



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118451051 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202280085322.3

(22) 申请日 2022.12.22

(30) 优先权数据

2021-208533 2021.12.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047475 2022.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120674 JA 2023.06.29

(71) 申请人 可乐丽则武齿科株式会社

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 中野贵理博 榎木信介

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 高旭轶 王伦伟

(51) Int.Cl.

C04B 35/486 (2006.01)

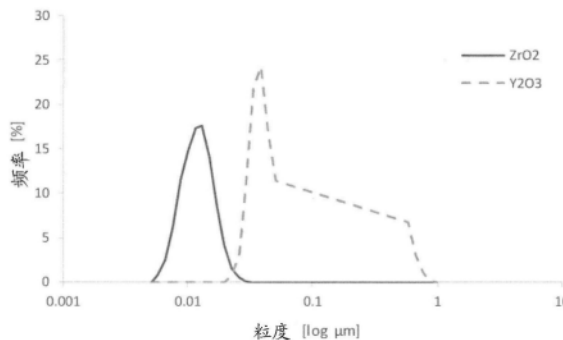
权利要求书2页 说明书33页 附图3页

(54) 发明名称

氧化锆组合物、氧化锆预烧体和氧化锆烧结体以及它们的制造方法

(57) 摘要

本发明提供烧结体的透光性优异且可抑制烧结体的乳光性的氧化锆组合物、使用了该组合物的氧化锆预烧体、氧化锆烧结体以及能够简便地制造它们的制造方法。本发明涉及氧化锆组合物,其包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒,前述氧化锆的平均粒径( $r_1$ )为1~60nm,且前述稳定剂的平均粒径( $r_2$ )为1~60nm,基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自前述稳定剂的峰的半峰宽为 $0.05^\circ \sim 1.0^\circ$ 。通过使用该氧化锆组合物,可以降低氧化锆烧结体的结构的规律性,抑制波长选择性的反射和/或透射,抑制乳光性,因此可得到烧结体的透光性优异且具有低乳光性的氧化锆烧结体。



1. 氧化锆组合物,其包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒,所述氧化锆颗粒的平均粒径(r1)为1~60nm,且所述稳定剂颗粒的平均粒径(r2)为1~60nm,

基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自所述稳定剂的峰的半峰宽为0.05°~1.0°。

2. 根据权利要求1所述的氧化锆组合物,其中,相对于所述氧化锆与所述稳定剂的总摩尔数,所述稳定剂的含有率为2~9摩尔%。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化锆组合物,其中,所述稳定剂为氧化钇。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氧化锆组合物,其中,所述氧化锆颗粒包含单斜晶系。

5. 氧化锆预烧体,其包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,所述稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆,下述数学式(1)所示的单斜晶率 $f_m$ 为50~98%,源自稳定剂的颗粒中的稳定剂的局部存在量为10~90摩尔%,

$$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

式中, $f_m$ 表示单斜晶系的比例(%),在XRD测定中, $I_{28}$ 表示单斜晶系的主峰出现的 $2\theta = 28^\circ$ 附近的峰的面积强度, $I_{30}$ 表示四方晶系或立方晶系的主峰出现的 $2\theta = 30^\circ$ 附近的峰的面积强度。

6. 根据权利要求5所述的氧化锆预烧体,其中,相对于所述氧化锆与所述稳定剂的总摩尔数,所述稳定剂的含有率为2~9摩尔%。

7. 根据权利要求5或6所述的氧化锆预烧体,其中,所述稳定剂为氧化钇。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在900~1400°C烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体中,使用下述数学式(2)算出的OP值小于15,

【数学式1】

$$OP \text{ 值} = \sqrt{(a_{\text{透射}}^* - a_{\text{反射}}^*)^2 + (b_{\text{透射}}^* - b_{\text{反射}}^*)^2} \quad (2)$$

式中, $a_{\text{透射}}^*$ 和 $b_{\text{透射}}^*$ 表示透射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标, $a_{\text{反射}}^*$ 和 $b_{\text{反射}}^*$ 表示反射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标。

9. 根据权利要求5~8中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在900~1400°C烧结120分钟后的烧结体中,以个数为基准的粒径分布在粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶,且包含3~15%的粒径超过100nm的颗粒。

10. 根据权利要求5~9中任一项所述的氧化锆预烧体,其在900~1400°C下烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体中的 $\Delta L^*(W-B)$ 为5以上。

11. 根据权利要求5~10中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在1300°C烧结120分钟而制作的第1烧结体的第1透光性 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和在1300°C烧结10分钟而制作的第2烧结体的第2透光性 $\Delta L_2^*(W-B)$ 满足下述数学式(3)的关系,

$$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85 \quad (3)$$

12. 氧化锆预烧体的制造方法,其使用了权利要求1~4中任一项所述的氧化锆组合物。

13. 氧化锆烧结体,其包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,

相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数,所述稳定剂的含有率为2~9摩尔%,厚度1.2mm的烧结体中的 $\Delta L^*(W-B)$ 为5以上,且使用下述数学式(2)算出的OP值小于15,

【数学式2】

$$OP \text{ 值} = \sqrt{(a_{\text{透射}}^* - a_{\text{反射}}^*)^2 + (b_{\text{透射}}^* - b_{\text{反射}}^*)^2} \quad (2)$$

式中, $a_{\text{透射}}^*$ 和 $b_{\text{透射}}^*$ 表示透射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标, $a_{\text{反射}}^*$ 和 $b_{\text{反射}}^*$ 表示反射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标。

14. 根据权利要求13所述的氧化锆烧结体,其中,所述稳定剂为氧化钇。

15. 根据权利要求13或14所述的氧化锆烧结体,其中,以个数为基准的粒径分布在粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶,并且包含3~15%的粒径超过100nm的颗粒。

16. 氧化锆烧结体的制造方法,其使用了权利要求1~4中任一项所述的氧化锆组合物或权利要求5~11中任一项所述的氧化锆预烧体。

17. 根据权利要求16所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中包含在900~1400°C下烧结的工序。

