８７２に従う３点曲げ試験により決定されるものとして、特に４００Ｍｐａよりも高い、好ましくは４５０Ｍｐａよりも高い、より好ましくは５００Ｍｐａよりも高い曲げ強度を有するセラミック－ガラス体を達成できる。したがって、このセラミック－ガラス体は、完全に解剖学上の補綴要素として使用するのに十分である曲げ強度を有している、

【００５９】

天然歯を非常に厳密に模造した補綴要素の達成のために、基体の第一領域は、第一領域内に結晶相Ａの形成を誘導するための第一変換段階に供され、及び第一領域と異なる基体の第二領域は、第二領域内に結晶相Ｂの形成を誘導するための第二変換段階に供されることが、特に好ましい。

【００６０】

それにより、第一領域内に形成された結晶相Ａは第二領域内に形成された結晶相Ｂとは異なることが特に好ましい。

【００６１】

結晶相Ａの割合が、第二領域内よりも第一領域内の方が高く、且つ、結晶相Ｂの割合が第一領域内よりも第二領域内の方が高いことが、更に好ましい。各々の結晶相の“割合”という用語は、本発明の明細書において、最終的な補綴要素の全体積に基づいて体積％として理解される。

【００６２】
上述したように、本発明の方法は、例えば、エネルギーの伝達速度及びレーザビームによる照射時間を相応に設定することにより、結晶相Ａ及びＢの種類及び割合を非常に単純且つ正確に調節することを可能にする。このことは、最終的に、例えば天然歯の様な不均一な構造を正確に模造することを可能にする。
【００６３】
変換段階に関しては、実施態様は、第一領域が単独に第一変換段階に供され、そして第二領域が単独に第二変換段階に供されることを含む。特に第二変換段階が高い温度範囲である場合、第二領域はまた、第二変換段階に供される前に第一変換段階に供されることもまた考えられる。これに関して、第二領域は、第一領域のサブ領域であるか又は第一領域から空間的に分離されていることに留意すべきである。
【００６４】
上述したように、任意のレーザ照射はまた、二種又はそれ以上のレーザ照射の重畳適用によって実施され得る。異なるエネルギーを備えた二種又はそれ以上のレーザビームのその後の適用により、いくつかの変換段階は、順々に達成される。
【００６５】
所望の結晶相を得るための結晶化温度の範囲は比較的に狭いので、基体は二ケイ酸リチウム又はリチウムアルミノシリケートの実質的な結晶化を誘導することなく、５００℃を越えて（予備）加熱することができる。結晶相の熱伝導率が多かれ少なかれ類似するという組成物の更なる特徴を考えると、基体全体にわたる均一な熱分布が得られ得、従って、照射領域における熱集中は最小化され得、基体の材料の緩和を可能にする。処理された基体の温度をガラス転移温度を超えるまでゆっくり低下させ、そして最終的に室温まで冷却させるので、この緩和は増加する。典型的な冷却速度は１Ｋ／ｍｉｎ乃至１０Ｋ／ｍｉｎである。
【００６６】
上述したSiO_2－LiO_2－Al_2O_3材料中の二つの結晶相Ａ及びＢの形成の観点から、基体は、典型的には核生成段階のために５３０℃乃至５７０℃の範囲の温度まで加熱され、それに続いて、少なくも二つの結晶化段階は、形成される所望の結晶相並びにお互いに及び非晶相に関する割合に応じて、６２０℃乃至６８０℃、８００℃乃至８２０℃及び８２５℃乃至８３０℃の範囲から選択される。従って、約６６０℃の最も好ましい（予備）加熱温度で、開始材料、また$LiPO_4$に応じて、核形成の他に、Li_2SiO_3及び僅少のリチウムアルミノシリケートの結晶体が生じる。これら段階のいずれかの継続時間はまた、形成される所望の結晶相及びそれらの割合に応じて、典型的には、数秒乃至３時間の範囲、好ましくは数秒乃至数分の範囲、数分から約３時間又は数分から約１時間の範囲で変化し得る。典型的な冷却速度は、１Ｋ／ｍｉｎ乃至１０Ｋ／ｍｉｎである。
【００６７】
必要な温度範囲を達成するためのレーザ照射の適切な設定によれば、これにより二ケイ酸リチウム、メタケイ酸リチウム、リン酸リチウム、リチウムアルミノシリケート及びクリストバライトのような異なる結晶相を含むガラスーセラミック材料が達成される。また、結晶相の夫々の割合は実際の要求に従調節することができる。
【００６８】
少なくとも一種の結晶相、及びより具体的には結晶相Ａ及び／又は結晶相Ｂは、メタケイ酸リチウム（Li_2SiO_3）、二ケイ酸リチウム（$Li_2Si_2O_5$）、リチウムアルミノシリケート（$LiAlSi_2O_6$、$LiAlSiO_4$、$LiAlSi_3O_8$、$LiAlSi_4O_{10}$）及び／又はLi_3PO_4からなる群から選択される少なくとも一種の成分を含むことが、この点に関して特に好ましい。このことは、結晶相及びそれらが存在する割合を適切に選択することにより補綴要素の性質をほぼ無制限に調節することを可能にする。その結果、特に好ましい組合せは、$LiAlSi_2O_6$、$LiAlSi_3O_8$及び$Li_2Si_2O_5$であり、更にLi_3PO_4を含んでいる。
【００６９】

