(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月6日(06.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/127564 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 6/802 (2020.01) *A61C 13/083* (2006.01)
A61C 5/70 (2017.01) *C04B 35/111* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/046497

(22) 国際出願日： 2022年12月16日(16.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-213567 2021年12月27日(27.12.2021) JP

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(**KURARAY NORITAKE DENTAL INC.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

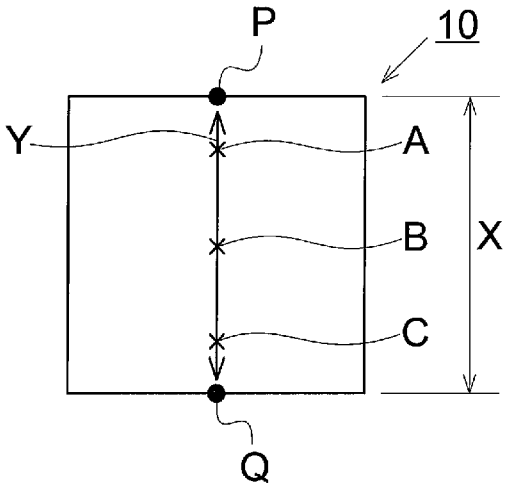
(72) 発明者: 加藤 新一郎 (**KATO Shinichiro**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 坂本 紘之(**SAKAMOTO Hiroyuki**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 中野 貴理博(**NAKANO Kirihiro**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 樫木 信介(**KASHIKI Nobusuke**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 石野 博重(**ISHINO Hiroshige**); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山３００番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(**KAMADA Koichi** et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満４丁目３番２５号梅田プラザビル別館８階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** ALUMINA WORKABLE BODY FOR DENTAL USE

(54) 発明の名称： 歯科用アルミナ被加工体



(57) **Abstract:** The present invention provides an alumina workable body for dental use which, upon sintering, produces a sintered body which has excellent translucency, strength and linear light transmittance. The present invention pertains to an alumina workable body for dental use, wherein D1 and D2 differ from one another, if D1 is the average crystal grain diameter after sintering at a first point within an interval extending from one end P of the alumina workable body for dental use to 25% of the entire length along a straight line which extends in a first direction from said one end P toward the other end Q, and D2 is the average crystal grain diameter after sintering at a second point within an interval extending from the other end Q to 25% of the entire length along said straight line.

(57) 要約：本発明は、焼結後の焼結体が透光性、強度、及び直線光透過率に優れる歯科用アルミナ被加工体を提供する。本発明は、歯科用アルミナ被加工体であって、前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから全長の２５％までの区間にある第１点での焼結後の平均結晶粒径をＤ１とし、前記他端Ｑから全長の２５％までの区間にある第２点での焼結後の平均結晶粒径をＤ２としたとき、前記Ｄ１と前記Ｄ２が異なる、歯科用アルミナ被加工体に関する。

WO 2023/127564 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 歯科用アルミナ被加工体

技術分野

[0001] 本発明は、歯科用アルミナ被加工体に関する。より詳しくは、本発明は、焼結後の焼結体が透光性、強度、及び直線光透過率に優れる歯科用アルミナ被加工体に関する。

背景技術

[0002] 従来、歯科用補綴物（例えば、被覆冠、歯冠、クラウン、差し歯等）としては、金属がよく用いられていた。しかしながら、金属は、審美性に欠けるという欠点を有すると共に、金属の溶出によるアレルギーを発症することもあった。そこで、金属の使用に伴う問題を解消するため、金属の代わりに、二ケイ酸リチウムガラスや酸化ジルコニウム（安定化ジルコニア）等のセラミック材料が歯科用製品に用いられてきている。特に、ジルコニアは、審美性及び強度において優れており、特に近年の低価格化も相まって需要が高まっている。

[0003] 口腔内の審美性を高めるためには、歯科用補綴物の外観を天然歯の外観に似せる必要がある。しかしながら、ジルコニア（焼結体）自体では、天然歯と同様の外観、特に透明度、光沢（艶（ツヤ））及び色調を再現することは困難である。

[0004] そこで、安定化ジルコニアに酸化物の顔料を混合した層を複数積層する技術（特許文献１、特許文献２）や安定化剤の量が異なる層を複数積層する技術（特許文献３）が使用されている。

[0005] また、基材となるセラミックとして酸化アルミニウム（アルミナ）の焼結後の粒子についての検討もなされ、焼結後の粒子に１μｍより大きい粒子の量と焼結体のコントラスト比について言及されており、また、歯科用途の切削加工用材料として高透明高強度アルミナについて報告されている（特許文献４、特許文献５）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１７－１８５１６３号公報

特許文献2：国際公開第２０１９／１３１７８２号

特許文献3：国際公開第２０２０／１３８３１６号

特許文献4：特表２００５－５１４３０５号公報

特許文献5：特開２００１－２１３６６４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 歯科用補綴物は通常、基材となるセラミックスに陶材となる長石ガラス材料を含有するスラリーを塗布した後、数百℃で焼成して、陶材を基材に焼き付けることによって作製される。このため、焼成時における欠陥の発生を抑制するためには、陶材としては、基材の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有する材料を選択する必要がある。例えば、基材にジルコニア焼結体を使用する場合には、陶材として、ジルコニア焼結体の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有するセラミック材料を選択する必要がある。

また、ＰＦＺを作製するに際しては、陶材のスラリーをジルコニア表面に塗布後に、電気炉で陶材が溶融する温度（通常は約９００～１０００℃）に加熱する工程が必要であった。このことから陶材を用いなくても、より簡便な方法で審美性の高い補綴物を作製する方法が望まれていた。

[0008] また、特許文献１及び２に記載されている方法では、色調の異なるジルコニア原料を層状に積層させ、最上層から最下層までの各層のΔＬ＊、ａ＊、ｂ＊の値を変化させ、色調のグラデーションを持たせることを目的としており、また、特許文献３では安定化剤（イットリア）の量が異なる原料を層状に積層させ、最上層から最下層までの各層のΔＬ＊値を変化させ、透光性のグラデーションを持たせることを目的としている。

しかしながら、ジルコニアで得られる透光性では十分に審美的な結果を得

ることはできておらず、ジルコニアの屈折率の効果により表面がぎらぎらした金属のような光の反射を有するため、表面を必ず屈折率の異なる陶材で被覆する必要があった。

[0009] また、特許文献４においては焼結後の粒子径について記載され、平均粒子径が１．０ミクロン以下であり、さらに１０％以下の粒子が１．０ミクロンより大きい最大径を有することを特徴としている。

しかしながら、それによる技術的効果については触れられておらず、また意図的に粒子径をコントロールするための方法は記載されていない。

また、特許文献５に記載されている組成物では高透明のアルミナについて述べられているが、歯科における補綴物としての最も重要な色調を再現するための積層構造体については検討がなされておらず歯科用途における使用には課題が多い。

[0010] そこで、焼結後の焼結体が透光性、強度、及び直線光透過率に優れる歯科用アルミナ被加工体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために、アルミナ焼結体の結晶粒径に着目し、結晶粒径を変化させることにより、天然歯に必要な高い透光性をもたせつつ、天然歯と同様の透光性の変化を持たせることができ、天然歯と同様の透光感を得られることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は以下の発明に関する。

［１］歯科用アルミナ被加工体であって、

前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから全長の２５％までの区間にある第１点での焼結後の平均結晶粒径をＤ１とし、前記他端Ｑから全長の２５％までの区間にある第２点での焼結後の平均結晶粒径をＤ２としたとき、前記Ｄ１と前記Ｄ２が異なる、歯科用アルミナ被加工体。

［２］前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に

延在する直線上において、前記第１点と前記第２点の間にある第３点での焼結後の平均結晶粒径をＤ３としたとき、前記Ｄ１、前記Ｄ２、及び前記Ｄ３のうち少なくとも２つが異なる、［１］に記載の歯科用アルミナ被加工体。

［３］前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから前記他端Ｑに向かって焼結後の平均結晶粒径の大小傾向が変化しない、［１］又は［２］に記載の歯科用アルミナ被加工体。

［４］前記Ｄ１が０．３μｍ以上３．０μｍ以下である、［１］～［３］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［５］前記Ｄ２が１．０μｍ以上８．０μｍ以下である、［１］～［４］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［６］前記Ｄ１とＤ２の差が０．３μｍ以上である、［１］～［５］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［７］前記第１点での焼結後の直線光透過率が０．８％以上であり、２軸曲げ強さが２００ＭＰａ以上である、［１］～［６］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［８］前記第２点での焼結後の直線光透過率が６．０％以下であり、２軸曲げ強さが４００ＭＰａ以上である、［１］～［７］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［９］前記第１点において焼結助剤を含む、［１］～［８］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１０］前記第１点と前記第２点での焼結助剤の含有率が異なる、［１］～［９］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１１］前記一端Ｐから前記他端Ｑに向かって焼結助剤の含有率の増減傾向が変化しない、［１］～［１０］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１２］前記焼結助剤が第２族元素、Ｃｅ、Ｚｒ、及びＹからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む、［９］～［１１］のいずれかに記載

の歯科用アルミナ被加工体。

［１３］前記第２族元素がＭｇである、［１２］に記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１４］前記第１点での焼結助剤の含有率が、３０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下である、［１］～［１３］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１５］前記第２点での焼結助剤の含有率が、０ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下である、［１］～［１４］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１６］焼結後の平均結晶粒径が異なる複数の層を備える、［１］～［１５］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１７］前記複数の層において、前記一端Ｐを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も小さい、［１６］に記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１８］前記複数の層において、前記他端Ｑを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も大きい、［１６］又は［１７］に記載の歯科用アルミナ被加工体。

［１９］前記歯科用アルミナ被加工体がアルミナ仮焼体である、［１］～［１８］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

［２０］前記アルミナ仮焼体の一次粒子の平均円形度が０．８１以上であるアルミナ粒子を含む、［１］～［１９］のいずれかに記載の歯科用アルミナ被加工体。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、焼結後の焼結体が透光性、強度、及び直線光透過率に優れる歯科用アルミナ被加工体を提供することができる。