## 氧化锆组合物、氧化锆预烧体和氧化锆烧结体以及它们的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及兼具高透光性和低乳光性(オパール性)的氧化锆(氧化锆(IV); $ZrO_2$ )烧结体、和用于得到烧结体的预烧体、和组合物,以及它们的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,从审美性的方面出发,代替以往的银牙等金属制的牙科用补缀物,而将包含氧化钇的氧化锆烧结体用于牙科用补缀物等牙科材料的用途。这些牙科用补缀物多数情况下通过下述这样制造,即,将氧化锆组合物的颗粒、包含该颗粒的浆料等成形而制成具有圆盘状、棱柱状等所期望的形状的氧化锆成形体,接着将其预烧而制成预烧体(打磨坯料, millblank),并将其切削(研磨, milling)成目标的牙科用补缀物的形状后,进一步进行烧结而制造。

[0003] 迄今为止,确认了通过使氧化锆烧结体的结晶粒径变小且均匀,直线光透射率提高(例如参照专利文献1等)。为了使氧化锆烧结体的结晶粒径减小并均匀,需要热等静压(HIP)处理。但是,由于HIP处理中使用的HIP装置是被分类为高压气体制造设备的特殊装置,因此难以简便地得到直线光透射率高的氧化锆烧结体。

[0004] 因此,还提出了不使用HIP装置的情况下机械强度和透光性都优异的氧化锆烧结体、得到这样的氧化锆烧结体的氧化锆成形体、以及氧化锆预烧体(专利文献2、3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-214168号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2020/179876号

[0009] 专利文献3:国际公开第2020/179877号

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 但是,本发明人等进行了研究,结果可知如专利文献2、3那样使用平均粒径(平均一次粒径)小于100nm等的纳米颗粒(例如平均一次粒径小于100nm的氧化锆)的情况下,若单纯地将结晶组织保持得较小,则产生下述问题,即,产生源于其均匀结构而选择性地反射或透射特定波长并看起来呈色的所谓结构色(以下,将该特征表述为“乳光性”)。因此,由于使用纳米颗粒,难以具有接近天然牙色调的外观。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供烧结体的透光性优异且能够抑制烧结体的乳光性的氧化锆组合物、使用该组合物的氧化锆预烧体、氧化锆烧结体以及能够简便地制造它们的制造方法。

[0013] 用于解决课题的方案

[0014] 为了达到上述目的,本发明人等反复进行了努力研究,结果发现:通过使氧化锆组

合物烧结,使氧化锆烧结体的结构规律性降低,抑制波长选择性的反射和/或透射,可得到兼具高透光性且低乳光性的氧化锆烧结体,所述氧化锆组合物包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒,前述氧化锆的平均粒径(r1)为1~60nm,且稳定剂的平均粒径(r2)为1~60nm,基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自前述稳定剂的峰的半峰宽为0.05°~1.0°,本发明人等进一步反复进行了研究,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及以下的发明。

[0016] [1]氧化锆组合物,其包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒,

[0017] 前述氧化锆颗粒的平均粒径(r1)为1~60nm,且前述稳定剂颗粒的平均粒径(r2)为1~60nm,

[0018] 基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自所述稳定剂的峰的半峰宽为0.05°~1.0°。

[0019] [2]根据[1]所述的氧化锆组合物,其中,相对于前述氧化锆与稳定剂的总摩尔数,前述稳定剂的含有率为2~9摩尔%。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的氧化锆组合物,其中,前述稳定剂为氧化钇。

[0021] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的氧化锆组合物,其中,前述氧化锆颗粒包含单斜晶系。

[0022] [5]氧化锆预烧体,其包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,

[0023] 前述稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆,下述数学式(1)所示的单斜晶率 $f_m$ 为50~98%,源自稳定剂的颗粒中的稳定剂的局部存在量为10~90摩尔%,

[0024]  $f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100$  (1)

[0025] (式中, $f_m$ 表示单斜晶系的比例(%),在XRD测定中, $I_{28}$ 表示单斜晶系的主峰出现的 $2\theta = 28^\circ$ 附近的峰的面积强度, $I_{30}$ 表示四方晶系或立方晶系的主峰出现的 $2\theta = 30^\circ$ 附近的峰的面积强度)。

[0026] [6]根据[5]所述的氧化锆预烧体,其中,相对于前述氧化锆与稳定剂的总摩尔数,前述稳定剂的含有率为2~9摩尔%。

[0027] [7]根据[5]或[6]所述的氧化锆预烧体,其中,前述稳定剂为氧化钇。

[0028] [8]根据[5]~[7]中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在900~1400°C烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体中,使用下述数学式(2)算出的OP值小于15,

[0029] 【数学式1】

[0030]  $OP \text{ 值} = \sqrt{(a^*_{\text{透射}} - a^*_{\text{反射}})^2 + (b^*_{\text{透射}} - b^*_{\text{反射}})^2}$  (2)

[0031] (式中, $a^*_{\text{透射}}$ 和 $b^*_{\text{透射}}$ 表示透射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标, $a^*_{\text{反射}}$ 和 $b^*_{\text{反射}}$ 表示反射光中的L\*a\*b\*表色系的色坐标)。

[0032] [9]根据[5]~[8]中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在900~1400°C烧结120分钟后的烧结体中,以个数为基准的粒径分布在粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶,且包含3~15%的粒径超过100nm的颗粒。

[0033] [10]根据[5]~[9]中任一项所述的氧化锆预烧体,其在900~1400°C下烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体中的 $\Delta L^*(W-B)$ 为5以上。

[0034] [11]根据[5]~[10]中任一项所述的氧化锆预烧体,其中,在1300°C烧结120分钟

而制作的第1烧结体的第1透光性  $\Delta L_1^*(W-B)$  和在1300°C烧结10分钟而制作的第2烧结体的第2透光性  $\Delta L_2^*(W-B)$  满足下述数学式(3)的关系,

$$[0035] \quad \Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geq 0.85 \quad (3)。$$

