(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2007-504286
(P2007-504286A)
(43)公表日　平成19年3月1日(2007.3.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A61K 6/00	(2006.01)	A61K	6/00	B	4C089
A61K 6/027	(2006.01)	A61K	6/027		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 77 頁）

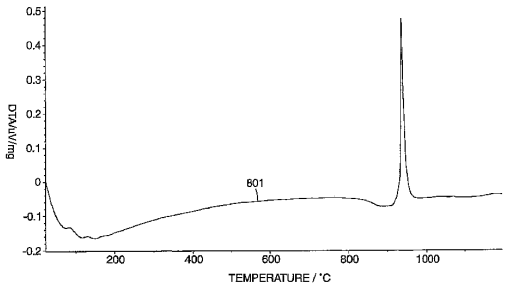
(21)出願番号	特願2006-536532 (P2006-536532)
(86)(22)出願日	平成16年1月13日 (2004.1.13)
(85)翻訳文提出日	平成17年8月4日 (2005.8.4)
(86)国際出願番号	PCT/US2004/000714
(87)国際公開番号	WO2004/071471
(87)国際公開日	平成16年8月26日 (2004.8.26)
(31)優先権主張番号	10/358,856
(32)優先日	平成15年2月5日 (2003.2.5)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　599056437
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】歯科用途および歯列矯正用途におけるセラミックの使用

(57)【要約】
本発明は、歯科用途および歯列矯正用途におけるガラスおよびガラス－セラミックの使用に関する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックを含む物品であって、前記少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックが、
ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、そして、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；
ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または
ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、
を含み、前記ガラス－セラミックが、互いに直交するｘ、ｙおよびｚ軸方向寸法を有していて、前記ｘ、ｙおよびｚ軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも５ｍｍであり、そして前記物品が歯科用物品または歯科矯正装置の形態である、物品。
【請求項２】
前記歯科用物品が、修復材、歯牙の置換え物、インレー、アンレー、ベニア、全部およ

び部分被覆冠、ブリッジ、インプラント、インプラント支台、コーピング、前歯充填、後歯充填、および窩洞裏装材、ならびにブリッジフレームワーク、からなる群より選択される、請求項１に記載の物品。

【請求項３】

前記歯科矯正装置が、ブラケット、バッカルチューブ、クリート、およびボタンからなる群より選択される、請求項１に記載の物品。

【請求項４】

硬化性樹脂とガラスまたはガラス－セラミックとの混合物を含む歯科材料であって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが：

ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、

の少なくとも１つを含む、歯科材料。
【請求項５】
前記歯科材料が、歯科修復材、歯科用接着剤、歯科用充填材、歯科用ミルブランク、歯科用補綴物、歯科用ケーシング材料、および歯科用コーティング、からなる群より選択される、請求項４に記載の歯科材料。
【請求項６】
前記硬化性樹脂が、硬化性のモノマー、オリゴマー、またはポリマー、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される、請求項４に記載の歯科材料。
【請求項７】
前記ガラスまたはガラス－セラミックが、粒子、ナノクラスター、繊維、フレーク、ホイスカー、ブロック、ビーズ、またはそれらの組み合わせ、の形態である、請求項４に記載の歯科材料。
【請求項８】
歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法であって、
歯科用または矯正用ミルブランクを備える工程と
歯科用または矯正用ミルブランクを彫刻する工程とを含み、
前記歯科用ミルブランクは、ガラスまたはガラス－セラミックを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックは：
ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミッ

クが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、

の少なくとも１つを含む、方法。

【請求項９】

加熱処理の工程をさらに含む、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法であって、

ガラスまたはガラスプレフォームを、前記ガラスのT_gより高い温度に加熱して、ガラスを融合させるか、またはガラスプレフォームを流動させて、形状を有する歯科用物品または歯科矯正装置を形成する工程と、

前記融合物品を冷却する工程とを含み、

前記ガラスは：

ａ）前記ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）前記ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または、

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少

なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む、
の少なくとも１つを含む、方法。
【請求項１１】
前記ガラスが、ナノクラスター、繊維、フレーク、ホイスカー、ビーズ、ブロック、またはそれらの組み合わせ、の形態である、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記成形した物品を加熱処理する工程をさらに含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１３】
歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法であって、
ガラスまたはガラス－セラミックを硬化性樹脂と組み合わせて、混合物を形成する工程と
歯科用物品または歯科矯正装置の形状を形成する工程と
前記混合物を硬化させて歯科用物品または歯科矯正装置を形成する工程と、を含み、
前記ガラスまたはガラス－セラミックは：
ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；
ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2

の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、

の少なくとも１つを含む、方法。

【請求項１４】

歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法であって、

粒子が融合して成形物品を形成するように、金属酸化物源を含む粒子を適切な基材の上にプラズマ噴霧または加熱噴霧する工程と、場合により、その成形された物品または歯科矯正装置を、前期基材から分離させる工程とを含み、

前記成形物品は少なくとも１つの以下のガラス：

ａ）前記ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）前記ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物が合わせて、前記ガラスの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または、

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む、

を含む、方法。

【請求項１５】

複数の歯科矯正用または歯科用構成要素を含むキットであって、

前記構成要素の少なくとも１つが、ガラスまたはガラス－セラミックを含む歯科材料、歯科用物品、または歯科矯正装置を含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックは：

ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種から構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、

を含む、方法。

【請求項１６】

歯科矯正用接着剤、接着剤用プライマー、歯科矯正装置位置決めツール、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される要素をさらに含む、請求項１５に記載のキット。

【請求項１７】

歯科用ミルブランク、ボンディング剤、ミリング潤滑剤、口腔内環境で使用するのに適したカラーマッチング組成物、印象材、器具、歯科用複合材料、歯科用陶材、研磨材、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される要素をさらに含む、請求項１５に記

載のキット。
【請求項１８】
歯科修復を実施する方法であって、
修復すべき歯の部分を準備する工程と
ガラスまたはガラス－セラミックを含む修復材料を適用する工程とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックは、：
ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種から構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；
ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または
ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、
の少なくとも１つを含む、方法。
【請求項１９】
前記修復材料が、ベニア、歯冠、インレー、アンレー、ブリッジ構造、およびそれらの

組み合わせ、からなる群より選択される、請求項１８に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、歯科用途および歯列矯正用途におけるセラミックの使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

たとえば歯牙の置換えや補修作業においては、性能や耐久性は高度に望ましい特性ではあるものの、医師や患者にとっての関心事は、それらだけには留まらない。審美的価値、すなわち、口の中の歯科材料、物品および歯科矯正装置（ｏｒｔｈｏｄｏｎｔｉｃ ａｐｐｌｉａｎｃｅ）などがどのような外観をしているか、も同様に望ましい性質である。

【０００３】

たとえば、歯科補綴学および修復歯科学においては、歯牙の置換え物や補綴物は、歯の構造内またはその上に適合する様に患者一人一人に合わせて形成されるが、口を開けたときに、そのような修復や補修を間近で他人に見られてしまうこともある。したがって、そのような場合に、歯科材料が、隣接している歯の構造とほとんど見分けが付かないことが、極めて望ましい。

【０００４】

補綴学および修復歯科学には、たとえば、修復材、歯牙の置換え物、インレー、アンレー、ベニア、全部または部分被覆冠、ブリッジ、インプラント、および継続歯などの、製造と装填を含む。義歯を製造するために使用される従来からの材料としては、金、セラミック、アマルガム、陶材、および複合材料などを挙げることができる。審美的価値の観点からは、アマルガムや金属よりも、陶材、複合材料、セラミックなどの方が見栄えがよいと考えられるが、それは、そのような非金属から製造した補綴物が、すぐ側にある天然歯の色にマッチし、調和するからである。

【０００５】

歯科矯正装置（典型的には、曲がりのあるアーチワイヤを保持するためのスロッティッド・ボディズ（ｓｌｏｔｔｅｄ ｂｏｄｉｅｓ）であるブラケット、およびバンド付きアタッチメントが用いられている場合には、関連の歯バンド）としては、ステンレス鋼が理想的な材料であるが、その理由は、強度があり、非吸収性で、溶接が可能、成形と機械加工が比較的に容易であるからである。しかしながら、金属製の歯科矯正装置の大きな欠点は、患者が笑ったときの化粧的外観にある。歯科矯正治療を受けている成人や年長の子供たちがよくとまどうのは、金属製のバンドおよびブラケットによる「メタリック・スマイル（ｍｅｔａｌｌｉｃ ｓｍｉｌｅ）」と呼ばれる見栄えで、この問題については近年各種の改良が行われてきた。

【０００６】

改良の１つの領域が非金属材料の使用である。プラスチックとセラミック材料はいずれも、口の中の見栄えを改良し、多くの場合、目立って見える唯一の金属成分は細いアーチワイヤだけで、これは化粧的には許容される程度のものである。プラスチックは理想的な材料とは言えないが、その理由は、金属のような構造的な強度を持たず、また汚れが付きやすいなどその他の問題もある。サファイアのようなセラミックや、その他の透明で、結晶質の材料は、望ましくないプリズム効果を有している。さらに、単結晶酸化アルミニウム歯科矯正装置は、歯科矯正治療の際に受ける荷重によって、劈開を起こす。その他のセラミックはほとんどのものが不透明であって、そのために、歯の色にマッチングしないか、あるいは着色する必要がある。

【０００７】

ガラスおよびガラス－セラミックは、歯牙の置換えおよび補修作業に用いられてきた。歯科用製品の製造に使用される、リチウムジシリケート系の焼結性のガラス－セラミックは公知である。たとえば、いくつかの組成物は、SiO_2（５７～８０重量％）およびLi_2O（１１～１９重量％）と微量成分のAl_2O_3、La_2O_3、ＭｇＯ、ＺｎＯ、K_2O、

P_2O_5およびその他の材料を主成分としている。その他の例を挙げれば、５０～９９重量部のアルミナおよび／またはジルコニア粉体と、１～５０重量部のガラス粉体とを含む、鋳造可能なセラミック－ガラス組成物がある。

【０００８】

セラミックのデジタル機械加工（一般にＣＡＤ／ＣＡＭミリングと呼ばれる）は、有用な歯科用形状を形成させるための１つの方法である。しかしながら、Al_2O_3やZrO_2のように、完全に緻密化させた構造用セラミックを複雑な歯科用の形状に機械加工するのは、工具の摩耗が激しいために困難である。この理由から、未焼成の（ｇｒｅｅｎ）セラミック物体の機械加工を含む方法が開発されてきた（たとえば、３Ｍ・カンパニー（３Ｍ Ｃｏｍｐａｎｙ）からの、ラバ（ＬＡＶＡ）ZrO_2）。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００９】

１つの実施態様において、本発明は、歯科用物品または歯科矯正装置の形態のセラミックを含む物品を提供するが、ここで、そのセラミックは、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックの少なくとも１種を含み、それらは：

ａ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物が合わせて、ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、
前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、を含み

前記ガラス－セラミックが、互いに直交するｘ、ｙおよびｚ軸方向寸法を有していて、前記ｘ、ｙおよびｚ軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも５ｍｍである。

【００１０】

また別な実施態様において、本発明は、硬化性樹脂と、ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも１種を含むセラミックとの混合物を含む歯科材料を提供するが、ガラスまたはガラス－セラミックは：

ａ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物が合わせて、ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、Ｚ

ｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、ＳｉO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、を含む。

【００１１】

また別な実施態様において、本発明は、歯科用物品または歯科矯正装置を作製するための方法を提供するが、それは以下の

歯科用または矯正用ミルブランクを備える工程および

歯科用または矯正用ミルブランクを彫刻する工程、を含み、

前記ミルブランクは、ガラスまたはガラス－セラミックを含み、それは以下のうちの少なくとも１つを含む：

ａ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、ＳｉO_2、ＴｅO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物とが合わせて、ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のＳｉO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のＳｉO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、ＳｉO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ＺｒO_2またはＨｆO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、ＳｉO_2

、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または
ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック。
【００１２】
また別な実施態様において、本発明は、歯科用物品または歯科矯正装置を作製するための方法を提供するが、それは以下の工程
ガラスを、そのガラスのT_gより高い温度に加熱して、ガラスを融合させる、または流動させて、形状を有する歯科用物品または歯科矯正装置を形成する工程；および
前記融合物品を冷却する工程、を含み、
前記ガラスは以下のうちの少なくとも１つを含む：
ａ）ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記セラミックが、前記ガラスの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物とが合わせて、ガラスの少なくとも７０重量パーセントを構成する；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、
前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または、
ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む。
【００１３】
また別な実施態様において、本発明は、歯科用物品または歯科矯正装置を作製するための方法を提供するが、それは以下の工程
ガラスまたはガラス－セラミックを硬化性樹脂と組み合わせて、混合物を形成する工程と
歯科用物品または歯科矯正装置の形状を形成する工程と
前記混合物を硬化させて歯科用物品または歯科矯正装置を形成する工程と、を含み、
前記ガラスまたはガラス－セラミックは、以下のうちの少なくとも１つを含む：
ａ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パー

セントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物とが合わせて、ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック。

【００１４】

また別な実施態様において、本発明は、歯科用物品または歯科矯正装置を作製するための方法を提供するが、それは以下の工程

粒子が融合して成形物品を形成するように、金属酸化物源を含む粒子を適切な基材の上にプラズマ噴霧または加熱噴霧する工程；および、

場合により、その成形された物品または歯科矯正装置を、前記基材から分離させる工程、を含み、

前記成形物品は以下のうちの少なくとも１つを含む：

ａ）ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記ガラスが、前記ガラスの全重量を基準にし

て、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）ガラスの全重量を基準にして、少なくとも３５重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とであって、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物とが合わせて、ガラスの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、ガラスの全重量を基準にして、前記ガラスの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、Al_2O_3と、前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または、

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とであって、前記ガラスの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスが、ガラスの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む。

【００１５】

また別な実施態様において、本発明は、複数の歯科用または矯正用構成要素を含むキットを提供するが、ここで、その構成要素の少なくとも１つには、本明細書に記載するガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも１つを含む歯科材料、歯科用物品、または歯科矯正装置が含まれる。

【００１６】

また別な実施態様において、本発明は、歯科修復を実施するための方法を提供し、それに含まれるのは：

修復すべき歯の部分を準備する工程；および

本明細書に記載されたセラミック、ガラス、またはガラス－セラミックの少なくとも１つを含む修復材料を適用する工程、である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

本明細書における定義を以下に述べる：

「非晶質物質」という用語は、融解物および／または気相から得られる物質でＸ線回折で測定したときに長距離（ｌｏｎｇ　ｒａｎｇｅ）の結晶構造を示さないものおよび／または、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定されるような、ＤＴＡ（示差熱分析）で測定したときに非晶質物質の結晶化に相当する発熱ピークを示すものを指す；

「セラミック」という用語には、非晶質物質、ガラス、結晶質セラミック、ガラス－セ

ラミック、およびそれらの組み合わせを含む；

「複合金属酸化物」という用語は、２種またはそれ以上の異なる金属元素と酸素とを含む金属酸化物（たとえば、$CeAl_{11}O_{18}$、$Dy_3Al_5O_{12}$、$MgAl_2O_4$、および$Y_3Al_5O_{12}$）を指す；

「複合Al_2O_3・金属酸化物」という用語は、理論的酸化物基準で、Al_2O_3と１種または複数のＡｌ以外の金属元素を含む複合金属酸化物（たとえば、$CeAl_{11}O_{18}$、$Dy_3Al_5O_{12}$、$MgAl_2O_4$、および$Y_3Al_5O_{12}$）を指す；

「複合Al_2O_3・Y_2O_3」という用語は、理論的酸化物基準で、Al_2O_3とY_2O_3とを含む複合金属酸化物（たとえば、$Y_3Al_5O_{12}$）を指す；

「複合Al_2O_3・ＲＥＯ」という用語は、理論的酸化物基準で、Al_2O_3と希土類酸化物とを含む複合金属酸化物（たとえば、$CeAl_{11}O_{18}$および$Dy_3Al_5O_{12}$）を指す；

「歯科用物品（ｄｅｎｔａｌ　ａｒｔｉｃｌｅ」という用語は、修復歯列またはその一部を指す。例を挙げれば、修復材、歯牙の置換え物、インレー、アンレー、ベニア、全部および部分被覆冠、ブリッジ、インプラント、インプラント支台、コーピング、前歯充填、後歯充填、窩洞裏装材、シーラント、義歯、継続歯、およびブリッジフレームワークなどがある；

「歯科材料」という用語は、硬化させたときに歯科用物品が形成できる、ペーストのような歯科用組成物を指す；

「ガラス」という用語は、ガラス転移温度を示す非晶質物質を指す；

「ガラス－セラミック」という用語は、非晶質物質を加熱処理することによって形成される結晶を含むセラミックを指す；

「硬化性（ｈａｒｄｅｎａｂｌｅ）」という用語は、（たとえば、加熱をして溶媒を除去したり、加熱により重合を起こさせたり、化学的な架橋をしたり、放射線により誘導される重合や架橋をさせたり、あるいはその他の方法によって）硬化または凝固させることが可能な材料を指す；

「硬化させた（ｈａｒｄｅｎｅｄ）」という用語は、（たとえば、加熱をして溶媒を除去したり、加熱により重合を起こさせたり、化学的な架橋をしたり、放射線により誘導される重合や架橋をさせたり、あるいはその他の方法によって）硬化または凝固させた材料を指す；

「硬化（ｈａｒｄｅｎｉｎｇ）」という用語は、（たとえば、加熱をして溶媒を除去したり、加熱により重合を起こさせたり、化学的な架橋をしたり、放射線により誘導される重合や架橋をさせたり、あるいはその他の方法によって）硬化または凝固させる方法を指す；

「歯科矯正装置（ｏｒｔｈｏｄｏｎｔｉｃ　ａｐｐｌｉａｎｃｅ）」という用語は、歯牙の上に装着する目的の各種のデバイスであって、アーチワイヤ、バネ、弾性体、またはその他の力を加えることができる構成要素からの矯正のための力を、歯牙に与えるために用いるものを指す。その例としては、ブラケット、バッカルチューブ、クリート、およびボタンなどが挙げられる；

「補綴物（ｐｒｏｓｔｈｅｓｉｓ）」としては、歯冠、ブリッジ、インレー、アンレー、ベニア、コーピング、フレームワーク、および支台などを挙げることができる；

「修復材（ｒｅｓｔｏｒａｔｉａｖｅ）」としては、ベニア、歯冠、インレー、アンレー、およびブリッジ構造などを挙げることができる；

「T_g」という用語は、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定されるガラス転移温度を指す；

「T_x」という用語は、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定される結晶化温度を指す；

「希土類酸化物」という用語は、酸化セリウム（たとえば、CeO_2）、酸化ジスプロシウム（たとえば、Dy_2O_3）、酸化エルビウム（たとえば、Er_2O_3）、酸化ユウロピウム（たとえば、Eu_2O_3）、ガドリニウム（たとえば、Gd_2O_3）、酸化ホルミウム（たとえば、Ho_2O_3）、酸化ランタン（たとえば、La_2O_3）、酸化ルテチウム（たとえ

ば、Lu_2O_3）、酸化ネオジム（たとえば、Nd_2O_3）、酸化プラセオジム（たとえば、Pr_6O_{11}）、酸化サマリウム（たとえば、Sm_2O_3）、テルビウム（たとえば、Tb_2O_3）、酸化トリウム（たとえば、Th_4O_7）、ツリウム（たとえば、Tm_2O_3）、および酸化イッテルビウム（たとえば、Yb_2O_3）、ならびにそれらの組み合わせなどを指す；そして

「ＲＥＯ］という用語は、希土類酸化物（類）を指す。

【００１８】

さらに本明細書においては、たとえばガラス－セラミックの中で、金属酸化物（たとえば、Al_2O_3、複合Al_2O_3・金属酸化物など）が結晶質であると特に記述している以外では、それは、非晶質であっても、結晶質であっても、あるいは部分的に非晶質で部分的に結晶質であってもよい、と理解すべきである。たとえば、ガラス－セラミックにAl_2O_3とZrO_2とが含まれている場合には、そのAl_2O_3とZrO_2のそれぞれが、非晶質状態でも、結晶質状態でも、または一部が非晶質状態で一部が結晶質状態でも、さらには他の金属酸化物（類）との反応生成物であってもよい（例を挙げれば、たとえばAl_2O_3が結晶質のAl_2O_3またはAl_2O_3の特定の結晶質相（たとえば、アルファAl_2O_3）として存在していると特に記述していない場合には、それは、結晶質Al_2O_3および／または部分的に１種または複数の結晶質の複合Al_2O_3・金属酸化物として存在していてもよい）。

【００１９】

さらに、T_gを示さない非晶質物質を加熱することによって形成されるガラス－セラミックは、実際にはガラスを含まず、むしろ結晶とT_gを示さない非晶質物質とを含んでいてもよい、ということは理解されたい。

【００２０】

本明細書に記載されたセラミック、ガラス、およびガラス－セラミックを歯科用途および歯列矯正用途に使用することのメリットをいくつか挙げてみれば、複雑な形状の物品への加工性が改良されると同時に、構造用セラミック（たとえば、Al_2O_3およびZrO_2）に匹敵するような優れた材料物性が得られることがある。それらの有用な歯科用の形状は、ガラスに似た粘性流動や、あるいは非晶質または半結晶質状態にあるブランクの加工性によって、もたらされる。

【００２１】

セラミック、ガラス、およびガラス－セラミック

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラスおよびガラス－セラミックは、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、少なくとも３５（いくつかの実施態様においては、少なくとも４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、またはさらには少なくとも７５）重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物（たとえば、Y_2O_3、ＲＥＯ、ＭｇＯ、TiO_2、Cr_2O_3、ＣｕＯ、ＮｉＯ、およびFe_2O_3）と、場合によってはAl_2O_3以外の第２の（第３の、など）異なった金属酸化物（たとえば、Y_2O_3、ＲＥＯ、ＭｇＯ、TiO_2、Cr_2O_3、ＣｕＯ、ＮｉＯ、およびFe_2O_3）とを含み、そのガラスまたはガラス－セラミックのそれぞれは、ガラスまたはガラス－セラミックのそれぞれの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を、合わせて１０（いくつかの実施態様においては、５、４、３、２、１、または０）重量パーセント以下の量で含む。ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２２】

本発明におけるいくつかの実施態様において、ガラスおよびガラス－セラミックは、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、少なくとも３５（いくつかの実施態様においては、少なくとも４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、またはさらには少なくとも７５）重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以

外の第１の金属酸化物（たとえば、Y_2O_3、ＲＥＯ、ＭｇＯ、TiO_2、Cr_2O_3、ＣｕＯ、ＮｉＯ、およびFe_2O_3）と、場合によってはAl_2O_3以外の第２の（第３の、など）異なった金属酸化物（たとえば、Y_2O_3、ＲＥＯ、ＭｇＯ、TiO_2、Cr_2O_3、ＣｕＯ、ＮｉＯ、およびFe_2O_3）とを含み、そのAl_2O_3、第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの、少なくとも８０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、少なくとも８５、９０、９５、または１００重量パーセント）を構成し、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックは、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、合わせて２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５、４、３、２、１以下、またはさらには０）重量パーセント以下のB_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2、およびV_2O_5を含む。ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２３】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの少なくとも８０（いくつかの実施態様においては、少なくとも８５、９０、９５、さらには１００）重量パーセントが、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている。

【００２４】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの少なくとも８０（いくつかの実施態様においては、少なくとも８５、９０、９５、さらには１００）重量パーセントが、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている。ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２５】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの、少なくとも６０（いくつかの実施態様においては、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、またはさらには少なくとも１００）重量パーセントが、Al_2O_3とＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれが、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５以下、またはさらには０）重量パーセント以下のSiO_2と、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５以下、またはさらには０）重量パーセント以下のB_2O_3とを含み、ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２６】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの、少なくとも６０（いくつかの実施態様においては、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、またはさらには少なくとも１００）重量パーセントが、Al_2O_3

と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれが、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント以下のSiO_2と、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５以下、またはさらには０）重量パーセント以下のB_2O_3とを含み、ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２７】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの、少なくとも６０（いくつかの実施態様においては、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、またはさらには少なくとも１００）重量パーセントが、Al_2O_3とＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから構成され、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックのそれぞれがSiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０（いくつかの実施態様においては、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５以下、またはさらには０）重量パーセント以下の量で含む。ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２８】

本発明におけるいくつかの実施態様において、セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックそれぞれの、少なくとも６０（いくつかの実施態様においては、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、またはさらには少なくとも１００）重量パーセントが、Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種と、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミック、それぞれの全重量を基準にして、セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックのそれぞれがSiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０（いくつかの実施態様においては、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５以下、またはさらには０）重量パーセント以下の量で含む。ガラス－セラミックの実施態様では、少なくとも１３ＧＰａ、１４ＧＰａ、１５ＧＰａ、１６ＧＰａ、１７ＧＰａ、１８ＧＰａ、またはさらには少なくとも１９ＧＰａの平均硬度を有する。

【００２９】

本発明によるガラス－セラミックのいくつかの実施態様では、たとえば少なくとも１、２、３、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、さらには１００体積パーセントのガラスを含む。本発明によるガラス－セラミックのいくつかの実施態様では、ガラス－セラミックの全体積を基準にして、たとえば少なくとも１、２、３、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、９７、９８、９９、さらには１００体積パーセントの結晶質セラミックを含む。

【００３０】

ガラスを作製するために使用されるいくつかの非晶質物質および、それらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０から少なくとも７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、３０から少なくとも７０パーセント、４０から少なくとも７０パーセント、５０から少なくとも７０パーセント、さらには６０から少なくとも７０パーセント）のAl_2O_3；０～７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～２５パーセント、さらには０～１０パーセント）のY_2O_3；および０～７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～