また、本発明によれば、特殊な焼結設備（例えば、熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）処理装置等）を使用することなく、高い強度と、天然歯に近い透光性や屈折率を持ち、高い直線光透過率を有する、歯科用アルミナ焼結体、及び歯科用アルミナ焼結体を作製するための歯科用アルミナ被加工体を提供することができる。特に、本発明では、切端部に相当する部分では直線光透過率

が高く、歯頸部に相当する部分では直線光透過率が低くなり、部位によって透明性が変化するという切端部を含めた天然歯に近い外観を、歯科用アルミナ被加工体を加工した後の歯科用補綴物として提供できる。

また、ジルコニアからなる補綴物では、ジルコニアの屈折率の効果により表面がぎらぎらした金属のような光の反射を有することに起因して表面を屈折率の異なる陶材で被覆する必要があるのに対して、本発明では、ジルコニアの補綴物との屈性率の相違に基づいて、焼結体としてジルコニアに比べて天然歯により近い外観が得られるため、陶材による被覆を最小限に抑えることができる歯科用アルミナ被加工体を提供することができる。

さらに、本発明によれば、全光線透過率に優れる歯科用アルミナ被加工体を提供することができる。

また、本発明によれば、研磨性に優れる歯科用アルミナ被加工体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]歯科用アルミナ被加工体の模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の歯科用アルミナ被加工体を模式図として図１を用いて説明する。

図１に示す歯科用アルミナ被加工体１０の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向Ｙに延在する直線上において、前記一端Ｐから全長Ｘの２５％までの区間にある第１点Ａでの焼結後の平均結晶粒径をＤ１とし、前記他端Ｑから全長Ｘの２５％までの区間にある第２点Ｃでの焼結後の平均結晶粒径をＤ２としたとき、Ｄ１とＤ２が異なる。

本発明において、各点における焼結後の平均結晶粒径の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0016] 本発明では、所定のアルミナ被加工体を用いることにより、歯科用補綴物として求められる高強度を確保しつつ、ジルコニアに比べて天然歯により近い屈折率を再現でき、表面がぎらぎらした金属のような光の反射を防ぐことができる。

このような表面におけるぎらぎらした光の反射は、ジルコニアに起因するため、ジルコニア焼結体では、直線光透過率等の透光性に優れつつ、過度の反射を抑制するという両立が困難であった。

また、歯科用補綴物の切端部（「切縁部」ともいう。）に相当する前記第１点と歯頸部に相当する前記第２点の平均結晶粒径を異なるように設定することにより、それぞれの部位で求められる透光性を適切に設定することができ、天然歯として適切な審美性を再現することが可能となる。

[0017] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向Ｙに延在する直線上において、前記第１点Ａと前記第２点Ｃの間にある第３点Ｂでの焼結後の平均結晶粒径をＤ３としたとき、Ｄ１、Ｄ２、Ｄ３のすべてが異なっていることが好ましい。

歯科用補綴物の切端部に相当する前記第１点と歯頸部に相当する前記第２点に加え、中間層に相当する第３点での平均結晶粒径を適切に設定することにより、部位によって異なる透光性の挙動を天然歯により近づけて再現する（例えば、色調が層の境界が視認できず、グラデーションを有する）ことが可能となる。

また、前記第１～３点の各点の間に焼結後の平均結晶粒径がさらに異なる点を設定することにより、より細かな透光性のコントロールが可能となる。

[0018] ある好適な実施形態としては、歯科用アルミナ被加工体であって、

前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから全長の２５％までの区間にある第１点での焼結後の平均結晶粒径をＤ１とし、前記他端Ｑから全長の２５％までの区間にある第２点での焼結後の平均結晶粒径をＤ２としたとき、前記Ｄ１と前記Ｄ２が異なり、

前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記第１点と前記第２点の間にある第３点での焼結後の平均結晶粒径をＤ３としたとき、前記Ｄ１、前記Ｄ２、及び前記Ｄ３のうち少なくとも２つが異なる、歯科用アルミナ被加工体が挙げられる。

前記実施形態としては、例えば、Ｄ１、Ｄ２、及びＤ３のうち、Ｄ１とＤ２が異なり、Ｄ２とＤ３が同じである、歯科用アルミナ被加工体が挙げられる。具体的には、Ｄ１、Ｄ２、及びＤ３は、Ｄ１＜Ｄ３≦Ｄ２を満たすものが好ましい。

[0019] 他のある好適な実施形態としては、前記Ｄ１、前記Ｄ２、及び前記Ｄ３が互いに全て異なる、歯科用アルミナ被加工体が挙げられる。

前記実施形態としては、例えば、Ｄ１＜Ｄ３＜Ｄ２を満たす、歯科用アルミナ被加工体が挙げられる。

[0020] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、焼結後に歯科用補綴物として好適な透光性と強度を達成し、及び直線光透過率に優れる観点から、前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、一端Ｐから他端Ｑに向かって焼結後の平均結晶粒径の大小傾向が変化しないことが好ましい。いいかえると、焼結後の平均結晶粒径が前記第１方向に延在する直線上において、単調に大きくなる又は小さくなることが好ましい。

図１の歯科用アルミナ被加工体１０の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向Ｙに延在する直線上において、焼結後の平均結晶粒径が大きくなる傾向又は小さくなる傾向は逆方向に変化しないことが好ましい。すなわち、一端Ｐから他端Ｑに向かう直線上において焼結後の平均結晶粒径が大きくなる傾向にある場合、焼結後の平均結晶粒径が実質的に小さくなる区間が存在しないことが好ましい。さらに説明すると、一端Ｐから他端Ｑに向かう直線上において焼結後の平均結晶粒径が大きくなる傾向にある場合、平均結晶粒径が実質的に変化しない区間が存在してもよい。

[0021] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用補綴物の切端部に適する透光性、特に切端部に適する高い直線光透過率を達成する観点から、Ｄ１は０．３μｍ以上であることが好ましく、０．５μｍ以上であることがより好ましく、０．７μｍ以上であることがさらに好ましい。また、Ｄ１は３．０μｍ以下であることが好ましく、２．５μｍ以下であることがより好ましく、２

．０μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0022] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用補綴物の歯頚部に適する透光性、特に歯頚部に適する直線光透過率を達成する観点から、Ｄ２は１．０μｍ以上であることが好ましく、１．４μｍ以上であることがより好ましく、２．０μｍ以上であることがさらに好ましい。また、Ｄ２は８．０μｍ以下であることが好ましく、６．０μｍ以下であることがより好ましく、４．０μｍ以下であることがさらに好ましく、３．０μｍ以下であることが特に好ましい。

[0023] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用補綴物の切端部と歯頚部との中間に位置する部分として、切端部と歯頚部との境界を生じず、透光性、直線光透過率が緩やかに変化し、Ｄ１及びＤ２と合わせて天然歯により近い達成する観点から、Ｄ３は０．５μｍ以上であることが好ましく、０．６μｍ以上であることがより好ましく、０．８μｍ以上であることがさらに好ましい。また、Ｄ３は８．０μｍ以下であることが好ましく、６．０μｍ以下であることがより好ましく、４．０μｍ以下であることがさらに好ましく、３．０μｍ以下であることが特に好ましい。

[0024] 本発明の歯科用アルミナ被加工体において、歯科用補綴物の切端部と歯頚部での適切な透光性の差を再現する観点から、Ｄ１とＤ２との差が０．３μｍ以上であることが好ましく、０．５μｍ以上であることがより好ましく、０．７μｍ以上であることがさらに好ましい。透光性、直線光透過率の挙動を天然歯により近づけて再現する点から、Ｄ１が、Ｄ２より小さいこと（Ｄ１／Ｄ２＜１）が好ましい。歯科用補綴物の切端部と歯頚部での適切な透光性の差を再現する観点から、Ｄ１とＤ２の差が５．０μｍ以下であることが好ましく、３．５μｍ以下であることがより好ましく、２．５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0025] 本発明の歯科用アルミナ被加工体において、歯科用補綴物の切端部と歯頚部での適切な透光性の差を再現する観点から、Ｄ３とＤ１との差が０．１μｍ以上であることが好ましく、０．２μｍ以上であることがより好ましく、

０．３μｍ以上であることがさらに好ましい。透光性、直線光透過率の挙動を天然歯により近づけて再現する点から、Ｄ１が、Ｄ３より小さいことが好ましい。Ｄ３とＤ１の差が５．０μｍ以下であることが好ましく、３．５μｍ以下であることがより好ましく、２．５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0026] 本発明の歯科用アルミナ被加工体において、部位によって異なる透光性の挙動を天然歯により近づけて再現する点から、Ｄ３とＤ２との差が０μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上がより好ましく、０．２μｍ以上であることがさらに好ましい。透光性、直線光透過率の挙動を天然歯により近づけて再現する点から、Ｄ３は、Ｄ２以下であることが好ましい。Ｄ３とＤ２の差が４．０μｍ以下であることが好ましく、３．０μｍ以下がより好ましく、２．０μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0027] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、前記第１点での焼結後の直線光透過率が０．８％以上であることが好ましく、１．０％以上であることがより好ましく、２．０％以上であることがさらに好ましい。

ある好適な実施形態においては、前記第１点での焼結後の直線光透過率としては、歯科用補綴物の切端部として、患者の要望に応じて、２．５％以上、３．５％以上、５．０％以上、５．５％以上、６．０％以上、６．５％以上としてもよい。

第１点での焼結後の直線光透過率について、上限値は特に限定されないが、歯科用補綴物の切端部として審美性に優れる点から、５０．０％以下が好ましく、３０．０％以下がより好ましく、２０．０％以下がさらに好ましく、１５．０％以下が特に好ましく、１２．０％以下が最も好ましい。