[0036] [12]氧化锆预烧体的制造方法,其使用了[1]~[4]中任一项所述的氧化锆组合物。

[0037] [13]氧化锆烧结体,其包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,

[0038] 相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数,前述稳定剂的含有率为2~9摩尔%,厚度1.2mm的烧结体中的  $\Delta L^*(W-B)$  为5以上,且使用下述数学式(2)算出的OP值小于15,

[0039] 【数学式2】

$$[0040] \quad OP \text{ 值} = \sqrt{(a_{\text{透射}}^* - a_{\text{反射}}^*)^2 + (b_{\text{透射}}^* - b_{\text{反射}}^*)^2} \quad (2)$$

[0041] (式中,  $a_{\text{透射}}^*$  和  $b_{\text{透射}}^*$  表示透射光中的  $L^*a^*b^*$  表色系的色坐标,  $a_{\text{反射}}^*$  和  $b_{\text{反射}}^*$  表示反射光中的  $L^*a^*b^*$  表色系的色坐标)。

[0042] [14]根据[13]所述的氧化锆烧结体,其中,前述稳定剂为氧化钇。

[0043] [15]根据[13]或[14]所述的氧化锆烧结体,其中,以个数为基准的粒径分布在粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶,并且包含3~15%的粒径超过100nm的颗粒。

[0044] [16]氧化锆烧结体的制造方法,其使用了[1]~[4]中任一项所述的氧化锆组合物或[5]~[11]中任一项所述的氧化锆预烧体。

[0045] [17]根据[16]所述的氧化锆烧结体的制造方法,其中包含在900~1400°C下烧结的工序。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据本发明,能够提供烧结体的透光性优异且能够抑制烧结体的乳光性的氧化锆组合物、使用了该组合物的氧化锆预烧体、和氧化锆烧结体以及能够简便地制造它们的制造方法。

[0048] 根据本发明,能够抑制乳光性,并且透光性优异,因此能够提供可具有更接近天然牙色调的外观的氧化锆烧结体。

[0049] 另外,根据本发明,能够提供可供给这样的氧化锆烧结体的氧化锆预烧体和可简便地制造氧化锆烧结体的制造方法。

[0050] 附图的简单说明

[0051] 图1是实施例1涉及的氧化锆组合物的粒径图表。

[0052] 图2是实施例1涉及的氧化锆组合物中稳定剂的XRD(X射线衍射)图表。

[0053] 图3是实施例1涉及的氧化锆预烧体的结晶组织的组成分布(SEM-EDX)。

[0054] 图4是比较例2涉及的氧化锆预烧体的结晶组织的组成分布(SEM-EDX)。

[0055] 图5是实施例1和比较例2涉及的氧化锆烧结体的粒径图表。

## 具体实施方式

[0056] 本发明包含氧化锆组合物,该组合物包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒,前述氧化锆的平均粒径(r1)为1~60nm,且前述稳定剂的平均粒径(r2)为1~

60nm,基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自前述稳定剂的峰的半峰宽为0.05°~1.0°。通过使用该氧化锆组合物,能够得到低乳光性且透光性优异的氧化锆烧结体。另外,使用本发明的氧化锆组合物得到的氧化锆烧结体即使在短时间的烧结下,透光性也优异。

[0057] 另外,本发明包含氧化锆预烧体,其包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,前述稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆,下述数学式(1)所示的单斜晶率 $f_m$ 为50~98%,稳定剂的局部存在量为10~90摩尔%。通过使用该氧化锆预烧体,能够得到透光性优异且乳光性被抑制的氧化锆烧结体

$$[0058] \quad f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0059] (式中, $f_m$ 表示单斜晶系的比例(%),在XRD测定中, $I_{28}$ 表示单斜晶系的主峰出现的 $2\theta=28^\circ$ 附近的峰的面积强度, $I_{30}$ 表示四方晶系或立方晶系的主峰出现的 $2\theta=30^\circ$ 附近的峰的面积强度)。

[0060] 以下,首先对于氧化锆组合物进行说明。

[0061] [氧化锆组合物]

[0062] 本发明的氧化锆组合物含有氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆相变的稳定剂颗粒。

[0063] 从具有能够抑制氧化锆相变的稳定剂(以下也称为“稳定剂”)的至少一部分不固溶于氧化锆等的所期望的特性的观点出发,优选分别准备并使用氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆相变的稳定剂颗粒。另外,从抑制使用氧化锆组合物得到的烧结体的乳光性的方面、即使以短时间烧结使用了氧化锆组合物的氧化锆预烧体的情况下也具有优异的透光性的方面出发,氧化锆颗粒优选包含单斜晶系。

[0064] 通过分别准备并使用各颗粒,在制造氧化锆组合物、氧化锆预烧体或氧化锆烧结体的工序中,与其他制造工序中的技术特征组合时,能够充分提高氧化锆组合物中的结晶性,稳定剂固溶于氧化锆,引发相变,这形成为稳定剂的周边,在烧结后的结晶结构中,难以得到均匀地由小颗粒形成的结构。由此,可推定:降低了氧化锆烧结体的结构的规律性,抑制了波长选择性的反射和/或透射,得到兼具高透光性且低乳光性的氧化锆烧结体。