好ましい実施態様によれば、ガラス－セラミック体は、少なくともＬｉ$_2$（ＴｉＯ）ＳｉO_4及び／又はＳｉO_2、特に石英、クリストバライト及びトリジマイトを少なくもおおよそ欠いている。

【００７０】

更に好ましい実施態様によれば、補綴要素は、主な結晶相としてリチウムアルミノシリケートを含むガラス－セラミック体を含む。このことは、主な結晶相として二ケイ酸リチウム（Ｌｉ$_2$Ｓｉ$_2$Ｏ$_5$）を含むガラス－セラミックとは対照的である。

【００７１】

二つの異なる結晶相Ａ及びＢが歯科修復物のための補綴要素を考慮して製造される場合、結晶相Ａは主な結晶相として二ケイ酸リチウムを含み、そして結晶相Ｂは主な結晶相としてリチウムアルミノシリケートを含むことが好ましい。

【００７２】

二ケイ酸リチウム相及びリチウムアルミノシリケート相の共存に関して、望ましい新たな特性を達成することができる。特に、ガラス－セラミック体は、優れた熱特性及び比較的中位の機械特性（７５乃至１５０ＭＰａｎ屈曲強度及び１乃至２ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$の破壊強度Ｋ$_{1c}$を備えている）を有するリチウムアルミノシリケートの特性と、高い強度（３５０乃至４００ＭＰａｎ屈曲強度及び２．３乃至２．９ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$の破壊強度Ｋ$_{1c}$を備えている）及び比較的低い熱特性（８０乃至１２０・１０$^{-7}$℃$^{-1}$の熱膨張係数を備えている）を有する二ケイ酸リチウムの特性の間の機械特性を有することを達成できる。

【００７３】

本発明の好ましい実施態様によれば、Ｌｉ$_2$Ｓｉ$_2$Ｏ$_5$（二ケイ酸リチウム）の第一結晶相は、ＬｉＡｌＳｉＯ$_6$、ＬｉＡｌＳｉＯ$_4$、ＬｉＡｌＳｉ$_3$Ｏ$_8$及びＬｉＡｌＳｉ$_4$Ｏ$_{10}$からなる群から選択される更なる結晶相に変換される。それゆえ、第二結晶相は、リチウムアルミニウムシリケートであり、上記群の中で、ＬｉＡｌＳｉ$_2$Ｏ$_6$及びＬｉＡｌＳｉ$_3$Ｏ$_8$が好ましい。本発明の文脈において、用語“リチウムアルミノシリケート”は上記化合物の一種か又は組み合わせを指す。