前記第１点での焼結後の直線光透過率が０．８％未満の場合、歯科用補綴物の切端部として必要となる透光性（直線光の透過性）が得られない可能性がある。

本発明において、各点における焼結後の直線光透過率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0028] また、前記第１点での焼結後の２軸曲げ強さが２００ＭＰａ以上であることが好ましく、３００ＭＰａ以上であることがより好ましく、４００ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。前記第１点での焼結後の２軸曲げ強さが２００ＭＰａ未満である場合、歯科用補綴物の切端部として求められる強度を担保できず、割れやクラック等が発生する可能性がある。本発明において、各点における焼結後の２軸曲げ強さの測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0029] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、前記第２点での焼結後の直線光透過率が６．０％以下であることが好ましく、４．０％以下であることがより好ましく、２．０％以下であることがさらに好ましく、１．５％以下であることが特に好ましい。前記第２点での焼結後の直線光透過率が６．０％を超える場合、歯科用補綴物の歯頚部の透光性（直線光の透過性）が高く、着色剤等を用いて調整しても、支台歯を十分に遮蔽できない可能性がある。

[0030] また、前記第２点での焼結後の２軸曲げ強さが４００ＭＰａ以上であることが好ましく、５００ＭＰａ以上であることがより好ましく、６００ＭＰａ以上であることがさらに好ましい。前記第２点での焼結後の２軸曲げ強さが４００ＭＰａ未満である場合、歯科用補綴物の歯頚部として求められる強度を担保できず、割れやクラック等が発生する可能性がある。

[0031] 本発明の歯科用アルミナ被加工体において、前記第１点での焼結後の直線光透過率は、前記第２点での焼結後の直線光透過率より高いことが好ましく、前記第２点での焼結後の直線光透過率より０．３％以上高いことがより好ましく、０．５％以上高いことがさらに好ましく、０．７％以上高いことが特に好ましい。

[0032] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、焼結後に高い透光性、特に高い直線光透過率を得られる観点から、前記第１点において、焼結助剤（アルミナの焼結を促進し、安定化させる助剤）を含有することが好ましい。

また、Ｄ１とＤ２が異なるように調整でき、焼結後に歯科用補綴物の切端部と歯頚部をして適切な透光性を得られる観点から、前記第１点と前記第２

点での焼結助剤の含有率が異なることが好ましく、前記第１点での焼結助剤の含有率が前記第２点での焼結助剤の含有率より高いことがより好ましく、前記第２点では焼結助剤を含有していなくてもよい。

[0033] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、焼結後に歯科用補綴物として好適な透光性と強度を達成する観点から、前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、一端Ｐから他端Ｑに向かって焼結助剤の含有率の増減傾向が変化しないことが好ましい。いいかえると、焼結助剤の含有率が単調に増加する又は減少することが好ましい。

以下、歯科用アルミナ被加工体の模式図として図１を用いて説明する。

図１の歯科用アルミナ被加工体１０の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向Ｙに延在する直線上において、焼結助剤の含有率の増加傾向又は減少傾向は逆方向に変化しないことが好ましい。すなわち、一端Ｐから他端Ｑに向かう直線上において焼結助剤が減少傾向にある場合、焼結助剤の含有率が実質的に増加する区間が存在しないことが好ましい。

さらに説明すると、一端Ｐから他端Ｑに向かう直線上において焼結助剤の含有率が減少傾向にある場合、焼結助剤の含有率が実質的に変化しない区間が存在してもよい。

[0034] 本発明の歯科用アルミナ被加工体に含まれる焼結助剤は第２族元素（Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ）、Ｃｅ、Ｚｒ、及びＹからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含むことが好ましく、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｅ、Ｚｒ、及びＹからなる群より選択される少なくとも１種の元素を含むことがより好ましく、Ｍｇ、Ｃｅ、Ｚｒ、及びＹからなる群より選択される少なくとも１種の元素を含むことがさらに好ましい。

焼結助剤は１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

また、歯科用補綴物として好適な透光性、特に高い直線光透過率を得られる観点から、第２族元素としてはＭｇ（マグネシウム）であることが最も好ましい。

マグネシウム化合物としては、酸化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化

物等が挙げられるが、大気中での焼結時、１２００℃以下で酸化物になるマグネシウム化合物であればよくこれに限定されないが、好適なものとして塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウムを挙げられる。

焼結助剤としては、例えば、$MgCl_2$、$Mg(OH)_2$、CeO_2、ZrO_2、Y_2O_3等が挙げられる。

[0035] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用補綴物の切端部に適する透光性と強度を達成する観点から、前記第１点での焼結助剤の含有率が、３０ｐｐｍ以上であることが好ましく、１００ｐｐｍ以上であることがより好ましく、３００ｐｐｍ以上であることがさらに好ましい。

また、前記第１点での焼結助剤の含有率が、３０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、２５００ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０００ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

前記第１点での焼結助剤の含有率が、３０ｐｐｍ未満の場合、透光性が低くなりすぎ、歯科用補綴物の切端部として好適な透光性を再現することができない。また、前記第１点での焼結助剤の含有率が３０００ｐｐｍを超える場合、得られる焼結体が黄色味や赤味を帯びることにより、歯科用補綴物の切端部として好適な色調を再現することできない、及び／又は歯科用補綴物の切端部として必要となる強度を担保できず、割れやクラック等が発生する可能性がある。なお、焼結助剤の含有率はアルミナに対する焼結助剤を構成する元素換算（例えば、Ｍｇ元素換算）量で表すことができる。

本明細書において、ｐｐｍは質量ｐｐｍを意味する。原料のアルミナ粉末における焼結助剤の含有率は、歯科用アルミナ被加工体の焼結助剤の含有率と同様である。

[0036] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用補綴物の歯頚部に適する透光性と強度を達成する観点から、前記第２点での焼結助剤の含有率は、０ｐｐｍ以上であることが好ましく、２０ｐｐｍ以上であることがより好ましく、５０ｐｐｍ以上であることがさらに好ましい。また、前記第２点での焼結助

剤の含有率は、２０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０００ｐｐｍ以下であることがより好ましく、５００ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。焼結助剤の含有率が２０００ｐｐｍを超える場合、歯科用補綴物の歯頚部として必要となる強度を担保できず、割れやクラック等が発生する可能性がある。

[0037] 本発明の歯科用アルミナ被加工体において、前記第１点での焼結助剤の含有率は、前記第２点での焼結助剤の含有率より高いことが好ましく、前記第２点での焼結助剤の含有率より１００ｐｐｍ以上高いことがより好ましく、２００ｐｐｍ以上高いことがさらに好ましく、３００ｐｐｍ以上高いことが特に好ましい。

第１点での焼結助剤の含有率を、第２点での焼結助剤の含有率より高くすることによって、Ｄ１とＤ２が異なるように、所望の焼結後の平均結晶粒径を調整しやすくなる。また、所望の範囲内の焼結後の平均結晶粒径を得る点から、前記第１点での焼結助剤の含有率と前記第２点での焼結助剤の含有率との差は、３０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、２５００ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０００ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

[0038] また、本発明の歯科用アルミナ被加工体において、前記第１点での焼結助剤の含有率は、前記第３点での焼結助剤の含有率より高いことが好ましく、前記第３点での焼結助剤の含有率より５０ｐｐｍ以上高いことがより好ましく、１００ｐｐｍ以上高いことがさらに好ましく、１５０ｐｐｍ以上高いことが特に好ましい。第１点での焼結助剤の含有率を、第３点での焼結助剤の含有率より高くすることによって、Ｄ１とＤ３が異なるように、所望の焼結後の平均結晶粒径を調整しやすくなる。

[0039] また、本発明の歯科用アルミナ被加工体において、前記第３点での焼結助剤の含有率は、前記第２点での焼結助剤の含有率と同等又はそれ以上であることが好ましく、前記第２点での焼結助剤の含有率より１０ｐｐｍ以上高いことがより好ましく、２０ｐｐｍ以上高いことがさらに好ましく、３０ｐｐ

ｍ以上高いことが特に好ましい。第３点での焼結助剤の含有率を、第２点での焼結助剤の含有率より高くすることによって、所望のＤ３とＤ２の関係が得られるように、所望の焼結後の平均結晶粒径を調整しやすくなる。

また、本発明の歯科用アルミナ被加工体において、さらに第３点以外に、焼結助剤の含有率が異なる点（例えば、第４点）を第１点から第２点の間に設定することで、平均結晶粒径が異なる層を増やすこともできる。

[0040] ある好適な実施形態としては、焼結後の平均結晶粒径が異なる複数の層を備える、歯科用アルミナ被加工体が挙げられる。複数の層は２層以上であれば特に限定されず、３層であってもよく、４層であってもよく、５層以上であってもよい。前記複数の層は、前記一端Ｐを含む層と、前記他端Ｑを含む層とを備える。

なお、前記複数の層は、製造時の焼結助剤の含有率が異なる部分、又は製造された歯科用アルミナ被加工体の焼結後の平均結晶粒径が異なる部分について便宜的に「層」と称するものであり、層同士の境界線が視認できないものも本発明の歯科用アルミナ被加工体に含む。本発明の歯科用アルミナ被加工体としては、審美性の点から焼結後の層同士の境界線は視認できなくてもよく、焼結後の層同士の境界線が視認できないものが好ましい。

[0041] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、焼結後の平均結晶粒径が異なる複数の層において、歯科用補綴物の切端部に適する透光性、特に切端部に適する高い直線光透過率を再現する観点から、前記一端Ｐを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も小さいことが好ましい。

[0042] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、焼結後の平均結晶粒径が異なる複数の層において、歯科用補綴物の歯頚部に適する透光性を再現する観点から、前記他端Ｑを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も大きいことが好ましい。

[0043] 本発明の歯科用アルミナ被加工体の作製に用いられるアルミナ原料は特に限定されないが、純度９９．５％以上の酸化アルミニウムは、不純物が少なく、不純物に起因する結晶粒界へのガラス相の形成を抑制し、結晶粒子の粗大化を防止することが可能となり、焼結体における歯科材料としての審美性

を低下しにくいため好ましい。

また、腐食性が高く、高温で安定なα相の酸化アルミニウム（α－アルミナ）を出発原料として用いることで、仮焼体を均質に制御できるので工具摩耗量又はチッピングを低減できるため好ましく、また、焼結体内の結晶組織における結晶粒子を緻密化できるため、焼結助剤の含有率と組み合わせた際に所望の平均結晶粒径により調整しやすくなり、透光性に優れる点から、好ましい。

