

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】令和1年6月20日(2019.6.20)

【公表番号】特表2018-524251(P2018-524251A)

【公表日】平成30年8月30日(2018.8.30)

【年通号数】公開・登録公報2018-033

【出願番号】特願2017-561624(P2017-561624)

【国際特許分類】

C 0 4 B 35/624 (2006.01)

C 0 4 B 35/486 (2006.01)

A 6 1 K 6/083 (2006.01)

A 6 1 C 5/30 (2017.01)

A 6 1 C 5/70 (2017.01)

A 6 1 C 13/083 (2006.01)

A 6 1 C 7/14 (2006.01)

【F I】

C 0 4 B 35/624

C 0 4 B 35/486

A 6 1 K 6/083 5 3 0

A 6 1 C 5/30

A 6 1 C 5/70

A 6 1 C 13/083

A 6 1 C 7/14

【手続補正書】

【提出日】令和1年5月17日(2019.5.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 4 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 4 4 6】

【表3】

表2

加工処理工程	体積 [mm ³]	体積収縮率 [%]	相対体積	長さ [mm]	線収縮率 [%]	相対的長さ	密度 [g/cm ³]
ゲル体(体積A)	115,500	-	1004	75	-	214	0.15
超臨界乾燥後(体積C)	86,900	25	756	69	8	197	1
有機物の燃焼及び 予備焼結後(体積E)	24,200	79	210	45	40	129	2.9
最終焼結(体積F)	11,500	90	100	35	53	100	6.05

本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [15] に記載する。

[1]

セラミック物品の製造方法であって、

プリンティングゾルを提供する工程であって、前記プリンティングゾルが、溶媒、ナノ
サイズ粒子、一又は複数の放射線硬化性モノマー及び光開始剤を含み、前記プリンティン

ゲルが、23において500mPa・秒未満の粘度を有する工程と、

前記プリンティングゾルを付加製造加工における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得る工程であって、前記三次元物品が体積Aを有する工程と、

ゲル状態である前記三次元物品を、乾燥状態である三次元物品、すなわちエアロゲル又はキセロゲルに移行させる工程と、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得る工程であって、前記セラミック物品が体積Fを有する工程と、を含み、

ゲル状態の前記三次元物品の体積Aが、その焼結状態の前記セラミック物品の体積Fの500%超である、方法。

[2]

ゲル状態である前記三次元物品の、乾燥状態である三次元物品への前記移行が、超臨界乾燥工程の適用により実施される、項目1に記載の方法。

[3]

前記付加製造加工が、ステレオリソグラフィプリンティングから選択される、項目1又は2に記載の方法。

[4]

前記付加製造加工が、

前記構成材料の層を表面上に提供する工程と、

作製される前記三次元物品の一部となる構成材料の前記層の複数部分を放射線硬化させる工程と、

前記前の層の前記放射線硬化された表面と接触している、前記構成材料の更なる層を提供する工程と、

前記三次元物品が得られるまで前記前の工程を繰り返す工程と、を含む、項目1～3のいずれかに記載の方法。

[5]

前記付加製造加工工程中の前記構成材料を70超の温度まで加熱する工程と、

前記焼結工程中に圧力を加える工程と、

のうちのいずれか又は全てを含まない、項目1～4のいずれかに記載の方法。

[6]

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

波長範囲420～600nmにおいて、路長10mmについて半透明であることと、

路長10mmについての測定で、420nmにおいて少なくとも5%の透過率を示すことと、

pH値が1～6であることと、

のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、項目1～5のいずれかに記載の方法。

[7]

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

前記ナノサイズ粒子が、前記ゾルの重量に対して20～70重量%の量で存在することと、

前記ナノサイズのジルコニア粒子の平均一次粒径が、最大50nmの範囲にあることと、

のうちの少なくとも1つ以上又は全てを特徴とする、項目1～6のいずれかに記載の方法。

[8]

前記ナノサイズ粒子が、以下の特色：

結晶性であることと、

本質的に球状、立方状又はこれらの混合であることと、

非会合であることと、

ZrO₂を70～100モル%の量で含むことと、

HfO₂を0～4.5モル%の量で含むことと、

Y₂O₃、CeO₂、MgO、CaO、La₂O₃又はこれらの組み合わせから選択される安定剤を、0～30モル%の量で含むことと、

A₁O₃を0～1モル%の量で含むことと、
のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、項目1～7のいずれかに記載の方法。

[9]

前記プリントィングゾルが、一又は複数の有機染料を更に含む、項目1～8のいずれかに記載の方法。

[10]

前記有機染料が、以下の特色：

前記ゾルの重量に対して0.001～0.5重量%の量で存在することと、

200～500nmの範囲で放射線吸収を示すことと、

100～1,000g/molの範囲の分子量を有することと、

前記溶媒に可溶であることと、

800未満の温度で残渣を残さず燃焼可能であることと、

原子質量が40超の重金属を含有しないことと、

のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、項目1～9のいずれかに記載の方法。

[11]