【００７４】

本発明の好ましい実施態様によれば、補綴要素は、エナメル質域に配置された（主な結晶相として二ケイ酸リチウムを含有する）第一領域と、象牙質域に配置された（主な結晶相としてリチウムアルミノシリケートを含有する）第二領域とを含む天然歯の各域に一致するエナメル質域及び象牙質域を有する。

【００７５】

二ケイ酸リチウム結晶相を含む領域は、一般に、エナメル質に似て半透明である一方、リチウムアルミノシリケート結晶相を含む領域は象牙質に似て不透明であるので、このことは美的観点から特に適切である。

【００７６】

したがって、本発明の方法を実行することによって、ガラス－セラミック体を含む補綴要素は、天然歯の色分布に似ている不均一な色分布を与える、不均一に分散された結晶相を含んで得ることができる。

【００７７】

機械的特性に関してもまた、二ケイ酸リチウム相は、象牙質よりも高い強度を有するエナメル質を備えた自然な状態に対応する、リチウムアルミノシリケート相よりも高い強度を付与するので、天然歯の構造は不均一に分散された結晶相により正確に模造することができる。

【００７８】

加えて、二ケイ酸リチウムのガラス－セラミック領域の高い化学耐性は、エナメル様領域について、その実現可能性が起因すると考える。

【００７９】

さらに、不透明であるリチウムアルミノシリケートに起因して、ガラス－セラミック体

の内部にリチウム非晶相を適切に配置することにより、金属アバットメント又はインプラントが修復物を通じて輝くことを遮蔽することができる。

【００８０】

本発明は、空間的に分離された領域において異なる結晶相の正確な形成を可能にするものであるにも関わらず、異なる結晶相が段階的な手法で一つの領域から他の領域に変換されることを達成することもまた可能にする。また、天然歯において、異なる構造の成分は段階的な手法で変化するので、このことは歯科修復物のために補綴要素の使用に関して特に重要である。

【００８１】

従って、本発明の方法は、好ましくは、段階的な手法で、（第一領域中の）結晶相Ａの割合を（第二領域中の）結晶相Ｂに変化させるような手法で為される。

【００８２】

上述した様に、この点に関して、基体は、まず、レーザ照射を行う前に加熱環境中で第一温度まで加熱されることが考えられる。妥当な場合、温度勾配は、前記温度勾配が存在する加熱反応チャンバ、即ち、加熱炉内に基体を適切に設置することによって、基板に実現させ、これによりこの勾配に沿って結晶相組成物の段階的な変換を導く。代替的に又は付加的に、加熱された支持板を使用し得る。

【００８３】

したがって、段階的な手法で一つの領域から他のものに変化する異なる結晶相が形成され得る。これは、補綴要素の美的観点のみでなく、その機械的安定性の観点もまた重要な意味を有する。

【００８４】

例えば、リチウムアルミノシリケートのガラス－セラミック領域よりも二ケイ酸リチウムのガラス－セラミック領域の異なる熱膨張係数の点で、スムーズな転移は達成され得る。異なる材料／結晶構造の界面で生じるいずれの安定性の問題は避けることができ、そして有効な応力分布が得られる。

【００８５】

このことは、ガラス－セラミック体を含む補綴要素のＣＡＤ／ＣＡＭ機械加工の観点からも特に重要であり、というのもさらに、基体の異なる領域での異なる結晶相の形成の調節は、基体を強化しそしてそれが破砕する傾向を少なくする、応力の有効な分布を可能にするからである。

【００８６】

機械加工が、最終結晶相への変換後に実施された場合、結晶相の分布は、ブロックから機械加工される域が、好ましくは、例えば最終の復元物に存在する域よりも大部分は柔らかい材料となる様に、調節され得る。

【００８７】

上述した様に、本発明は、収束相変換により単一の基体に物理的繊細さ及び色のニュアンスを適応させることを可能にする。しかし、レーザ照射はまた補綴要素に光沢を提供するために使用され得る。それに関しては、基体又はガラス－セラミック体の最外部表面は、レーザ照射の手法により融解され、それに続いて溶融材料が凝固する。さらに、このことは、補綴要素の美的外観に寄与する。