５０パーセント、０～２５パーセント、さらには０～１０パーセント）のZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３０重量パーセント、少なくとも４０重量パーセント、少なくとも５０重量パーセント、少なくとも６０重量パーセント、またはさらには少なくとも７０重量パーセントのAl_2O_3を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、４０（いくつかの実施態様においては、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、４、３、２、１未満、またはさらには０）重量パーセント未満の量でSiO_2、B_2O_3、およびP_2O_5を合わせて含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のSiO_2と、２０（好ましくは、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のB_2O_3とを含む。

【００３１】

ガラスを作製するために使用されるいくつかの非晶質物質および、それらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０から少なくとも７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、３０から少なくとも７０パーセント、４０から少なくとも７０パーセント、５０から少なくとも７０パーセント、さらには６０から少なくとも７０パーセント）のAl_2O_3；０～７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～５０パーセント、０～２５パーセント、またはさらには０～１０パーセント）のＲＥＯ；０～５０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～２５パーセント、またはさらには０～１０パーセント）のZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、３０重量パーセント、少なくとも４０重量パーセント、少なくとも５０重量パーセント、少なくとも６０重量パーセント、またはさらには少なくとも７０重量パーセントのAl_2O_3を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、４０（いくつかの実施態様においては、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、４、３、２、１未満、またはさらには０）重量パーセント未満の量でSiO_2、B_2O_3、およびP_2O_5を合わせて含む。いくつかの実施態様においては、そのようなガラス、およびそれらから作製されるガラス－セラミックには、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のSiO_2と、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のB_2O_3とを含む。

【００３２】

ガラスを作製するために使用されるいくつかの非晶質物質および、それらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０から少なくとも７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、３０から少なくとも７０パーセント、４０から少なくとも７０パーセント、５０から少なくとも７０パーセント、またはさらには６０～７０パーセント）のAl_2O_3；０～７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～５０パーセント、０～２５パーセント、またはさらには０～１０パーセント）のY_2O_3；０～７０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～５０パーセント、０～２５パーセント、またはさらには０～１０パーセント）のＲＥＯ；０～５０重量パーセント（いくつかの実施態様においては、０～２５パーセント、またはさらには０～１０パーセント）のZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから

作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、少なくとも３０重量パーセント、少なくとも４０重量パーセント、少なくとも５０重量パーセント、少なくとも６０重量パーセント、またはさらには少なくとも７０重量パーセントのAl_2O_3を含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、４０（いくつかの実施態様においては、３５、３０、２５、２０、１５、１０、５、４、３、２、１未満、またはさらには０）重量パーセント未満の量でSiO_2、B_2O_3、およびP_2O_5を合わせて含む。いくつかの実施態様においては、そのような非晶質物質、およびそれらから作製されるガラス－セラミックは、非晶質物質またはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のSiO_2と、２０（いくつかの実施態様においては、１５、１０、５未満、またはさらには０）重量パーセント未満のB_2O_3とを含む。

【００３３】

非晶質物質（たとえば、ガラス）、その非晶質物質を含むセラミック、その非晶質物質を含む粒子などは、たとえば、適当な金属酸化物源を（たとえば火炎中で）加熱して、それによって、融解物、望ましくは均質な融解物を形成させ、次いでその融解物を急冷することにより非晶質物質を得ることができる。金属酸化物源とその他の添加物は、ガラスまたはガラス－セラミックを作製するために使用される、プロセスと装置に適した形態であれば、どのようなものであってもよい。望ましい冷却速度としては、１０Ｋ／ｓ以上である。実施態様の非晶質物質は、各種の好適な炉（たとえば、誘導加熱炉、ガスだき炉、または電気炉）またはたとえば、プラズマ中で、金属酸化物源を融解させることによって作製することができる。得られた融解物を冷却する（たとえば、融解物を冷却媒体（たとえば、高速空気ジェット、液状物、金属プレート（冷却金属プレートを含む）、金属ロール（冷却金属ロールを含む）、金属ボール（冷却金属ボールを含む）、その他）中に吐出する）。

【００３４】

さらに、融解物およびガラスを作製したり、別な方法として非晶質物質を形成させたりするための別な技術としては、気相急冷法、溶融急冷法、プラズマ溶射、およびガス噴霧法または遠心噴霧法などが挙げられる。プラズマ溶射に関するさらに詳しいことは、たとえば、同時係属出願中の、米国特許出願第１０／２１１，６４０号明細書（２００２年８月２日出願）を参照されたい。

【００３５】

ガス噴霧法には、フィード粒子を融解させることが含まれていて、それらを転化させて融解物とする。そのように融解させたものの希薄な流れを、乱流を起こさせるための空気ジェットと接触させることによって霧化させる（すなわち、その流れを微細な液滴に分散させる）。次いで、そのようにして得られる、実質的にばらばらになって、通常は楕円体の非晶質物質を含有する粒子（たとえば、ビーズ）を回収する。ビーズの大きさの例をあげれば、その直径が５マイクロメートルから３ｍｍである。融解急冷法はたとえば、米国特許第５，６０５，８７０号明細書に開示されているような方法で実施することができる。たとえば米国特許第６，４８２，７５８号明細書に開示されているような、レーザービーム加熱を用いた、無容器ガラス成形法技術もまた、ガラス、ガラス－セラミックおよび非晶質物質を作製するのに有用である。

【００３６】

実施態様の非晶質物質は、たとえば米国特許第６，２５４，９８１号明細書に開示されているような、火炎溶融を用いて作製することも可能である。この方法では、金属酸化物源物質を（たとえば、「フィード粒子」と呼ばれることもある、粒子の形で）直接バーナー（たとえば、メタン－空気バーナー、アセチレン－酸素バーナー、水素－酸素バーナー、など）の中にフィードし、次いで、水、冷却油、空気などの中で急冷させる。フィード粒子は、金属酸化物源を、たとえば粉砕、凝集（たとえば、スプレー乾燥）、融解、また

は焼結させることによって形成させることが可能である。通常は火炎中にフィードするフィード粒子の大きさによって、生成してくる粒子を含む非晶質物質の大きさが決まる。

【００３７】

実施態様の非晶質物質はまた、その他の方法によって作ることもできるが、そのようなものとしては、自由落下冷却（ｆｒｅｅ ｆａｌｌ ｃｏｏｌｉｎｇ）を伴うレーザースピン融解法、テイラーワイヤー法、プラズマトロン法、ハンマー・アンド・アンビル法、遠心急冷法、エアガン・スプラット冷却法、１本ローラーまたは２本ローラー急冷法、ローラープレート急冷法、およびペンダント・ドロップ融解急冷法などがある（たとえば、ブロックウェイ（Ｂｒｏｃｋｗａｙ）ら、『ラピッド・ソリディフィケーション・オブ・セラミック（Ｒａｐｉｄ Ｓｏｌｉｄｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ Ｃｅｒａｍｉｃｓ）』、メタルズ・アンド・セラミック・インフォメーション・センター、ア・デパートメント・オブ・ディフェンス・インフォメーション・アナリシス・センター（Ｍｅｔａｌｓ Ａｎｄ Ｃｅｒａｍｉｃｓ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ｃｅｎｔｅｒ、Ｄｅｐａｒｔｍｅｎｔ ｏｆ Ｄｅｆｅｎｓｅ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ａｎａｌｙｓｉｓ Ｃｅｎｔｅｒ）、オハイオ州、コロンバス（Ｃｏｌｕｍｂｕｓ、ＯＨ）、１９８４年、１月を参照されたい）。実施態様の非晶質物質はまた、それ以外の方法でも得ることができ、そのようなものとしては、適当な前駆体を（火炎またはレーザーまたはプラズマを使用して）熱分解する方法、金属前駆体の物理的気相合成（ＰＶＳ）法、および機械化学的加工法などが挙げられる。

【００３８】

冷却速度が急冷された非晶質物質の性質に影響すると考えられる。たとえば、ガラスのガラス転移温度、密度、およびその他の性質は、冷却速度によって、変わるのが普通である。

【００３９】

急速な冷却をする場合には、たとえば還元性、中性、酸化性雰囲気などその環境を調節して、冷却の間に所望の酸化状態などを維持したり、および／または影響を与えたりすることもできる。この雰囲気は、過冷却の液の状態からの結晶化の動力学に影響を与えることによって、非晶質物質の形成にも影響する可能性がある。たとえば、空気中に比較してアルゴン中では、Al_2O_3の融解物を、より低い温度まで結晶化せずに過冷却できることが報告されている。

【００４０】

非晶質物質をゾルゲルプロセスによって形成させることも可能である。ゾルゲルプロセスには、前駆体組成物を、水性または有機液状媒体中での分散体、ゾル、または溶液の形態で、形成させる工程が含まれる。その前駆体組成物は、各種の有用な形態に加工することが可能で、そのようなものとしては、たとえば、コーティング、フィルム、粉体、ゲル、アエロゲル、緻密なバルク形状、繊維、フレーク、顆粒、ナノクラスターなどが挙げられる。これらのプロセスについてのさらなる詳細は、Ｃ．ジェフリー・ブリンカー（Ｃ．Ｊｅｆｆｒｅｙ Ｂｒｉｎｋｅｒ）およびジョージ・Ｗ・シェラー（Ｇｅｏｒｇｅ Ｗ．Ｓｃｈｅｒｅｒ）『ゾル－ゲル・サイエンス（Ｓｏｌ－Ｇｅｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ）』（アカデミック・プレス（Ａｃａｄｅｍｉｃ Ｐｒｅｓｓ）、１９９０年）に見出すことができる。ナノクラスターの合成についてのさらなる詳細は、国際公開第０１３０３０６（Ａ１）号パンフレットに見出すことができる。粉体を作製するためのまた別な方法は、揮発性有機溶媒中に分散させた１種または複数のグリコラトポリメタロキサンを含む前駆体を噴霧熱分解させるもので、このプロセスの詳細は、米国特許第５，９５８，３６１号明細書に見出すことができる。

【００４１】

非晶質物質の配合として有用なものとしては、（単一または複数の）共晶組成物（たとえば、二元および三元共晶組成物）かそれに近い組成物が挙げられる。本明細書に開示された組成物に加えて、四元またはさらに高次の共晶組成物を含むその他の組成物も、本明細書を読めば当業者には自明であろう。

【００４２】
商業的な供給源も含めたAl_2O_3（理論的酸化物基準）の供給源としては、ボーキサイト（天然産のボーキサイトおよび合成ボーキサイトの両方）、焼成ボーキサイト、水和アルミナ（たとえば、ベーマイトやギブザイト）、アルミニウム、バイヤー法アルミナ、アルミニウム鉱石、ガンマアルミナ、アルファアルミナ、アルミニウム塩、硝酸アルミニウム、およびそれらの組み合わせが挙げられる。このAl_2O_3源は、Al_2O_3を含むか、あるいはAl_2O_3のみが得られるものであってもよい。それとは別に、Al_2O_3源が、Al_2O_3と、さらにはAl_2O_3以外の１種または複数の金属酸化物（複合Al_2O_3・金属酸化物（たとえば、$Dy_3Al_5O_{12}$、$Y_3Al_5O_{12}$、$CeAl_{11}O_{18}$など）の材料またはそれらを含む）とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

【００４３】
商業的供給源を含めた希土類酸化物の供給源としては、希土類酸化物粉体、希土類金属、希土類含有鉱石（たとえば、バストナサイトおよびモナザイト）、希土類塩、希土類硝酸塩、および希土類炭酸塩などが挙げられる。この希土類酸化物（類）源は、希土類酸化物（類）を含むか、あるいは希土類酸化物（類）のみが得られるものであってもよい。それとは別に希土類酸化物（類）源が、希土類酸化物（類）と、さらには希土類酸化物（類）以外の１種または複数の金属酸化物（複合希土類酸化物または他の金属酸化物（たとえば、$Dy_3Al_5O_{12}$、$CeAl_{11}O_{18}$、など）の材料またはそれらを含む）とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

【００４４】
商業的な供給源も含めたY_2O_3（理論的酸化物基準）の供給源としては、酸化イットリウム粉体、イットリウム、イットリウム含有鉱石、およびイットリウム塩（たとえば、イットリウムの炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、およびそれらの組み合わせ）などが挙げられる。このY_2O_3源は、Y_2O_3を含むか、あるいはY_2O_3のみが得られるものであってもよい。それとは別にY_2O_3源は、Y_2O_3と、さらにはY_2O_3以外の１種または複数の金属酸化物（たとえば複合Y_2O_3・金属酸化物（たとえば、$Y_3Al_5O_{12}$）の材料またはそれらを含む）とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

【００４５】
商業的な供給源も含めたZrO_2（理論的酸化物基準）の供給源としては、酸化ジルコニウム粉体、ジルコンサンド、ジルコニウム、ジルコニウム含有鉱石、およびジルコニウム塩（たとえば、ジルコニウムの炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、およびそれらの組み合わせ）などが挙げられる。それに加えて、またはその代わりに、ZrO_2源は、ZrO_2と、さらにハフニアのような他の金属酸化物とを含むか、それらが得られるものであってもよい。商業的な供給源も含めたHfO_2（理論的酸化物基準）の供給源としては、酸化ハフニウム粉体、ハフニウム、ハフニウム含有鉱石、およびハフニウム塩などが挙げられる。それに加えて、またはその代わりに、HfO_2源は、HfO_2と、さらにZrO_2のような他の金属酸化物とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

【００４６】
さらに、その他の有用な金属酸化物としては、理論的酸化物基準で、BaO、CaO、Cr_2O_3、CoO、Fe_2O_3、GeO_2、Li_2O、MgO、MnO、NiO、Na_2O、Sc_2O_3、SrO、TiO_2、ZnO、およびそれらの組み合わせなどを挙げることができる。商業的な供給源も含めた供給源としては、酸化物そのもの、複合酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、などがある。これらの金属酸化物を、得られる粒子の物理的性質を修正したり、および／または加工性を改良したりするために添加する。これらの金属酸化物は典型的には、たとえば、所望の目的に合わせて、ガラス－セラミックの０～５０重量パーセント、いくつかの実施態様においては好ましくは０～２５重量パーセント、より好ましくは０～５０重量パーセントの間の量で添加する。

【００４７】
セラミックを作るための金属酸化物源およびその他の添加物を具体的に選択する際に通常考慮すべきことは、たとえば、得られるセラミックの希望する組成および微細構造、結

晶性があるとすれば希望するその結晶性の程度、得られるセラミックの希望する物理的性質（たとえば、硬度や靱性）、望ましくない不純物の排除または最小化、得られるセラミックの希望する特性、および／または、セラミックを調製するのに使用する、具体的なプロセス（装置や、溶融および／または凝固の前および／またはその最中に行う原料物質の精製）などである。

【００４８】

場合によっては、Na_2O、P_2O_5、SiO_2、TeO_2、V_2O_5、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される限定された量の金属酸化物を取り入れるのが好ましいこともある。商業的な供給源も含めた供給源としては、酸化物そのもの、複合酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、などがある。これらの金属酸化物を、たとえば、得られる粒子の物理的性質を修正したり、および／または加工性を改良したりするために添加することができる。これらの金属酸化物を使用するならば典型的には、ガラスセラミックの０より多く２０重量パーセントまで、好ましくは０より多く５重量パーセントまで、より好ましくは０より多く２重量パーセントまでの量で添加するが、その量はたとえば希望する性質によって決まってくる。

【００４９】

ある種の金属酸化物を添加することによって、ガラス－セラミックの性質および／または結晶構造または微細構造、さらには、そのガラス－セラミックを製造する際の原料物質や中間体の加工方法を変化させることができる。たとえば、ＭｇＯ、ＣａＯ、Li_2OおよびNa_2Oなどのような酸化物を添加すると、非晶質物質のT_g（ガラスの場合）およびT_xの両方（ここでT_xは結晶化温度である）が変化することが観察されている。理論に拘束されること欲するものではないが、そのようなものを添加することによってガラスの形成に影響が出るものと考えられる。さらに、たとえば、そのような酸化物を添加すると、系全体の融解温度を下げる（すなわち系が、より低融点の共晶となる）ことが可能となり、非晶質物質の生成が容易となる。非晶質物質の形成性が向上するために、多成分系（四元など）における複合共晶が得やすくなる。液状融解物の粘度およびその「作業（ｗｏｒｋｉｎｇ）」範囲におけるガラスの粘度も、ＭｇＯ、ＣａＯ、Li_2O、およびNa_2Oなどのようなある種の金属酸化物を添加することによって、変化させることができる。非晶質物質の中少なくとも１種のハロゲン（たとえば、フッ素および塩素）、またはカルコゲン化物（たとえば、硫化物、セレン化物、およびテルル化物）を取り入れること、およびそれらから製造したガラス－セラミックもまた、本発明の範囲内である。

【００５０】

さらに、非晶質物質および非晶質物質を含むセラミックの結晶化は、ある種の原料を添加することによっても影響を受ける可能性がある。たとえば、ある種の金属、金属酸化物（たとえば、チタン酸塩およびジルコン酸塩）、およびフッ化物などは、たとえば、核形成剤として働いて、その結果、結晶の不均質な核形成をもたらすことが可能となり、好ましい。また、ある種の酸化物を添加することによって、再加熱した際に非晶質物質から失透（ｄｅｖｉｔｒｉｆｙｉｎｇ）する準安定相の性質を変えることができる。また別な態様において、結晶質のZrO_2を含むセラミックでは、ZrO_2の正方晶／立方晶の形態を安定化させることで知られている、金属酸化物（たとえば、Y_2O_3、TiO_2、ＣａＯ、およびＭｇＯ）を添加するのが望ましいこともある。

【００５１】

物質の微細構造または相の構成（ガラス質／非晶質／結晶質）は多くの方法を用いて調べることができる。たとえば、光学顕微鏡法、電子顕微鏡法、示差熱分析法（ＤＴＡ）、およびＸ線回折法（ＸＲＤ）などを使用することによって、多くの情報を得ることが可能である。

【００５２】

光学顕微鏡法を使用すると、非晶質物質では、結晶粒界のような光散乱中心がないために、典型的にはほとんど透明であるが、それに対して結晶質物質は結晶構造を示し、光散乱効果のために不透明となる。

【００５３】
ＤＴＡ法を使用した場合、物質のＤＴＡ曲線に発熱による結晶化事象（T_x）が含まれていれば、その物質は非晶質と分類される。その同一の曲線に、T_xよりも低い温度で吸熱事象（T_g）がさらに存在すれば、それはガラス相からできていると考えられる。物質のＤＴＡ曲線にそれらの事象が含まれていなければ、それは結晶質相を含んでいると考えられる。
【００５４】
示差熱分析（ＤＴＡ）は以下の方法に従って実施することができる。ＤＴＡを測定するには、－１４０＋１７０メッシュの粒径画分（すなわち、１０５マイクロメートル開口寸法から９０マイクロメートル開口寸法までの間の篩で集められた画分）を使用し、機器としては、たとえば独国ゼルプ（Ｓｅｌｂ、Ｇｅｒｍａｎｙ）のネッツ・インストラメンツ（Ｎｅｔｚｓｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）から入手可能な商品記号「ネッツ（ＮＥＴＺＳＣＨ）ＳＴＡ４０９ＤＴＡ／ＴＧＡ」を使用する。それぞれの篩い分けしたサンプル（典型的には約４００ミリグラム（ｍｇ））を、１００マイクロリットルのAl_2O_3製サンプルホルダー中に入れる。それぞれのサンプルを、静的空気（ｓｔａｔｉｃ　ａｉｒ）中で、室温（約２５℃）から１１００℃まで１０℃／分の速度で昇温させる。
【００５５】
粉体Ｘ線回折、ＸＲＤを使用することで、（たとえば、ニュージャージー州モーウォー（Ｍａｈｗａｈ、ＮＪ）のフィリップス（Ｐｈｉｌｉｐｓ）から商品記号「フィリップス（ＰＨＩＬＬＩＰＳ）ＸＲＧ３１００」として入手できるようなＸ線回折計で、１．５４０５０オングストロームの銅$K_{\alpha 1}$照射を使用）、結晶化させた材料のＸＲＤ曲線中に存在するピークを、インターナショナル・センター・フォア・ディフラクション・データ（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｃｅｎｔｅｒ　ｆｏｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｄａｔａ）出版のＪＣＰＤＳ（ジョイント・コミッティー・オン・パウダー・ディフラクション・スタンダーズ（Ｊｏｉｎｔ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｎ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ）データベースから得られる、結晶質相のＸＲＤパターンと比較することによって、その物質中に存在する相を調べることができる。さらに、ＸＲＤを使用して、相のタイプを定性的に調べることも可能である。ブロードに拡がった強度ピークがあれば、物質は非晶質な性質を有しているとみなす。ブロードなピークと明瞭なピークの両方が存在するならば、非晶質マトリックスの中に結晶質物質が存在していることを示しているとみなす。
【００５６】
最初に形成される非晶質物質またはセラミック（結晶化前のガラスを含む）は、目的とする粒径よりも大きいこともあり得る。そのような非晶質物質またはセラミックは、当業者公知の破砕（ｃｒｕｓｈｉｎｇ）および／または微粉砕（ｃｏｍｍｉｎｕｔｉｎｇ）方法を用いて、より小さいも粒子とすることができるが、そのような方法としては、ロールクラッシャー粉砕、カナリアミル粉砕、ジョークラッシャー粉砕、ハンマーミル粉砕、ボールミル粉砕、ジェットミル粉砕、インパクトクラッシャー粉砕などがある。セラミック（結晶化前のガラスを含む）の形状は、たとえば、セラミックの組成および／または微細構造、冷却時の幾何学的形状、およびセラミックの破砕方法（すなわち、使用した破砕技術）などによって、決まってくる。一般的に言って、「塊状（ｂｌｏｃｋｙ）」の形状が好ましい場合には、その形状を得るためにはより大きなエネルギーが必要である。逆に、「圭角状（ｓｈａｒｐ）」の形状が好ましい場合には、その形状を得るために用いるエネルギーは小さくてもよい。破砕技術を変更することで、各種の所望の形状を得ることもできる。得られる粒子では、平均のアスペクト比を１：１から５：１まで、典型的には１．２５：１から３：１まで、好ましくは１．５：１から２．５：１とすることができる。
【００５７】
さらに、たとえばセラミック（結晶化前のガラスを含む）を所望の形状に直接形成させることも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、融解物を型の中に注入するか、または型を使用して成形することによって、セラミック（結晶化前のガラスを含む）を成形する（

注型を含む）ことができる。

【００５８】

さらに、たとえば融合（ｃｏａｌｅｓｃｉｎｇ）させることによってセラミック（結晶化前のガラスを含む）を作ることも、本発明の範囲に含まれる。この融合過程は本質的には、２個以上の小さな粒子から、より大きな粒子体を形成させるものである。たとえば、粒子（たとえば、破砕により得たもの）（ビーズおよびミクロスフェアを含む）、繊維などを含む非晶質物質を成形して、物品とすることができる。たとえば非晶質物質を含む粒子および／または繊維などをT_gよりも高い温度に加熱して、その粒子などを融合させた形状としてから、融合させた形状物を冷却することによって、セラミック（結晶化前のガラスを含む）を得ることができる。融合させるために使用する温度と圧力は、非晶質物質の組成や、得られる物質において希望する密度によって決めることができる。その温度はガラス結晶化温度より低いのが望ましく、またガラスの場合には、そのガラス転移温度よりは高くするのが望ましい。いくつかの実施態様においては、融合に使用する温度が、ガラスの結晶化温度を超えていてもよい。ある種の実施態様においては、この加熱は、８５０℃から１１００℃までの範囲の温度で実施する（実施態様によっては、９００℃～１０００℃が好ましい）。典型的には、非晶質物質は融合の間は加圧下（たとえば、０よりは大きく１ＧＰａまで、またはそれ以上）に置いて、非晶質物質の融合を促進させる。

【００５９】

１つの実施態様においては、粒子などをダイの中に装入して、熱間圧縮によってガラス転位点よりも高い温度に加熱すると、粘稠なガラスが流動して融合し、比較的大きなものとなる。典型的な融合方法の例を挙げると、熱間圧縮法、高温静水圧圧縮法、熱間押出し法などがある。この融合過程の際に、好適なダイの構成を選択することによって、複雑な形状の物品を得ることができる。典型的には、得られた融合体を冷却してから、さらなる加熱処理をするのが通常好ましい。

【００６０】

また別な実施態様においては、ガラスを含む融合させたプレフォーム（ｐｅｒｆｏｒｍ）をダイの中に入れて、そのプレフォームを流動させるに充分な熱と圧力をかけて、有用な形状に成形する。そのプレフォームはガラス質であっても、半結晶質であってもよい。そのプレフォームの密度は、理論密度の５０～１００の範囲であればよい。

【００６１】

さらなる加熱処理を実施して、材料の所望の性質をさらに改良することもまた、本発明の範囲に含まれる。たとえば、（たとえば、９００℃から１４００℃までの温度で）高温静水圧圧縮を実施して、残存している気孔を除き、物質の密度を上げることもできる。場合によっては、得られた融合物品を加熱処理することで、ガラス－セラミック、結晶質セラミック、または結晶質セラミックを含む以外のセラミックを得ることもできる。

【００６２】

非晶質物質および／またはガラス－セラミック（たとえば、粒子）の融合はまた、非加圧または加圧の焼結法（たとえば、焼結法、プラズマ励起焼結法、熱間圧縮法、ＨＩＰ法、熱間鍛造法、熱間押出し法など）などを含めた各種の方法を用いて実施することもできる。非晶質物質および／またはガラス－セラミックの融合、または、既に融合させてあるものの成形は、必要な温度と圧力を加えることが可能な、適切な歯科用プレスを使用して、実施することができる。このプロセスの１つの実施態様には、耐熱模型材を形成する工程、材料をその模型の中に加える工程、加熱工程、材料を加圧することによりその模型の空間にそれを充填して、所望の形状を形成させる工程が含まれる。そのようなプロセスの例は、米国特許第６，４６５，１０６号明細書に記載されている。そのようなプレスの商品例としては、イントラ－テック・プロプレス（Ｉｎｔｒａ－Ｔｅｃｈ　ＰｒｏＰｒｅｓｓ）１００（ケンタッキー州ファーミントン（Ｆａｒｍｉｎｇｔｏｎ，ＫＹ）のホイップ－ミックス・インコーポレーテッド（Ｗｈｉｐ－Ｍｉｘ　Ｉｎｃ．）製）が挙げられる。