[0065] 本发明的组合物中所含的氧化锆颗粒的平均粒径( $r_1$ )以及能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒的平均粒径( $r_2$ )均为60nm以下,优选为50nm以下,更优选为40nm以下,进一步优选为35nm以下。通过使 $r_1$ 和 $r_2$ 为60nm以下,烧结后的结晶组织变小,透光性提高。另外, $r_1$ 和 $r_2$ 均为1nm以上,优选为2nm以上,更优选为5nm以上,进一步优选为10nm以上。通过使 $r_1$ 和 $r_2$ 为1nm以上,可以抑制一次颗粒的凝聚。也可以是这些值的任意组合所产生的范围。例如, $r_1$ 和 $r_2$ 均为1~60nm,优选为2~50nm,更优选为5~40nm,进一步优选为10~35nm。 $r_1$ 和 $r_2$ 为平均一次粒径,只要满足上述范围,可以相同,也可以不同。前述平均一次粒径可以在粉碎后测定。平均一次粒径的测定方法没有特别限定,例如可以通过用高倍的电子显微镜观察的方法进行测定。具体而言,可以举出后述的实施例中记载的方法。

[0066] 在某些实施方式中, $r_2$ 越小且 $r_1$ 越大,则乳光性越降低,从这一点出发是优选的。特别地,当比率( $r_2/r_1$ )小于0.5时,存在乳光性降低的倾向,因此优选 $r_2$ 小且 $r_1$ 大。

[0067] 另一方面,即便在 $r_1$ 和 $r_2$ 为接近值的实施方式中,在稳定剂的含有率少的情况下,氧化锆组合物中的稳定剂的存在频度降低,结晶组织不均匀化,也能够降低乳光性,因此是优选的。

[0068]  $r_1$ 和 $r_2$ 为接近值的实施方式可以举出例如比率( $r_2/r_1$ )为0.5~2、稳定剂的含有

率相对于氧化锆和稳定剂的总摩尔数为2.0~6.0摩尔%的氧化锆组合物。在前述实施方式中,比率( $r_2/r_1$ )可以为0.55~1.5。另外,在前述实施方式中,相对于氧化锆和稳定剂的总摩尔数,稳定剂的含有率可以为2.0~5.5摩尔%。

[0069] 本发明的氧化锆组合物中含有的稳定剂颗粒的粒径分布的峰的形状优选为双峰性峰(2个峰)、具有1个峰且具有肩部的拖尾峰(例如,在粒径小的一侧具有峰、在粒径大的一侧具有肩部的拖尾峰)、或具有1个峰且具有肩部的先导峰(例如,在粒径大的一侧具有峰、在粒径小的一侧具有肩部的先导峰)。另外,在满足前述平均粒径( $r_2$ )的范围的范围内,粒径越大的稳定剂,稳定剂与氧化锆越不完全固溶,乳光性越降低,从这一点出发是优选的。稳定剂颗粒的粒径分布可以通过后述的实施例记载的方法测定。

[0070] 从成为抑制乳光性的结晶结构的观点出发,氧化锆颗粒的平均粒径( $r_1$ )与能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒的平均粒径( $r_2$ )的比率( $r_2/r_1$ )优选为0.1~10,更优选为0.2~6。通过使比率( $r_2/r_1$ )为0.1以上,在氧化锆颗粒中固溶稳定剂的同时可以限制颗粒生长的范围,可以形成难以具有乳光性的烧结体的结晶粒径,因此是优选的。另外,通过使比率( $r_2/r_1$ )为10以下,可以避免稳定剂不均匀,抑制局部的颗粒生长引起的透光性( $\Delta L^*(W-B)$ )的降低,因此是优选的。

[0071] 从防止烧结大致均匀地进行、烧结后的组织变得均匀而产生乳光性的观点出发,在本发明的氧化锆组合物中,优选前述稳定剂不完全固溶于氧化锆。稳定剂不完全固溶于氧化锆意味着稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆。例如,通过使用氧化锆组合物获得的基于CuK $\alpha$ 射线的X射线衍射(XRD;X射线衍射)图案,可以确认稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆。在氧化锆组合物的XRD图案中,确认到源自稳定剂的峰时,可以说氧化锆组合物中存在不固溶于氧化锆的稳定剂。

[0072] 另外,从降低乳光性、同时制成烧结体的透光性提高的结晶组织的观点出发,XRD图案中的源自稳定剂的峰的半峰宽为1.0°以下,优选为0.8°以下,更优选为0.6°以下。另外,从稳定剂的组成分布的观点出发,半峰宽为0.05°以上,优选为0.1°以上,更优选为0.2°以上。只要在0.05°~1.0°的范围内,也可以是这些值的任意组合所产生的范围。半峰宽例如优选为0.1°~0.8°,更优选为0.2°~0.6°。

[0073] 通过将前述氧化锆颗粒的平均粒径( $r_1$ )的范围、前述稳定剂颗粒的平均粒径( $r_2$ )的范围、以及源自前述稳定剂的峰的半峰宽0.05°~1.0°组合,可以使氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 为50%以上且98%以下,可以使氧化锆烧结体的 $\Delta L^*(W-B)$ 为5以上、且使利用公式(2)计算出的OP值小于15。

[0074] 通过将半峰宽设为前述范围,在使用了氧化锆组合物的氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 为50~98%的情况下,可以将源自稳定剂的颗粒中的稳定剂的局部存在量调整为所期望的范围,在将该氧化锆预烧体烧结后的氧化锆烧结体中,可以使利用式(2)计算出的OP值小于15。

[0075] 此处,本说明书中的半峰宽是指基于CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案中的源自稳定剂的峰强度的一半的位置处的峰的宽度(单位:°)。作为半峰宽的测定条件,例如可以使用后述的实施例记载的测定条件。

[0076] 本发明的氧化锆组合物中的稳定剂的含有率相对于氧化锆(氧化锆(IV);ZrO<sub>2</sub>)和稳定剂的总摩尔数,优选为2摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,进一步优选为4摩尔%以

上。在为2摩尔%以上的情况下,烧结体内包的晶型中立方晶系变多,透光性提高,从这一点出发是优选的。

[0077] 另外,前述稳定剂的含有率优选为9摩尔%以下,更优选为8.5摩尔%以下,进一步优选为8摩尔%以下。在为9摩尔%以下的情况下,内包的结晶体系中的立方晶系的比例不过于多,容易抑制晶粒生长,结晶组织不过于变大,能够抑制透光性的降低,因此是优选的。