【００８８】

ＣＡＤ／ＣＡＭ方法に関しては、レーザ照射は、さらに、最終的な補綴要素のための所望の形状に基体又はガラス－セラミック体を切削するために使用される。それにより、慣習のＣＡＤ／ＣＡＭ方法の機械加工段階は、結果的に、摩耗により耐用年数が制限される高価なダイヤモンド切削工具の使用を避けることができる。最終的には、すぐに挿入する歯科用補綴物ための完全に自動化され及び完全に制御された製造方法は、材料ブロックの切削及び材料中の結晶相の形成に関してレーザ設備のみを使用して達成することができる。

【００８９】

ブロックの切削がレーザ照射を使用して為される場合、短パルスレーザを使用することが好ましい。

【００９０】

更なる態様によれば、本発明はまた、上述した方法により得られる補綴要素に関する。上述した様に、補綴要素はシングルユニットの修復物及びマルチユニットのブリッジの両方を包含する歯科用修復物のための補綴要素であることが好ましい。本発明の補綴要素は、原則的にガラス－セラミック体から構成することができ、また、更なる成分を含み得る。

【００９１】

本発明は、更に、以下の実施例により例示される。

【実施例】

【００９２】

基体のガラス組成物

SiO_2 ６８質量%、Li_2O １０．５質量%、Al_2O_3 １０．５質量%、K_2O ０．５質量%、Na_2O ２．５質量%、P_2O_5 ４．５質量%、ZrO_2 ０．５質量%、ＣａＯ １．４５質量%、CeO_2 １．５質量%、V_2O_5 ０．０５質量%を含むガラス組成物は、当業者に公知の標準的な手順に従って提供される。

【００９３】

例１

上記組成物を有する棒形状の試料は、それ自身が金属支持体上に配置されたセラミックベース板（テーブル）上に置かれた。この配置は、試料がＬＩＭＯ高出力連続波（ｃｗ）ダイオードレーザ（波長ラムダ＝８０８ｎｍ、光強度＝最大３５０Ｗ、スポット径d_F＝６ｍｍ、均一なビームプロファイル）を使用したレーザ照射により処理されるチャンバ内に設置される。したがって、レーザビームは収束レンズを介して向けられる。

【００９４】

試験番号１．１及び１．２中のレーザ照射に関するより具体的な詳細は、下記に与えられる：

【表２】

試験番号	#	1.1	1.2
サンプル位置		テーブル上	テーブル上
サンプル状態		結晶核なし	結晶核なし
ビーム伝搬		収束角度 45°	収束角度 45°
ビーム直径	mm	6	6
光強度	W	180	180
強度	W/cm^2	636.6	636.6
照射時間	分	5	7

【００９５】

試験１．１及び１．２の比較は、レーザ照射処理の間、半透明の紫色が上から下まで広がり始め、その後、青紫の周囲と中心部の白色結晶相を残して、白色が試料の中心から伝搬することを明らかにした。

【００９６】

例２

上記組成を有する試料は、試験１に規定するレーザを使用したレーザ照射処理前に、１５０Ｗで１分及び１２０Ｗで１分の間、第一段階で予備加熱される。試験２のレーザ照射に関するより具体的な詳細は、下記に与えられる：

【表３】

試験番号	#	2
サンプル位置		テーブル上
サンプル状態		有核ガラス
ビーム伝搬		収束角度 45°
ビーム直径	mm	6
光強度	W	190
強度	W/cm^2	672.0
照射時間	分	3