以上の点から、本発明の歯科用アルミナ被加工体の作製に用いられるアルミナ原料は、純度９９．５％以上のα－アルミナが特に好ましい。

[0044] 前記アルミナ原料は、例えばアルコキシド法、改良バイヤー法、アンモニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムドーソナイト熱分解法等、好ましくはアルコキシド法によって得ることができる。アルコキシド法によれば、アルミナ原料の粉末における純度を高くし、粒度分布を均一にすることが容易にできる。具体的には、精製したアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる水酸化アルミニウムを１１００℃以上の空気中で焼成する方法が挙げられる。

[0045] アルミナ原料の粉末は、歯科用アルミナ被加工体が焼結体として歯科用補綴物の切端部に適する透光性と強度を達成する観点から、平均一次粒子径として、３０～３００ｎｍであることが好ましい。アルミナ粉末の平均一次粒子径が３００ｎｍ以下である場合、粒度分布の小粒子を吸い込みにくく粒子径の差による固着が起きにくくなり、粗大粒子が局所的に存在することを抑制でき、チッピングの発生も抑制できる点から、好ましい。

また、アルミナ粉末の平均一次粒子径が３００ｎｍ以下である場合、焼結後の平均結晶粒径が過度に増大せず、歯科材料としての透光性及び強度に優れる点から、好ましい。

３０ｎｍ以上である場合、粒子の固着箇所が過度に増加することがなく、仮焼体である場合に、仮焼体の硬さが増加しにくく、機械加工性に優れる点から、好ましい。

[0046] アルミナ粉末の平均一次粒子径は、前記第１点と前記第２点での焼結助剤の含有率が異なる等の構成と組み合わせることによって、Ｄ１とＤ２が異なるように平均結晶粒径をより調整しやすい点から、４０～２５０ｎｍであることがより好ましく、６０～２００ｎｍであることがさらに好ましく、８０～１８０ｎｍが特に好ましい。

[0047] アルミナ粉末の平均一次粒子径は、レーザー回折散乱法を用いた測定により求めることができる。レーザー回折散乱法は、例えば、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０」）を用い、水で希釈したスラリーを３０分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定できる。

[0048] 前記純度９９．５％以上のアルミナ原料の例としては、「ＮＸＡ－１００」（平均一次粒子径：１００ｎｍ）、「ＮＸＡ－１５０」（平均一次粒子径：１５０ｎｍ）等のＮＸＡグレード（超微細α－アルミナ、純度９９．９９％以上、住友化学株式会社製）が挙げられる。

[0049] 本発明のアルミナ被加工体は、必要に応じて、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、酸化チタン（TiO_2）、シリカ（SiO_2）、分散剤、消泡剤等の焼結助剤以外の添加剤（CeO_2、ZrO_2、及びY_2O_3を除く）を含むことができる。これらの成分は１種単独で使用してもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

前記顔料としては、例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｃｅ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、及びＥｒの群から選択される少なくとも１つの元素の酸化物が挙げられる。

前記複合顔料としては、例えば、$(Zr, V)O_2$、$Fe(Fe, Cr)_2O_4$、$(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$・$ZrSiO_4$、$(Co, Zn)Al_2O_4$等が挙げられる。

前記蛍光剤としては、例えば、Y_2SiO_5：Ｃｅ、Y_2SiO_5：Ｔｂ、$(Y, Gd, Eu)BO_3$、Y_2O_3：Ｅｕ、ＹＡＧ：Ｃｅ、$ZnGa_2O_4$：Ｚｎ、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ等が挙げられる。

[0050] 本発明の歯科用アルミナ被加工体としては、アルミナ成形体、アルミナ仮焼体、アルミナ焼結体のいずれでもよい。

ある実施形態において、加工性の観点から歯科用アルミナ被加工体は、アルミナ成形体又はアルミナ仮焼体であることが好ましく、アルミナ仮焼体であることがより好ましい。

他の実施形態において、歯科用アルミナ被加工体は、アルミナ焼結体であることがであってもよい。

[0051] 以下、本発明の歯科用アルミナ被加工体がアルミナ仮焼体である実施形態を例として説明する。

[0052] 仮焼体は、焼結体の前駆体（中間製品）となり得るものである。

本明細書において、仮焼体とは、アルミナからなる粒子（以下、アルミナ粒子ともいう。）がネッキング（固着）しており、アルミナの粒子同士が完全には焼結していない状態で固結したものである。

仮焼体は、所定の形状（ブロック形状（例えば、円盤状及び直方体形状等））であってもよく、所望の形状（例えば歯冠形状）に加工された加工体であってもよい。

本明細書において、仮焼体が所望の形状に加工されている場合は「加工体」と称する。加工体は、例えば、歯科用アルミナ被加工体（例えば、アルミナ仮焼体）であるアルミナディスクをＣＡＤ／ＣＡＭ（Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing）システムで歯科用製品（例えば歯冠形状の補綴物）に加工して得られる。

[0053] 本発明のアルミナ仮焼体は、アルミナ組成物を必要に応じて成形し、アルミナ組成物又は成形体を仮焼することで得られる（仮焼工程）。

[0054] アルミナ組成物は、アルミナ仮焼体の前駆体となるものである。

本明細書において、アルミナ組成物及び成形体は、焼成前のものであるため、アルミナ粒子がネッキング（固着）していないものを意味する。

本発明のアルミナ組成物におけるアルミナ及び焼結助剤の含有率は、所定のアルミナ仮焼体の含有率から計算され、アルミナ組成物と歯科用アルミナ

被加工体（例えば、アルミナ仮焼体）における含有率は、同様である。

[0055] アルミナ組成物の形態は限定されず、本発明のアルミナ組成物は、粉体、粉体を溶媒に添加した流体、及び粉体を所定の形状に成形した成形体も含む。本発明のアルミナ組成物が、粉末の形態を有する場合、顆粒の集合体であってもよい。顆粒は、一次粒子が凝集してできたものである。

[0056] 本明細書において、「一次粒子」とは、最小単位のバルクのことをいう。例えば、一次粒子は、電子顕微鏡（例えば、走査型電子顕微鏡）において、球体状のことをいう。一次粒子には、アルミナ粒子が含まれる。焼結助剤に粒子状のものを用いた場合は、アルミナ粒子及び焼結助剤粒子が含まれる。

[0057] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子は、一次粒子が主体であることが好ましい。一次粒子が凝集したものを二次粒子と称する。例えば、電子顕微鏡画像の目視確認において、一次粒子の数は、二次粒子の数よりも多いことが好ましい。二次粒子は通常不規則的な形状になるため、二次粒子が多くなると、後述のプレス成形時に疎密が生じ、チッピングが増加してしまう。

[0058] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子の一次粒子の粒子径は、仮焼時の固着具合に影響し、仮焼体の硬さに影響する。粒子の平均一次粒子径が３０ｎｍ未満では、仮焼体に含まれる一次粒子の表面積が減少するように固着が強くなり、硬さが増加するため好ましくない。一方、３００ｎｍより大きい場合では粒度分布の小粒子を吸い込みやすく粒子径の差による局所的な固着が起きて粗密が生じやすくなるため好ましくない。３０～３００ｎｍが好ましく、４０～２５０ｎｍがより好ましく、６０～２００ｎｍがさらに好ましい。

[0059] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子の一次粒子は、平均一次粒子径の異なる２種類のアルミナ粒子を混合して使用してもよい。例えば、前記ＮＸＡを使用する場合、ＮＸＡ－１００とＮＸＡ－１５０の混合が挙げられる。

[0060] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子のＢＥＴ比表面積は、Ｊ

ＩＳ　Ｚ　８８３０：２０１３に準拠して測定したとき、５ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、７．５ｍ^2／ｇ以上であることがより好ましく、８ｍ^2／ｇ以上であることがさらに好ましい。

５ｍ^2／ｇ以上である場合、最高焼結温度を低くしやすく、焼結が容易になる、又は、焼結後に得られる焼結体が白濁して透光性が低下することを抑制しやすい。

また、当該ＢＥＴ比表面積は、２５ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、２０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましく、１５ｍ^2／ｇ以下であることがさらに好ましい。

２５ｍ^2／ｇ以下である場合、平均一次粒子径が小さすぎず、仮焼体が硬くなりすぎることがなく、研磨時間が減少する及び／又は研磨時のチッピング率を低減しやすくなり、表面粗さＲａ及び／又はＲｚをより低減できる、又は、固着が少なすぎず粗密を生じることを抑制でき、仮焼体の研磨時にチッピング率をより低減でき、表面粗さＲａ及び／又はＲｚをより低減できるため好ましい。

[0061] 本発明のアルミナ組成物におけるアルミナのうち、５０％以上、好ましくは７０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上のアルミナが顆粒の形態を採ることができる。

[0062] 本発明のアルミナ組成物が顆粒の形態を採らない場合には、粉末を構成するアルミナ粒子が上述の平均一次粒子径及びＢＥＴ比表面積を有すればよい。

[0063] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の平均粒子径（二次粒子径、以下「平均顆粒径」ともいう）は、１０μｍ以上であることが好ましく、１２μｍ以上であることがより好ましく、１４μｍ以上であることがさらに好ましい。

平均顆粒径が１０μｍ未満である場合、顆粒を金型に入れたときに空気を巻き込み、成形時に脱気が不十分となり、均一で緻密な成形体を作製できないおそれがある。また、成形時に隙間から顆粒が噴出し、所定の必要量を満

たさない成形体を作製するおそれがある。

平均顆粒径は、２００μｍ以下であることが好ましく、１９０μｍ以下であることがより好ましく、１８０μｍ以下であることがさらに好ましく、１５０μｍ以下であることが特に好ましく、１００μｍ以下であることが最も好ましい。

平均顆粒径が２００μｍを超えると、顆粒の内部に空洞が形成されやすくなってしまう。また、顆粒を金型へ入れたときに間隙が生じやすくなってしまう。これらの現象により、成形時に脱気が不十分となり、緻密な成形体を作製できないおそれがある。また、成形時に収縮が大きくなり、所望の大きさを有する成形体を作製できないおそれがある。

[0064] アルミナ組成物におけるアルミナのうち、５０％以上が顆粒を構成していることが好ましい。平均顆粒径は、顆粒が破壊されない方法で測定することが好ましい。平均顆粒径は、例えば、乾式篩分け法、湿式ふるい分け法で測定できる。