【００６３】

また別な実施態様においては、本発明の材料を成形してミルブランクとし、所望の形状

の製品に機械加工することができる。機械加工工程は、ガラス質、結晶質、あるいは中間の段階のものに実施することができる。この作業のためには、デジタル化ＣＡＤ／ＣＡＭを用いることができる。そのようなシステムの例としては、セレック（ＣＥＲＥＣ）（独国ベンスハイム（Ｂｅｎｓｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）のシロナ・デンタル・システムズ・ＧｍｂＨ（Ｓｉｒｏｎａ　Ｄｅｎｔａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ　ＧｍｂＨ）製）およびラバ（Ｌａｖａ）（ミネソタ州セントポール（Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ）の３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）製）が挙げられる。驚くべきことには、この材料が高強度特性を有しているにもかかわらず、極めて容易に機械加工することができる、とうことがわかった。

【００６４】

加熱処理は、ガラス－セラミックを得るためにガラスを加熱処理する、当業者公知のものを含めて各種の方法のいずれを用いて実施してもよい。たとえば加熱処理を、抵抗加熱炉、誘導加熱炉またはガス加熱炉などを使用して、バッチで実施することもできる。それとは別な方法で、たとえば、たとえばロータリーキルン、流動床炉、またはペンデュラムキルン（ｐｅｎｄｕｌｕｍ　ｋｉｌｎ）を用いて、連続的に加熱処理を実施することも可能である。ロータリーキルンまたはペンデュラムキルンの場合には、高温で運転しているキルンの中に原料を直接フィードする。高温で処理する時間は、数秒（実施態様によっては、５秒未満のこともある）から数分、さらには数時間の範囲である。温度範囲は、非晶質物質のT_xから１６００℃までの範囲、９００℃～１６００℃、または１２００℃～１５００℃の間とすることができる。

【００６５】

ガラスを加熱処理して、非晶質物質を少なくとも部分的に結晶化させ、ガラス－セラミックを得る。ある種のガラスを加熱処理してガラス－セラミックを形成させることは、当業者には公知である。一般には、加熱条件を注意深く調節して、核形成と結晶成長をさせて、所望の微細構造と性能を与える。当業者公知の技術を用いて、ガラスの時間－温度－変態（ＴＴＴ）を検討することにより適切な条件を求めることは、当業者ならば、可能である。当業者ならば、本発明における開示を読めば、ガラスのＴＴＴ曲線を得て、ガラス－セラミックを得るための好適な核形成および／または結晶成長のための条件を求めることができる筈である。

【００６６】

本発明のいくつかの実施態様においては、ガラス、またはガラスを含むセラミックは、アニールをしてから、加熱処理にかけることもできる。そのような場合、アニーリングは典型的には、ガラスのT_xよりも低い温度で、数秒から数時間、場合によっては数日かけて実施する。典型的には、アニーリングは３時間未満、さらには１時間未満の時間内で実施する。場合によっては、アニーリングを空気以外の雰囲気下で実施することもできる。

【００６７】

加熱処理は、たとえば、昇温させた炉の中に原料を直接フィードすることによって起こさせることができる。別な方法としては、たとえば原料をもっと低い温度（たとえば室温）で炉の中にフィードし、次いで予め定めた昇温速度で目的の温度まで加熱してもよい。加熱処理を空気以外の雰囲気で実施することも、本発明の範囲に含まれる。場合によっては、加熱処理を還元性の雰囲気で実施するのが望ましい場合もある。また、熱間静水圧加圧法やガス加圧炉中などで、たとえばガスの圧力下で加熱処理するのが望ましいこともある。理論に拘束されること欲するものではないが、本明細書におけるガラスのT_gおよびT_x、さらには$T_x - T_g$は、加熱処理の際に使用される雰囲気によって変化すると考えられる。さらに、雰囲気の選択によって、ガラスおよびガラス－セラミックの成分の幾つかの酸化状態が影響されるかもしれない、と考えられる。酸化状態におけるそのような変化は、ガラスおよびガラス－セラミックの着色に変化を与える可能性がある。さらに、核形成および結晶化の過程が、雰囲気によって影響される可能性もある（たとえば、ガラスのいくつかの化学種では、雰囲気がその原子易動度に影響するかもしれない）。

【００６８】

典型的には、ガラス－セラミックはそれの原料となった非晶質物質よりも強度が高い。したがって材料の強度を、たとえば、非晶質物質を（１種または複数の）結晶質セラミック相に転化させる程度によって、調節することが可能である。別な方法で、あるいはそれに付け加えて、材料の強度は、たとえば作り出す核形成サイトの数で調節することも可能で、その数によって（１種または複数の）結晶質相の結晶の数と大きさが決まってくるからである。ガラス－セラミックの形成に関するさらに詳しいことは、たとえば、Ｐ．Ｗ．マクミラン（ＭｃＭｉｌｌａｎ）の『ガラス－セラミック（Ｇｌａｓｓ－Ｃｅｒａｍｉｃｓ）』第２版、アカデミック・プレス・インコーポレーテッド（Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ　Ｉｎｃ．）、１９７９年を参照されたい。

【００６９】

多くの他のタイプのセラミック加工（たとえば、高密度の焼結セラミック材料を得るための、焼成した材料の焼結）に比較して、ガラス－セラミックを形成させるためにガラスを結晶化させる際の、収縮は比較的小さい（典型的には、３０体積パーセント未満；いくつかの実施態様においては、２０パーセント、１０パーセント、５パーセント未満、さらには３体積パーセント未満）。実際の収縮量に影響を与えるのは、たとえば、ガラスの組成、加熱処理時間、加熱処理温度、加熱処理圧力、結晶化させるガラスの密度、形成させる結晶質相の相対量、結晶化度などである。その収縮量は当業者公知の慣用的な方法によって測定することができるが、たとえば、ディラトメトリー、アルキメデス法、あるいは加熱処理前後の材料の寸法の測定などの方法が挙げられる。場合によっては、加熱処理の間に、揮発性の物質が発生することもあり得る。

【００７０】

たとえば、本発明によるガラス－セラミックを作製するために、例に挙げたいくつかのZrO_2を含む非晶質物質を加熱処理する際に、約９００℃を超える温度においては、たとえば、$La_2Zr_2O_7$、面心立方晶構造を有する（Ｚｒ、Ｍ）O_2固溶体（ここでＭ＝安定化カチオン）、立方晶系／正方晶系ZrO_2、場合によっては、単斜晶系ZrO_2などの相の形成が観察された。理論に拘束されることを欲するものではないが、ジルコニア関連の相が、非晶質物質から核形成される最初の相であると考えられる。ZrO_2を含まない非晶質物質においては、約９２５℃を超える温度で、Al_2O_3、$ReAlO_3$（ここでＲｅは少なくとも１種の希土類カチオン）、$ReAl_{11}O_{18}$、$Re_3Al_5O_{12}$、$Y_3Al_5O_{12}$、などの相の形成が起きる。この核形成過程の間のクリスタリットの径は、典型的には、ナノメートルのオーダーである。たとえば、１０～１５ナノメートルのような小さな結晶が観察された。少なくともいくつかの実施態様においては、約１３００℃で約１時間加熱処理すると完全に結晶化する。一般的に言って、核形成および結晶成長過程それぞれでの加熱処理時間は、数秒（実施態様によっては、５秒未満のこともある）から数分、さらには１時間からそれ以上までの範囲でよい。

【００７１】

得られる結晶の大きさは典型的には、少なくとも部分的には、核形成および／または結晶化の時間および／または温度によって調節することが可能である。一般的には微少な結晶（たとえば、マイクロメートル以下のオーダー、さらにはナノメートル以下のオーダー）であるのが好ましいが、ガラス－セラミックはそれらよりも大きな結晶サイズを持つように作ることもできる（たとえば、少なくとも１～１０マイクロメートル、少なくとも１０～２５マイクロメートル、少なくとも５０～１００マイクロメートル、またはさらに、１００マイクロメートルより大）。理論に拘束されることを欲するものではないが、（同じ密度の場合に）結晶のサイズが細かいほど、そのセラミックの機械的性質（たとえば、硬度や強度）が高くなるというのは、当業者に一般に信じられていることである。加熱処理の間に、針状、ホイスカー状、または円板状の形態を有する結晶を生成させるような方法で結晶化を実施することもまた、本発明の範囲に含まれる。そのような結晶は、得られたガラス－セラミックの破壊靱性、機械加工性その他の特性に対して、好ましい影響を与える。

【００７２】

実施態様のガラスーセラミックの中に存在しうる結晶質相の例を以下に挙げる：Al_2O_3（たとえば、α－Al_2O_3、または遷移Al_2O_3）、Y_2O_3、ＲＥＯ、HfO_2、ZrO_2（たとえば、立方晶系ZrO_2および正方晶系ZrO_2）、ＢａＯ、ＣａＯ、Cr_2O_3、ＣｏＯ、Fe_2O_3、GeO_2、Li_2O、ＭｇＯ、ＭｎＯ、ＮｉＯ、Na_2O、P_2O_5、Sc_2O_3、SiO_2、ＳｒＯ、TeO_2、TiO_2、V_2O_3、Y_2O_3、ＺｎＯ、「複合金属酸化物」（たとえば、「複合Al_2O_3・金属酸化物（たとえば、複合Al_2O_3・ＲＥＯ（たとえば、$ReAlO_3$（たとえば、$GdAlO_3$、$LaAlO_3$）、$ReAl_{11}O_{18}$（たとえば、$LaAl_{11}O_{18}$，）、および$Re_3Al_5O_{12}$（たとえば、$Dy_3Al_5O_{12}$））、複合Al_2O_3・Y_2O_3（たとえば、$Y_3Al_5O_{12}$）、および複合ZrO_2・ＲＥＯ（たとえば、$Re_2Zr_2O_7$（たとえば、$La_2Zr_2O_7$））」、およびそれらの組み合わせ。

【００７３】

複合Al_2O_3・金属酸化物（たとえば、複合Al_2O_3・Y_2O_3（たとえば、ガーネット結晶構造を示すアルミン酸イットリウム））の中のイットリウムおよび／またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンと置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、複合Al_2O_3・Y_2O_3の中のＡｌカチオンの一部を、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｉ、Ｃｏ、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも１種のカチオンと置換することができる。たとえば、複合Al_2O_3・Y_2O_3の中のＹカチオンの一部を、Ｃｅ、Ｄｙ、Ｅｒ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｈｏ、Ｌａ、Ｌｕ、Ｎｄ、Ｐｒ、Ｓｍ、Ｔｈ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも１種のカチオンと置換することができる。同様にして、アルミナ中のアルミニウムカチオンの一部を置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｍｇ、ＣａおよびＳｉおよびＣｏを、アルミナ中のアルミニウムに置換させることができる。上記のようなカチオンの置換を行うと、溶融材料の性質（たとえば、硬度、靱性、強度、熱伝導性など）が影響されることがある。

【００７４】

さらに、複合Al_2O_3・金属酸化物（たとえば、複合Al_2O_3・ＲＥＯ）の中の希土類および／またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンと置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、複合Al_2O_3・ＲＥＯの中のＡｌカチオンの一部を、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｉ、Ｃｏ、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも１種のカチオンと置換することができる。たとえば、複合Al_2O_3・ＲＥＯの中のＹカチオンの一部を、Ｙ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される少なくとも１種のカチオンと置換することができる。同様にして、アルミナ中のアルミニウムカチオンの一部を置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｍｇ、ＣａおよびＳｉおよびＣｏを、アルミナ中のアルミニウムに置換させることができる。上記のようなカチオンの置換を行うと、溶融材料の性質（たとえば、硬度、靱性、強度、熱伝導性など）が影響されることがある。

【００７５】

平均結晶粒径は、ＡＳＴＭ標準Ｅ１１２－９６の「スタンダード・テスト・メソッズ・フォア・デターミニング・アベレージ・グレイン・サイズ（Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ ｆｏｒ Ｄｅｔｅｒｍｉｎｉｎｇ Ａｖｅｒａｇｅ Ｇｒａｉｎ Ｓｉｚｅ）」に従った、直線切断法（ｌｉｎｅ ｉｎｔｅｒｃｅｐｔ ｍｅｔｈｏｄ）によって求めることができる。サンプルを、固定用樹脂（たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ（Ｌａｋｅ Ｂｌｕｆｆ、ＩＬ）のビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ Ｌｔｄ．）から商品記号「トランスオプティック・パウダー（ＴＲＡＮＳＯＰＴＩＣ ＰＯＷＤＥＲ）」として得られるようなもの）で固定して、典型的には、直径約２．５ｃｍ、高さ約１．９ｃｍの樹脂の円柱の形とする。固定した切片を、ポリッシャー（たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ（Ｌａｋｅ Ｂｌｕｆｆ、ＩＬ）のビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ Ｌｔｄ．）から商品記号「エコメット（ＥＣＯＭＥＴ）３」として入手でき

るもの）を使用した通常のポリッシング法で調製する。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約３分間ポリッシングした後で、それぞれ４５、３０、１５、９、３および１マイクロメートルのスラリーを用いて５分間ポリッシングする。固定してポリッシングしたサンプルを、金・パラジウムの薄膜でスパッタリングしてから、走査電子顕微鏡（たとえば、ＪＥＯＬ・ＳＥＭモデルＪＳＭ８４０Ａ）を用いて観察する。サンプル中に見出される微細構造の典型的な後方散乱電子（ＢＳＥ）顕微鏡法を使用して、以下のようにして平均結晶粒径を求める。顕微鏡写真の上にランダムに引いた直線の単位長さ（ＮＬ）あたりの、それを切断している結晶の数を計数する。この数字から、以下の式を使用して平均の結晶粒径を求める。

平均結晶粒径＝１．５／（$N_L M$）

【００７６】

ここでN_Lは、単位長さを切断している結晶の数であり、Ｍは顕微鏡の倍率である。

【００７７】

本発明のいくつかの実施態様では、１５０ナノメートル以下の少なくとも１つの平均結晶粒径を有する結晶を含むガラス－セラミックを含む。

【００７８】

本発明の幾つかの実施態様では、結晶を含むガラス－セラミックを含むが、ここで、そのような部分に存在する結晶の数の少なくとも９０パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは９５、またはさらには、１００パーセント）が２００ナノメートル以下の結晶粒径を有する。

【００７９】

本発明のいくつかの実施態様には、Al_2O_3と、第１の複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$と、場合によっては結晶質ZrO_2とを含むガラス－セラミックを含み、そしてここで、Al_2O_3、任意成分の結晶質ZrO_2、または第１の複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$の内の少なくとも１つが、１５０ナノメートル以下の結晶粒径を有する。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに第２の、また別の、複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$をさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに複合Al_2O_3・ＲＥＯをさらに含む。

【００８０】

本発明のいくつかの実施態様には、第１の複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$と、第２の、また別の、$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$と、場合によっては結晶質ZrO_2とを含むガラス－セラミックを含み、そしてここで、第１の複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$、第２の複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$、または任意成分の結晶質ZrO_2の内の少なくとも１つは、それらの結晶粒径の数の少なくとも９０パーセント（いくつかの実施態様においては好ましくは９５、またはさらには、１００パーセント）は、２００ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに第２の、また別の、複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$をさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに複合Al_2O_3・ＲＥＯをさらに含む。

【００８１】

本発明のいくつかの実施態様には、Al_2O_3と、第１の複合Al_2O_3・ＲＥＯと、場合によっては結晶質ZrO_2とを含むガラス－セラミックを含み、そしてここで、Al_2O_3、任意成分の結晶質ZrO_2、または第１の複合Al_2O_3・ＲＥＯの内の少なくとも１つが、１５０ナノメートル以下の結晶粒径を有する。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに第２の、また別の、複合Al_2O_3・ＲＥＯをさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに複合$Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$をさらに含む。

【００８２】

本発明のいくつかの実施態様には、第１の複合Al_2O_3・ＲＥＯと、第２の、また別の、Al_2O_3・ＲＥＯと、場合によっては結晶質ZrO_2とを含むガラス－セラミックを含み、そしてここで、第１の複合Al_2O_3・ＲＥＯ、第２の複合Al_2O_3・ＲＥＯ、または

任意成分の結晶質ZrO_2の内の少なくとも１つは、それらの結晶粒径の数の少なくとも９０パーセント（いくつかの実施態様においては好ましくは９５、またはさらには、１００パーセント）は、２００ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス－セラミックに複合Al_2O_3・Y_2O_3をさらに含む。

【００８３】

いくつかの実施態様においては、ガラス－セラミックには、少なくとも７５、８０、８５、９０、９５、９７、９８、９９、またはさらには、１００体積パーセントのクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、１マイクロメートル未満の平均粒径を有する。いくつかの実施態様においては、ガラス－セラミックには、少なくとも７５、８０、８５、９０、９５、９７、９８、９９、またはさらには、１００体積パーセント以下のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、０．５マイクロメートル以下の平均粒径を有する。いくつかの実施態様においては、ガラス－セラミックには、少なくとも７５、８０、８５、９０、９５、９７、９８、９９、またはさらには、１００体積パーセント未満のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、０．３マイクロメートル以下の平均粒径を有する。いくつかの実施態様においては、ガラス－セラミックには、少なくとも７５、８０、８５、９０、９５、９７、９８、９９、またはさらには、１００体積パーセント未満のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、０．１５マイクロメートル以下の平均粒径を有する。

【００８４】

ガラス－セラミックの実施態様を得るために、非晶質を加熱処理することによって形成された結晶は、たとえば、等軸晶、柱状晶、あるいは平板状（ｆｌａｔｔｅｎｅｄ　ｓｐｌａｔ－ｌｉｋｅ）であってよい。ホイスカー状、針状、または血小板状の結晶のアスペクト比および全体のサイズを随意にコントロールして、性質を改良することができる。

【００８５】

ガラス－セラミックはバルク材料の形態とすることもできるが、ガラス－セラミックを含む複合材料を与えるのもまた、本発明の範囲内である。そのような複合材料には、ガラス－セラミックの中に分散させた、たとえば相または（連続または不連続の）繊維または粒子（ホイスカーを含む）（たとえば、金属酸化物粒子、ホウ化物粒子、炭化物粒子、窒化物粒子、ダイヤモンド粒子、金属粒子、ガラス粒子、およびそれらの組み合わせ）を含んでいたり、または、層状化複合材構造（たとえば、ガラス－セラミックから、ガラス－セラミックとするために用いた非晶質物質へと傾斜をもたせたり、異なったガラス－セラミック組成物の層）をとっていてもよい。

【００８６】

セラミックの、時には比重と呼ばれることもある、（真の）密度は、典型的には、理論密度の少なくとも７０％である。セラミックの（真の）密度が、理論密度の少なくとも７５％、８０％、８５％、９０％、９２％、９５％、９６％、９７％、９８％、９９％、９９．５％またはさらには１００％であれば、より好ましい。

【００８７】

本発明の物質の平均硬度は以下のようにして測定することができる。物質の切片を、固定用樹脂（たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ（Ｌａｋｅ　Ｂｌｕｆｆ、ＩＬ）のビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ　Ｌｔｄ．）から商品記号「トランスオプティック・パウダー（ＴＲＡＮＳＯＰＴＩＣ　ＰＯＷＤＥＲ）」として得られるもの）で固定して、典型的には、直径約２．５ｃｍ、高さ約１．９ｃｍの樹脂の円柱の形とする。固定した切片を、ポリッシャー（たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ（Ｌａｋｅ　Ｂｌｕｆｆ、ＩＬ）のビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ　Ｌｔｄ．）から商品記号「エコメット（ＥＣＯＭＥＴ）３」として入手できるもの）を使用した通常のポリッシング法で調製する。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約３分間ポリッシングした後で、それぞれ４５、３０、１５、９、３および１マイクロメートルのスラリーを用いて５分間ポリッシングする。微小硬度の測定には従来タイプのビッカース圧子を取り付けた微小硬度試験器（たとえば、日本国東京の（株）ミツトヨ（Ｍｉｔｕｔｏｙｏ　Ｃｏｒｐｏｒａ

ｔｉｏｎ）から入手可能な商品記号「ミツトヨ（ＭＩＴＵＴＯＹＯ）ＭＶＫ－ＶＬ」）を使用し、押し込み荷重として１００ｇを用いる。微小硬度の測定は、ＡＳＴＭ試験方法Ｅ３８４「テスト・メソッズ・フォア・マイクロハードネス・オブ・マテリアルズ（Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ ｆｏｒ Ｍｉｃｒｏｈａｒｄｎｅｓｓ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）（１９９１）」に記載されたガイドラインに従って行う。

【００８８】

本発明による物品および方法において有用な、さらなるガラスおよびガラス－セラミック、それらを作製する方法、それらを含む物品を作製する方法としては、以下の特許出願に開示されているものが挙げられる：米国特許出願番号第０９／９２２，５２６号明細書、同第０９／９２２，５２７号明細書、同第０９／９２２，５２８号明細書、および同第０９／９２２，５３０号明細書（出願日２００１年８月２日、現在は放棄されている）；米国特許出願番号第１０／２１１，４９１号明細書、同第１０／２１１，６４０号明細書、および同第１０／２１１，６８４号明細書（いずれも２００２年８月２日出願）；米国特許出願番号第１０／３５８，９１０号明細書、同第１０／３５８，７０８号明細書、同第１０／３５８，８５５号明細書、同第１０／３５８，７７２号明細書、および同第１０／３５８，７６５号明細書（いずれも２００３年２月５日出願）；および、米国特許出願公開第０３－０１２６８０３Ａ１号明細書、同第０３－０１１０７０８Ａ１号明細書、同第０３－０１１０７０６Ａ１号明細書、同第０３－０１１５８０５Ａ１号明細書、同第０３－０１１０７０７Ａ１号明細書、同第０３－０１１０７０９Ａ１号明細書、同第０３－０１２６８０２Ａ１号明細書、同第０３－０１４５５２５Ａ１号明細書、および同第０３－０１２６８０４Ａ１号明細書。

【００８９】

歯科材料

上述のセラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、硬化性樹脂と組み合わせることによって、有用な歯科用または、ペーストのような補綴用材料とすることができる。それらの樹脂は通常、硬化させることによってポリマーネットワークを形成することが可能な熱硬化性材料であって、たとえば、アクリレート官能性材料、メタクリレート官能性材料、エポキシ官能性材料、ビニル官能性材料、およびそれらの混合物などが挙げられる。硬化性樹脂は、１種または複数の、マトリックス形成性オリゴマー、モノマー、ポリマー、それらのブレンド物から形成されるのが好適である。

【００９０】

本発明の歯科材料において使用するのに適した硬化性樹脂としては、口腔内の環境で使用するのに適するような、充分な強度と、耐加水分解安定性を有し、毒性の無い硬化性有機材料が挙げられる。そのような材料の例を挙げれば、アクリレート、メタクリレート、ウレタン、カルバモイルイソシアヌレート、エポキシ（たとえば、次のものに示されているようなもの：米国特許第３，０６６，１１２号明細書（ボウエン（Ｂｏｗｅｎ））；同第３，５３９，５３３号明細書（リー（Ｌｅｅ）ＩＩら）；同第３，６２９，１８７号明細書（ウォーラー（Ｗａｌｌｅｒ））；同第３，７０９，８６６号明細書（ウォーラー（Ｗａｌｌｅｒ））；同第３，７５１，３９９号明細書（リー（Ｌｅｅ）ら）；同第３，７６６，１３２号明細書（リー（Ｌｅｅ）ら）；同第３，８６０，５５６号明細書（テイラー（Ｔａｙｌｏｒ））；同第４，００２，６６９号明細書（グロス（Ｇｒｏｓｓ）ら）；同第４，１１５，３４６号明細書（グロス（Ｇｒｏｓｓ）ら）；同第４，２５９，１１７号明細書（ヤマウチ（Ｙａｍａｕｃｈｉ）ら）；同第４，２９２，０２９号明細書（クレイグ（Ｃｒａｉｇ）ら）；同第４，３０８，１９０号明細書（ワルコウィアク（Ｗａｌｋｏｗｉａｋ）ら）；同第４，３２７，０１４号明細書（カワハラ（Ｋａｗａｈａｒａ）ら）；同第４，３７９，６９５号明細書（オルロウスキー（Ｏｒｌｏｗｓｋｉ）ら）；同第４，３８７，２４０号明細書（バーグ（Ｂｅｒｇ））；同第４，４０４，１５０号明細書（ツネカワ（Ｔｓｕｎｅｋａｗａ）ら）；および、それらの混合物および誘導体などがある。

【００９１】

好適な硬化性材料の１つのタイプとしては、フリーラジカル活性のある官能基を有する材料が挙げられる。そのような材料の例を挙げれば、１個または複数のエチレン性不飽和基を有するモノマー、１個または複数のエチレン性不飽和基を有するオリゴマー、１個または複数のエチレン性不飽和基を有するポリマー、およびそれらの組み合わせがある。別な方法として、硬化性樹脂をカチオン的に活性な官能基を有する材料から選択することもできる。さらに別な方法として、カチオン的に硬化可能な材料とフリーラジカル硬化可能な座利用の両方を含む、硬化性樹脂の混合物を、本発明の歯科材料に使用することもできる。さらに別な方法では、硬化性樹脂が、１つの分子の中にカチオン的に活性な官能基とフリーラジカル的に活性な官能基の両方を含むタイプの物質からの材料であってもよい。