[0078] 前述稳定剂的含有率可以设为它们的任意组合所产生的范围。例如,前述稳定剂的含有率优选为2~9摩尔%,更优选为3~8摩尔%。

[0079] 前述稳定剂优选能够形成部分稳定化氧化锆。作为该稳定剂,可举出例如氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化钇( $Y_2O_3$ )、氧化铈( $CeO_2$ )、氧化钪( $Sc_2O_3$ )、氧化铌( $Nb_2O_5$ )、氧化镧( $La_2O_3$ )、氧化铒( $Er_2O_3$ )、氧化镨( $Pr_6O_{11}$ 、 $Pr_2O_3$ )、氧化钐( $Sm_2O_3$ )、氧化铕( $Eu_2O_3$ )和氧化铥( $Tm_2O_3$ )等氧化物,从与前述规定的半峰宽等的构成结合,即使在短时间的烧结中烧结体的透光性也优异的观点出发,优选为氧化钇。

[0080] 前述组合物整体中的稳定剂的含有率可以通过一般的分析方法进行定量。例如可举出电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析、荧光X射线分析(XRF)、扫描型电子显微镜附带的能量色散型或波长色散型的X射线分析(SEM-EDX或SEM-WDX)等。

[0081] 根据需要,本发明的氧化锆组合物可以包含着色剂(包括颜料、复合颜料和荧光剂)、氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钛( $TiO_2$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )等添加剂(前述稳定剂除外)。这些成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0082] 作为前述颜料,例如可举出选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Sm、Eu、Gd和Er中的至少一种元素的氧化物。

[0083] 作为前述复合颜料,例如可以举出 $(Zr, V)O_2$ 、 $Fe(Fe, Cr)_2O_4$ 、 $(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$ 、 $(Co, Zn)Al_2O_4$ 等。

[0084] 本发明的氧化锆组合物可包含荧光剂。通过在氧化锆组合物中包含荧光剂,氧化锆烧结体具有荧光性。对荧光剂的种类没有特别的限制,可以使用能够以任意波长的光发出荧光的物质中的1种或2种以上。作为这样的荧光剂,可以举出包含金属元素的荧光剂。作为该金属元素,例如可举出Ga、Bi、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm等。荧光剂可以单独包含这些金属元素中的一种,也可以包含两种以上。在这些金属元素中,优选为Ga、Bi、Eu、Gd、Tm,更优选为Bi、Eu。作为荧光剂,例如可以举出上述金属元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、硝酸盐等。

[0085] 另外,荧光剂也可以为 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、YAG:Ce、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等。

[0086] 氧化锆组合物中的荧光剂的含有率没有特别限制,可以根据荧光剂的种类或氧化锆烧结体的用途等适当调整,但从可以优选作为牙科用补缀物使用等的观点出发,相对于氧化锆组合物中含有的氧化锆100质量%,以荧光剂中含有的金属元素的氧化物换算计,优选为0.001质量%以上,更优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。另外,荧光剂的含有率以荧光剂中含有的金属元素的氧化物换算计,优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。通过使该含有率为上述下限以上,即使与人的天然牙相比,荧光性也不差,另外,通过使该含有率为上述上限以下,可以抑制透光性和机械强度的降低。

[0087] 本发明的氧化锆组合物可包含粘合剂。作为粘合剂,例如可以举出聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维素、丙烯酸系粘合剂、蜡系粘合剂、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸甲酯、乙基纤维素等。为了提高透光性,本发明的氧化锆组合物中的粘合剂的含有率相对于氧化锆100质量%优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0088] [氧化锆组合物的制造方法]

[0089] 本发明的氧化锆组合物优选包括制造氧化锆颗粒的工序、制造稳定剂颗粒的工序、以及制造包含氧化锆系颗粒的粉末的工序。以下,从氧化锆颗粒的量与稳定剂颗粒的量相比足够多这一点出发,将包含氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒的颗粒称为“氧化锆系颗粒”。

[0090] • 氧化锆颗粒和稳定剂颗粒制造方法

[0091] 本发明的氧化锆组合物中含有的氧化锆颗粒的制备方法没有特别限定,可以采用例如对粗颗粒进行粉碎或破碎而微粉化的碎裂(break down)工艺;利用核形成和生长过程而由原子或者离子合成的构建(building up)工艺等。以下,举例说明氧化锆颗粒的制备方法。氧化锆颗粒的制备方法除了特别记载的情况以外,也可以同样用于稳定剂颗粒的制备方法。

[0092] 碎裂工艺可通过例如利用球磨机、珠磨机等加以粉碎来进行。碎裂工艺可以作为氧化锆颗粒的制造方法使用。另一方面,作为稳定剂颗粒的制造方法,从提高氧化钇的结晶性、容易将源自稳定剂的峰的半峰宽调整为所期望的范围的方面出发,优选碎裂工艺。在碎裂工艺中,可以粉碎稳定剂颗粒,得到所期望的平均粒径的颗粒。粉碎优选使用微小尺寸的粉碎介质。例如,优选使用100 $\mu\text{m}$ 以下的粉碎介质。

[0093] 另外,从为了得到期望的 $\Delta L^*$ (W-B)而调整 $r_1$ 和 $r_2$ 的观点出发,优选在将粗颗粒粉碎后,对所得的氧化锆颗粒进行分级。分级可以使用公知的方法和装置。作为公知的方法,例如可以利用由依赖于粒径的分散性引起的沉降速度的差进行淘析,也可以将其使用离心分离机加速沉降。作为公知的装置,可列举出例如多孔膜(具有100nm的孔径的膜滤器等)、分级装置(湿式分级装置、干式分级装置)等。

[0094] 特别地,作为稳定剂颗粒的制造方法,从容易提高氧化锆组合物的结晶性、容易将XRD图案中的源自稳定剂的峰的半峰宽调整到本发明所期望的范围的观点出发,优选将固体的稳定剂(例如氧化钇)用于原料。