前記プリントィングゾルが、一又は複数の阻害剤を、好ましくは、前記ゾルの重量に対して0.001～1重量%の量で更に含む、項目1～10のいずれかに記載の方法。

[12]

一又は複数の前記放射線硬化性モノマーが、以下の特色：

式A-B(式中、Aは、酸性基、シラン基、アミン、アミド又はアルコール基を含み、かつBは、ビニル基を含む)によって表されることと、

前記プリントィングゾルの重量に対して2～30重量%の量で前記プリントィングゾル中に存在することと、

のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、項目1～11のいずれかに記載の方法。

[13]

前記プリントィングゾルが、以下の構成成分：

0.1重量%超の量の一又は複数のワックスと、

0.5重量%超の量の一又は複数の不溶性顔料と、

1重量%超の量の、100nm超の一次粒子径を有する粒子と

(ここで、重量%は、前記ゾルの重量に対するものである)のうちのいずれか又は全てを含まない、項目1～12のいずれかに記載の方法。

[14]

項目1～13のいずれかに記載の方法によって得られたセラミック物品であって、前記セラミック物品が、以下の特色：

密度：理論密度に対して98.5%超、

半透明度：厚さ1mmを有する磨かれた試料についての測定で30%超、

曲げ強度：ISO 6872に従い、少なくとも450MPa、

正方晶相の相含量：0～100重量%、

立方晶相の相含量：0～100重量%、

x、y又はz方向のいずれかの寸法：少なくとも0.25mm、
のうちのいずれか又は全てを特徴とする、セラミック物品。

[15]

前記セラミック物品が、歯科様物品又は歯科矯正物品の形状を有する、項目14に記載のセラミック物品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

セラミック物品の製造方法であって、

プリンティングゾルを提供する工程であって、前記プリンティングゾルが、溶媒、ナノサイズ粒子、一又は複数の放射線硬化性モノマー及び光開始剤を含み、前記プリンティングゾルが、23において500mPa・秒未満の粘度を有する工程と、

前記プリンティングゾルを付加製造加工における構成材料として加工処理し、ゲル状態である三次元物品を得る工程であって、前記三次元物品が体積Aを有する工程と、

ゲル状態である前記三次元物品を、乾燥状態である三次元物品、すなわちエアロゲル又はキセロゲルに移行させる工程と、

熱処理工程を適用し、焼結された三次元セラミック物品を得る工程であって、前記セラミック物品が体積Fを有する工程と、を含み、

ゲル状態の前記三次元物品の体積Aが、その焼結状態の前記セラミック物品の体積Fの500%超である、方法。

【請求項 2】

ゲル状態である前記三次元物品の、乾燥状態である三次元物品への前記移行が、超臨界乾燥工の適用により実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記付加製造加工が、ステレオリソグラフィプリンティングから選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記付加製造加工が、

前記構成材料の層を表面上に提供する工程と、

作製される前記三次元物品の一部となる構成材料の前記層の複数部分を放射線硬化させる工程と、

前記前の層の前記放射線硬化された表面と接触している、前記構成材料の更なる層を提供する工程と、

前記三次元物品が得られるまで前記前の工程を繰り返す工程と、を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記付加製造加工工程中の前記構成材料を70超の温度まで加熱する工程と、

前記焼結工程中に圧力を加える工程と、

のうちのいずれか又は全てを含まない、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

波長範囲420～600nmにおいて、路長10mmについて半透明であることと、

路長10mmについての測定で、420nmにおいて少なくとも5%の透過率を示すこと、

pH値が1～6であることと、

のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記プリンティングゾルが、以下の特色：

前記ナノサイズ粒子が、前記ゾルの重量に対して20～70重量%の量で存在すること、

前記ナノサイズのジルコニア粒子の平均一次粒径が、最大50nmの範囲にあることと、

のうちの少なくとも1つ以上又は全てを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ナノサイズ粒子が、以下の特色：
結晶性であることと、
本質的に球状、立方状又はこれらの混合であることと、
非会合であることと、
 ZrO_2 を70～100モル%の量で含むことと、
 HfO_2 を0～4.5モル%の量で含むことと、
 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 La_2O_3 又はこれらの組み合わせから選択される安定剤を、0～30モル%の量で含むことと、
 Al_2O_3 を0～1モル%の量で含むことと、
のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記有機染料が、以下の特色：
前記ゾルの重量に対して0.001～0.5重量%の量で存在することと、
200～500nmの範囲で放射線吸収を示すことと、
100～1,000g/molの範囲の分子量を有することと、
前記溶媒に可溶であることと、
800℃未満の温度で残渣を残さず燃焼可能であることと、
原子質量が40超の重金属を含有しないことと、
のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

一又は複数の前記放射線硬化性モノマーが、以下の特色：
式A-B(式中、Aは、酸性基、シラン基、アミン、アミド又はアルコール基を含み、かつBは、ビニル基を含む)によって表されることと、
前記プリントィングゾルの重量に対して2～30重量%の量で前記プリントィングゾル中に存在することと、
のうちの少なくとも1つ又は全てを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。