【００９２】

フリーラジカル的に活性な官能基を有し、本発明において使用するのに適したタイプの硬化性樹脂は、少なくとも１個のエチレン性不飽和結合を含み、付加重合することが可能である。そのようなフリーラジカル重合が可能な材料としては、モノ－、ジ－またはポリ－アクリレートおよびメタクリレートで、たとえばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸アリル、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－プロパンジオールジアクリレート、１，３－プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、１，２，４－ブタントリオールトリメタクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス－フェノールＡのジグリシジルメタクリレート（「ビス－ＧＭＡ」）、ビス［１－（２－アクリルオキシ）］－ｐ－エトキシフェニルジメチルメタン、ビス［１－（３－アクリルオキシ－２－ヒドロキシ）］－ｐ－プロポキシフェニルジメチルメタン、およびトリスヒドロキシエチル－イソシアヌレートトリメタクリレート；分子量２００～５００のポリエチレングリコールのビス－アクリレートおよびビス－メタクリレート、アクリル化モノマーの共重合可能な混合物たとえば米国特許第４，６５２，２７４号明細書（ベッチャー（Ｂｏｅｔｔｃｈｅｒ）ら）に記載されているようなもの、および、アクリル化オリゴマーたとえば米国特許第４，６４２，１２６号明細書（ゼーダー（Ｚａｄｏｒ））に記載されているようなもの；ならびにビニル化合物、たとえば、スチレン、フタル酸ジアリル、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、およびフタル酸ジビニルなどが挙げられる。所望により、これらフリーラジカル重合が可能な材料の２種以上を使用することもできる。

【００９３】

フリーラジカル重合（たとえば、硬化）のためには、放射線、加熱、またはレドックス／自動硬化化学反応などによって重合を開始させるシステムから、開始剤システムを選択することができる。フリーラジカル的に活性な官能基の重合を開始させることが可能なタイプの開始剤としては、フリーラジカル生成光重合開始剤が挙げられるが、場合によっては、光増感剤または重合促進剤を組み合わせてもよい。そのような重合開始剤は、典型的には、波長２００～８００ｎｍを有する光エネルギーに暴露させることによって、付加重合のためのフリーラジカルを発生することができる。

【００９４】

各種の可視光または近赤外光による光重合開始剤システムを使用して、フリーラジカル重合可能な材料の光重合をさせることができる。たとえば、光重合開始システムは、米国特許第４，０７１，４２４号明細書（ダート（Ｄａｒｔ）ら）に記載されているような、アミンとα－ジケトンの２成分システムによって重合を開始させるシステムから選択することができる。別な方法として、材料を組み合わせて、米国特許第５，５４５，６７６号明細書（パラゾット（Ｐａｌａｚｚｏｔｔｏ）ら）に記載されているような、３成分光重合開始剤システムとすることもできる。その３成分システムには、ヨードニウム塩（たと

えば、ジアリールヨードニウム塩）、増感剤、およびドナーが含まれる。それぞれの光重合開始剤成分は、米国特許第５，５４５，６７６号明細書の、第２列第２７行から第４列第４５行に記載されている。

【００９５】

その他の有用なフリーラジカル重合開始剤としてはアシルホスフィンオキシドのタイプが挙げられるが、これについては、欧州特許出願公開第１７３，５６７号明細書（イン（Ｙｉｎｇ））、および米国特許第４，７３７，５９３号明細書（エルリッヒ（Ｅｌｌｒｉｃｈ）ら）および同第６，０２０，５２８号明細書（レッパード（Ｌｅｐｐａｒｄ）ら）に記載がある。アシルホスフィンオキシドと組み合わせて、３級アミン還元剤を使用してもよい。

【００９６】

それらに代えて本発明の歯科材料において使用することが可能なまた別なフリーラジカル重合開始剤システムとしては、イオン性染料－対イオン錯体重合開始剤のタイプ、たとえばホウ酸塩アニオンとそれを相補するカチオン性染料がある。ホウ酸塩光重合開始剤については、たとえば、米国特許第４，７７２，５３０号明細書（ゴッチョーク（Ｇｏｔｔｓｃｈａｌｋ）ら）；同第４，９５４，４１４号明細書（アデア（Ａｄａｉｒ）ら）；同第４，８７４，４５０号明細書（ゴッチョーク（Ｇｏｔｔｓｃｈａｌｋ））；同第５，０５５，３７２号明細書（シャンクリン（Ｓｈａｎｋｌｉｎ）ら）；および同第５，０５７，３９３号明細書（シャンクリン（Ｓｈａｎｋｌｉｎ）ら）に記載がある。

【００９７】

硬化性樹脂の中のフリーラジカル的に活性な官能基の重合を開始させる能力のある重合開始剤の、また別な代替えのタイプとしては、たとえばペルオキシドとアミンとを組み合わせたような、慣用される化学的重合開始剤システムもある。それらの重合開始剤は、加熱によるレドックス反応を利用していて、「自動硬化触媒（ａｕｔｏ－ｃｕｒｅ　ｃａｔａｌｙｓｔ）」と呼ばれることも多い。典型的にはそれらは、２液システムとして供給され、反応剤をそれぞれの別途に貯蔵しておいて、使用直前に組み合わせる。

【００９８】

さらに別な方法として、加熱することによって、フリーラジカル的に活性な基の硬化や重合を開始させることもできる。本発明の歯科材料に適した熱源の例を挙げれば、誘導加熱、対流加熱、放射加熱などがある。熱源は、通常の条件下や加圧下で、少なくとも約４０℃、高くて約１５０℃の温度を発生できるようなものとすべきである。これは、口腔の外の環境で材料の重合を開始させる場合には、好ましい方法である。

【００９９】

硬化性樹脂の中のフリーラジカル的に活性な官能基の重合を開始させることが可能な、さらに別なタイプの重合開始剤として、フリーラジカルを生成する加熱重合開始剤が挙げられる。例を挙げれば、ペルオキシド（たとえば、ベンゾイルペルオキシドおよびラウリルペルオキシド）およびアゾ化合物（たとえば、２，２－アゾビス－イソブチロニトリル（ＡＩＢＮ））などである。

【０１００】

本明細書において開示されている歯科材料で有用な、また別なタイプの硬化性樹脂には、カチオン的に活性な官能基を有する材料が挙げられる。カチオン的に活性な官能基を有する材料としては、カチオン重合性のエポキシ、ビニルエーテル、オキセタン、スピロ－オルト炭酸塩、スピロ－オルトエステル、などが挙げられる。カチオン的に活性な官能基を有する好適な材料は、エポキシ官能性材料で、たとえば、米国特許第６，０２５，４０６号明細書（オックスマン（Ｏｘｍａｎ）ら）（たとえば、第２列第３６行～第４列第５２行）や、本明細書に引用した参考文献に記載がある。

【０１０１】

場合によっては、好ましいエポキシ官能性材料であるカチオン的に活性な官能基を有する硬化性樹脂のための鎖伸長剤として、モノヒドロキシ－およびポリヒドロキシ－アルコールを硬化性樹脂に添加してもよい。本発明において使用されるヒドロキシル含有材料は

、少なくとも１個、好ましくは少なくとも２個のヒドロキシル官能基を有する有機材料ならばどのようなものであってもよい。有用なヒドロキシル含有化合物は、たとえば米国特許第５，８５６，３７３号明細書（カイサキ（Ｋａｉｓａｋｉ）ら）に記載がある。

【０１０２】

カチオン的に活性な官能基を含む樹脂を硬化させるための開始剤システムは、放射線、加熱、またはレドックス／自動硬化化学反応などによって重合を開始させるシステムから選択することができる。たとえば、エポキシの重合は、酸無水物およびアミンなどを含む加熱硬化剤を使用することによって、実施することができる。酸無水物硬化剤の特に有用な例としては、シス－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物が挙げられる。

【０１０３】

カチオン的に活性な官能基を含む樹脂のための開始剤システムのまた別なものとしては、光で活性化されるものがある。触媒業界や光重合開始剤業界で認められている、広い範囲のカチオン性光活性群が、本発明を実施するのに使用することができる。光活性カチオン核、光活性カチオン残基、および光活性カチオン性有機化合物は、当業界で認められているタイプの物質であって、たとえば、米国特許第４，２５０，３１１号明細書（クリベロ（Ｃｒｉｖｅｌｌｏ））；同第３，７０８，２９６号明細書（シュレジンガー（Ｓｃｈｌｅｓｉｎｇｅｒ））；同第４，０６９，０５５号明細書（クリベロ（Ｃｒｉｖｅｌｌｏ））；同第４，２１６，２８８号明細書（クリベロ（Ｃｒｉｖｅｌｌｏ））；同第５，０８４，５８６号明細書（ファルーク（Ｆａｒｏｏｑ））；同第５，１２４，４１７号明細書（ファルーク（Ｆａｒｏｏｑ））；同第４，９８５，３４０号明細書（パラゾット（Ｐａｌａｚｚｏｔｔｏ）ら）；同第５，０８９，５３６号明細書（パラゾット（Ｐａｌａｚｚｏｔｔｏ））；および同第５，８５６，３７３号明細書（カイサキ（Ｋａｉｓａｋｉ）ら）に例が挙げられている。

【０１０４】

カチオン的に硬化させることが可能な材料は、上述のようなものの、たとえばヨードニウム塩、増感剤、および電子供与体などを用いた、３成分系または４成分系光重合開始剤システムと組み合わせることもできる。カチオン的に硬化させることが可能な材料を硬化させる場合、有用な芳香族ヨードニウム錯体塩の例は、米国特許第６，０２５，４０６号明細書（オックスマン（Ｏｘｍａｎ）ら）（たとえば、第５列第４６行～第６列第９行）に開示されている。有用な増感剤および電子供与体の例は、米国特許第６，０２５，４０６号明細書（たとえば、第６列第４３行～第９列第４３行）にも見出すことができる。

【０１０５】

カチオン重合のためのまた別な光重合開始剤システムとしては、米国特許第４，９８５，３４０号明細書（パラゾット（Ｐａｌａｚｚｏｔｔｏ）ら）に記載されているものから選択される、金属水素化物または金属アルキル官能性を実質的に有さない有機金属錯体カチオンを使用するものがある。

【０１０６】

さらに別なものとして、硬化性樹脂が、単一の分子中に、カチオン的に活性な官能基とフリーラジカル的に活性な官能基の両方を有していてもよい。そのような分子は、たとえば、ジ－またはポリ－エポキシドを、１当量またはそれより多い当量のエチレン性不飽和カルボン酸と反応させることにより得ることができる。そのような材料の例としては、ユニオン・カーバイド（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ）から商品記号「ＵＶＲ－６１０５」として入手可能な材料と、１当量のメタクリル酸との反応生成物が挙げられる。エポキシとフリーラジカル活性な官能基を有する材料で市販されているものとしては、日本国のダイセル化学（Ｄａｉｃｅｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）からの商品記号「サイクロマー（ＣＹＣＬＯＭＥＲ）」（たとえば、「サイクロマー（ＣＹＣＬＯＭＥＲ）Ｍ－１００」、「Ｍ－１０１」または「Ａ－２００」）として入手できる材料や、ラドキュアー・スペシャルティーズ（Ｒａｄｃｕｒｅ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｉｅｓ）からの商品記号「エベクリル（ＥＢＥＣＲＹＬ）－３６０５」として入手できる材料などがある。

【０１０７】

光重合開始剤化合物は、本明細書において開示されている歯科材料においては、その樹脂システムの硬化を開始させたり、その速度を上昇させるのに有効な量で用いるのが好ましい。有用な光重合性組成物は、安全な光源のもとで、先に挙げた成分を単に混合するだけで調製できる。その混合物を調製する際に、必要に応じて適切な不活性溶媒を用いてもよい。本発明の組成物の成分と容易に反応するようなことさえ無ければ、どのような溶媒を用いてもよい。好適な溶媒の例を挙げれば、たとえば、アセトン、ジクロロメタン、およびアセトニトリルなどがある。重合可能な液状材料を、重合性の液状または固体状材料のための溶媒として使用することもできる。たとえば、芳香族ヨードニウム錯体塩と増感剤とを、エポキシ官能性材料／ポリオール混合物の中に単に溶解させるだけで、溶媒を含まない組成物を調製することができるが、その溶解を促進するために穏やかに加熱をしてもよいし、加熱しなくてもよい。

【０１０８】

さらに別なタイプの硬化性樹脂としては、ペンダントした酸残基を有するものが挙げられ、その残基が、反応性の充填剤と水の存在下で硬化反応に加わることができる。好適な酸残基の例としては、カルボキシレート、ホスフェートおよびホスホネートなどが挙げられる。好適な化合物の例を挙げれば、ポリアクリル酸；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、グルタコン酸、アコニット酸、シトラコン酸、メサコン酸、フマル酸、チグリン酸、およびそれらの組み合わせからのポリマー；グリセロールジメタクリレートホスフェート；クエン酸ジメタクリレート；およびプロピオン酸ジメタクリレート、ならびにそれらの組み合わせなどがある。

【０１０９】

本発明の歯科材料には、場合によっては、口腔環境で使用するのに適した補助剤が含まれていてもよく、そのようなものとしてはたとえば、着色剤、香味剤、抗菌剤、芳香剤、安定剤、粘度調節剤、およびフルオリド放出材料などが挙げられる。たとえば、フルオリド放出性ガラスを本発明の歯科材料またはガラスに添加して、たとえば口腔内で使用したときに、長期間にわたってフルオリドが放出されるというメリットを与えることができる。フルオロアルミノシリケートガラスであれば、特に好ましい。特に好ましいフルオロアルミノシリケートガラスは、たとえば米国特許第５，３３２，４２９号明細書（ミトラ（Ｍｉｔｒａ）ら）に記載されているような、シラノール処理をしたものである。その他好適な補助剤としては、たとええば、蛍光および／または乳光を付与するような薬剤がある。

【０１１０】

作製方法

本発明の１つの実施態様においては、歯科用材料または補綴用材料を、ガラス、ガラス－セラミック、またはセラミックを硬化性樹脂と混合することによって、作製する。歯科材料は、各種の容器、たとえばカプセル、シリンジ、フォリ・パッケージ（ｆｏｌｉ ｐａｃｋａｇｅ）、カートリッジなどの形態で提供することができる。次いで、その歯科用材料または補綴用材料を所望の形状に成形してから硬化性樹脂を硬化させることによって、歯科用物品や歯科矯正装置を形成させることができる。

【０１１１】

典型的には、この歯科材料は最初は粘稠な材料、たとえばペースト状であって、ペーストをコンパウンディングするための各種標準的な方法を用いることで、複合材料を形成させる。通常は、最適な混合ができ、材料に不連続性を与えるたとえばボイドやクラックの発生を最小限に抑えるような方法を用いるべきである。たとえば、ペーストのコンパウンディング、成形あるいは硬化のいずれの段階においても、真空にしたり加圧するのが有益である。圧力は各種の手段を用いてかけることが可能であるが、たとえば、静水圧法、一軸加圧法、遠心法、衝撃法あるいは加圧ガス法などがある。場合によっては、各種の段階で熱を加えてもよい。しかしながら、硬化の際には、内部歪みを最小限とするためには、サンプル中の温度を均一に保つのが好ましい。コンパウンディングおよび押出しの際には、ボイドや気泡のような材料の不連続性を最小にする、好ましくは全く無くす、方法が好

ましい。

【０１１２】

歯科用材料または補綴用材料のミルブランクは、たとえば、当業者には公知の、円筒状、棒状、多角形、卵形、円板状など、所望の形状と大きさに作製することができる。型は各種の材料を用いて作製することができるが、たとえば、ステンレス鋼、コバルト合金、ニッケル合金、アルミニウム合金、プラスチック、ガラス、セラミック、またはそれらの組み合わせなどが挙げられる。別な方法として、ブランクを各種所望の形状に形成あるいは成形するための各種の方法、たとえば射出成形、遠心注型、押出し成形などを採用することができる。硬化の際には、場合によっては、バネまたはその他の手段を用いて抑えることにより、内部応力を減少させることも可能である。ブランクの外側表面は、平滑で粘着性がないのが好ましい。

【０１１３】

硬化は、１段法または多段法で実施することができる。２段法プロセスでは、最初の硬化によって、ミリング加工または彫刻加工で加わる力に充分耐えうるような材料を与えるようにするのが好ましい。そうすることにより、第２段の硬化を、歯科用物品または歯科矯正装置をブランクからミリング加工したり、成形したりした後の複合材料に実施することができる。そのようなブランクについては、たとえば、国際公開第０１／１３８６２Ａ１号パンフレットに記載がある。

【０１１４】

硬化させたブロックをマウンティングスタブに取り付けて、ミリング機械にブランクを容易に固定することができる。マウンティングスタブは、ブランクが機械でミリング加工されている間、ブランクを保持するハンドルとして機能する。

【０１１５】

本発明のミルブランクをミリングするための各種の手段を用いて、所望の形状とモルホロジーを有する、患者一人一人に合わせた歯科補綴物を作り出すことができる。本明細書で使用するとき「ミリング」という用語は、材料を研削、ポリッシング、制御蒸発（ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ　ｖａｐｏｒｉｚａｔｉｏｎ）、放電ミリング（ＥＤＭ）、水ジェットまたはレーザーまたはその他の切断手段による切断、剥離（ｒｅｍｏｖｉｎｇ）、形削り（ｓｈａｐｉｎｇ）、彫刻（ｃａｒｖｉｎｇ）することを意味する。手工具または手動の装置を用いて手でブランクをミリングすることも可能ではあるが、補綴物は、機械、好ましくはコンピュータ制御のミリング装置、でミリング加工するのが好ましい。しかしながら、補綴物を作製し、本発明の複合材料のメリットを充分に発揮させるための好ましい装置は、ブランクをミリングすることが可能なＣＡＤ／ＣＡＭ装置、たとえば、シロナ（Ｓｉｒｏｎａ）のセレック（Ｃｅｒｅｃ）２マシンを使用することである。ＣＡＤ／ＣＡＭミリング装置を使用することによって、補綴物を効率的かつ精密に作ることができる。ミリングの際には、その接触領域は乾燥した状態でもよいし、あるいは潤滑剤を用いてフラッシュさせていてもよい。別な方法として、空気またはガス流れでフラッシュさせてもよい。適切な潤滑剤は当業者には公知であるが、たとえば、水、オイル、グリセリン、エチレングリコール、シリコーンなどが挙げられる。機械によるミリングの後で、患者一人一人の口腔の状態および／または審美的外観に合わせるために、ある程度の仕上げ、ポリッシング、調整が必要となるであろう。

【０１１６】

本発明のブランクを得るためには、典型的には以下の工程を実施する：ペーストのコンパウンディング；そのペーストの型への押出し；加熱、光、マイクロ波、電子ビームまたは化学硬化によるペーストの硬化；その型からのブランクの取り出しと、必要があれば過剰部分のトリミング；そして、場合によっては、必要に応じてホルダースタブへのマウンティング、の工程である。本発明の歯科用ミルブランクを作製するための方法の１例を挙げれば、以下の工程が含まれる：ａ）樹脂と充填剤を含むペーストの混合、ｂ）所望の形態へのペーストの成形、ｃ）ペーストからの材料の不連続性の最小化、ｄ）ペーストの硬化によるブランクの形成、ｅ）ブランクの内部応力の除去。

【０１１７】
場合によっては、ペーストの成形に型を使用するときに、その型から、過剰のペースト材料をトリミングすることができる。次いで、硬化させたペーストを型から取り出す。ミルブランクを作製する際に実施することが可能な、また別な任意工程としては、硬化させたペーストにハンドルを取り付けることがある。そのハンドルが、ホルダースタブであるのが好ましい。
【０１１８】
本発明のミルブランクは、その材料における内部応力が最小となるような方法で硬化させるのがよい。これは、たとえば、硬化プロセスの間その複合材料に圧をかけておくことによって、実施することができる。別な方法としては、収縮によって発生する内部応力を避けることが、ミルブランク成分を選択して、硬化時に組成物全体として収縮をほとんど、または全く示さないようにすることによって達成できることもある。好適な硬化方法では、光を使用して、複合材料を急速硬化させる。この急速硬化の間、場合によっては温度を調整・調節することもできる。急速硬化法では、応力を除去するために、その後で加熱処理する必要がある。硬化させたブランクを加熱処理するためには、そのブランクを充分な時間、充分な温度に加熱して、内部応力を効果的に除いて、そのブランクが熱衝撃試験に合格するようにする必要がある。そのブランクを、ブランクの樹脂成分のT_g（ガラス転移温度）またはそれ以上の温度にまで上げるのが好ましい。ブランクをT_gよりも高い温度に加熱して、その温度で少なくとも約１．５時間保つのがより好ましい。
【０１１９】
硬化させたブランクを加熱処理する方法の一例を挙げれば、ブランクを炉の中に入れ、炉の温度を、たとえば、３～５℃／分の速度で上昇させて、ブランクの樹脂成分のほぼT_gとする。加熱処理が完了したら、そのブランクを、室温の水の中に浸漬させるか、または周囲温度によって徐々に冷却することによって、室温に平衡な状態とさせる。別な方法として、予備加熱してある炉の中にブランクを置き、その炉の温度をT_gまたはそれより高い温度に充分な時間維持することにより加熱処理を実施して、複合材料ブランクの内部応力を除去することもできる。
【０１２０】
本発明のブランクを硬化させるためのまた別な方法では、低強度の光線を使用してゆっくりと硬化させる。この方法では、長い時間をかけて硬化させるので内部応力を最小限に抑えることができ、これで得られる硬化ブランクは熱衝撃試験に合格する。約２４時間を超える時間をかけて硬化を起こさせるのが好ましいが、適切な装置と手順を用いれば、硬化時間をより短くすることも可能であると考えられる。この硬化の進行状態は、硬化の際に、予め決めておいた時間毎に材料のサンプルを調べることにより評価でき、バーコル硬度を測定することによって硬化の進行状態を評価することができる。
【０１２１】
本発明のミルブランクの応力を除去するためには別の方法も使用できるが、それには、熱以外の形態のエネルギー、たとえば、音波エネルギーまたはマイクロ波エネルギーを与えることも含まれる。
【０１２２】
本発明の用途に記載されるセラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、本明細書に記載されたように、前記セラミック、ガラス、およびガラス－セラミックを含む、歯科用物品および歯科矯正装置を作製するのに有用である。本明細書に記載されたセラミック、ガラス、およびガラス－セラミックは、形成（ｆｏｒｍｅｄ）、注型（ｍｏｌｄｅｄ）、形削り（ｓｈａｐｅｄ）、加圧（ｐｒｅｓｓｅｄ）などの方法で、歯科用物品および歯科矯正装置の形状にすることができる。
【０１２３】
１つの実施態様においては、歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法には、歯科用物品または歯科矯正装置を任意に設計する工程；前記任意の設計に基づいて歯科用または矯正用ミルブランクを彫刻する工程；が含まれるが、ここで、その歯科用ミルブランク

には、本明細書に記載された少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックを含むセラミックが含まれる。ミルブランクまたは歯科用物品もしくは歯科矯正装置は、本明細書に記載されたようにして、さらに熱処理されてもよい。

【０１２４】

また別な実施態様においては、歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法には、歯科用物品または歯科矯正装置を設計する工程；ガラスをそのガラスのT_gよりも高い温度に加熱してガラスを融合させて（あるいは、プレフォーム（ｐｅｒｆｏｒｍ）の場合なら成形して）前記任意の設計に基づく形状を有する歯科用物品または歯科矯正装置を形成させる工程；およびその融合させた物品を冷却させる工程；が含まれるが、ここで、そのガラスには、本明細書に記載された少なくとも１種のガラスが含まれる。その融合物品をさらに加熱処理して、ガラス－セラミックを含む物品を形成させてもよい。そのガラスの形態は、粒子、粉体、ナノクラスター、繊維、フレーク、ホイスカー、ブロック、ブランク、ビーズなど、あるいはそれらの組み合わせであってよい。

【０１２５】

また別な実施態様においては、歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法には、歯科用物品または歯科矯正装置を任意に設計する工程；セラミック、ガラス、またはガラス－セラミックを硬化性樹脂と組み合わせて混合物を形成する工程；前記任意の設計に基づく形状に歯科用物品または歯科矯正装置を成形する工程；前記混合物を硬化させて歯科用物品または歯科矯正装置を形成する工程；が含まれるが、ここで前記セラミックには、本明細書に記載された少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックが含まれる。

【０１２６】

また別な実施態様において、本発明は、金属酸化物源を含む粒子を適切な基材の上にプラズマ噴霧または加熱噴霧して、粒子を融合させて成形物品を形成させる工程と、場合によってはその成形した物品または歯科矯正装置をその基材から分離する工程とを含む、歯科用物品または歯科矯正装置を作製する方法を提供するが、ここで、その成形物品には、本明細書に記載された少なくとも１種のガラスが含まれる。有用な基材としては、シリカ、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、リン酸モノアンモニウム、ジルコンまたは酸化アルミニウムなどの混合材を含む耐火材料が挙げられる。幾つかの実施態様においては、金属基材を使用してもよい。

【０１２７】

使用

本明細書に開示されている歯科材料、ガラス、セラミック、およびガラス－セラミックは、たとえば、歯科用接着剤、人工歯冠、前歯または後歯充填、鋳造材料、窩洞裏装材、ペースト、セメント、コーティング組成物、ミルブランク、歯科矯正装置、歯科用物品、修復材、義歯、およびシーラントなどに使用することができる。たとえば、本発明の修復材を口腔の中に直接用いて、形成または成形させ、その場で硬化させるか、または別な方法として、口腔の外で補綴物を作製し、次いで、口腔の中の所定の場所に接着させることもできる。

【０１２８】

医師は一般に、歯科材料においては、素早く容易に配列できる、言い換えれば、時間が節約できるような取扱特性を有していることを望んでいる。たとえば、歯科修復処置においては、歯科材料がスランプ（たとえば、流動や変形）しないことが、場合によっては望ましいが、その理由は、医師がその材料を口腔中に装入して、その材料をカントゥアリングおよびフェザリングによって処理した後には、その材料が硬化するまでは、そのようにして与えた形状がそのままの形で残ることを、医師が一般的には望むからである。修復材による処理に用いる材料は、充分に高い降伏応力を有しているために、通常はスランプすることはない；すなわち、重力の応力では流れることはない。材料の降伏応力は、その材料に流動を起こさせるのに必要な最低の応力であって、Ｃ．Ｗ．マコスコ（Ｍａｃｏｓｋｏ）『レオロジー・プリンシプルズ・メジャメンツ・アンド・アプリケーションズ（Ｒｈｅｏｌｏｇｙ　Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ，　Ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔｓ，　ａｎｄ　Ａｐｐ