[0095] 另一方面,作为构建工艺,可列举出例如:一边使蒸气压高的金属离子的含氧酸盐或有机金属化合物气化一边进行热分解而使氧化物析出的气相热分解法;通过蒸气压高的金属化合物的气体与反应气体的气相化学反应来进行合成的气相反应法;通过将原料加热而使其气化,并在规定压力的惰性气体中进行骤冷而使蒸气凝缩成微粒状的蒸发浓缩法;将熔液制成小液滴,进行冷却固化而制成粉末的熔液法;使溶剂蒸发而提高液体中浓度,制成过饱和状态而使其析出的溶剂蒸发法;通过与沉淀剂的反应、水解而使溶质浓度为过饱和状态,经历核生成-生长过程而使氧化物、氢氧化物等难溶性化合物析出的沉淀法等。

[0096] 沉淀法进一步细分为:通过化学反应而使溶液内生成沉淀剂,消除沉淀剂浓度的局部不均的均匀沉淀法;通过添加沉淀剂而使在液体中共存的多种金属离子同时沉淀的共沉淀法;通过水解而由金属盐溶液、金属醇盐等醇溶液得到氧化物或氢氧化物的水解法;由高温高压的流体得到氧化物或氢氧化物的溶剂热合成法等,溶剂热合成法进一步细分为:

将水用作溶剂的水热合成法；将水、二氧化碳等超临界流体用作溶剂的超临界合成法等。

[0097] 应予说明,在本发明中,对于氧化锆颗粒和稳定剂颗粒,从各自的颗粒具有所期望的平均粒径( $r_1$ 和 $r_2$ )的方面出发,优选不使用使用了氧化锆和稳定剂的共沉淀法。

[0098] 另外,从提高氧化锆组合物的结晶性的方面出发,稳定剂颗粒(例如氧化钇颗粒)优选不在液相中制造。当在液相中制备稳定剂颗粒时,不能充分提高结晶性,不能使XRD图案中的源自稳定剂的峰的半峰宽在本发明所期望的范围中。

[0099] 关于任意的构建工艺,为了获得更微细的氧化锆颗粒,也优选加快析出速度。另外,从能够得到期望的 $\Delta L^*$ (W-B)和直线光透射率的观点出发,优选对所得的氧化锆颗粒进行分级。分级可以使用公知的方法和装置。作为公知的装置,可列举出例如多孔膜(具有100nm的孔径的膜滤器等)、分级装置(湿式分级装置、干式分级装置)等。

[0100] 作为构建工艺中的锆源,可以使用例如硝酸盐、乙酸盐、氯化物、醇盐等。作为锆源,具体而言,可以列举二氯化锆、乙酸锆、硝酸氧锆等。

[0101] 氧化锆颗粒在用构建工艺等方法制造的情况下,只要氧化锆颗粒的平均粒径在处于所期望的范围,就可以在不进行干燥处理而以包含氧化锆颗粒的浆料的形态用于制造包含氧化锆系颗粒的粉末的工序中。包含前述氧化锆颗粒的浆料的制备方法没有特别限制,例如可以是经过上述的碎裂工艺、构建工艺得到的浆料,也可以是市售的浆料。

[0102] 本发明的氧化锆组合物的制造方法例如可以通过经过粉碎工序来控制平均粒径( $r_1$ 和 $r_2$ )。可以分别地粉碎氧化锆和稳定剂以形成具有所期望的平均粒径( $r_1$ 和 $r_2$ )的氧化锆颗粒和稳定剂颗粒。同时进行粉碎的情况下,有时也会由于粉碎的能量而进行稳定剂的固溶,因此混合和粉碎的次数越少的制造方法越优选。粉碎的方法没有特别限定,也可以是球磨机、珠磨机等的介质粉碎、湿式JET或干式JET粉碎等的无介质粉碎。

[0103] 如上所述,对于氧化锆颗粒和稳定剂颗粒,可以根据制造方法的不同,通过分级、粉碎等进行控制,以使各个颗粒具有所期望的平均粒径( $r_1$ 和 $r_2$ )。

[0104] 在粉碎工序中,为了提高粉碎效率、抑制固溶,也可以添加添加剂。添加剂包括分散剂、乳化剂、消泡剂、增塑剂等。

[0105] 作为分散剂,可列举出例如聚羧酸铵(柠檬酸三铵等)、聚丙烯酸铵、丙烯酸类共聚物树脂、丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酸、膨润土、羧甲基纤维素、阴离子系表面活性剂(例如聚氧乙烯月桂基醚磷酸酯等聚氧乙烷基醚磷酸酯等)、非离子系表面活性剂、三油酸甘油酯、胺系表面活性剂、低聚糖醇等。

[0106] 作为乳化剂,可列举出例如烷基醚、苯基醚、脱水山梨糖醇衍生物、铵盐等。

[0107] 作为消泡剂,可列举出例如醇、聚醚、聚乙二醇、有机硅、蜡等。

[0108] 作为增塑剂,例如可以举出聚乙二醇、甘油、丙二醇、邻苯二甲酸二丁酯等。

[0109] • 包含氧化锆系颗粒的粉末的制造方法

[0110] 包含氧化锆系颗粒的粉末(混合粉末)通过将氧化锆颗粒与能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒混合而得到。将氧化锆颗粒与能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒混合的方法没有特别限定,可以举出湿式混合、干式混合等。如上所述,氧化锆颗粒可以是包含氧化锆颗粒的浆料的形态,稳定剂颗粒可以是包含稳定剂颗粒的浆料的形态。因此,作为某些实施方式,可以举出:将包含氧化锆颗粒的浆料和包含稳定剂颗粒的浆料混合,得到包含氧化锆系颗粒的浆料后,使包含氧化锆系颗粒的浆料干燥,由此得到包含氧化锆系颗粒的粉