乾式篩分け法は、ＪＩＳ　Ｚ　８８１５：１９９４に記載されたふるい分け試験方法に従って測定可能であり、手動ふるい分け、機械ふるい分けを用いることができ、機械ふるい分けが好ましい。

篩分け法に用いるふるいとしては、ＪＩＳ　Ｚ　８８０１－１：２０１９試験用ふるいに記載されたふるいを使用することができる。

篩分け法に用いる測定装置としては、例えば、ロータップ式ふるい振とう機又は音波振動式ふるい分け測定器で測定できる。ロータップ式ふるい振とう機としては、例えば、株式会社セイシン企業製の「ＲＰＳ－１０５Ｍ」等が挙げられる。音波振動式ふるい分け測定器としては、例えば、株式会社セイシン企業製の「ロボットシフター　ＲＰＳ－０１」、「ロボットシフター　ＲＰＳ－０２」等が挙げられる。

[0065] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の球形度は高いことが好ましい。顆粒の球形度を高めることによって、組成の異なるアルミナ粉末を積層したときに、層間の界面における混合を引き起こすことができる。

また、アルミナ粉末を型に充填して成形体を作製する場合に、平均粒子径が同じであるとしても球形度が高いほうが充填密度を高めることができる。アルミナ顆粒を特定の型（金型等）に充填し、圧力で特定形状にした成形体の密度である充填密度を高めることによって、焼結体の強度及び透光性を高めることができる。

また、型が角部を有する場合であっても、角部への顆粒の充填性を高めることができる。

[0066] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の球形度は、例えば、軽装かさ密度、重装かさ密度等で表すことができる。

[0067] 本発明のアルミナ組成物の軽装かさ密度は、得られる成形体の粗密を減らすための顆粒の流れの良さ（詰まり易さ）の観点から、０．６ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、０．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがさらに好ましく、０．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが特に好ましい。

軽装かさ密度は、ＪＩＳ　Ｒ　９３０１－２－３：１９９９に準拠して測定することができる。

[0068] 本発明のアルミナ組成物の重装かさ密度は、得られる成形体の粗密を減らすための顆粒の流れの良さ（詰まり易さ）の観点から、０．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがさらに好ましい。

重装かさ密度は、ＪＩＳ　Ｒ　９３０１－２－３：１９９９に準拠して測定することができる。

[0069] 本発明のアルミナ組成物は、バインダを含むことが好ましい。

[0070] 前記バインダとしては、例えば、有機バインダが挙げられる。有機バインダとしては、例えば、一般的に用いられるアクリル系バインダ、アクリル酸系バインダ、パラフィン系バインダ、脂肪酸系バインダ、ポリビニルアルコール系バインダ等が挙げられる。これらの有機バインダのうち、分子鎖中にカルボキシル基を有するもの、又はカルボン酸誘導体が好ましく、アクリル

系バインダがより好ましく、水溶性を有するポリアクリル酸塩がさらに好ましい。

ポリアクリル酸塩は、アクリル酸又はメタクリル酸と、マレイン酸とを共重合したものであってもよく、スルホン酸を含んでもよく、塩のカチオンとしては、ナトリウム、アンモニウム等が挙げられる。

[0071] 本発明のアルミナ組成物に含まれるバインダの含有率によって、アルミナ組成物において一次粒子間の距離を調節し、細孔の累積分布及び相対密度を調整でき、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度を増減させて調整することがより容易になる。

バインダの含有率としては、アルミナ組成物全体において、１．２～２．８質量％が好ましく、１．５～２．５質量％がより好ましく、１．８～２．２質量％がさらに好ましい。バインダの含有率がアルミナ組成物全体において１．２質量％以上である場合、仮焼体の強度が高すぎることがなく、加工体を取り外す際に硬くなるおそれがない。

また、２．８質量％以下である場合、仮焼体の強度が低下すぎることがなく、切削加工中に加工体が脱落する可能性を低減でき、加えてチッピング率が低減しやすくなる。

[0072] 本発明のアルミナ組成物には、アルミナ被加工体で説明した添加剤を含むことができる。前記添加剤は、混合又は粉砕時に添加してもよく、粉砕後に添加してもよい。

前記添加剤は、アルミナ被加工体における焼結助剤以外の添加剤として説明したとおりである。

[0073] アルミナ仮焼体の製造方法としては、例えば、アルミナ粒子と、焼結助剤とを含み、焼結助剤の含有率が異なるアルミナ組成物を複数製造する工程と、前記アルミナ組成物（例えば、成形体）を焼成（仮焼）して、アルミナ仮焼体を得る工程とを含む、製造方法が挙げられる。アルミナ粒子、焼結助剤については、歯科用アルミナ被加工体で説明したとおりである。

[0074] まず、アルミナと焼結助剤とを所定の割合で混合して混合物を作製する（

混合工程）。例えば、焼結助剤が塩化マグネシウムである場合、アルミナと塩化マグネシウムの混合比率は、前記含有率となるように混合することができる。混合は乾式混合であってもよく、湿式混合であってもよい。所望の平均円形度に調整でき、焼結後に所望の平均結晶粒径となるように調整できる点から、アルミナ組成物を上述の平均一次粒子径となるまで粉砕（好適には、解砕）することができる（粉砕工程）。

[0075] 混合工程と粉砕工程とを同一の工程で行うことができる。粉砕は、例えば、水やアルコール等の溶媒に組成物、及びバインダを分散させた後（分散工程）、ボールミル、ビーズミル等を用いて行うことができ、焼結後に所望の平均結晶粒径となるように調整できるアルミナ組成物にできる点から、例えば、３０～３００ｎｍとなるように、組成物を粉砕（好適には、解砕）する。さらに必要に応じて、粒子径の調整のために、組成物を他の処理（分級処理、水ヒ処理）に供してもよい。

[0076] 混合工程、及び／又は粉砕工程後、スプレードライヤ等で混合物を噴霧乾燥で乾燥させて、アルミナ組成物を上述の顆粒形態にすることができる（乾燥工程）。

[0077] 粉砕工程において、アルミナ組成物の平均一次粒子径は０．３μｍ未満であることが好ましく、０．２５μｍ以下であることがより好ましく、０．２μｍ以下であることがさらに好ましく、０．１５μｍ以下であることが特に好ましい。アルミナ組成物の平均一次粒子径を０．１５μｍ未満とすることにより、仮焼体の機械加工性を向上しつつ、焼結後には焼結体の透光性を高めることができる。

[0078] アルミナと焼結助剤とは別個に準備してもよい。例えば、アルミナと焼結助剤とは、同時に（同じ工程で）析出させるのではなく、アルミナの準備工程（例えば製造工程）と焼結助剤の準備工程（例えば製造工程）とは、それぞれ独立した別個の工程であってもよい。これにより、前述したα－アルミナが高純度かつ小さな一次粒子径で得られる。

[0079] また、一般的に、アルミナ組成物の製造において、熱処理によりアルミナ

に焼結助剤を反応させ、それを用いて粉砕及び乾燥の工程を行ってもよい。

[0080] 積層体において、各層の焼結助剤の含有率が異なるように、上記のアルミナ組成物の製造において、各層を構成するアルミナ組成物における焼結助剤の含有率を調整する。

これにより、所望の焼結後の平均結晶粒径を調整しやすくなり、アルミナ粉末の平均一次粒子径と合わせると、平均結晶粒径をより調整しやすくなる。

[0081] 以上より、アルミナ仮焼体の原料となるアルミナ組成物からなる顆粒を製造することができる。

[0082] 顆粒、又は粉末は、外力を加えて成形体とすることができる。成形方法は特定の方法に限定されず、目的に応じて適宜好適な方法を選択することができる。例えば、プレス成形、射出成形、光造形法、スリップキャスト法、ゲルキャスト法、フィルターろ過法、鋳込み等によって成形することができる。また、多段階的な成形を行ってもよい。例えば、アルミナ組成物をプレス成形した後に、さらにＣＩＰ処理を施したものでもよく、プレス成形やＣＩＰ成形を繰り返し行ってもよい。

[0083] プレス成形の方法は、例えば、一軸プレス（以下、「一軸加圧プレス」ともいう。）処理、二軸プレス処理、ＣＩＰ（Ｃｏｌｄ Ｉｓｏｓｔａｔｉｃ Ｐｒｅｓｓｉｎｇ：冷間静水等方圧プレス）処理等が挙げられる。これらは、適宜組み合わせて行ってもよい。

[0084] 本発明の成形体は、円盤状、直方体形状、又は歯科製品形状（例えば歯冠形状）を有することができる。

[0085] ある実施形態としては、前記加圧成形が一軸プレスであって、一軸プレスでの面圧が５～６００ＭＰａである歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法が挙げられる。前記加圧成形工程によって得られる成形体は、例えば、金型にアルミナ顆粒を充填して、一軸プレスで押し固めた柱状の成形体であってもよい。プレス成形の面圧は高いほど成形体の密度が上がる。これによって得られるアルミナ仮焼体の相対密度も高くでき、平均円形度も調整でき

る。一方、成形体の密度が高すぎるとアルミナ仮焼体が硬くなる。そこで、プレス成形の面圧は、５～６００ＭＰａが好ましく、１０～４００ＭＰａがより好ましく、１５～２００ＭＰａがさらに好ましい。プレス（例えば、一軸プレス）の面圧が５ＭＰａ以上の場合、成形体の形状保持性に優れ、また、６００ＭＰａ以下の場合、成形体の密度が増加しすぎず、硬くなることをより防ぎやすい。

[0086] 本発明の成形体は、ＣＩＰ（Ｃｏｌｄ Ｉｓｏｓｔａｔｉｃ Ｐｒｅｓｓｉｎｇ：冷間静水等方圧プレス）処理等の高温加圧処理によって緻密化させた成形体も含まれる。水圧は、前記と同様の観点から、５０～１０００ＭＰａが好ましく、１００～６００ＭＰａがより好ましく、１５０～３００ＭＰａがさらに好ましい。