ｌｉｃａｔｉｏｎｓ）』（ＶＣＨ・パブリッシャーズ・インコーポレーテッド（ＶＣＨ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，Ｉｎｃ．）、ニューヨーク（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）、１９９４）ｐ．９２に記載がある。重力による応力がその材料の降伏応力よりも小さい場合には、その材料の流動が起きることはない。しかしながら、重力による応力は、取り付けた歯科材料の質量、さらには形状によって変わる。

【０１２９】

「カントゥアリング（ｃｏｎｔｏｕｒｉｎｇ）」という用語は、（歯科用器具を用いて）材料を、天然歯の歯科解剖学的構造に似せた形状を作製するプロセスのことを指す。容易にカントゥアリングができるようにするには、その材料の粘度が充分に高くて、歯科用器具を用いて処置をした後の形状を保持しなければならないが、それでもなお、材料の成形が困難となる程に粘度が高いものであってはならない。「フェザリング（ｆｅａｔｈｅｒｉｎｇ）」という用語は、歯科材料を薄膜として、その材料を天然歯列の中に調和させるためのプロセスのことを指す。これは、歯科用器具を用いて、処置した材料と天然歯列の境目のところで実施する。さらに、歯科材料が配置用の器具に粘着するようなことがなく、形状や表面のトポロジーがさらに変化するようなことを最小限にとどめるのが望ましい。

【０１３０】

本発明の歯科材料が修復材であるような実施態様においては、その歯科材料が、スランプが全くまたはほとんど無く、それでもたとえば、窩洞形成には容易に適合し、カントゥアリングやフェザリングが容易に可能であるのが好ましい。本発明の歯科材料は、配置用の器具に粘着するようなことがないのが好ましく、また全体として、たとえば、歯牙構造の修復のような歯科処置において迅速かつ容易に使用できる点で有利である。

【０１３１】

ある種の実施態様においては、本発明は、硬化させることによって、以下において述べるような望ましい性質をバランス良く与えることが可能な歯科材料を提供するが、そのような性質としては、たとえば、低乳白度、低体積収縮値、高直径引張強度、高圧縮強度、ポリッシングした時の光沢の高保持性などが挙げられる。

【０１３２】

本発明の歯科材料を硬化させて、たとえば、歯科用物品および歯科矯正装置を形成させることができる。本明細書に開示されているような、硬化性樹脂とセラミックを含む歯科材料を用いる方法においては、歯科材料を歯の近傍または上に置き、次いで医師または技工士が処置を施して、その材料のトポロジーを変化させ、次いで樹脂を硬化させることができる。これらの工程は、この順で実施しても良いし、順序を変えてもよい。たとえば、その歯科材料がミルブランクまたは物品または歯科矯正装置である場合、一般的には硬化工程を完了させた後で、その歯科材料のトポグラフィーを変化させる。歯科材料のトポグラフィーを変化させることは、各種の方法で実施することができ、たとえば、手で操作する器具を用いて彫刻または手動操作をしてもよいし、あるいは、義歯およびミルブランクの場合、機械またはコンピュータ支援装置（たとえば、ＣＡＤ／ＣＡＭミリングマシン）を用いてもよい。場合によっては仕上げ工程で、ポリッシュ、仕上げ、あるいは歯科用物品上へのコーティングの塗布などを実施してもよい。

【０１３３】

歯科用物品または歯科矯正装置を、歯牙または骨構造に取り付けるには、慣用されているセメントまたは接着剤や、その他の手段たとえば、ガラスアイオノマー、樹脂セメント、リン酸亜鉛、ポリカルボン酸亜鉛、コンポマー（ｃｏｍｐｏｍｅｒ）、樹脂変性ガラスなどが用いられる。さらに、材料を、場合によっては、補修、矯正、または審美性増強など各種の目的のためのミリング加工した物品または歯科矯正装置に、取り付けることも可能である。その追加の材料は、１種または複数の異なったシェードまたはカラーとすることができる。その追加の材料は、複合材料であっても、セラミックであっても、あるいは金属であってもよい。歯科用陶材または軽く硬化させた複合材料であるのが好ましい。

【０１３４】

強度は、圧縮強度（ＣＳ）および直径引張強度（ＤＴＳ）のような機械的測定によって、その特性を表すことができる。歯科補修物、歯牙の置換え物、および修復物の上に対して、咀嚼によって力が加わるので、歯科材料において圧縮強度が高いということは有利なのである。本明細書において開示される歯科用物品および歯科矯正装置のいくつかの実施態様では、望ましい審美的品質、たとえば、高い半透明性、高い光沢、および繰り返し摩耗に暴露させた後でのポリッシュの高い維持性などを示す。

【０１３５】

歯科用物品または歯科矯正装置の審美的品質は、（歯科業界ではよく理解されていることではあるものの）いくぶん主観的な特性ではあるが、１つの形態において、マクベス値（ＭａｃＢｅｔｈ　ｖａｌｕｅ）を測定することによって定量化するのが好ましいが、その場合マクベス値が低い程、視覚的な乳白度が低いことを示す。視覚的な乳白度は、歯科用物品または歯科矯正装置の半透明性レベルを代表するものである。視覚的な乳白度が低いのが望ましいが、それは、硬化させた歯科材料が本物そっくりの艶を有するからである。

【０１３６】

歯科用物品または歯科矯正装置の半透明性が高いことは、その材料の審美的特性と品質に寄与する。そのような物品および歯科矯正装置のポリッシング性もまた、その材料の審美的特性と品質に寄与する。そのような物品および歯科矯正装置が、ポリッシングをすることで、光沢のある仕上がりと、本物そっくりの艶が得られるような性能が、大いに望ましい。そのような物品および歯科矯正装置の性能でさらに大きなメリットがあるのは、繰り返しての摩耗的な接触、たとえば歯磨きがあっても、その艶を保持することである。驚くべきことには、本明細書において開示される歯科用物品および歯科矯正装置のいくつかの実施態様では、高いポリッシング性があり、かつ、歯磨きを繰り返した後でも、ポリッシュとつやを維持することができる、ということが見出された。

【０１３７】

本発明の歯科材料、歯科用物品、および歯科矯正装置は、組み合わせてキットとすることができるが、ここで、少なくとも１種の物品または歯科矯正装置が、本発明の歯科材料、歯科用物品または歯科矯正装置である。このキットには、１種または複数のその他の構成要素が含まれていてもよいが、そのようなものの例としては、たとえば、歯科用ミルブランク、ボンディング剤、ミリング潤滑剤、口腔内環境で使用するのに適したカラーマッチング組成物、印象材、器具、歯科用複合材料、ペースト、歯科用陶材、研磨材、歯科矯正用接着剤、接着剤用プライマー、歯科矯正装置位置決めツール、これらの要素単独または各種他の（１種または複数の）要素との組合せで使用する場合の取扱説明書、およびそれらの組み合わせなどが挙げられる。

【０１３８】

本明細書に記載されたセラミック、ガラス、およびガラス－セラミックのその他の用途としては、ガラスアイオノマーセメントで使用するための反応性充填材（米国特許第６，１３６，８８５号明細書、国際公開第０２／０８５３１３号パンフレット、および米国特許第５，１３０，３４７号明細書に記載あり）；火炎噴霧により適用される歯科修復用材料（米国特許第６，９３８，９９０Ｂ１号明細書に記載あり）；米国特許第６，３４２，４５８Ｂ１号明細書に記載のある整形方法；歯科用ミルブランク（米国特許第６，３９４，８８０号明細書に記載あり）；ガラス溶浸（ｉｎｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）のための多孔質材料（米国特許第５，９１０，２７３号明細書および同第５，２５０，３５２号明細書に記載あり）などが挙げられる。

【実施例】

【０１３９】

実施例において非晶質ガラスビーズを作製するために用いた原料物質は、特に断らない限り、下記の供給源より入手した。

【０１４０】

【表１】

原料物質	供給源
アルミナ粉体 (Al_2O_3)	アリゾナ州トゥーソン (Tucson, AZ) のコンデア・ビスタ (Condea Vista) から、商品記号「APA-0.5」として入手
酸化カルシウム粉体 (CaO)	マサチューセッツ州ワードヒル (Ward Hill, MA) のアルファ・アエザル (Alfa Aesar) から入手
フッ化カルシウム粉体 (CaF_2)	アルファ・アエザル (Alfa Aesar) から入手
酸化セリウム粉体 (CeO_2)	仏国ローヌ・プーラン (Rhone-Poulenc, France) から入手
酸化クロム粉体 (Cr_2O_3)	ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI) のアルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ジスプロシウム粉体 (Dy_2O_3)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化エルビウム粉体 (Er_2O_3)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ユウロピウム粉体 (Eu_2O_3)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ガドリニウム粉体 (Gd_2O_3)	カリフォルニア州マウンテン・パス (Mountain Pass, CA) のモリコープ・インコーポレーテッド (Molycorp Inc.) から入手
酸化ハフニウム粉体 (HfO_2)	オレゴン州オールバニー (Albany, OR) のテレダイン・ワー・チャン・オールバニー・カンパニー (Teledyne Wah Chang Albany Company) から入手
酸化鉄粉体 (Fe_2O_3)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ランタン粉体 (La_2O_3)	モリコープ・インコーポレーテッド (Molycorp Inc.) から入手
炭酸リチウム粉体 (Li_2CO_3)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化マグネシウム粉体 (MgO)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化マンガン粉体 (MnO)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ネオジム粉体 (Nd_2O_3)	モリコープ・インコーポレーテッド (Molycorp Inc.) から入手
酸化ニオブ粉体 (Nb_2O_5)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化リン粉体 (P_2O_5)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
シリカ粉体 (SiO_2)	アルファ・アエザル (Alfa Aesar) から入手
重炭酸ナトリウム粉体 ($NaHCO_3$)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
酸化ストロンチウム粉体 (SrO)	アルファ・アエザル (Alfa Aesar) から入手
酸化タンタル粉体 (Ta_2O_5)	アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から入手
二酸化チタン粉体 (TiO_2)	ジョージア州サバンナ (Savannah, GA) のケミラ・インコーポレーテッド (Kemira Inc.) から入手
酸化イットリウム粉体 (Y_2O_3)	マサチューセッツ州ニュートン (Newton, MA) の H. C. スターク (H. C. Stark) から入手
イットリア安定化酸化ジルコニウム粉体 (Y-PSZ)	ジョージア州マリエッタ (Marietta, GA) のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド (Zirconia Sales, Inc.) から商品記号「HSY-3」として入手

【０１４１】

【表２】

これらの実施例に記載された、光硬化可能な樹脂を作製するのに使用した原料の、内容、供給源、および略称

略称	内容	供給源
ﾋﾞｽ-GMA	2,2-ﾋﾞｽ[4-(2-ﾋﾄﾞﾛｷｼ-3-ﾒﾀｸﾘﾛｲﾙｵｷｼﾌﾟﾛﾎﾟｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ(CAS番号1565-94-2)	当業者公知の一般的に受け入れられている手順に従って合成
UDMA	ｼﾞｳﾚﾀﾝｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ(CAS番号41137-60-4)、「ﾛｰｱﾒｱ(ROHAMERE)6661-0」として市販されているもの	ﾏｻﾁｭｰｾｯﾂ州ﾓｰﾙﾃﾞﾝ(Malden, MA)のﾛｰﾑ･ﾃｯｸ･ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｰﾃｯﾄﾞ(Rohm Tech, Inc.)
ﾋﾞｽ-EMA6	ｴﾄｷｼﾙ化(6ﾓﾙ･ｴﾁﾚﾝｵｷｼﾄﾞ)ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙAｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ(CAS番号41637-38-1)、「ｻｰﾄﾏｰ(Sartomer)CD541」として市販されているもの	ﾍﾟﾝｼﾙﾊﾞﾆｱ州ｴｸｽﾄﾝ(Exton, PA)のｻｰﾄﾏｰ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ(Sartomer Co.)
TEGDMA	ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ	ｻｰﾄﾏｰ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ(Sartomer Co.)
CPQ	ｼｮｳﾉｳｷﾉﾝ	ﾐｽﾞｰﾘ州ｾﾝﾄﾙｲｽ(St. Louis, MO)のｼｸﾞﾏｰｱﾙﾄﾞﾘｯﾁ(Sigma-Aldrich)
DPIHFP	ｼﾞﾌｪﾆﾙﾖｰﾄﾞﾆｳﾑﾍｷｻﾌﾙｵﾛﾎｽﾌｪｰﾄ	ﾆｭｰｼﾞｬｰｼﾞｰ州ﾜｰﾄﾞ･ﾋﾙ(Ward Hill, NJ)のｼﾞｮﾝｿﾝ･ﾏｾｲ(Johnson Matthey)、ｱﾙﾌｧ･ｱｴｻﾞﾙ･ﾃﾞｨﾋﾞｼﾞｮﾝ(Alfa Aesar Division)
EDMAB	4-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ安息香酸ｴﾁﾙ	ｼｸﾞﾏｰｱﾙﾄﾞﾘｯﾁ(Sigma-Aldrich)
BHT	2,6-ｼﾞ-tert-ﾌﾞﾁﾙ-4-ﾒﾁﾙﾌｪﾉｰﾙ	ｼｸﾞﾏｰｱﾙﾄﾞﾘｯﾁ(Sigma-Aldrich)
ﾉﾙﾌﾞﾛｯｸ(NORBLOC)7966	2-(2'-ﾋﾄﾞﾛｷｼ-5'-ﾒﾀｸﾘﾙｵｷｼｴﾁﾙﾌｪﾆﾙ)-H-ﾍﾞﾝｿﾞﾄﾘｱｿﾞｰﾙ(CAS番号96478-09-0)	ﾍﾟﾝｼﾙﾊﾞﾆｱ州ﾀｲﾀｽﾋﾞﾙ(Titusville, PA)のﾔﾝｾﾝ･ﾌｧｰﾏｼｭｰﾃｨｶﾙｽﾞ(Janssen Pharmaceuticals)
HEMA	ﾒﾀｸﾘﾙ酸2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ	ﾃﾞｸﾞｯｻ･ｺｰﾎﾟﾚｰｼｮﾝ(Degussa Corp.)/ﾛｰﾑ･ｱﾒﾘｶ･ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｰﾃｯﾄﾞ(Rohm America Inc.)

【０１４２】

実施例１

ポリウレタンライニングをしたミルに、８１９．６グラム（ｇ）のアルミナ粒子（「ＡＰＡ－０．５」）、８１８ｇの酸化ランタン粒子（モリコープ・インコーポレーテッド（Ｍｏｌｙｃｏｒｐ　Ｉｎｃ．）から入手）、３６２．４ｇのイットリア安定化酸化ジルコニウム粒子（公称組成：９４．６重量％ZrO_2（＋HfO_2）および５．４重量％Y_2O_3（ジョージア州マリエッタ（Ｍａｒｉｅｔｔａ，ＧＡ）のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド（Ｚｉｒｃｏｎｉａ　Ｓａｌｅｓ　Ｉｎｃ．）から商品記号「ＨＳＹ－３」として入手）、１０５０ｇの蒸留水、および約２０００ｇのジルコニア練和媒体（ニュージャージー州バウンド・ブルック（Ｂｏｕｎｄ　Ｂｒｏｏｋ）のトーソー・セラミック・ディビジョン（Ｔｏｓｏｈ　Ｃｅｒａｍｉｃｓ　Ｄｉｖｉｓｉｏｎ）から、商品記号「ＹＴＺ］として入手）を仕込んだ。この混合物を１２０回転／分（ｒｐｍ）で４時間練和

して、成分を完全に混合させた。練和後、練和媒体を取り除き、スラリーをガラス（「パイレックス（ＰＹＲＥＸ）（登録商標）」）製のパンの中に注ぎ込み、ヒートガンを使用して乾燥させた。乾燥させた混合物を乳鉢と乳棒を用いて磨砕してから、７０－メッシュの篩（開口寸法２１２マイクロメートル）で篩い分けた。粉砕と篩い分けをしてから、粒子の幾分かを水素／酸素のトーチフレーム中に入れた。その多相粒子を融解させて、それによって融解された非晶質ガラスビーズを発生させるために用いた水素トーチは、ベツレヘム（Ｂｅｔｈｌｅｈｅｍ）ベンチトーチであって、水素と酸素を以下の速度で供給した。内環での水素の流量は８リットル（標準状態）／分（ＳＬＰＭ）、酸素の流量は３ＳＬＰＭであった。外環での水素の流量は２３リットル（標準状態）／分（ＳＬＰＭ）、酸素の流量は９．８ＳＬＰＭであった。乾燥させ、粒径を揃えた粒子を直接水素トーチフレームの中に供給し、そこで融解させてから、その上に冷水（約２Ｌ／分）を流している、傾斜を付けたステンレス鋼の表面（幅約２０インチ、傾斜角４５度）に輸送させた。この手順で得られた非晶質ビーズの粒径は、３０～１５０ミクロンであった。

【０１４３】

約５０ｇのその非晶質ビーズをグラファイトダイの中に入れて、一軸プレス装置（カリフォルニア州ブレア（Ｂｒｅａ，ＣＡ）のサーマル・テクノロジー・インコーポレーテッド（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｉｎｃ．）から、商品記号「ＨＰ－５０」として入手）を用いて、熱間圧縮させた。この熱間圧縮はアルゴン雰囲気下９６０℃で、１３．８メガパスカル（ＭＰａ）（２０００ポンド／平方インチ（２ｋｓｉ））の圧力をかけて実施した。得られたディスクは、直径約４８ミリメートル、厚み約５ｍｍであった。さらなる熱間圧縮実験を行って、追加のディスクを作製した。図１は、この熱間圧縮した材料の切断片（厚み２ｍｍ）の光学顕微鏡写真であって、その透明度を示している。

【０１４４】

こうして得られた熱間圧縮したガラス材料のヤング率（Ｅ）を超音波試験システム（ワシントン州リッチランド（Ｒｉｃｈｌａｎｄ，ＷＡ）のノルテック（Ｎｏｒｔｅｋ）から、商品記号「ＮＤＴ－１４０」として入手）を用いて測定したところ、約１３０～１５０ＧＰａの範囲に入っていることがわかった。

【０１４５】

こうして得られた熱間圧縮した材料の平均微小硬度は以下のようにして測定した。熱間圧縮した材料の試験片（大きさ約２～５ミリメートル）を、固定用樹脂（イリノイ州レーク・ブラフ（Ｌａｋｅ　Ｂｌｕｆｆ，ＩＬ）のビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ，Ｌｔｄ）から商品記号「エポメット（ＥＰＯＭＥＴ）」として入手）の中に固定した。樹脂から作った円筒は、その直径が約２．５ｃｍ（１インチ）で、背（すなわち高さ）が約１．９ｃｍ（０．７５インチ）であった。固定したサンプルは、通常のグラインダー／ポリッシャー（ビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ　Ｌｔｄ．）から商品記号「エポメット（ＥＰＯＭＥＴ）」として入手したもの）を用いてポリッシングし、そして、仕上げポリッシング工程では通常のダイヤモンドスラリーの１マイクロメートルのダイヤモンドスラリー（ビューラー・リミテッド（Ｂｕｅｈｌｅｒ　Ｌｔｄ．）から商品記号「メタディ（ＭＥＴＡＤＩ）」として入手したもの）を用いて、ポリッシングした試料切断面を得た。

【０１４６】

微小硬度の測定には従来タイプのビッカース圧子を取り付けた微小硬度試験器（たとえば、日本国東京の（株）ミツトヨ（Ｍｉｔｕｔｏｙｏ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）から商品記号「ミツトヨ（ＭＩＴＵＴＯＹＯ）ＭＶＫ－ＶＬ」として入手）を使用し、押し込み荷重として５００ｇを用いた。微小硬度の測定は、ＡＳＴＭ試験方法Ｅ３８４「テスト・メソッズ・フォア・マイクロハードネス・オブ・マテリアルズ（Ｔｅｓｔ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｆｏｒ　Ｍｉｃｒｏｈａｒｄｎｅｓｓ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）（１９９１）」に記載されたガイドラインに従って行った。ここでの微小硬度の値は、２０回の測定の平均値であった。熱間圧縮した材料の平均微小硬度は約８．３ＧＰａであった。

【０１４７】

熱間圧縮した材料の平均押込み靱性は、微小硬度試験器（日本国東京の（株）ミツトヨ（Ｍｉｔｕｔｏｙｏ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）から商品記号「ミツトヨ（ＭＩＴＵＴＯＹＯ）ＭＶＫ－ＶＬ」として入手）で荷重５００ｇを用いて作った、ビッカースくぼみの頂部から延びたクラックの長さを測定することにより、計算した。押込み靱性（K_{IC}）は次式により計算した：

$$K_{IC}＝０．０１６（Ｅ／Ｈ）^{1/2}（Ｐ／ｃ）^{3/2}$$

ここで：

Ｅ＝材料のヤング率；

Ｈ＝ビッカース硬度；

Ｐ＝圧子にかけた力（ニュートン）；

ｃ＝くぼみから末端までのクラックの長さ

【０１４８】

靱性試験のためのサンプルは、先に述べた微小硬度試験の場合と同様にして、調製した。報告した押込み靱性の値は、５回の測定の平均値である。クラック（ｃ）は、走査型電子顕微鏡（「ＪＥＯＬ　ＳＥＭ」（ＪＳＭ６４００型））を用いて得た顕微鏡写真について、デジタルキャリパーを使って測定した。熱間圧縮した材料の平均押込み靱性は、１．４ＭＰａ・$m^{1/2}$であった。

【０１４９】

熱間圧縮した材料の熱膨張係数は熱分析計（コネチカット州シェルトン（Ｓｈｅｌｔｏｎ，ＣＴ）のパーキン・エルマー（Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ）から、商品記号「パーキン・エルマー・サーマル・アナライザー（ＰＥＲＫＩＮ　ＥＬＭＥＲ　ＴＨＥＲＭＡＬ　ＡＮＡＬＹＳＥＲ）」として入手）を用いて測定した。平均熱膨張係数は７．６×10^{-6}／℃であった。

【０１５０】

熱間圧縮した材料の熱伝導率は、ＡＳＴＭ標準「Ｄ５４７０－９５、試験方法Ａ」（１９９５）に従って測定した。平均熱伝導率は１．１５Ｗ／ｍ・Ｋであった。

【０１５１】

熱間圧縮したLa_2O_3－Al_2O_3－ZrO_2ガラスの半透明のディスクを、炉（電気加熱炉（カリフォルニア州ピコ・リベラ（Ｐｉｃｏ　Ｒｉｖｅｒａ，ＣＡ）のキース・ファーネシズ（Ｋｅｉｔｈ　Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ＫＫＳＫ－６６６－３１００型」として入手））の中で加熱処理したが、その条件は下記の通りである。ディスクをまず室温（約２５℃）から加熱して、約１０℃／分の速度で約９００℃まで昇温してから、９００℃で約１時間維持した。次いでそのディスクを約９００℃から約１３００℃まで、約１０℃／分の昇温速度で加熱し、１３００℃で約１時間保ってから、炉の電源を落として冷却して室温にまで戻した。もう１つの実験を上記と同様に実施したが、ただし、最終温度を１４００℃とした。

【０１５２】

図２（ａ、ｂ）は、それぞれ１３００℃および１４００℃で加熱処理した実施例１の材料のポリッシュした断片の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真であるが、この材料が微細な結晶質の性質を有していることや、また生成物の結晶性に加工条件がおよぼす影響がわかる。このポリッシングした切片は、通常の固定法およびポリッシング法を用いて調製した。

【０１５３】

加熱処理した実施例１の材料の一部の粉体Ｘ線回折と、ポリッシュしたサンプルの後方散乱モードでのＳＥＭの検討とから、顕微鏡写真の中の黒い部分が結晶質の$LaAl_{11}O_{18}$、グレーの部分が結晶質の$LaAlO_3$、白色の部分が結晶質の立方晶系／正方晶系ZrO_2であると考えられる。加熱処理した材料のヤング率（Ｅ）を、超音波試験システム（ワシントン州リッチランド（Ｒｉｃｈｌａｎｄ，ＷＡ）のノルテック（Ｎｏｒｔｅｋ）から商品記号「ＮＤＴ－１４０」として入手）を用いて測定したところ、約２６０ＧＰａであることがわかった。１３００℃で加熱処理した材料の平均微小硬度を、先に述べた方

法で測定すると、１８．３ＧＰａであることがわかった。１３００℃で加熱処理した材料の平均破壊靱性（K_{Ic}）を、先に述べた方法で測定すると、３．４ＭＰａ・$m^{1/2}$であることがわかった。

【０１５４】

１４００℃で加熱処理した材料の平均微小硬度を測定すると、１５．４ＧＰａであった。１４００℃で加熱処理した材料の平均破壊靱性（K_{Ic}）を測定すると、５．７ＭＰａ・$m^{1/2}$であった。

【０１５５】

破砕強度は、９０～１２５ミクロンの非晶質ビーズについて、米国特許第４，７７２，５１１号明細書（ウッド（Ｗｏｏｄ）ら）に記載の試験手順に従って測定した。（結晶化条件については、表Ｉを参照されたい。）比較のために、トーソー・セラミック（Ｔｏｓｏｈ　Ｃｅｒａｍｉｃｓ）から入手したＹＴＺ（イットリア正方晶系ジルコニア）結晶質ビーズ（粒径１００ミクロン）の破砕強度についても測定した。表Ｉに、ZrO_2と比較して、本発明のビーズ化ガラス－セラミック材料の強度が優れていることを示した。