末的方法；将氧化锆颗粒（粉末）和包含稳定剂颗粒的浆料混合，得到包含氧化锆系颗粒的浆料后，使包含氧化锆系颗粒的浆料干燥，由此得到包含氧化锆系颗粒的粉末的方法等。

[0111] 包含氧化锆系颗粒的粉末的制备方法没有特别限制，从能够得到更均匀且物性优异的氧化锆烧结体等出发，包含氧化锆系颗粒的粉末优选通过使上述包含氧化锆系颗粒的浆料干燥来获得。此处供于干燥的该浆料可以进一步包含荧光剂和/或着色剂和/或透光性调节剂。

[0112] 该干燥的方法没有特别限制，可以采用例如喷雾干燥（spray dry）、超临界干燥、冷冻干燥、热风干燥、减压干燥等。其中，从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发，优选为喷雾干燥、超临界干燥和冷冻干燥中的任一者，更优选为喷雾干燥和超临界干燥中的任一者，进一步优选为喷雾干燥。

[0113] 供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料可以是分散介质为水的浆料，从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够获得更致密的氧化锆烧结体等出发，优选为有机溶剂等除水之外的分散介质的浆料。

[0114] 作为有机溶剂，可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、二乙二醇单丁基醚、甘油等醇；丙酮、甲乙酮等酮；四氢呋喃、二乙基醚、二异丙基醚、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷等醚（包括丙二醇单甲基醚乙酸酯（通称“PGMEA”）等改性醚类（优选醚改性醚类和/或酯改性醚类，更优选醚改性亚烷基二醇类和/或酯改性亚烷基二醇类））；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯；己烷、甲苯等烃；氯仿、四氯化碳等卤代烃等。这些有机溶剂可以单独使用1种，也可以将2种以上并用。这些之中，若考虑到对于生物体的安全性和去除容易度这两者，则有机溶剂优选为水溶性有机溶剂，具体而言，更优选为乙醇、2-丙醇、2-甲基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙酮、四氢呋喃。

[0115] 另外，特别在采用喷雾干燥的情况下，供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料的分散介质包含25℃下的表面张力为50mN/m以下的液体时，在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集，能够获得更致密的氧化锆烧结体，故而优选。从这种观点出发，上述液体的表面张力优选为40mN/m以下，更优选为30mN/m以下。

[0116] 25℃下的表面张力可以使用例如Handbook of Chemistry and physics中记载的值，关于其中没有记载的液体，可以使用国际公开第2014/126034号公报中记载的值。关于它们之中均无记载的液体，可利用公知的测定方法来求出，可利用例如吊环法、Wilhelmy法等进行测定。25℃下的表面张力优选使用协和界面科学株式会社制的自动表面张力计“CBVP-Z”或者KSV INSTRUMENTS LTD公司制的“SIGMA702”进行测定。

[0117] 作为上述液体，可以使用具有上述表面张力的有机溶剂。作为该有机溶剂，可以使用上述溶剂之中具有上述表面张力的溶剂，从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发，优选为选自甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、1,4-二噁烷、2-乙氧基乙醇和2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇中的至少1种，更优选为选自甲醇、乙醇、2-乙氧基乙醇和2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇中的至少1种。

[0118] 从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够得到更致密的氧化锆烧结体等出发，分散介质中的上述液体的含有率优选为50质量%以上，更优选为80质量%以上，进一步优选为95质量%以上，特别优选为99质量%以上。

[0119] 除水之外的分散介质的浆料可通过对分散介质为水的浆料(以下也称为“水浆料”)置换分散介质来获得。分散介质的置换方法没有特别限定,可以采用例如向分散介质为水的浆料中添加除水之外的分散介质(有机溶剂等)后,将水蒸馏去除的方法。在水的蒸馏去除中,除水之外的一部分或全部分散介质可以一同被蒸馏去除。该除水之外的分散介质的添加和水的蒸馏去除可以反复进行多次。另外,也可以采用向分散介质为水的浆料中添加除水之外的分散介质后,再使分散质沉淀的方法。进而,针对分散介质为水的浆料,也可以在利用特定的有机溶剂来置换分散介质后,进一步利用别的有机溶剂进行置换。

[0120] 应予说明,荧光剂可以在置换分散介质后再添加,从能够得到更均匀且物性优异的氧化锆烧结体等出发,优选在置换分散介质之前添加。同样地,在使浆料包含着色剂和/或透光性调节剂的情况下,可以在置换分散介质后再添加,从能够得到更均匀且物性优异的氧化锆烧结体等出发,优选在置换分散介质之前添加。

[0121] 供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料可以实施回流处理、水热处理等基于热、压力的分散处理。另外,供于干燥工序的包含氧化锆系颗粒的浆料可以利用辊磨机、胶体磨、高压喷射式分散机、超声波分散机、振动磨、行星磨、珠磨机等来实施机械分散处理。上述各处理可以仅采用1种,也可以采用2种以上。

[0122] 供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料可以进一步包含粘合剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。通过包含这种其它成分(特别是粘合剂、分散剂、消泡剂等),有时在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集,能够获得更致密的氧化锆烧结体。

[0123] 作为分散剂、乳化剂和消泡剂,可以举出与前述氧化锆颗粒的制造方法的粉碎工序中的添加剂中所例示的物质相同的物质。

[0124] 作为pH调节剂,可列举出例如氨、铵盐(包括四甲基氢氧化铵等氢氧化铵)、碱金属盐、碱土金属盐等。

[0125] 作为润滑剂,可列举出例如聚氧乙烯烷基化物醚、蜡等。

[0126] 从在干燥时能够抑制颗粒彼此的聚集、能够获得更致密的氧化锆烧结体等出发,供于干燥的包含氧化锆系颗粒的浆料中的水分量优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。该水分量可使用卡尔费休水分计进行测定。

[0127] 上述各干燥方法中的干燥条件没有特别限定,可以适当采用公知的干燥条件。应予说明,在使用有机溶剂作为分散介质的情况下,为了降低干燥时的爆炸风险,优选在不燃性气体的存在下进行干燥,更优选在氮存在下进行干燥。