[0087] 本発明のアルミナ仮焼体におけるアルミナ及び焼結助剤の含有率は、アルミナ仮焼体を作製する前のアルミナ組成物における含有率と同様である。

[0088] 次に、得られた成形体を、大気圧下で焼成（仮焼）する工程（仮焼工程）を説明する。

[0089] 本発明のアルミナ仮焼体を作製するための仮焼工程における焼成温度（以下、「仮焼温度」ともいう。）は、仮焼体に含まれる粒子の平均円形度に影響し、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度に影響を与えるものであり、仮焼温度（最高仮焼温度）によって仮焼体の研磨性及び硬さが変化する。

[0090] 仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径が小さいと、低温で固着が始まり、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度が高められる。例えば、仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径が９５ｎｍの場合、仮焼温度（最高仮焼温度）は、７５０℃前後（７００～８５０℃）が好ましい。

前記平均一次粒子径で仮焼温度が１２００℃以上である場合、粒子間の固着により平均円形度が低下し、硬くなりすぎて研磨に時間を要するため好ましくない。

ある好適な実施形態において、最高仮焼温度は、４００℃以上１２００℃未満であることが好ましく、７００℃以上１２００℃未満であることがより

好ましく、７５０℃以上１２００℃未満であることがさらに好ましい。

[0091] 仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径が大きいと、低温では固着せず高温で固着が始まり、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度が高められる。例えば、仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径が２８０ｎｍ程度の場合、１１５０℃前後（１１００℃以上１２００℃未満）が好ましい。

前記平均一次粒子径で仮焼温度が１０００℃以下である場合、平均円形度が高まらず、粒子間の固着が進行せず、仮焼体の強度及びビッカース硬さが高まらず、研磨時にチッピングを起こして、表面粗さを低下させるため好ましくない。

他のある好適な実施形態において、最高仮焼温度は、１０００℃以上１２００℃未満であることが好ましく、１０５０℃以上１２００℃未満であることがより好ましく、１１００℃以上１２００℃未満であることがさらに好ましい。

[0092] 仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径としては、前記したアルミナ原料の粉末の平均一次粒子径と同様である。

[0093] 仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径は、例えば、以下の方法で測定できる。

仮焼体を用いて、走査電子顕微鏡（商品名「ＶＥ－９８００」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得る。粒子径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓ」、伯東株式会社製）を用い、一次粒子を記したＳＥＭ像を二値化して、得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、視野（領域）から粒子を認識させる。粒界が不明瞭な部分は、領域に縮退フィルタを適用し、それぞれの領域が１つ又は複数の点になるまで縮退し、この点がボロノイ多角形の母点となるようにボロノイ多角形を作図して、隣接する２個の母点の中点を結ぶ線を引き、その線を元の粒子画像に重ねることで隣接する粒子間を分離する。例えば、画像処理において１つの粒子が瓢箪型にみえる場合もあるが、その場合、２つの円形の粒子が接して１つに見えていると仮定して、２つに分離する。一次粒子径を認識させた

処理ファイルにて、「カウント／サイズダイアログ」の「直径」を選択して分布を求める（例えば、ｎ＝４）。具体的には、１サンプルの４視野について、各視野で画像解析ソフトウェア（Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓ）を用いて測定した粒子径（一次粒子径）の平均値を求めることができる。

[0094] 本発明のアルミナ仮焼体は、アルミナ粒子（粉末）が完全には焼結していない状態であり、粒子の固着物を含み、当該粒子の平均円形度に応じて研磨性が変化する。

仮焼体に含まれるアルミナ粒子の平均円形度が０．８１以上であれば研磨性が高く、研磨後の表面粗さは低くなる。

一方、平均円形度が０．８１未満の場合、仮焼体を研磨した際の表面粗さが増加するか、又は硬すぎて作業時間が延びる。平均円形度は０．８２以上が好ましく、０．８３以上がより好ましく、０．８４以上がさらに好ましい。

[0095] 平均円形度の測定方法は、例えば、以下の方法で測定できる。

前記仮焼体に含まれる粒子の平均一次粒子径の測定において得られたデータを用いて、以下の式で算出される円形度を「平均円形度」とした。

（円形度）＝（４π×面積）／（周囲長×周囲長）

[0096] 本発明は、前記歯科用アルミナ被加工体から作製される歯科用製品を包含する。該歯科用製品としては、歯科用補綴物、歯列矯正用製品、又は歯科インプラント用製品等が挙げられる。該歯科用補綴物としては、例えばアルミナ製のインレー、アンレー、ラミネートベニア、及びクラウン等に用いることができる。

[0097] アルミナ焼結体はアルミナ仮焼体又はその加工体を焼結して得られる。アルミナ焼結体とは、アルミナ粒子（粉末）が焼結状態に至ったものである。

本発明のアルミナ焼結体は、前記アルミナ仮焼体を、アルミナ粒子が焼結に至る温度で焼結して作製することができる（焼結工程）。

焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）は、例えば、１３００℃以上であることが好ましく、１３５０℃以上であることがより好ましく、１３７５℃

以上がさらに好ましい。

また、焼結可能温度は、例えば、１５００℃以下であることが好ましく、１４５０℃以下であることがより好ましい。

焼結可能温度までの昇温速度及び焼結可能温度からの降温速度は３００℃／分以下であることが好ましい。

前記焼結工程において、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）における保持時間は、１２０分以下であることが好ましく、９０分以下であることがより好ましく、７５分以下であることがさらに好ましく、６０分以下であることがよりさらに好ましく、４５分以下であることが特に好ましく、３０分以下であることが最も好ましい。当該保持時間は１分以上であることが好ましく、３分以上であることがより好ましく、５分以上であることがさらに好ましい。

アルミナ焼結体の形状及び大きさ（寸法）は、用途、患者の口腔環境等に応じて適宜選択することができる。

[0098] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

本発明において、数値範囲（各成分の含有率、各要素（平均一次粒子径等）、及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

実施例

[0099] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0100] ［アルミナ仮焼体の作製］

＜実施例１～７、比較例１及び比較例３＞

各実施例及び比較例の歯科用アルミナ仮焼体として、アルミナ仮焼体を以下の手順により作製した。

[0101] 実施例１～７、比較例１及び比較例３のアルミナ仮焼体を作製するために使用する各層の原料粉末の作製方法について説明する。

まず、α－アルミナ原料「ＮＸＡ－１００」（平均一次粒子径：１００ｎｍ、住友化学株式会社製）１００ｇに対し、焼結助剤を表１の記載に従って計量し、エタノール１Ｌに投入して超音波分散し、混合物を作製した。次にこの混合物とアルミナ製ビーズを回転型の容器に入れてボールミルにより解砕を１時間行い、スラリーを得た。

[0102] 次に、このスラリーに有機バインダを添加し、回転翼で２４時間撹拌した。有機バインダには、水系アクリルバインダを用い、添加量はα－アルミナ原料に対して２．５質量％（スラリー全体における有機バインダの含有率）添加した。撹拌後のスラリーを、スプレードライヤで乾燥造粒して顆粒を作製し、各実施例、比較例の各層の原料粉末として用いた。

[0103] 次に、アルミナ仮焼体の製造方法について説明する。

まず、内寸２０ｍｍ×２５ｍｍの金型に、前記原料粉末を最下層、中間層、最上層の順に充填し、３０ＭＰａの圧力で一軸加圧プレスし、その後２００ＭＰａの圧力でＣＩＰ成形を行い、積層構造の成形体を作製した。なお、各層の充填量は７ｇで作製した。得られた成形体を電気炉に入れて、室温から１０℃／分にて昇温して５００℃で２時間係留して有機成分を脱脂し、さらに１０℃／分にて昇温して表１に記載された仮焼温度で６時間保持し、－０．４℃／分にて徐冷してアルミナ仮焼体を得た。表１において、焼結助剤の含有率は、Ｍｇ元素換算の質量ｐｐｍを表す。

[0104] ［ジルコニア仮焼体の作製］

＜比較例２＞

比較例２のジルコニア仮焼体を作製するために使用する原料粉末の作製方法について説明する。まず、単斜晶系のジルコニア（酸化ジルコニウム）粉末とイットリア（酸化イットリウム）粉末とを用いて、ジルコニアとイットリアの合計ｍｏｌに対するイットリアの含有率が４ｍｏｌ％、５ｍｏｌ％、６ｍｏｌ％となるように３つの混合物を作製した。次に、それぞれの混合物を水に添加してスラリーを作製し、平均粒子径０．１３μｍ以下になるまでボールミルで湿式粉砕混合した。粉砕後のスラリーをスプレードライヤで乾

燥させ、得られた粉末を９５０℃で２時間焼成して、３種の粉末（一次粉末）を作製した。

[0105] 得られた一次粉末３種について、それぞれ水に添加してスラリーを作製し、平均粒子径０．１３μｍ以下になるまでボールミルで湿式粉砕混合した。粉砕後のスラリーにバインダを添加した後、スプレードライヤで乾燥させて、３種の粉末（二次粉末）を作製した。作製した二次粉末を原料粉末とする以外は、アルミナ仮焼体の作製と同様の方法で、比較例２のジルコニア仮焼体を製造した。

[0106] ［焼結体の外観評価］

各実施例及び比較例のアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を用いてアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を以下の方法で作製し、天然歯の外観との比較の観点で、目視により外観を評価した。

評価にあたっては、天然歯と同様の外観を有する市販のシェードガイドを使用することができる。市販のシェードガイドは、具体的に例えば、ＶＩＴＡ社（ドイツ）製のシェードガイド「ＶＩＴＡ　Ｃｌａｓｓｉｃａｌ（商品名）」が挙げられる。

[0107] まず、前述の方法で作製した実施例及び比較例のアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体から、ＣＡＤ／ＣＡＭシステム（「カタナ（登録商標）ＣＡＤ／ＣＡＭシステム」、クラレノリタケデンタル株式会社）を用いて前歯の歯冠形状に機械加工した。得られた機械加工後のアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を、大気圧下、室温から３℃／分にて表１に記載の焼結温度まで昇温して、当該焼結温度にて２時間焼成して、アルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製した。

得られた前歯の歯冠形状のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体について、以下の基準で目視により評価した。