【０１５６】

【表３】

表Ｉ
本発明のビーズ化ガラス－セラミック材料の破砕強度

材料	加熱処理、℃	外観	破砕強度、MPa
実施例１	1225	曇り/透明	1601
実施例１	1300	不透明	2282
ZrO_2（「YTZ」）	無し	不透明	1234

【０１５７】

実施例２～６２

実施例２～６２のビーズは、実施例１の記載と同様にして調製したが、ただし、使用した原料物質とその量は以下の表ＩＩに示した通りであり、原料物質の練和は、９０ｍＬのイソプロピルアルコール中で、２００ｇのジルコニア媒体（ニュージャージー州バウンド・ブルック（Ｂｏｕｎｄ　Ｂｒｏｏｋ）のトーソー・セラミック・ディビジョン（Ｔｏｓｏｈ　Ｃｅｒａｍｉｃｓ　Ｄｉｖｉｓｉｏｎ）から、商品記号「ＹＴＺ］として入手）を用い、１２０ｒｐｍで２４時間かけて行った。

【０１５８】

【表４】

表ＩＩ
ビーズの配合

実施例	成分の重量%	粉体バッチ量、g
2	La_2O_3: 45.06 Al_2O_3: 34.98 ZrO_2: 19.96	La_2O_3: 22.53 Al_2O_3: 17.49 ZrO_2: 9.98
3	La_2O_3: 42.29 Al_2O_3: 38.98 ZrO_2: 8.73	La_2O_3: 21.15 Al_2O_3: 19.49 ZrO_2: 9.37
4	La_2O_3: 39.51 Al_2O_3: 42.98 ZrO_2: 17.51	La_2O_3: 19.76 Al_2O_3: 21.49 ZrO_2: 8.76
5	La_2O_3: 36.74 Al_2O_3: 46.98 ZrO_2: 16.28	La_2O_3: 18.37 Al_2O_3: 23.49 ZrO_2: 8.14
6	La_2O_3: 38.65 Al_2O_3: 38.73 ZrO_2: 22.62	La_2O_3: 19.33 Al_2O_3: 19.37 ZrO_2: 11.31
7	La_2O_3: 40.15 Al_2O_3: 40.23 ZrO_2: 19.62	La_2O_3: 20.08 Al_2O_3: 20.12 ZrO_2: 9.81
8	La_2O_3: 43.15 Al_2O_3: 43.23 ZrO_2: 13.62	La_2O_3: 21.58 Al_2O_3: 21.62 ZrO_2: 6.81
9	La_2O_3: 35.35 Al_2O_3: 48.98 ZrO_2: 15.66	La_2O_3: 17.68 Al_2O_3: 24.49 ZrO_2: 7.83
10	La_2O_3: 32.58 Al_2O_3: 52.98 ZrO_2: 14.44	La_2O_3: 16.20 Al_2O_3: 26.49 ZrO_2: 7.22

【表５】

表ＩＩ（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体バッチ量、g
11	La_2O_3: 31.20 Al_2O_3: 54.98 ZrO_2: 13.82	La_2O_3: 15.60 Al_2O_3: 27.49 ZrO_2: 6.91
12	La_2O_3: 28.43 Al_2O_3: 58.98 ZrO_2: 12.59	La_2O_3: 14.22 Al_2O_3: 29.49 ZrO_2: 6.30
13	La_2O_3: 26.67 Al_2O_3: 55.33 ZrO_2: 18.00	La_2O_3: 13.34 Al_2O_3: 27.67 ZrO_2: 9.00
14	ZrO_2: 5.00 La_2O_3: 86.50 Al_2O_3: 8.50	ZrO_2: 2.50 La_2O_3: 43.25 Al_2O_3: 4.25
15	ZrO_2: 10.00 La_2O_3: 81.90 Al_2O_3: 8.10	ZrO_2: 5.00 La_2O_3: 40.95 Al_2O_3: 4.05
16	CeO_2: 41.40 Al_2O_3: 40.60 ZrO_2: 18.00	CeO_2: 20.70 Al_2O_3: 20.30 ZrO_2: 9.00
17	Al_2O_3: 41.00 ZrO_2: 17.00 Eu_2O_3: 41.00	Al_2O_3: 20.50 ZrO_2: 8.50 Eu_2O_3: 20.50
18	Al_2O_3: 41.00 ZrO_2: 18.00 Gd_2O_3: 41.00	Al_2O_3: 20.50 ZrO_2: 9.00 Gd_2O_3: 20.50
19	Al_2O_3: 41.00 ZrO_2: 18.00 Dy_2O_3: 41.00	Al_2O_3: 20.50 ZrO_2: 9.00 Dy_2O_3: 20.50
20	Al_2O_3: 40.90 Er_2O_3: 40.90 ZrO_2: 18.20	Al_2O_3: 20.45 Er_2O_3: 20.45 ZrO_2: 9.10

【表６】

表ＩＩ（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体バッチ量、g
21	La_2O_3: 35.00 Al_2O_3: 40.98 ZrO_2: 18.12 Nd_2O_3: 5.00	La_2O_3: 17.50 Al_2O_3: 20.49 ZrO_2: 9.06 Nd_2O_3: 2.50
22	La_2O_3: 35.00 Al_2O_3: 40.98 ZrO_2: 18.12 CeO_2: 5.00	La_2O_3: 17.50 Al_2O_3: 20.49 ZrO_2: 9.06 CeO_2: 2.50
23	La_2O_3: 35.00 Al_2O_3: 40.98 ZrO_2: 18.12 Eu_2O_3: 5.00	La_2O_3: 17.50 Al_2O_3: 20.49 ZrO_2: 9.06 Eu_2O_3: 2.50
24	La_2O_3: 35.00 Al_2O_3: 40.98 ZrO_2: 18.12 Er_2O_3: 5.00	La_2O_3: 17.50 Al_2O_3: 20.49 ZrO_2: 9.06 Er_2O_3: 2.50
25	HfO_2: 35.50 Al_2O_3: 32.50 La_2O_3: 32.50	HfO_2: 17.75 Al_2O_3: 16.25 La_2O_3: 16.25
26	La_2O_3: 41.7 Al_2O_3: 35.4 ZrO_2: 16.9 MgO: 6.0	La_2O_3: 20.85 Al_2O_3: 17.70 ZrO_2: 8.45 MgO: 3.00
27	La_2O_3: 39.90 Al_2O_3: 33.90 ZrO_2: 16.20 MgO: 10.00	La_2O_3: 19.95 Al_2O_3: 16.95 ZrO_2: 8.10 MgO: 5.00
28	La_2O_3: 43.02 Al_2O_3: 36.50 ZrO_2: 17.46 Li_2CO_3: 3.00	La_2O_3: 21.51 Al_2O_3: 18.25 ZrO_2: 8.73 Li_2CO_3: 1.50
29	La_2O_3: 41.70 Al_2O_3: 35.40 ZrO_2: 16.90 Li_2CO_3: 6.00	La_2O_3: 20.85 Al_2O_3: 17.70 ZrO_2: 8.45 Li_2CO_3: 3.00
30	La_2O_3: 38.80 Al_2O_3: 40.70 ZrO_2: 17.50 Li_2CO_3: 3.00	La_2O_3: 19.40 Al_2O_3: 20.35 ZrO_2: 8.75 Li_2CO_3: 1.50

【表７】

表ＩＩ（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体ﾊﾞｯﾁ量、g
31	La_2O_3: 43.02 Al_2O_3: 36.50 ZrO_2: 17.46 TiO_2: 3.00	La_2O_3: 21.51 Al_2O_3: 18.25 ZrO_2: 8.73 TiO_2: 1.50
32	La_2O_3: 43.02 Al_2O_3: 36.50 ZrO_2: 17.46 $NaHCO_3$: 3.0	La_2O_3: 21.51 Al_2O_3: 18.25 ZrO_2: 8.73 $NaHCO_3$: 1.50
33	La_2O_3: 42.36 Al_2O_3: 35.94 ZrO_2: 17.20 $NaHCO_3$: 4.50	La_2O_3: 21.18 Al_2O_3: 17.97 ZrO_2: 8.60 $NaHCO_3$: 2.25
34	La_2O_3: 43.02 Al_2O_3: 36.50 ZrO_2: 17.46 MgO: 1.50 $NaHCO_3$: 1.50 TiO_2: 1.50	La_2O_3: 21.51 Al_2O_3: 18.25 ZrO_2: 8.73 MgO: 0.75 $NaHCO_3$: 0.75 TiO_2: 0.75
35	La_2O_3: 43.00 Al_2O_3: 32.00 ZrO_2: 12.00 SiO_2: 13.00	La_2O_3: 21.50 Al_2O_3: 16.0 ZrO_2: 6.00 SiO_2: 6.50
36	Y_2O_3: 28.08 Al_2O_3: 58.48 ZrO_2: 13.44	Y_2O_3: 14.04 Al_2O_3: 29.24 ZrO_2: 6.72
37	Y_2O_3: 27.6 Al_2O_3: 57.50 ZrO_2: 14.90	Y_2O_3: 13.80 Al_2O_3: 23.75 ZrO_2: 7.45
38	Y_2O_3: 27.44 Al_2O_3: 57.14 ZrO_2: 15.43	Y_2O_3: 13.72 Al_2O_3: 28.57 ZrO_2: 7.71
39	Y_2O_3: 28.70 Al_2O_3: 55.70 ZrO_2: 15.50	Y_2O_3: 14.35 Al_2O_3: 27.85 ZrO_2: 7.75
40	Y_2O_3: 19.00 Al_2O_3: 51.00 ZrO_2: 17.90 La_2O_3: 12.10	Y_2O_3: 9.50 Al_2O_3: 25.50 ZrO_2: 8.95 La_2O_3: 6.05

【表８】

表ＩＩ（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体ﾊﾞｯﾁ量、g
41	Y_2O_3: 19.30 Al_2O_3: 50.50 ZrO_2: 17.80 Nd_2O_3: 12.40	Y_2O_3: 9.65 Al_2O_3: 25.25 ZrO_2: 8.90 Nd_2O_3: 6.20
42	Y_2O_3: 19.10 Al_2O_3: 50 ZrO_2: 17.80 Gd_2O_3: 13.10	Y_2O_3: 9.55 Al_2O_3: 25.00 ZrO_2: 8.90 Gd_2O_3: 6.55
43	Y_2O_3: 19.00 Al_2O_3: 49.70 ZrO_2: 17.55 Er_2O_3: 13.80	Y_2O_3: 9.50 Al_2O_3: 24.85 ZrO_2: 8.77 Er_2O_3: 6.90
44	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 Li_2CO_3: 4.50	Y_2O_3: 13.70 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 Li_2CO_3: 2.25
45	HfO_2: 20.08 Al_2O_3: 46.55 Y_2O_3: 25.37	HfO_2: 14.04 Al_2O_3: 23.27 Y_2O_3: 12.67
46	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 MgO: 4.50	Y_2O_3: 13.7 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 MgO: 2.25
47	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 CaO: 4.50	Y_2O_3: 13.70 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 CaO: 2.25
48	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 TiO_2: 4.50	Y_2O_3: 13.70 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 TiO_2: 2.25
49	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 $NaHCO_3$: 4.50	Y_2O_3: 13.70 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 $NaHCO_3$: 2.25
50	Y_2O_3: 27.40 Al_2O_3: 50.30 ZrO_2: 17.80 SiO_2: 4.50	Y_2O_3: 13.70 Al_2O_3: 25.15 ZrO_2: 8.90 SiO_2: 2.25

【表９】

表１１（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体ﾊﾞｯﾁ量、g
51	Al_2O_3: 31.20 La_2O_3: 34.00 ZrO2: 14.80 CaF_2: 20.00	Al_2O_3: 15.60 La_2O_3: 17.00 ZrO_2: 7.40 CaF_2: 10.00
52	Al_2O_3: 35.73 La_2O_3: 42.17 ZrO_2: 17.10 P_2O_5: 5.00	Al_2O_3: 17.87 La_2O_3: 21.08 ZrO_2: 8.55 P_2O_5: 2.50
53	Al_2O_3: 35.73 La_2O_3: 42.17 ZrO_2: 17.10 Nb_2O_5: 5.00	Al_2O_3: 17.87 La_2O_3: 21.08 ZrO_2: 8.55 Nb_2O_5: 2.50
54	Al_2O_3: 35.73 La_2O_3: 42.17 ZrO_2: 17.10 Ta_2O_5: 5.00	Al_2O_3: 17.87 La_2O_3: 21.08 ZrO_2: 8.55 Ta_2O_5: 2.50
55	Al_2O_3: 35.73 La_2O_3: 42.17 ZrO_2: 17.10 SrO: 5.00	Al_2O_3: 17.87 La_2O_3: 21.08 ZrO_2: 8.55 SrO: 2.50
56	Al_2O_3: 35.73 La_2O_3: 42.17 ZrO_2: 17.10 Mn_2O_3: 5.00	Al_2O_3: 17.87 La_2O_3: 21.08 ZrO_2: 8.55 Mn_2O_3: 2.50
57	Al_2O_3: 36.50 La_2O_3: 43.04 ZrO_2: 17.46 Fe_2O_3: 3.00	Al_2O_3: 18.25 La_2O_3: 21.52 ZrO_2: 8.73 Fe_2O_3: 1.50
58	Al_2O_3: 36.50 La_2O_3: 43.04 ZrO_2: 17.46 Cr_2O_3: 3.00	Al_2O_3: 18.25 La_2O_3: 21.52 ZrO_2: 8.73 Cr_2O_3: 1.50
59	CaO: 36.00 Al_2O_3: 44.00 ZrO_2: 20.00	CaO: 18.00 Al_2O_3: 22.00 ZrO_2: 10.00
60	La_2O_3: 40.90 Al_2O_3: 40.98 ZrO_2: 18.12	La_2O_3: 20.45 Al_2O_3: 20.49 ZrO_2: 9.06

【表１０】

表ＩＩ（つづき）

実施例	成分の重量%	粉体ﾊﾞｯﾁ量、g
61	SrO: 22.95 Al_2O_3: 62.05 ZrO_2: 15.00	SrO: 11.47 Al_2O_3: 31.25 ZrO_2: 7.50
62	La_2O_3: 50.00 Al_2O_3: 22.00 SiO_2: 28.00	La_2O_3: 25.00 Al_2O_3: 11.00 SiO_2: 14.00

【０１５９】

実施例１～６２の材料の各種物性／特性は以下のようにして測定した。粉体Ｘ線回折法（Ｘ線回折計（ニュージャージー州モーウォー（Ｍａｈｗａｈ、ＮＪ）のフィリップス（ＰＨＩＬＬＩＰＳ）から商品記号「フィリップス（ＰＨＩＬＬＩＰＳ）ＸＲＧ３１００」として入手）で１．５４０５０オングストロームの銅$K_{\alpha 1}$照射を使用）を用いて、実施例の材料の中に存在する相を定性的に測定した。ブロードに拡がった強度ピークがあれば、その材料はガラス質の性質を有しているとみなした。ブロードなピークと明瞭なピークの両方が存在するならば、非晶質マトリックスの中に結晶質物質が存在していることを示しているとみなした。それぞれの実施例で検出された相を以下の表ＩＩＩに示す。

【０１６０】

【表１１】

表ＩＩＩ
実施例１～６２のビーズの物理的特性

実施例	Ｘ線回折により検出された相	色	ガラス転移温度 (T_g、℃)	結晶化温度 (T_x、℃)	熱間圧縮温度 (℃)
1	非晶質*	透明	834	932	960
2	非晶質*	透明	837	936	960
3	非晶質*	透明	831	935	--
4	非晶質*	透明	843	928	--
5	非晶質*	透明	848	920	960
6	非晶質*	透明	850	923	--
7	非晶質*	透明	849	930	--
8	非晶質*	透明	843	932	--
9	非晶質*	透明	856	918	960
10	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	858	914	965
11	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	859	914	--
12	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	862	912	--
13	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	875	908	--
14	結晶質および非晶質	乳濁色/透明	--	--	--
15	結晶質および非晶質	乳濁色/透明	--	--	--
16	非晶質*および結晶質	褐色	838	908	960
17	非晶質*	強黄色/カラシ色	874	921	975
18	非晶質*	透明	886	933	985
19	非晶質*	やや緑色	881	935	985
20	非晶質*	濃い桃色	885	934	
21	非晶質*	青色/桃色蛍光	836	930	965
22	非晶質*	黄色	831	934	965
23	非晶質*	黄色/金色	838	929	--
24	非晶質*	桃色	841	932	--
25	非晶質*	淡緑色	828	937	960
26	非晶質*	透明	795	901	950
27	非晶質*	透明	780	870	--
28	非晶質*	透明	816	942	950
29	非晶質*	透明	809	934	950
30	非晶質*	透明/やや緑色	840	922	950
31	非晶質*	透明	836	934	950
32	非晶質*	透明	832	943	950
33	非晶質*	透明	830	943	950
34	非晶質*	透明/幾分緑色	818	931	950
35	非晶質*	透明	837	1001	970

*ガラス質（サンプルにT_gが存在）
**加圧なしで焼結を実施

【表１２】

表ＩＩＩ（つづき）

実施例	Ｘ線回折により検出された相	色	ガラス転移温度 (T_g、℃)	結晶化温度 (T_x、℃)	熱間圧縮温度（℃）
36	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	874	932	980
37	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	871	934	--
38	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	874	937	--
39	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	870	942	--
40	非晶質*	透明	843	938	970
41	非晶質*	青色/桃色蛍光	848	934	970
42	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	880	943	--
43	非晶質*および結晶質	桃色	876	936	--
44	非晶質*	透明	821	927	970
45	非晶質*および結晶質	透明/やや緑色	867	948	--
46	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	869	934	--
47	非晶質*	透明	845	922	970
48	非晶質*および結晶質	透明/乳濁色	870	933	--
49	非晶質*	透明	831	916	970
50	非晶質*	透明	826	926	970
51	非晶質*	透明	--	676	--
52	非晶質*	透明	857	932	--
53	非晶質*	透明	--	--	--
54	非晶質*	透明	--	--	--
55	非晶質*	透明	--	--	--
56	非晶質*	透明/褐色	--	--	--
57	非晶質*	透明/灰色	--	--	--
58	非晶質*	透明/緑色	--	--	--
59	非晶質*	透明	851	977	975
60	非晶質*	透明	839	932	965
61	非晶質*	透明	875	934	975
62	非晶質*	透明	842	1085	1050**

*ガラス質（サンプルにT_gが存在）

**加圧なしで焼結を実施

【０１６１】

示差熱分析（ＤＴＡ）測定のための材料は、篩い分けて９０～１２５マイクロメートルの粒径範囲の非晶質ビーズ（ミクロスフェア）を残したものである。ＤＴＡは、独国ゼルプ（Ｓｅｌｂ、Ｇｅｒｍａｎｙ）のネッツ・インストラメンツ（Ｎｅｔｚｓｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）から商品記号「ネッツ（ＮＥＴＺＳＣＨ）ＳＴＡ４０９ＤＴＡ／ＴＧＡ」として入手可能な機器を使用して測定した。１００マイクロリットルのAl_2O_3製サンプルホルダーに入れるそれぞれの篩い分けしたサンプルの量は、４００ミリグラムであった。それぞれのサンプルを、静的空気（ｓｔａｔｉｃ　ａｉｒ）中で、室温（約２５℃）から１２００℃まで１０℃／分の速度で昇温させた。

【０１６２】

図３を参照すると、８０１のラインは、実施例１の材料のＤＴＡデータをプロットした

ものである。図３のライン８０１から、この材料は、温度が約８４０℃のあたりで、ライン８０１が下向きになっていることからわかるように、この温度で吸熱事象を示した。この事象は、この材料のガラス転位（T_g）によるものと考えられる。約９３４℃におけるライン８０１の鋭いピークから判るように、発熱事象も観察された。この事象は、この材料の結晶化（T_x）によるものと考えられる。他の実施例におけるこれらT_gおよびT_xの値は、上記の表ＩＩＩに示している。各種の実施例の材料について、上記の熱間圧縮装置に取り付けられている変位調節ユニットで検出される、検知できる程度にガラスの流動が起きる熱間圧縮温度を、上の表ＩＩＩに示している。（実施例６３においては、非加圧焼結を用いた。）

【０１６３】

実施例６３

実施例１と同様にして調製した約１２０ｇの非晶質ビーズを、グラファイトダイの中に入れて、一軸プレス装置（カリフォルニア州ブレア（Ｂｒｅａ，ＣＡ）のサーマル・テクノロジー・インコーポレーテッド（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｉｎｃ．）から、商品記号「ＨＰ－５０」として入手）を用いて、熱間圧縮させた。この熱間圧縮は、アルゴン雰囲気下９６０℃、２ｋｓｉ（１３．８ＭＰａ）の圧力で実施して、熱間圧縮したディスクを得た。加圧下での保持時間は、３０分であった。

【０１６４】

その熱間圧縮したディスクから２本の円筒をコアドリルにより抜き出し、セレック（ＣＥＲＥＣ）互換スタブの上に搭載させたが、円筒の１つは、おおよそ、直径１２ｍｍ×高さ１５ｍｍであり、もう１つは、おおよそ、直径１４ｍｍ×高さ１７ｍｍであった。この酸化ランタン／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム材料は非晶質（ガラス質）で、色は暗青色であった。

【０１６５】

小さい方の円筒から、自動化ミリングシステム（独国ベンスハイム（Ｂｅｎｓｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）のシロナ・デンタル・システムズ（Ｓｉｒｏｎａ　Ｄｅｎｔａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）から商品記号「セレック（ＣＥＲＥＣ）２」として入手可能）とＬＳ（ラブサイド（ＬａｂＳｉｄｅ））ソフトウェアとを用いて、歯科用コーピングをミリング加工したが、この「セレック（ＣＥＲＥＣ）２」では、直径３０ｍｍの金属板ダイヤモンド（ｍｅｔａｌ－ｐｌａｔｅｄ－ｄｉａｍｏｎｄ）ホイールと、直径１．６ｍｍの円筒状バーが使用されている。新品の工具と潤滑用の水を使用した。その修復物をミリング加工するには２０分もかからず、その外観は、市販されているブロック材料である、セレック（ＣＥＲＥＣ）のためのパラダイム（ＰＡＲＡＤＩＧＭ）ＭＺ１００ブロック（ミネソタ州セントポール（Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ）の３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から入手可能）を同様にミリング加工した修復物と、形状面では同様であった（図４参照）。

【０１６６】

実施例６４

熱間圧縮した酸化ランタン／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム材料のビレット（およそ、直径３７ｍｍ×高さ１７ｍｍ）を、実施例６４の場合と同様にして調製した；直径１４ｍｍ×高さ１７ｍｍの円筒をそのビレットからコアドリルにより抜き出してセレック（ＣＥＲＥＣ）のために調製したが、それには、エポキシ接着剤（ミネソタ州セントポール（Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ）の３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から商品記号「３ＭＤＰ１００」として入手可能）を用いてセレック（ＣＥＲＥＣ）に接着させた。

【０１６７】

大臼歯全咬合歯冠（ｆｕｌｌ－ｏｃｃｌｕｓｉｏｎ　ｃｒｏｗｎ）をセレック（ＣＥＲＥＣ）３上で、大きい方の円筒からミリング加工したが、その際には、新しいダイヤモンドコーンおよび１．６ｍｍシリンダー・ツールを用い、水タンクには１００ｍＬのプロキャド・デンタテック・ミリング・アディティブ（ＰｒｏＣＡＤ　ＤＥＮＴＡＴＥＣ　Ｍｉｌｌｉｎｇ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ）（シロナ・デンタル・システムズ（Ｓｉｒｏｎａ　Ｄｅ

ｎｔａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）から入手可能）を加えた。そのミリング加工した表面は、市販の陶材のそれと同様の外観を示した。その頬側面は、仕上げブラシ（３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から商品名「ＳＯＦ－ＬＥＸ」として入手可能）を用いてポリッシュした。得られた表面は滑らかで、咬合接触には適したものであった。

【０１６８】

実施例６５

実施例１と同様にして調製した約１２０ｇの非晶質ビーズを、グラファイトダイの中に入れて、一軸プレス装置（カリフォルニア州ブレア（Ｂｒｅａ，ＣＡ）のサーマル・テクノロジー・インコーポレーテッド（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｉｎｃ．）から、商品記号「ＨＰ－５０」として入手）を用いて、熱間圧縮させた。熱間圧縮はアルゴン雰囲気下９６０℃で、４ｋｓｉ（２７．６ＭＰａ）の加圧で行った。加圧下での保持時間は、２０分であった。このようにして得られたディスクから、コアドリルによって、５本の円筒状試験片を抜き出し、歯科用ミリングの評価に用いた。

【０１６９】

実施例６６

実施例１と同様にして調製した約５０ｇの非晶質ビーズを、グラファイトダイの中に入れて、一軸プレス装置（カリフォルニア州ブレア（Ｂｒｅａ，ＣＡ）のサーマル・テクノロジー・インコーポレーテッド（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｉｎｃ．）から、商品記号「ＨＰ－５０」として入手）を用いて、熱間圧縮させた。熱間圧縮はアルゴン雰囲気下９２５℃で、０．５５ｋｓｉ（３．８ＭＭＰａ）の加圧で行った。加圧下での保持時間は、２０分であった。このようにして得られたディスクから、コアドリルによって１本の円筒状試験片（およそ、直径１０ｍｍ×高さ１５ｍｍ）を抜き出し、歯科用ミリングの評価に用いた。この酸化ランタン／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム材料は非晶質（ガラス質）で、淡黄色で幾分かの乳光を示した。