【００９７】
この処理により、白及び黄色の結晶相を含むガラス－セラミック試料が得られる。レーザ照射によって成長した結晶相の存在は、βリシア輝石（$LiAlSi_2O_6$）３９．８％、二ケイ酸リチウム １６．３％、０．８％の二リチウムフィロ－二ケイ酸 ０．８％、リチオフォスフェイト（Li_3PO_4） ６．１％、及びペタライト（$LiAlSi_4O_{10}$） ０．４％の存在を表すＸＲＤ（Ｘ－線回折）測定により確認された。
【００９８】
このように、実施例は、８０８ｎｍの波長を有するレーザを使用したレーザ照射エネルギーにより、試料中に結晶化を確認した。
【００９９】
（比較）例３
例１及び２に関して上記で定義された組成を有する試料は、１２ピコ秒未満のパルス持続時間（超短パルス）を備えたピコ秒レーザ（波長λ＝３５５ｎｍ（ＵＶ））を使用したレーザ照射により処理された。
【０１００】
例３の方法により、試料の内部に結晶された域が得られなかった。むしろ、試料の表面でのアブレーションが検出された。
【０１０１】
（比較）例４
更なる比較例において、例１、２及び３に関して上記で定義された組成を有する試料は２０ナノ秒未満のパルス持続時間を備えたナノ秒レーザ（波長λ＝３５５ｎｍ（ＵＶ））を使用したレーザ照射により処理された。
【０１０２】
いくつかのレーザ強度、焦点位置及びレーザビーム直径が試験された。低いレーザ強度では、結晶化は検出されない。高いレーザ強度では、試料表面上に融解及びアブレーションに加えてクラックを生じる熱ストレスを生じさせる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/000168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C10/12 C03C23/00 A61C13/00 A61K6/027
ADD.

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)
C03C A61C A61K

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	DE 10 2007 011337 A1 (HERMSDORFER INST TECH KERAMIK [DE]) 11 September 2008 (2008-09-11) paragraphs [0001], [0014], [0022], [0024], [0025], [0026]; claims 1-8; figure 3; examples 1,4,8-10	1-11,15, 19-22
A	EP 0 924 171 A1 (OHARA KK [JP]) 23 June 1999 (1999-06-23) paragraphs [0023] - [0025], [0089], [0115], [0116]; claims 1-16	1-22
A	US 3 464 807 A (PRESSAU JEAN P) 2 September 1969 (1969-09-02) the whole document	1-22

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 July 2013	13/08/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wrba, Jürgen

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/000168

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2012/143137 A1 (STRAUMANN HOLDING AG [CH]; BORCZUCH-LACZKA MARIA [PL]; CHOLEWA-KOWALSK) 26 October 2012 (2012-10-26) page 1, lines 2-6 page 5, line 24 - page 25, line 2 claims 1-15; examples -----	1-22

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/000168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007011337 A1	11-09-2008	CN 101932298 A	29-12-2010
		DE 102007011337 A1	11-09-2008
		EP 2114348 A2	11-11-2009
		JP 5156031 B2	06-03-2013
		JP 2010519986 A	10-06-2010
		US 2011030423 A1	10-02-2011
		WO 2008106958 A2	12-09-2008
EP 0924171 A1	23-06-1999	DE 69822277 D1	15-04-2004
		DE 69822277 T2	20-01-2005
		EP 0924171 A1	23-06-1999
		JP 4298822 B2	22-07-2009
		JP H11240736 A	07-09-1999
		US 6197710 B1	06-03-2001
		US 6204211 B1	20-03-2001
US 3464807 A	02-09-1969	NONE	
WO 2012143137 A1	26-10-2012	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 コンガ、アライン
スイス国、シーエッチ－４００２ バーゼル、ペーター メリアン－ヴェグ １２、インスティテュート ストラウマン アーゲー内
(72)発明者 アペール, クリストフ
スイス国、シーエッチ－４００２ バーゼル、ペーター メリアン－ヴェグ １２、インスティテュート ストラウマン アーゲー内
(72)発明者 ジアドヴィーク, イヴォナ
ポーランド国、ピーエル－３０－３５９ クラクフ、エイエル. ミツキェヴィチ ３０、エイジーエッチ ユニバーシティ オブ サイエンス アンド テクノロジー、ファカルティー オブ マテリアル サイエンス アンド セラミックス、デパートメント オブ グラス テクノロジー アンド アモルファス コーティング内

Ｆターム(参考) 4C059 AA08
4C081 AB06 BB08 CF061 DA16 EA14