４名中３名以上がある基準を満たすと判断した場合、当該基準を満たすものと判断した。表１に結果を示す。なお、観察者はアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を目から３０ｃｍの距離で目視観察した。

＜評価基準＞

○：天然歯と同等以上の透光性を有しつつ、天然歯と比べても透光性のグラデーションが十分にあり、表面の光の反射も天然歯と同等である。

△：透光性のグラデーションはあるが、透光性又は／及び表面の光の反射は天然歯より劣る、又は、透光性は天然歯と同等以上であるが透光性のグラデーションが天然歯と比べると十分ではない。

×：透光性が低く、透光性のグラデーションも天然歯と比べると十分ではない。

[0108] 実施例１～７では、いずれの焼結体も、天然歯と同等以上の透光性を有しつつ、天然歯と比べて透光性のグラデーションが十分にあり、表面の光の反射も天然歯と同等であることが確認され、適切な着色成分等を添加することにより、天然歯と同等の外観を忠実に再現することが可能であると考えられる。

一方、比較例１では、透光性が低く、天然歯と比べると透光性のグラデーションも十分にないため、着色成分等添加しても天然歯と同様の外観を再現することはできないと考えられる。

また、比較例２では、透光性のグラデーションはあるものの、表面がぎらぎらした金属のような光の反射を有しており、また透光性についても特に切端部での光の透過が弱いように感じられ、天然歯と同様の外観を忠実に再現することはできないと考えられる。

比較例３では、透光性は天然歯と同等以上であるものの、透光性のグラデーションが天然歯と比べると十分ではなく、着色成分等では色を遮蔽して透光性が低下する可能性はあるものの、十分に透光性を低下させつつ、天然歯と同等の色調を調整することは難しく、着色成分等を添加しても天然歯と同様の外観を忠実に再現することは困難であると考えられる。

[0109] ［焼結体中の平均結晶粒径の測定方法］

各実施例及び比較例のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の各層における平均結晶粒径について、後記する［焼結体の全光線透過率及び直線光透過

率の測定方法］と同様に、各層それぞれ単独のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製して測定した。

各実施例及び比較例で得られたアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の各層に相当する試料において、走査電子顕微鏡（商品名「ＶＥ－９８００」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得た。得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、画像解析にて結晶粒径を計測した。

結晶粒径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓ」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだＳＥＭ像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。

Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓで得られる結晶粒径とは、結晶粒子の外形線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として２度刻みに測定して平均化したものである。各実施例及び比較例のＳＥＭ写真像（３視野）において、画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径を計測した。

得られた各粒子の結晶粒径と結晶粒子の個数から結晶粒径の平均値を算出し、得られた算術平均径を焼結体中の平均結晶粒径とした。「画像端にかかっていない粒子」とは、ＳＥＭ写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径は、Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｌｕｓにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。結果を表１に記載する。

[0110] ［焼結体の全光線透過率及び直線光透過率の測定方法］

各実施例及び比較例のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の各層における全光線透過率、直線光透過率について、以下の方法で各層それぞれ単独のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製して測定した。

まず、直径３０ｍｍの金型を用い、厚さ１．０ｍｍのアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体が得られるように、予め原料粉末の投入量を調整してプレ

ス成形を行うことで、各実施例及び比較例の各層における原料粉末からなる成形体を作製した。

[0111] 次に、得られた成形体を室温から１０℃／分にて昇温して５００℃で２時間係留して有機成分を脱脂し、さらに１０℃／分にて昇温して表１に記載された仮焼温度で６時間保持し、－０．４℃／分にて徐冷してアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を得た。

[0112] 次に、得られたアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を室温から３℃／分にて表１に記載の焼結温度まで昇温して、当該焼結温度にて２時間焼成してアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製した。

得られたアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の両面を鏡面研磨加工し、厚さ１．０ｍｍのアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体とした後、濁度計（「Ｈａｚｅ　Ｍｅｔｅｒ　ＮＤＨ４０００」、日本電色工業株式会社製）を用いて全光線透過率、及び直線光透過率を測定した。当該測定においてはＩＳＯ　１３４６８－１及びＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１：１９９７に準じて測定し、ｎ＝３で測定した平均値を求め、結果を表１に記載した。

[0113] ［焼結体の２軸曲げ強さの測定方法］

各実施例及び比較例のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の各層における２軸曲げ強さについて、以下の方法で各層それぞれ単独のアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製して測定した。

まず、直径１９ｍｍの金型を用い、厚さ１．０ｍｍのアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体が得られるように、予め原料粉末の投入量を調整してプレス成形を行うことで、各実施例及び比較例の各層における原料粉末からなる成形体を作製した。

次に、得られた成形体を室温から１０℃／分にて昇温して５００℃で２時間係留して有機成分を脱脂し、さらに１０℃／分にて昇温して表１に記載された仮焼温度で６時間保持し、－０．４℃／分にて徐冷してアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を得た。

次に、得られたアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を、大気圧下、室温

から３℃／分にて表１に記載の焼結温度まで昇温して、当該焼結温度にて２時間焼成してアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体を作製した。得られたアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体の両面を鏡面研磨加工し、厚さ１．０ｍｍのアルミナ焼結体及びジルコニア焼結体とした後、万能試験機（株式会社島津製作所製「ＡＧ－Ｉ　１００ｋＮ」）を用いて２軸曲げ強さを測定した。当該測定においてはＪＩＳ　Ｔ　６５２６：２０１２に準じて測定し、ｎ＝５で測定した平均値を求め、結果を表１に記載した。

[0114] 実施例１～７では３層もしくは２層の平均結晶粒径が異なることに伴い、全光線透過率、直線光透過率のグラデーションが得られており、透過率自体も高い値を達成しており、歯科用として必要な強度も兼ね備えている。特に切端部に相当する最上層（図１の一端Ｐを含む層）の直線光透過率は高く、現在広く用いられているジルコニア材料と比べて、優位な特性を持つといえる。

一方、比較例１及び３では、各層の平均結晶粒径が同一であり、全光線透過率、直線光透過率のグラデーションは得られておらず、天然歯と同様の透光性を得ることはできていない。また、比較例２では、全光線透過率のグラデーションは得られているものの、各層の直線光透過率はほぼ同じ値であり、特に切端部での直線光透過率は０．７％と低く、切端部で求められる透光性（直線光の透過性）は得らなかった。

[0115] ［焼結体の屈折率の測定方法］

各実施例のアルミナ焼結体の各層における屈折率について、以下の方法で各層それぞれ単独のアルミナ焼結体を作製して測定した。

まず、内寸２０ｍｍ×２５ｍｍの金型を用い、厚さ１．０ｍｍのアルミナ焼結体が得られるように、予め原料粉末の投入量を調整してプレス成形を行うことで、各実施例の各層における原料粉末からなる成形体を作製した。

次に、得られた成形体を室温から１０℃／分にて昇温して５００℃で２時間係留して有機成分を脱脂し、さらに１０℃／分にて昇温して表１に記載された仮焼温度で６時間保持し、－０．４℃／分にて徐冷してアルミナ仮焼体

を得た。

次に、得られたアルミナ仮焼体を表１に記載の焼結温度にて２時間焼成してアルミナ焼結体を作製した。

得られたアルミナ焼結体の両面を鏡面研磨加工した後、アッベ屈折計（商品名「ＤＲ－Ｍ２」、株式会社アタゴ製）を用いて測定した。ｎ＝３で測定した平均値を求め、実施例１の１層目では１．５６となった。

よって、ジルコニアに比べて天然歯（エナメル質）の屈折率（約１．６）に近い屈折率が得られたことから、天然歯と同等の光の反射が得られると考えられる。

[0116] ［仮焼体の平均円形度の測定方法］

各実施例及び比較例のアルミナ仮焼体及びジルコニア仮焼体を用いて、走査電子顕微鏡（商品名「ＶＥ－９８００」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得た。

仮焼体に含まる粒子の平均円形度の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓ」、伯東株式会社製）を用い、得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、一次粒子を記したＳＥＭ像を二値化して、視野（領域）から粒子を認識させた。

粒界が不明瞭な部分は、領域に縮退フィルタを適用し、それぞれの領域が１つ又は複数の点になるまで縮退し、この点がボロノイ多角形の母点となるようにボロノイ多角形を作図して、隣接する２個の母点の中点を結ぶ線を引き、その線を元の粒子画像に重ねることで隣接する粒子間を分離した。例えば、画像処理において１つの粒子が瓢箪型にみえる場合もあるが、その場合、２つの円形の粒子が接して１つに見えていると仮定して、２つに分離した。一次粒子を認識させた処理ファイルにて、「カウント／サイズダイアログ」の「直径」を選択して分布を求めた。１サンプルの４視野について、各視野で画像解析ソフトウェア（Ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ　Ｐｌｕｓ）を用いて測定し、得られたデータを用いて、以下の式で算出される円形度を「平均円形度」とした（ｎ＝４）。

（円形度）＝（４π×面積）／（周囲長×周囲長）

[0117] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ベース材料		アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	ジルコニア	アルミナ
焼結後の平均結晶粒径（μm）	最上層	0.8	1.5	1.1	1.7	1.3	1.3	0.8	2.8	2.3	0.8
	中間層	1.4	1.8	1.8	2.2	1.5	1.5	1.4	2.8	1.0	0.8
	最下層	2.2	2.4	2.5	2.5	2.1	2.3	1.4	2.8	0.6	0.8
焼結助剤の種類		$MgCl_2$	$MgCl_2$	$MgCl_2$	$MgCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	$C_4H_6MgO_4$	$MgCl_2$	-	-	$MgCl_2$
焼結助剤の含有率[1]（ppm）	最上層	1000	700	1300	750	1000	1000	1000	0	0	1000
	中間層	700	500	600	300	700	700	700	0	0	1000
	最下層	150	100	20	50	150	150	700	0	0	1000
イットリアの含有率（mol%）	最上層	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-
	中間層	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
	最下層	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-
焼結後の全光線透過率(%)（t=1.0mm）	最上層	73.0	48.6	52.7	43.8	65.6	65.0	73.0	29.7	50.1	73.0
	中間層	48.6	41.4	41.4	35.5	47.1	49.0	48.6	29.7	47.2	73.0
	最下層	33.3	32.2	30.9	30.5	39.7	42.8	48.6	29.7	43.7	73.0
焼結後の直線光透過率(%)（t=1.0mm）	最上層	11.2	6.2	6.5	5.4	8.5	10.8	11.2	0.5	0.7	11.2
	中間層	6.2	4.5	4.3	2.1	5.0	5.5	5.6	0.5	0.7	11.2
	最下層	1.2	1.1	0.9	0.8	1.1	1.0	5.6	0.5	0.6	11.2
焼結後の2軸曲げ強さ（t=1.0mm)MPa	最上層	428	551	341	497	433	454	428	620	530	428
	中間層	561	624	610	632	554	568	561	620	753	428
	最下層	854	912	720	705	804	821	561	620	897	428
外観評価		○	○	○	○	○	○	○	×	△	△
仮焼温度[2]（℃）		800	1000	800	900	800	800	800	800	1000	800
大気圧下での焼結温度[3]（℃）		1375	1375	1375	1450	1450	1375	1375	1450	1550	1375