【０１７０】

そのブロックを、セレック（ＣＥＲＥＣ）互換スタブに接着させてから、セレック（ＣＥＲＥＣ）３システム（独国ベンスハイム（Ｂｅｎｓｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）のシロナ・デンタル・システムズ（Ｓｉｒｏｎａ　Ｄｅｎｔａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）製）で機械加工したが、その際実施例６５で用いたダイヤモンドバーのセットを用い、脱イオン水のフレッシュタンクの中に、７５ｍＬのシロナ・プロキャド・デンタテック（Ｓｉｒｏｎａ　ＰｒｏＣＡＤ　ＤＥＮＴＡＴＥＣ）潤滑剤を用いた。そのブロックから１×４×１２ｍｍのバーを切り出した。目視による確認およびセレック（ＣＥＲＥＣ）ソフトウェアからエラーメッセージが出ないことから、それらのツールをさらなる機械加工に用い得ることが示された。実施例６５と６６は、その材料が機械加工可能であることを示している。

【０１７１】

実施例６７の材料の熱膨張挙動を、セイコー・サーモメカニカル・アナライザー（Ｓｅｉｋｏ　Ｔｈｅｒｍｏｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）を用い、昇温速度１０℃／分で測定した。熱膨張係数が１０．３ｐｐｍ／℃、軟化点が約８８０℃であった。実施例６６の材料の１０×１０×３ｍｍのディスクを、炉（電気加熱炉（カリフォルニア州ピコ・リベラ（Ｐｉｃｏ　Ｒｉｖｅｒａ，ＣＡ）のキース・ファーネシズ（Ｋｅｉｔｈ　Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ＫＫＳＫ－６６６－３１００型」として入手））の中で加熱処理したが、その条件は下記の通りである。ディスクをまず室温（約２５℃）から加熱して、約１０℃／分の速度で約９００℃まで昇温してから、９００℃で約１時間維持した。次いでそのディスクを約９００℃から約１３００℃まで、約１０℃／分の昇温速度で加熱し、１３００℃で約１時間保ってから、炉の電源を落として冷却して室温にまで戻した。この加熱処理の間に起きた寸法収縮を測定すると、４．５％であった。

【０１７２】

実施例６７

実施例１の記載と同様にして調製した、約１５０ｇの非晶質ビーズを、５センチメートル（ｃｍ）×５ｃｍ×５ｃｍのスチール缶の中に入れ、次いでそれを真空にして大気から

遮断した。次いでそのスチール缶を、熱間静水圧加圧した（ＨＩＰｅｄ）したが、それには、ＨＩＰ装置（オハイオ州（ＯＨ）のアメリカン・アイソスタティック・プレシズ・インコーポレーテッド（Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｉｓｏｓｔａｔｉｃ Ｐｒｅｓｓｅｓ Ｉｎｃ．）から商品記号「ＩＰＳ Ｅａｇｌｅ－６」として入手）を用いた。ＨＩＰ処理は、アルゴン雰囲気下で、２０７ＭＰａ（３０ｋｓｉ）の加圧下で実施した。ＨＩＰ炉は、２５℃／分の昇温速度で９７０℃まで加熱し、その温度に３０分間保った。ＨＩＰ処理が完了したら、スチール缶を切って、仕込んだ材料を取り出した。非晶質ビーズが融合して、透明なガラス質材料の高密度物体になっているのが観察された。実施例２～６２のところで要約したのと同様にして測定したＤＴＡ曲線からは、ガラス転移温度（T_g）が８７９℃、結晶化温度（T_x）が９３１℃であった。

【０１７３】

実施例６８

３５ｇの実施例１からの非晶質ビーズと、１５ｇのα－Al_2O_3（アリゾナ州トゥーソン（Ｔｕｃｓｏｎ，ＡＺ）のコンデア・ビスタ（Ｃｏｎｄｅａ Ｖｉｓｔａ）から商品記号「ＡＰＡ－０．５」として入手）とを、ポリエチレン瓶の中に入れた。８０ｇの蒸留水と３００ｇのジルコニア媒体（ニュージャージー州バウンド・ブルック（Ｂｏｕｎｄ Ｂｒｏｏｋ）のトーソー・セラミック（Ｔｏｓｏｈ Ｃｅｒａｍｉｃｓ）からの商品記号「ＹＴＺ」）をその瓶に加えた。その混合物を２４時間１２０ｒｐｍで練和させた。練和した材料を、ヒートガンを用いて乾燥させた。２０ｇの乾燥粉体を、実施例１の記載のようにして熱間圧縮させた。不透明なビレットが得られた。

【０１７４】

実施例６９

実施例６２の記載のようにして調製した非晶質ビーズ２０ｇと、実施例１の記載のようにして調製した非晶質ビーズ１５ｇとを、アルミナるつぼの中に入れて、炉（電気加熱炉（カリフォルニア州ピコ・リベラ（Ｐｉｃｏ Ｒｉｖｅｒａ，ＣＡ）のキース・ファーネシズ（Ｋｅｉｔｈ Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ＫＫＳＫ－６６６－３１００型」として入手））の中で、１０５０℃で１時間加熱処理をした。得られた材料は、粘稠な流動をした実施例６２の非晶質ビーズからの非晶質マトリックス全体の中に、実施例１のビーズが均等に分散された半透明の物体であった。

【０１７５】

実施例７０

実施例１の記載のようにして調製した非晶質ビーズ１５ｇをアルミナるつぼに入れて、炉（電気加熱炉（カリフォルニア州ピコ・リベラ（Ｐｉｃｏ Ｒｉｖｅｒａ，ＣＡ）のキース・ファーネシズ（Ｋｅｉｔｈ Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ＫＫＳＫ－６６６－３１００型」として入手））の中で、１２５０℃で４時間加熱処理をした。得られた材料は、砕け易いが、取り扱うことは可能な物体であった。

【０１７６】

この多孔質で締焼きされた物体の中の１．４ｇを、白金フォイルの上に置き、０．６ｇのランタナーアルミナーシリカガラス粉体（バイタ・ツァーンファブリーク・Ｈ・ラウター・ＧｍｂＨ＆Ｃｏ．ＫＧ（Ｖｉｔａ Ｚａｈｎｆａｂｒｉｋ Ｈ．Ｒａｕｔｅｒ ＧｍｂＨ ＆ Ｃｏ．，ＫＧ）からの、バイタ・イン・セラム（ＶＩＴＡ ＩＮ－ＣＥＲＡＭ）アルミナ溶浸ガラス、シェードＡｌ１）を、その物体の上に置いた。次いでそのフォイル、物体およびガラス粉体を、真空下１１２０℃で６０分間、歯科用陶材炉で焼成した。焼成の後、その物体はガラスによって部分的に溶浸されていたので、追加の０．９３ｇのガラス粉体をその物体の上に置き、もう一度同じ条件で焼成した。その結果得られた物体は、ガラスによって完全に溶浸されていた。

【０１７７】

この多孔質で締焼きされた物体の中の５×５×５ｍｍ（０．０４ｇ）の部分を、光硬化性樹脂（２０．７９重量部のビス－ＧＭＡ、２９．１１部のＵＤＭＡ、２９．１１部のビス－ＥＭＡ６、４．１６部のＴＥＧＤＭＡ、１４．００部のＨＥＭＡ、０．１７２部のＣ

ＰＱ、０．４３部のＤＰＩＨＦＰ、０．８６部のＥＤＭＡＢ、０．０８６部のＢＨＴおよび１．２９部のノルブロック（ＮＯＲＢＬＯＣ）７９６６を混合して得られたもの）のトレーの中に浸漬させた。２時間後に、樹脂がブロックの中に完全に溶浸された。そのブロックを取り出して、露光させることにより硬化させたが、それに用いたのは、３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）ＸＬ３０００ライト・キュア・ユニット（Ｌｉｇｈｔ　Ｃｕｒｅ　Ｕｎｉｔ）に１０秒間、それに続けて、クルツアー・デンタカラー・ＸＳ・ユニット（Ｋｕｌｚｅｒ　Ｄｅｎｔａｃｏｌｏｒ　ＸＳ　ｕｎｉｔ）（独国ベールハイム（Ｗｅｈｒｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）のクルツアー（Ｋｕｌｚｅｒ）製）の中で、２回の９０秒間のサイクルであった。得られたものは、２つの相互貫入相を有する、硬く、強度がある、樹脂－セラミック複合材料であった。

【０１７８】

実施例７１（プラズマ－噴霧）

２５０ｍＬのポリエチレン瓶（直径７．３ｃｍ）に、以下のものからなる５０ｇ混合物：１９．３ｇのアルミナ粒子（アーカンソー州ボーキサイト（Ｂａｕｘｉｔｅ，ＡＲ）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Ａｌｃｏａ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）から商品記号「Ａｌ６ＳＧ」として入手）、９．５ｇの酸化ジルコニウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Ｍａｒｉｅｔｔａ，ＧＡ）のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド（Ｚｉｒｃｏｎｉａ　Ｓａｌｅｓ　Ｉｎｃ．）から商品記号「ＤＫ－２」として入手）、および２１．２ｇの酸化ランタン粒子（カリフォルニア州マウンテン・パス（Ｍｏｕｎｔａｉｎ　Ｐａｓｓ，ＣＡ）のモリコープ・インコーポレーテッド（Ｍｏｌｙｃｏｒｐ　Ｉｎｃ．）から入手）と、７５ｇのイソプロピルアルコールと、２００ｇのアルミナ練和媒体（円筒形状、高さ、直径ともに０．６３５ｃｍ；９９．９％アルミナ；（コロラド州ゴールデン（Ｇｏｌｄｅｎ，ＣＯ）のクアーズ（Ｃｏｏｒｓ）から入手，）とを仕込んだ。ポリエチレン瓶の内容物を、１６時間、６０回転／分（ｒｐｍ）で練和させた。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は２：１であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約５８重量パーセント（ｗｔ％）であった。練和させてから、練和媒体を除き、スラリーを、温めておいた（約７５℃）のガラス（「パイレックス（ＰＹＲＥＸ）（登録商標）」）のパンの上に流し出して乾燥させた。乾燥させた混合物を、塗料ばけを用いながら、７０メッシュの篩（開口寸法：２１２マイクロメートル）を通してふるい分けた。

【０１７９】

粉砕と篩別の後に、その練和させたフィード粒子の混合物を、水素／酸素トーチフレームの中に徐々に（０．５ｇ／分）加えて、粒子を融解させ、実施例１に記載したようなガラスビーズを生成させた。そのガラスビーズは球形の形状を有していて、その大きさは数マイクロメートル（すなわち、ミクロン）から２５０マイクロメートルまででであった。次いで、この火炎により形成させたビーズで、直径が１２５マイクロメートル未満のものを、以下のようにしてプラズマガンを通過させ、ステンレス鋼基材の上に堆積させた。

【０１８０】

４枚の３０４ステンレス鋼試験片（サイズ：７６．２ミリメートル（ｍｍ）×２５．４ｍｍ×３．１７５ｍｍ）と、２枚の１０８０炭素鋼試験片（７６．２ｍｍ×２５．４ｍｍ×１．１５ｍｍ）を、以下のようにして処理した。コーティングする面をサンドブラストし、超音波浴で洗浄してから、イソプロピルアルコールを用いて拭いて清浄化した。４枚の３０４ステンレス鋼と１０８０炭素鋼基材の１枚を、プラズマガン（ニューハンプシャー州コンコード（Ｃｏｎｃｏｒｄ，ＮＨ）のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ（Ｐｒａｘａｉｒ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）から商品記号「プラクスエア・ＳＧ－１００・プラズマ・ガン（Ｐｒａｘａｉｒ　ＳＧ－１００　Ｐｌａｓｍａ　Ｇｕｎ）」として入手）のノズルの前約１０センチメートル（ｃｍ）のところに置いた。第２の１０８０炭素鋼基材は、プラズマガンのノズルの前１８ｃｍのところに置いた。プラズマガンのノズルの前１８ｃｍの距離に置いた第２の１０８０炭素鋼サンプルの上に作製したコーティングについては、それ以上の特性検討はしなかった。

【０１８１】
そのプラズマユニットの定格出力は４０ｋＷであった。プラズマガスはアルゴン（５０ポンド／平方インチ（ｐｓｉ）、０．３メガパスカル（ＭＰａ））で、補助ガスとしてヘリウム（１５０ｐｓｉ、１ＭＰａ）を用いた。プラクスエア（Ｐｒａｘａｉｒ）１２７０型コンピュータ制御粉体フィーダー（ニューハンプシャー州コンコード（Ｃｏｎｃｏｒｄ，ＮＨ）のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ（Ｐｒａｘａｉｒ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）から入手）を使用し、キャリヤーガスとしてアルゴンを用いることによって（５０ｐｓｉ、０．３ＭＰａ）、ビーズをプラズマガンの中を通過させた。堆積させる際には、電圧約４０ボルトと電流約９００アンペアをかけ、基材に均等にコーティングさせるために、プラズマガンを上下左右にパンさせた。所望の厚みが得られたら、プラズマ溶射を止めて、サンプルを回収した。１０８０炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって自立構造の（ｆｒｅｅ－ｓｔａｎｄｉｎｇ）バルク材料を得た。こうして堆積させた材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、ｚ方向軸寸法（厚み）が約１３５０マイクロメートルであった。

【０１８２】
以下に述べるようにして、相の構成（ガラス質／非晶質／結晶質）を示差熱分析（ＤＴＡ）により測定した。発熱による結晶化事象（T_x）が物質に対応するＤＴＡ曲線に含まれていれば、その物質は非晶質と分類した。その同一の曲線に、T_xよりも低い温度で吸熱事象（T_g）がさらに存在すれば、それはガラス相からできているとみなした。物質のＤＴＡ曲線にそれらの事象が含まれていなければ、それは結晶質相を含んでいるとみなした。

【０１８３】
示差熱分析（ＤＴＡ）は以下の方法に従って実施した。ＤＴＡを測定するには、１４０＋１７０メッシュの粒径画分（すなわち、１０５マイクロメートル開口寸法から９０マイクロメートル開口寸法までの間の篩で集められた画分）を使用し、機器としては、たとえば独国ゼルプ（Ｓｅｌｂ、Ｇｅｒｍａｎｙ）のネッツ・インストラメンツ（Ｎｅｔｚｓｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）から入手可能な商品記号「ネッツ（ＮＥＴＺＳＣＨ）ＳＴＡ４０９ＤＴＡ／ＴＧＡ」を使用した。１００マイクロリットルのAl_2O_3製サンプルホルダーに入れるそれぞれの篩い分けしたサンプルの量は、約４００ミリグラムであった。それぞれのサンプルを、静的空気（ｓｔａｔｉｃ　ａｉｒ）中で、室温（約２５℃）から１１００℃まで１０℃／分の速度で昇温させた。

【０１８４】
（３０４ステンレス鋼基材の上に）コーティングした材料は、約８８０℃あたりの温度で吸熱事象を示したが、これはＤＴＡ曲線が下向きに変化したことから判断した。この事象は、ガラス質の物質のガラス転位（T_g）によるものと考えられる。同一の物質が約９３１℃あたりの温度で発熱事象を示したが、これは曲線に鋭いピークが認められることから判断した。この事象は、物質の結晶化（T_x）によるものと考えられる。したがって、（３０４ステンレス鋼基材の上に）コーティングした材料および独立したバルク材料は、ＤＴＡ曲線の測定から、ガラス質であった。

【０１８５】
次いで、ガラス質の自立構造のバルク材料の一部を１３００℃で４８時間加熱処理した。粉体Ｘ線回折法、ＸＲＤ（Ｘ線回折計（ニュージャージー州モーウォー（Ｍａｈｗａｈ、ＮＪ）のフィリップス（Ｐｈｉｌｌｉｐｓ）から入手、商品記号「フィリップス（ＰＨＩＬＬＩＰＳ）ＸＲＧ３１００」）で１．５４０５０オングストロームの銅$K_{\alpha 1}$照射を使用）を用いて、存在する相を測定した。相は、結晶化させた材料のＸＲＤ線図中に存在するピークを、ＪＣＰＤＳ（ジョイント・コミッティー・オン・パウダー・ディフラクション・スタンダーズ（Ｊｏｉｎｔ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｎ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ））データベース（インターナショナル・センター・フォア・ディフラクション・データ（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｃｅｎｔｅｒ　ｆｏｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｄａｔａ）による出版物）から得られる結晶質相のＸＲ

Dパターンと比較することによって求めた。得られた結晶質材料には、$LaAlO_3$、ZrO_2（立方晶系、正方晶系）、$LaAl_{11}O_{18}$、および遷移Al_2O_3相が含まれていた。

【０１８６】

ガラス質の自立構造のバルク材料のまた別な一部を、電気加熱炉（ニュージャージー州ブルームフィールド（Ｂｌｏｏｍｆｉｅｌｄ，ＮＪ）のＣＭ・ファーネシズ（ＣＭ　Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス（Ｒａｐｉｄ　Ｔｅｍｐ　Ｆｕｒｎａｃｅ）」として入手したもの）の中で、１３００℃で１時間加熱して結晶化させた。その結晶化させたコーティングをハンマーで破砕して粒子とした。６００マイクロメートル開口寸法の篩は通過するが、５００マイクロメートル開口の篩は通過できない画分を、超音波浴（イリノイ州バーノン・ヒルズ（Ｖｅｒｎｏｎ　Ｈｉｌｌｓ，ＩＬ）のコール－パーマー（Ｃｏｌｅ－Ｐａｒｍｅｒ）から商品記号「８８９１」として入手）の中で１５分間洗浄して破片を除き、１００℃で乾燥させた。その粒子の一部を、金属製円筒（直径３ｃｍ×高さ２ｃｍ）の上に炭素テープを用いて、貼り付けた。そのように貼り付けたサンプルに、スパッターコーティングにより金－パラジウムの薄層をコーティングして、ＪＥＯＬの走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＪＳＭ８４０Ａ型）で測定した。ＳＥＭの観察では、その破断面は粗く、２００ナノメートル（ｎｍ）よりも粗い結晶は認められなかった。

【０１８７】

実施例７２

実施例７１の記述に従って、下記の５０ｇ混合物を用いてフィード粒子を製造した：２１．５ｇのアルミナ粒子（アーカンソー州ボーキサイト（Ｂａｕｘｉｔｅ，ＡＲ）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Ａｌｃｏａ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）から商品記号「Ａｌ６ＳＧ」として入手）、９ｇの酸化ジルコニウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Ｍａｒｉｅｔｔａ，ＧＡ）のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド（Ｚｉｒｃｏｎｉａ　Ｓａｌｅｓ　Ｉｎｃ．）から商品記号「ＤＫ－２」として入手）、および１９．５ｇの酸化セリウム粒子（仏国ローヌ－プーラン（Ｒｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃｅ）から入手）。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は２．４：１であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約６１重量パーセントであった。実施例７１の記載のようにして、フィード粒子を火炎形成によりビーズ（そのサイズは数マイクロメートルから最高２５０マイクロメートルまで）にした。次いで、その火炎形成した直径が１８０マイクロメートル～２５０マイクロメートルの間のビーズを、プラズマガンを通過させて、実施例７１に記載のようにしてステンレス鋼と炭素鋼基材の上に堆積させた。

【０１８８】

コーティングした１０８０炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって自立構造のバルク材料を得た。こうして得られたバルク材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、ｚ軸方向寸法（厚み）が約７００マイクロメートルであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。その材料は、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が不透明な球状および単斜晶（ｏｂｌｉｑｕｅ）の結晶質粒子からできていた。非晶質物質は典型的には、結晶粒界のような光散乱中心が無いために透明であるが、結晶質粒子は結晶構造を示し、光散乱効果のために不透明である。結晶質相を、実施例７１のところで述べたようにして粉体ＸＲＤ分析により測定すると、$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$（立方晶系）と遷移Al_2O_3からできていた。

【０１８９】

第２の堆積実験を、火炎形成された直径１２５マイクロメートル未満のビーズを用いて行った。こうして得られたコーティングは、光学顕微鏡法を用いて測定すると、ｚ軸方向寸法（厚み）が約１１００マイクロメートルであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。この材料は、直径が１８０マイクロメートル～２５０マイクロメートルのビーズから作製した材料の特性と同様な（すなわち、大量の非晶質マトリックスの中に、大部分が球状および単斜晶の結晶質粒子からなる）特性を有していた。結晶質相を、実

施例７１のところで述べたようにしてＸＲＤ分析により測定すると、$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$（立方晶系）と遷移Al_2O_3からできていた。

【０１９０】

実施例７３

実施例７１の記述に従って、下記の５０ｇ混合物を用いてフィード粒子を製造した：２７．９ｇのアルミナ粒子（アーカンソー州ボーキサイト（Ｂａｕｘｉｔｅ，ＡＲ）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Ａｌｃｏａ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）から商品記号「Ａｌ６ＳＧ」として入手）、７．８ｇの酸化ジルコニウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Ｍａｒｉｅｔｔａ，ＧＡ）のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド（Ｚｉｒｃｏｎｉａ Ｓａｌｅｓ Ｉｎｃ．）から商品記号「ＤＫ－２」として入手）、および１４．３ｇの酸化イットリウム粒子（マサチューセッツ州ニュートン（Ｎｅｗｔｏｎ，ＭＡ）のＨ．Ｃ．スターク（Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｋ）から入手）。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は３．５：１であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約７２重量パーセントであった。次いでこのフィード粒子を３０メッシュの篩（開口寸法：６００マイクロメートル）を通して篩別し、電気加熱炉（ニュージャージー州ブルームフィールド（Ｂｌｏｏｍｆｉｅｌｄ，ＮＪ）のＣＭ・ファーネシズ（ＣＭ Ｆｕｒｎａｃｅｓ）から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス（Ｒａｐｉｄ Ｔｅｍｐ Ｆｕｒｎａｃｅ）」として入手したもの）中で１４００℃、２時間かけて加熱処理した。その加熱処理した粒子をさらに篩別して、直径１２５マイクロメートル～１８０マイクロメートルのものを分離し、次いでそれを実施例７１の記載のようにして、プラズマガンを通過させて、ステンレス鋼基材の上に堆積させた。

【０１９１】

１０８０炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって自立構造のバルク材料を得た。こうして得られたバルク材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、ｚ軸方向寸法（厚み）が約７００マイクロメートルであった。その微細構造を、光学顕微鏡法を用いて観察した。この材料は、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、一般的に結晶質の不透明な（元の形状を維持した）粒子でできていた。この結晶質相を、実施例７１のところで述べたようにして粉体ＸＲＤ分析により測定すると、$Al_5Y_3O_{12}$と$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$からできていた。

【０１９２】

独立したバルク材料のまた別な一部を、１３００℃で１時間加熱して結晶化させ、先に実施例７１で説明したようにして、その破断面にスパッターコーティングにより金－パラジウムの薄層をコーティングして、ＪＥＯＬのＳＥＭ（ＪＳＭ８４０Ａ型）を用いて観察した。その破断面は粗く、２００ｎｍよりも粗い結晶は認められなかった。

【０１９３】

実施例７４

実施例７１～７３で製造したフィード粒子を使用して、プラズマ溶射により上述の３つの実施例の各種の層からなる厚いコーティングを得た。第１の層は、実施例７２の記述に従ってコーティングし、第２の層は実施例７１，第３の層は実施例７３の記述に従った。

【０１９４】

この基材は、コーティングに先だってサンドブラストをしなかったので、手で引きはがすだけで容易に取り外すことができ、約７５ミリメートル（ｍｍ）×２５ｍｍ×７．５ｍｍの自立構造のバルク材料が得られた。その厚みのあるコーティングからコアドリルすることによって、円筒状のブロックを調製した。

【０１９５】

光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第１の層のｚ軸方向寸法（厚み）は約２．５ｍｍであった。その微細構造を、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例７２の材料と同様の特性を有していた（すなわち、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が球状で不透明な結晶質粒子からなる）。光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第２の層のｚ軸方向寸法（厚み）は約２ｍｍであった。その微細構造も

、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例７１の材料と同様の特性を有していた（すなわち、透明であって、非晶質であることを示唆していた）。光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第３の層のｚ軸方向寸法（厚み）は約３ｍｍであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例７３の材料と同様の特性を有していた（すなわち、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が不透明な（元の形状を維持した）結晶質粒子からなる）。

【０１９６】

それらのブロックは、ダークアンバーからライトベージュまでの範囲の、色の帯を有していた。２つのブロック（およそ、直径１０ｍｍ×高さ１５ｍｍ）を、セレック（ＣＥＲＥＣ）互換スタブに接着させ、次いで、セレック（ＣＥＲＥＣ）３システム（独国ベンスハイム（Ｂｅｎｓｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）のシロナ・デンタル・システムズ（Ｓｉｒｏｎａ　Ｄｅｎｔａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）製）で機械加工したが、その際、新品のダイヤモンドバーのセットを用い、脱イオン水のフレッシュタンクの中に、７５ｍＬのシロナ・プロキャド・デンタテック（Ｓｉｒｏｎａ　ＰｒｏＣＡＤ　Ｄｅｎｔａｔｅｃ）潤滑剤を用いた。１つのブロックからは大臼歯歯冠を機械加工し；もう１つのブロックからは上顎側方のためのコーピングを機械加工した。機械加工においては、何のトラブルも起きなかった。得られたユニットは、きれいに加工されていた。この実施例は、本発明のプラズマ噴霧の実施態様が可能で、機械加工することができ、多色のブロックを作製することが可能であることを、示すものである。

【０１９７】

実施例７５

表ＩＶに示す組成の、$La_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2$（ＬＡＺ）および$CeO_2-Al_2O_3-ZrO_2$（ＣＡＺ）材料のナノ粒子を、米国特許第５，９５８，３６１号明細書（レイン（Ｌａｉｎｅ）ら）に開示されている方法に従って、調製した。

【０１９８】

【表１３】

表ＩＶ

材料	CeO_2	La_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2
LAZ	NA	42.50	38.75	18.75
CAZ	39.00	NA	43.00	18.00

【０１９９】

たとえば、米国特許第５，０７５，０９０号明細書（ルイス（Ｌｅｗｉｓ）ら）および同第５，３５８，６９５号明細書（ヘルブル（Ｈｅｌｂｌｅ）ら）に記載されているような、その他のプロセスも、この実施例において有用な粒子を製造するのに使用することができる。

【０２００】

粉体Ｘ線回折法、ＸＲＤ（Ｘ線回折計（ニュージャージー州モーウォー（Ｍａｈｗａｈ、ＮＪ）のフィリップス（Ｐｈｉｌｌｉｐｓ）から入手、商品記号「フィリップス（ＰＨＩＬＬＩＰＳ）ＸＲＧ３１００」）で１．５４０５０オングストロームの銅$K_{\alpha 1}$照射を使用）を用いて、存在する相を測定した。相は、結晶化させた材料のＸＲＤ線図中に存在するピークを、ＪＣＰＤＳ（ジョイント・コミッティー・オン・パウダー・ディフラクション・スタンダーズ（Ｊｏｉｎｔ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｎ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ））データベース（インターナショナル・センター・フォア・ディフラクション・データ（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｃｅｎｔｅｒ　ｆ

ｏｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｄａｔａ）による出版物）から得られる結晶質相のＸＲＤパターンと比較することによって求めた。得られた相を表Ｖに示す。

【０２０１】

【表１４】

表Ｖ
結晶質相のＸＲＤ解析

	同定された相／相対強度
La_2O_3 - Al_2O_3 - ZrO_2 (LAZ)	非晶質＋ＬａＡｌＯ$_3$（D_{app}＝５８０Å）／１００＋「$La_{0.25}Zr_{0.75}O_{1.875}$」／３７＋遷移$Al_2O_3$／１８
CeO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2	「$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$」（立方晶系、a_0≒５．３０Å）（D_{app}＝２４０Å）／１００＋遷移Al_2O_3／６＋（おそらくＣｅＡｌＯ$_3$）／５

【０２０２】

５．５７０ｇのＬＡＺ粉体を５．５７０ｇのシラン剤（３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）のレリックス・セラミック・プライマー（ＲＥＬＹＸ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｐｒｉｍｅｒ））で処理して、乾燥させ；得られた粉体の３．６１８ｇを、次いで、２．５９ｇの光硬化性樹脂（２４．１８重量部のビス－ＧＭＡ、３３．８５部のＵＤＭＡ、３３．８５部のビス－ＥＭＡ６、４．８４部のＴＥＧＤＭＡ、０．２部のＣＰＱ、０．５部のＤＰＨＦＰ、１．０部のＥＤＭＡＢ、０．１部のＢＨＴ、および１．５部のノルブロック（ＮＯＲＢＬＯＣＫ）７９６６をブレンドすることにより調製したもの）とブレンドした。こうして得られた複合材料の色は白色で、流動タイプの歯科用複合材料に適した、粘度と取扱性を有していた。この複合材料を、深さ２ｍｍ直径５ｍｍの型に、１ｍｍずつ２回充填し、それぞれ、３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）のＸＬ３０００デンタル・キュアリング・ライト（Ｄｅｎｔａｌ　Ｃｕｒｉｎｇ　Ｌｉｇｈｔ）を６０秒間照射して、硬化させた。硬化させた複合材料の硬度を、バーコル硬度計のＧＹＺＪ－９３４－１（イリノイ州ラブズ・パーク（Ｌｏｖｅｓ　Ｐａｒｋ，ＩＬ）のバーバー・コールマン・インコーポレーテッド（Ｂａｒｂｅｒ　Ｃｏｌｅｍａｎ　Ｉｎｃ．）製）を用いて測定した。その硬化させた複合材料の上側表面で測定した平均バーコル硬度は９１±０．６であった。

【０２０３】

大臼歯上の歯冠内インレーを、セッコウ製の歯模型の中に調製した。複合材料を支台の中に、１ｍｍずつ数回充填し、その都度３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）のＸＬ３０００デンタル・キュアリング・ライト（Ｄｅｎｔａｌ　Ｃｕｒｉｎｇ　Ｌｉｇｈｔ）を６０秒間照射して硬化させ；最後のインクリメントで、その硬化前に複合材料を、咬合解剖学的に彫刻した。こうして得られるインレーは、審美的なものであった。

【０２０４】

実施例７６

８４．９ｇのホルモ酢酸アルミニウムを、パイレックス（登録商標）（Ｐｙｒｅｘ）ビーカーの中に仕込み、次いでそれを、ホットプレートの上に載せ、テフロン（登録商標）（Ｔｅｆｌｏｎ）でコートした撹拌子を用いて撹拌し；１６．５ｇの酢酸ジルコニル（マグネシウム・エレクトロン・インコーポレーテッド（Ｍａｇｎｅｓｉｕｍ　Ｅｌｅｋｔｒｏｎ　Ｉｎｃ．）製）を激しく撹拌しながら添加すると、透明でわずかに濁りのあるゾルが形成されるので、それに２２．５ｇの硝酸ランタン（ジョンソン・マセイ（Ｊｏｈｎｓ

ｏｎ　Ｍａｔｔｈｅｙ）＃１２９１５、９９．９％）を添加した。それらの成分は容易にブレンドされて、沈殿、ゲル化あるいは増粘することなしに、透明でわずかに濁りがあり、乳光を有するゾルを形成するが、このものは、さらなるプロセス、たとえば、火炎－噴霧、スプレー乾燥、コーティング、スプレー熱分解、ゲル化／乾燥／焼成、ゲル化／オートクレーブ処理、あるいは粒子の調節沈降など、に適している。このゾルは、La_2O_3が４２．３重量％、Al_2O_3が３９．２重量％、ZrO_2が１８．５重量％の組成を有する酸化物２０ｇの公称収量を有すると計算された。９．１ｇのポリエチレングリコールＭＷ＝４００（ＰＥＧ４００：ユニオン・カーバイド（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ）のカーボワックス（Ｃａｒｂｏｗａｘ）、セントリー・グレード（Ｓｅｎｔｒｙ　Ｇｒａｄｅ））をそのゾルに添加したが、このＰＥＧでドープしたゾルの少量を保存して、安定性を観察した。このゾルは８時間は安定であったが、２４時間後には、白色のゲル状沈殿物が生成した。残りのゾルに、１０．８ｇの液状成分のビトレマー・コア・リストラティブ（ＶＩＴＲＥＭＥＲ　ＣＯＲＥ　Ｒｅｓｔｏｒａｔｉｖｅ）リキッド（ミネソタ州セントポール（Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ）の３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から入手可能）を添加すると、３時間の内に、柔らかい固形の塊状物が生成した。この柔らかい固形の塊状物を１００℃／５時間で乾燥させた。乾燥させた物質のＴＧ／ＤＴＡ解析をした結果、約５００℃未満で、水の蒸発と有機物および硝酸塩／酢酸塩の熱分解のための重量損失が認められた。２０８℃と３７２℃における発熱ピークは、熱分解によるものである。驚くべきことには、１３００℃もの高温にまで上げても、結晶化に伴う吸熱は認められず、得られた粉体は白色であった。乾燥させたゾルのサンプルを、５５０℃／４時間と８５０℃／４時間とで焼成したが、その結果（表ＶＩ参照）、ほとんどが非晶質部分で、いくらかの結晶質相が認められた。

【０２０５】

【表１５】

表ＶＩ：ＸＲＤ結果

内容	同定された相／相対強度
ＬＡＺゾルーゲル、５５０℃で焼成；灰色、粒子状粉体	$La_2O_2CO_3$／１００＋La_2CO_5／６５＋非晶質
ＬＡＺゾルーゲル、８５０℃で焼成；オフホワイト色、粒子状粉体	La_2O_3／１００＋$La(OH)_3$／５２＋$LaAlO_3$／４８＋非晶質

【０２０６】

２．９０ｇのその粉体を、２．９ｇのシラン剤（３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）のレリックス・セラミック・プライマー（ＲＥＬＹＸ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｐｒｉｍｅｒ））を用いて処理して、乾燥させ、次いで２．９ｇの光硬化性樹脂（２４．１８重量部のビス－ＧＭＡ、３３．８５部のＵＤＭＡ、３３．８５部のビス－ＥＭＡ６、４．８４部のＴＥＧＤＭＡ、０．２部のＣＰＱ、０．５部のＤＰＨＦＰ、１．０部のＥＤＭＡＢ、０．１部のＢＨＴ、および１．５部のノルブロック（ＮＯＲＢＬＯＣ）７９６６をブレンドして作製したもの）とブレンドした。こうして得られた複合材料の色はアイボリー色で、流動タイプの歯科用複合材料に適した、粘度と取扱性を有していた。この複合材料を、深さ２ｍｍ直径５ｍｍの型に、１ｍｍずつ２回充填し、それぞれ、３Ｍ・カンパニー（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）のＸＬ３０００デンタル・キュアリング・ライト（Ｄｅｎｔａｌ　Ｃｕｒｉｎｇ　Ｌｉｇｈｔ）を６０秒間照射して、硬化させた。硬化させた複合材料の硬度を、バーコル硬度計のＧＹＺＪ－９３４－１（イリノイ州ラブズ・パーク（Ｌｏｖｅｓ　Ｐａｒｋ，ＩＬ）のバーバー・コールマン・インコーポレーテッド（Ｂａｒｂｅｒ　Ｃ

ｏｌｅｍａｎ　Ｉｎｃ．）製）を用いて測定した。その硬化させた複合材料の上側表面で測定した平均バーコル硬度は９１±１であった。

【０２０７】

実施例７７

４２．６重量部（ｐｂｓ）のホルモ酢酸アルミニウムをパイレックス（登録商標）（Ｐｙｒｅｘ）ビーカーに仕込み、次いでそれを、ホットプレートの上に載せ、テフロン（登録商標）（Ｔｅｆｌｏｎ）でコートした撹拌子を用いて撹拌し；８．３ｐｂｗの酢酸ジルコニル（マグネシウム・エレクトロン・インコーポレーテッド（Ｍａｇｎｅｓｉｕｍ　Ｅｌｅｋｔｒｏｎ　Ｉｎｃ．）製）を激しく撹拌しながら添加し、次いで、１１．３ｐｂｗの硝酸ランタン（ジョンソン・マセイ（Ｊｏｈｎｓｏｎ　Ｍａｔｔｈｅｙ）＃１２９１５、９９．９％）、さらに０．６ｐｂｗのポリエチレングリコールＭＷ＝４００（ＰＥＧ４００：ユニオン・カーバイド（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ）のカーボワックス（Ｃａｒｂｏｗａｘ）、セントリー・グレード（Ｓｅｎｔｒｙ　Ｇｒａｄｅ））を添加し、充分な量の硝酸を加えて、ｐＨを約４．４から約３～３．３とした。それらの成分は容易にブレンドされて、沈殿、ゲル化あるいは増粘することなしに、透明でわずかに濁りがあり、乳光を有するゾルを形成するが、このものは、さらなるプロセス、たとえば、火炎－噴霧、スプレー乾燥、コーティング、スプレー熱分解、ゲル化／乾燥／焼成、ゲル化／オートクレーブ処理、あるいは粒子の調節沈降など、に適している。そのゾルは、La_2O_3が４２．３重量％、Al_2O_3が３９．２重量％、ZrO_2が１８．５重量％の組成を有すると計算された。そのゾルは混合後直ちに、ビュッヒ（Ｂｕｃｈｉ）スプレードライヤーの中でスプレー乾燥させると、微細で流動性の高い粉体となった。乾燥させた物質のＴＧ／ＤＴＡ解析をすると、約５００℃未満で、水の蒸発と有機物および硝酸塩／酢酸塩の熱分解のために重量損失が認められる。１００．７℃の発熱ピークは水の蒸発に、また３４８．７℃の発熱ピークは有機物の熱分解に帰属させることができる。驚くべきことには、１３００℃もの高温にまで上げても、結晶化に伴う吸熱は認められず、得られた粉体は白色であった。

【０２０８】

同様にブレンドしたゾルの少量のサンプルを残して、安定性を観察し；また別な少量のサンプルでは、２．３ｇのゾルと１．７ｇの脱イオン水を混合して、水希釈をした。いずれのゾルも１５時間では安定であった；未希釈のゾルは約４０時間経過するより前に、白色沈降物の薄い層が発生したが、それに対して希釈したゾルは、５日後でも、沈降、ゲル化、増粘は認められなかった。

【０２０９】

この粉体のサンプルを空気中で、５５０℃、１時間焼成し（得られた粉体は白色であった）、実施例１に記載されているようにして９７０℃で熱間圧縮すると、得られた半固形のディスクのＸＲＤでは、存在しているメインの結晶質相は、面心立方晶系（ＦＣＣ）結晶構造で、その格子定数が約５．２８Åであり、安定化ジルコニアの形状である確率が最も高い。可能性のある遷移アルミナ相もまた観察されたし、さらにはｄ間隔が約４．１Åおよび約３．７Åの帰属不明な相も存在した。次いでその粉体を７００℃／４時間焼成し、得られた白色の粉体を乳鉢と乳棒を用いて破砕した。

【０２１０】

実施例７８

８４．９ｇのホルモ酢酸アルミニウムをパイレックス（ＰＹＲＥＸ）（登録商標）ビーカーに仕込み、次いでそれを、ホットプレートの上に載せ、テフロン（登録商標）（Ｔｅｆｌｏｎ）でコートした撹拌子を用いて撹拌し；１６．６ｇの酢酸ジルコニルを激しく撹拌しながら添加し、続けて、８７．３ｇの脱イオン水、２２．５ｇの硝酸ランタン六水和物、１．８ｇのポリエチレングリコール（ＭＷ＝４００）、および３．６ｇの硝酸を加えた。それらの成分は容易にブレンドされて、沈殿、ゲル化あるいは増粘することなしに、透明でわずかに濁りがあり、乳光を有するゾルを形成するが、このものは、さらなるプロセス、たとえば、火炎－噴霧、スプレー乾燥、コーティング、スプレー熱分解、あるいは

調節沈降など、に適している。このゾルは、４２．３重量％のLa_2O_3、３９．２％のAl_2O_3、および１８．５％のZrO_2の、公称収率を有していると計算された。

【０２１１】

このゾルを、綿棒を用いて以下の基材に塗布した：

Ａ．ガラススライド：１コート、空気中乾燥

Ｂ．ガラススライド：１コート、圧縮空気を用いて乾燥

Ｃ．ガラススライド：４コート、コーティングの間で空気中乾燥

Ｄ．不透明酸化アルミニウムウェーハ：１コート、空気中乾燥

Ｅ．半透明のアルミナウェーハ：１コート、空気中乾燥

Ｆ．半透明のアルミナウェーハ：１コート、空気中乾燥（厚膜）

Ｇ．ガラススライド：数本の線を拭い取り、空気中乾燥

【０２１２】

それらコーティングした基材を５５０℃／２時間、焼成した。サンプルの（Ｂ）、（Ｅ）、（Ｇ）は、透明でよく接着していたが、その他のものは黒色でフレーク状態となった。残りのゾルを密閉したバイアルに入れて、環境貯蔵条件下で保存したが、１３日後でも、ゾルは沈降、ゲル化、分離、増粘などが全く無いままであった。

【０２１３】

実施例７９

実施例７８のサンプルをさらに５６０℃で８時間焼成した。塗布したゾルのコーティングが厚かったサンプルでは、その焼成したコーティングは暗褐色となり、こすると剥がれたが、（圧縮空気乾燥や、ぬれの少ないブラシを用いたために）塗布したコーティングが薄かったサンプルでは、そのコーティングは透明で、よく接着していた。このゾルは、今日までの１３日間は安定で、沈降、ゲル化、増粘は認められない。

【０２１４】

本発明についての各種の修正や変更は当業者には明らかであり、本発明の範囲と精神から外れることなく、予測することが可能であろう。説明に用いた実施態様および本明細書で言及した実施例によって、本発明が不当に限定されることは、意図するものではなく、また、そのような実施例および実施態様は、単に例を示すためだけに提供されたものであって、本発明の範囲は、本明細書で以下に述べる特許請求の範囲によってのみ、限定されるものである、ということは理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【０２１５】

【図１】熱間圧縮させたセラミックの光学顕微鏡写真のデジタル画像である。

【図２】図２ａは１３００℃で加熱処理した実施例１の材料から研磨したサンプルの、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真のデジタル画像である。図２ｂは１４００℃で加熱処理した実施例１の材料から研磨したサンプルの、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真のデジタル画像である。

【図３】実施例１の材料のＤＴＡ曲線である。

【図４】実施例１の材料を用いてミリング加工した歯科修復物、および標準的な材料（パラダイム（ＰＡＲＡＤＩＧＭ）ＭＺ１００）を用いてミリング加工した、比較のための歯科修復物の写真である。

【図１】



Fig. 1

【図２ｂ】

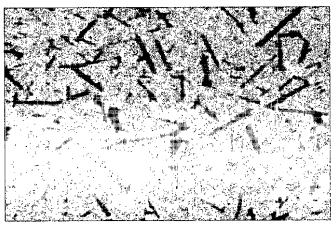


Fig. 2b 1μm

【図２ａ】

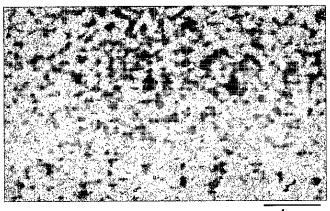


Fig. 2a 1μm

【図３】

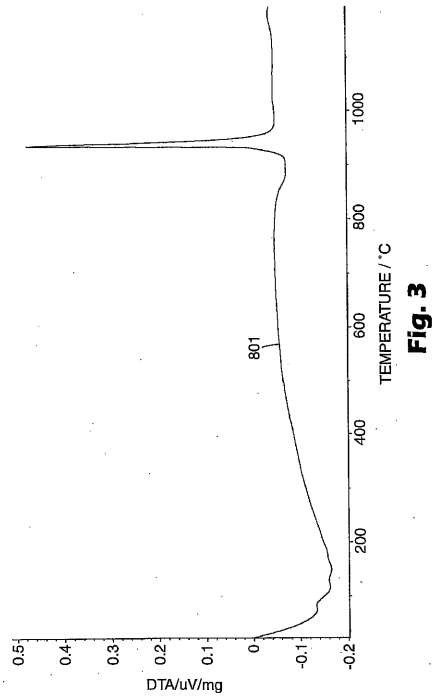


Fig. 3

【図４】

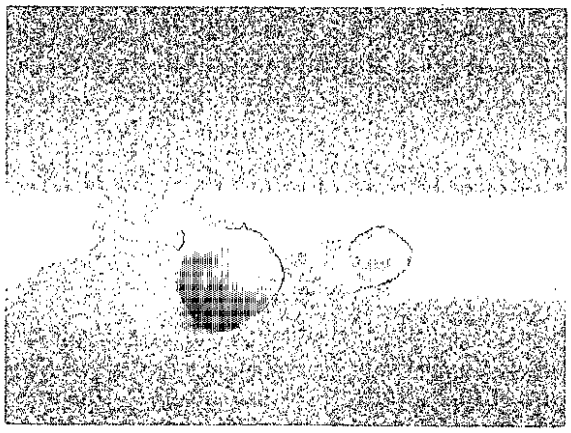


Fig. 4

【手続補正書】
【提出日】平成19年1月9日(2007.1.9)
【手続補正１】
【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】
少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックを含む物品であって、前記少なくとも１種のガラスまたはガラス－セラミックが、
ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして少なくとも４０重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；
ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして少なくとも４０重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；
ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯまたはY_2O_3の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；
ｅ）Al_2O_3とＲＥＯとを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯとから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；
ｇ）Al_2O_3と、ＲＥＯとを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯとから構成され、そして、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；
ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または
ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、を含み、前記ガラス－セラミックが、互いに直交するｘ、ｙおよびｚ軸方向寸法を有していて、前記ｘ、ｙ

およびｚ軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも５ｍｍであり、そして前記物品が歯科用物品または歯科矯正装置の形態である、物品。

【請求項２】

硬化性樹脂とガラスまたはガラス－セラミックとの混合物を含む歯科材料であって、前記ガラスまたはガラス－セラミックが：

ａ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして少なくとも４０重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、B_2O_3、GeO_2、P_2O_5、SiO_2、TeO_2およびV_2O_5を合わせて１０重量パーセント以下の量で含む；

ｂ）前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして少なくとも４０重量パーセントのAl_2O_3と、Al_2O_3以外の第１の金属酸化物とを含み、前記Al_2O_3と前記第１の金属酸化物、および第２の金属酸化物が合わせて、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも７０重量パーセントを構成している；

ｃ）Al_2O_3と、ＲＥＯとを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と前記ＲＥＯとから合わせて構成されている；

ｄ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも８０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成されている；

ｅ）Al_2O_3とＲＥＯとを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯとから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｆ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、２０重量パーセント以下のSiO_2と２０重量パーセント以下のB_2O_3とを含む；

ｇ）Al_2O_3とＲＥＯとを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、前記ＲＥＯとから構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；

ｈ）Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とを含み、前記ガラスまたはガラス－セラミックの少なくとも６０重量パーセントが、前記Al_2O_3と、ＲＥＯと、ZrO_2またはHfO_2の内の少なくとも１種とから合わせて構成され、前記ガラスまたはガラス－セラミックが、前記ガラスまたはガラス－セラミックの全重量を基準にして、SiO_2、B_2O_3およびP_2O_5を合わせて４０重量パーセント以下の量で含む；または

ｉ）少なくとも１３ＧＰａの平均硬度を有するガラス－セラミック、

の少なくとも１つを含む、歯科材料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/000714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/027 C04B35/488

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)
IPC 7 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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/08146 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 31 January 2002 (2002-01-31) the whole document	1-19
X	EP 0 705 803 A (SHINAGAWA REFRACTORIES CO) 10 April 1996 (1996-04-10) the whole document	1-19
X	US 4 950 294 A (HAKAMATSUKA YASUHARU) 21 August 1990 (1990-08-21) the whole document	1-19
X	US 4 820 666 A (INADA HIROSHI ET AL) 11 April 1989 (1989-04-11) the whole document	1-19
A	EP 0 716 049 A (ZEISS STIFTUNG ; SCHOTT GLASWERKE (DE)) 12 June 1996 (1996-06-12)	

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in 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 document 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
28 June 2004	06/07/2004

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paloniemi Legland, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/000714

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2004/016821 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 26 February 2004 (2004-02-26) the whole document	1-19
P,X	WO 03/011776 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 13 February 2003 (2003-02-13) the whole document	1-19
E	WO 2004/013058 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 12 February 2004 (2004-02-12) the whole document	1-19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2004/000714

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. [X] Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Although claims 18-19 are directed to a method of treatment of the human/animal body, the search has been carried out and based on the alleged effects of the compound/composition.

2. [ ] Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. [ ] Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. [ ] As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. [ ] As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. [ ] As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. [ ] No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

[ ] The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

[ ] No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/000714

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0208146	A	31-01-2002	US	6666750 B1	23-12-2003
			US	6582488 B1	24-06-2003
			AU	3469701 A	05-02-2002
			EP	1303465 A1	23-04-2003
			JP	2004504448 T	12-02-2004
			WO	0208146 A1	31-01-2002
EP 0705803	A	10-04-1996	JP	3368090 B2	20-01-2003
			JP	8002965 A	09-01-1996
			AU	683746 B2	20-11-1997
			AU	2266695 A	16-11-1995
			CA	2164118 A1	02-11-1995
			EP	0705803 A1	10-04-1996
			FI	956123 A	19-12-1995
			WO	9529141 A1	02-11-1995
			US	5656564 A	12-08-1997
US 4950294	A	21-08-1990	JP	61201683 A	06-09-1986
US 4820666	A	11-04-1989	JP	2044739 C	09-04-1996
			JP	7064631 B	12-07-1995
			JP	61219756 A	30-09-1986
			JP	1833917 C	29-03-1994
			JP	5045547 B	09-07-1993
			JP	61219757 A	30-09-1986
			JP	2019050 C	19-02-1996
			JP	7010746 B	08-02-1995
			JP	62012662 A	21-01-1987
			DE	3610041 A1	16-10-1986
			FR	2579199 A1	26-09-1986
			GB	2174690 A ,B	12-11-1986
EP 0716049	A	12-06-1996	DE	4443173 A1	04-07-1996
			AU	706521 B2	17-06-1999
			AU	4020595 A	13-06-1996
			DE	59510785 D1	09-10-2003
			EP	0716049 A2	12-06-1996
			JP	8225423 A	03-09-1996
			US	5641347 A	24-06-1997
WO 2004016821	A	26-02-2004	US	2004023078 A1	05-02-2004
			WO	2004016821 A2	26-02-2004
WO 03011776	A	13-02-2003	CA	2454076 A1	13-02-2003
			CA	2454079 A1	13-02-2003
			CA	2454646 A1	13-02-2003
			CA	2455952 A1	13-02-2003
			CA	2455953 A1	13-02-2003
			EP	1430002 A2	23-06-2004
			EP	1414767 A1	06-05-2004
			EP	1414765 A2	06-05-2004
			EP	1412295 A1	28-04-2004
			WO	03011785 A2	13-02-2003
			WO	03011999 A2	13-02-2003
			WO	03011786 A1	13-02-2003
			WO	03011776 A1	13-02-2003
			WO	03011783 A2	13-02-2003
			WO	03011784 A2	13-02-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/000714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03011776 A		WO 03011782 A2	13-02-2003
		US 2003126802 A1	10-07-2003
		US 2003145525 A1	07-08-2003
		US 2003115805 A1	26-06-2003
		US 2003126804 A1	10-07-2003
		US 2003110707 A1	19-06-2003
		US 2003110709 A1	19-06-2003
WO 2004013058 A	12-02-2004	US 2004020245 A1	05-02-2004
		WO 2004013058 A1	12-02-2004

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(72)発明者 キュミングス, ケビン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 ロルフ, ジャクリーン シー.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 ローゼンフランツ, アナトリー ゼット.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 ラシン, リチャード ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 スワンソン, ジェローム イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７

Ｆターム(参考) 4C089 AA01 AA06 BA01 BA04 BA05 BA12 BA13 CA02 CA04 CA06
CA07 CA10