1) 焼結助剤の量は、元素換算（例えば、$MgCl_2$が燃焼助剤の場合、Ｍｇ元素換算）の値を意味する。

2) 最高仮焼温度を表す。

3) 最高焼結温度を表す。

[0118] 平均円形度は、実施例１の１層目では０．８６、比較例２の１層目では０．７５となり、実施例１では良好な研磨性を有するアルミナ仮焼体であると考えられる。一方、比較例２のジルコニア仮焼体は平均円形度が低く、研磨性の面で劣っていると考えられる。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の歯科用アルミナ被加工体は、歯科用製品として有用である。特に、切端部を有する切歯（中切歯及び側切歯）用の歯科用補綴物として好適に使用できる。

本発明の歯科用アルミナ被加工体は、切端部に相当する部分では直線光透過率が高く、歯頚部に相当する部分では直線光透過率が低くなり、部位によって透明性が変化し、直線光透過率がグラデーションを有し、強度は、歯頚部に相当する部分では高強度を有することができ、切端部を含めて天然歯に近い外観を有する補綴物を製造できる歯科用アルミナ被加工体を提供できる。

符号の説明

[0120]

１０	歯科用アルミナ被加工体
Ａ	第１点
Ｂ	第３点
Ｃ	第２点
Ｐ	一端
Ｑ	他端
Ｘ	全長
Ｙ	第１方向

請求の範囲

[請求項1] 歯科用アルミナ被加工体であって、

前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから全長の２５％までの区間にある第１点での焼結後の平均結晶粒径をＤ１とし、前記他端Ｑから全長の２５％までの区間にある第２点での焼結後の平均結晶粒径をＤ２としたとき、前記Ｄ１と前記Ｄ２が異なる、歯科用アルミナ被加工体。

[請求項2] 前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記第１点と前記第２点の間にある第３点での焼結後の平均結晶粒径をＤ３としたとき、前記Ｄ１、前記Ｄ２、及び前記Ｄ３のうち少なくとも２つが異なる、請求項１に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項3] 前記歯科用アルミナ被加工体の一端Ｐから他端Ｑに向かう第１方向に延在する直線上において、前記一端Ｐから前記他端Ｑに向かって焼結後の平均結晶粒径の大小傾向が変化しない、請求項１又は２に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項4] 前記Ｄ１が０．３μｍ以上３．０μｍ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項5] 前記Ｄ２が１．０μｍ以上８．０μｍ以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項6] 前記Ｄ１とＤ２の差が０．３μｍ以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項7] 前記第１点での焼結後の直線光透過率が０．８％以上であり、２軸曲げ強さが２００ＭＰａ以上である、請求項１～６のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項8] 前記第２点での焼結後の直線光透過率が６．０％以下であり、２軸曲げ強さが４００ＭＰａ以上である、請求項１～７のいずれか一項に

記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項9] 前記第１点において焼結助剤を含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項10] 前記第１点と前記第２点での焼結助剤の含有率が異なる、請求項１～９のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項11] 前記一端Ｐから前記他端Ｑに向かって焼結助剤の含有率の増減傾向が変化しない、請求項１～１０のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項12] 前記焼結助剤が第２族元素、Ｃｅ、Ｚｒ、及びＹからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む、請求項９～１１のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項13] 前記第２族元素がＭｇである、請求項１２に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項14] 前記第１点での焼結助剤の含有率が、３０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下である、請求項１～１３のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項15] 前記第２点での焼結助剤の含有率が、０ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下である、請求項１～１４のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項16] 焼結後の平均結晶粒径が異なる複数の層を備える、請求項１～１５のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

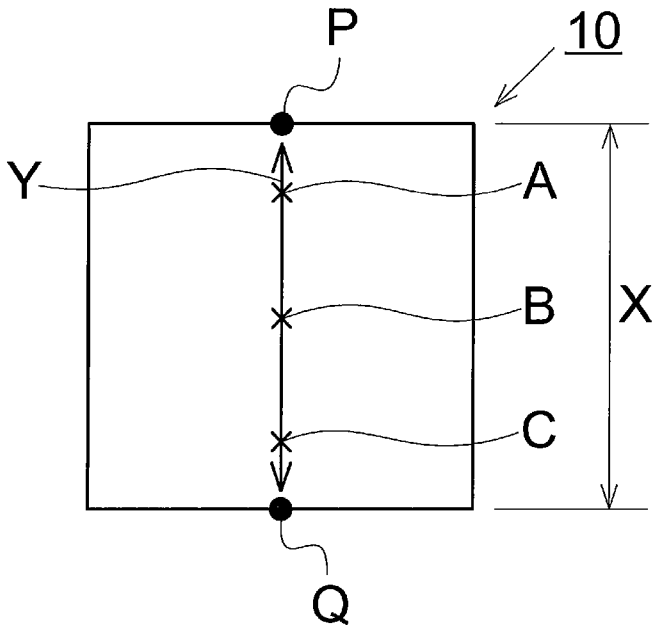
[請求項17] 前記複数の層において、前記一端Ｐを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も小さい、請求項１６に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項18] 前記複数の層において、前記他端Ｑを含む層の焼結後の平均結晶粒径が最も大きい、請求項１６又は１７に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項19] 前記歯科用アルミナ被加工体がアルミナ仮焼体である、請求項１～１８のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[請求項20] 前記アルミナ仮焼体の一次粒子の平均円形度が０．８１以上であるアルミナ粒子を含む、請求項１～１９のいずれか一項に記載の歯科用アルミナ被加工体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/046497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 6/802(2020.01)i; ***A61C 5/70***(2017.01)i; ***A61C 13/083***(2006.01)i; ***C04B 35/111***(2006.01)i
FI: A61K6/802; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/111

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)

A61K6/802; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/111

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-26513 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 January 2004 (2004-01-29) claims, paragraphs [0001], [0010], each example, tables 1-3, fig. 1-2	1-20
X	JP 2004-307239 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 November 2004 (2004-11-04) claims, paragraphs [0001], [0012], each example, table 1, fig. 1-2	1-20
A	JP 2001-213664 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 07 August 2001 (2001-08-07) claims, each example	1-20
A	JP 2005-514305 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 19 May 2005 (2005-05-19) claims, each example	1-20
A	JP 2019-112271 A (SHOWA DENKO K K) 11 July 2019 (2019-07-11) claims, each example	1-20
P, A	US 2022/0055948 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 24 February 2022 (2022-02-24) claims, each example	1-20

☐ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2023	**20 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/046497

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2004-26513 A	29 January 2004	US 2004/0033394 A1 claims, paragraphs [0002], [0026], each example, tables 1-3, fig. 1-2 EP 1375447 A1	
JP 2004-307239 A	04 November 2004	(Family: none)	
JP 2001-213664 A	07 August 2001	(Family: none)	
JP 2005-514305 A	19 May 2005	US 2003/0125189 A1 claims, each example WO 2003/057065 A1 EP 1458304 A1 CA 2470415 A1 CN 1607926 A	
JP 2019-112271 A	11 July 2019	US 2020/0001432 A1 claims, each example WO 2019/131817 A1 EP 3568448 A1 KR 10-2019-0102303 A CN 110382656 A TW 201930231 A	
US 2022/0055948 A1	24 February 2022	EP 3957618 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/046497

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 6/802(2020.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 13/083(2006.01)i; C04B 35/111(2006.01)i
FI: A61K6/802; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/111

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K6/802; A61C5/70; A61C13/083; C04B35/111

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-26513 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 29.01.2004 (2004-01-29) 特許請求の範囲，段落０００１，００１０，各実施例，表１～３，図１～２	1-20
X	JP 2004-307239 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 04.11.2004 (2004-11-04) 特許請求の範囲，段落０００１，００１２，各実施例，表１，図１～２	1-20
A	JP 2001-213664 A (住友化学工業株式会社) 07.08.2001 (2001-08-07) 特許請求の範囲，各実施例	1-20
A	JP 2005-514305 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 19.05.2005 (2005-05-19) 特許請求の範囲，各実施例	1-20
A	JP 2019-112271 A (昭和電工株式会社) 11.07.2019 (2019-07-11) 特許請求の範囲，各実施例	1-20
P, A	US 2022/0055948 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 24.02.2022 (2022-02-24) 特許請求の範囲，各実施例	1-20

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.03.2023	20.03.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
榎本　佳予子 4C 9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/046497

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-26513 A	29.01.2004	US 2004/0033394 A1 特許請求の範囲，段落００００２，００２６，各実施例，表１～３，図１～２ EP 1375447 A1	
JP 2004-307239 A	04.11.2004	（ファミリーなし）	
JP 2001-213664 A	07.08.2001	（ファミリーなし）	
JP 2005-514305 A	19.05.2005	US 2003/0125189 A1 特許請求の範囲，各実施例 WO 2003/057065 A1 EP 1458304 A1 CA 2470415 A1 CN 1607926 A	
JP 2019-112271 A	11.07.2019	US 2020/0001432 A1 特許請求の範囲，各実施例 WO 2019/131817 A1 EP 3568448 A1 KR 10-2019-0102303 A CN 110382656 A TW 201930231 A	
US 2022/0055948 A1	24.02.2022	EP 3957618 A1	