[0128] 进行超临界干燥时的超临界流体没有特别限定,可以使用例如水、二氧化碳等,从能够抑制颗粒彼此的聚集、能够获得更致密的氧化锆烧结体等出发,超临界流体优选为二氧化碳。

[0129] 可以将如上所述得到的包含氧化锆系颗粒的粉末作为含有氧化锆颗粒和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂颗粒的氧化锆组合物使用。另外,在本发明中,氧化锆组合物也可以经过成形工序而制成成形体。

[0130] 成形体是对包含氧化锆系颗粒的粉末施加外力而成形的物质,由于是烧成前的物质,所以意味着没有进行颈缩(粘着)。

[0131] 该成形工序的种类没有特别限制,从能够容易地获得本发明的氧化锆成形体、进

而本发明的氧化锆预烧体和氧化锆烧结体等出发,该成形工序优选为下述工序中的至少任一者:

[0132] (i) 将包含氧化锆系颗粒的浆料进行流铸的工序;

[0133] (ii) 将包含氧化锆系颗粒的浆料进行凝胶灌制的工序;

[0134] (iii) 将包含氧化锆系颗粒的粉末进行加压成形的工序;

[0135] (iv) 将包含氧化锆系颗粒和树脂的组合物进行成形的工序;以及

[0136] (v) 使包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物聚合的工序,

[0137] 优选为具有将氧化锆系颗粒、多元醇、和粘合剂成形而得到氧化锆成形体的成形工序的方法。

[0138] (i) 流铸

[0139] 通过具有将包含氧化锆系颗粒的浆料进行流铸的工序的方法来制造氧化锆成形体的情况下,流铸的具体方法没有特别限制,可以采用例如将包含氧化锆系颗粒的浆料流入至模具后使其干燥的方法。

[0140] 从浆料容易向模具中流入的同时、能够防止干燥耗费大量时间、也能够增加模具的使用次数等出发,所使用的包含氧化锆系颗粒的浆料中的分散介质的含有率优选为80质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0141] 浆料向模具中的流入可以在常压下进行,从生产效率的观点出发,优选在加压条件下进行。流铸所使用的模具的种类没有特别限制,可以使用例如由石膏、树脂、陶瓷等形成的多孔模具等。由树脂、陶瓷形成的多孔模具在耐久性的方面是优异的。

[0142] 流铸所使用的上述包含氧化锆系颗粒的浆料可以进一步包含上述那样的粘合剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0143] (ii) 凝胶灌制

[0144] 在通过具有将包含氧化锆系颗粒的浆料进行凝胶灌制的工序的方法来制造氧化锆成形体的情况下,凝胶灌制的具体方法没有特别限制,可以采用例如使包含氧化锆颗粒和荧光剂的浆料在模具内凝胶化等并赋形而得到湿润体后,使其干燥的方法。

[0145] 从能够防止干燥耗费大量时间、也能够抑制干燥时产生裂纹等出发,所使用的包含氧化锆系颗粒的浆料中的分散介质的含有率优选为80质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0146] 上述凝胶化可通过例如添加胶凝剂来进行,也可以通过在添加聚合性单体后将其聚合来进行。所使用的模具的种类没有特别限制,可以使用例如由石膏、树脂、陶瓷等形成的多孔模具;由金属、树脂等形成的无孔模具等。

[0147] 胶凝剂的种类没有限定,可以使用例如水溶性胶凝剂,具体而言,可优选使用琼脂糖、明胶等。胶凝剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。从抑制烧结时产生裂纹等观点出发,胶凝剂的用量基于配混胶凝剂后的浆料质量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0148] 另外,聚合性单体的种类没有特别限定,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、赤藓醇单(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)(甲

基) 丙烯酰胺等。聚合性单体可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0149] 从抑制烧结时产生裂纹等观点出发,聚合性单体的使用量基于配混聚合性单体后的浆料质量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0150] 在通过聚合性单体的聚合来进行凝胶化的情况下,该聚合优选使用聚合引发剂来进行。聚合引发剂的种类没有特别限定,特别优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以从通常在工业界使用的光聚合引发剂中适当选择并使用,其中,优选在齿科用途中使用的光聚合引发剂。

[0151] 作为具体的光聚合引发剂,可列举出例如(双)酰基氧化膦类(包括盐)、噻吨酮类(包括季铵盐等盐)、缩酮类、 $\alpha$ -二酮类、香豆素类、葱醌类、苯偶姻烷基醚化合物类、 $\alpha$ -氨基酮系化合物等。光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。这些光聚合引发剂之中,优选使用选自(双)酰基氧化膦类和 $\alpha$ -二酮类中的至少1种。由此,能够在紫外区域(包括近紫外区域)和可见光区域这两者进行聚合(凝胶化),特别是即便使用Ar激光、He-Cd激光等激光;卤素灯、氙灯、金属卤化物灯、发光二极管(LED)、汞灯、荧光灯等照明等任意光源,也能够充分地进行聚合(凝胶化)。

[0152] 上述(双)酰基氧化膦类之中,作为酰基氧化膦类,可列举出例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(通称“TPO”)、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基二(2,6-二甲基苯基)膦酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦的钠盐、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦的钾盐、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦的铵盐等。

[0153] 上述(双)酰基氧化膦类之中,作为双酰基氧化膦类,可列举出例如双(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,3,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。进而,也可以使用日本特开2000-159621号公报中记载的化合物等。

[0154] 这些(双)酰基氧化膦类之中,优选为2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基甲氧基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦的钠盐。

[0155] 作为 $\alpha$ -二酮类,可列举出例如二乙酰、联苯酰、樟脑醌、2,3-戊二酮、2,3-辛二酮、9,10-菲醌、4,4'-氧基联苯酰、茛醌等。这些之中,特别在使用可见光区域的光源时等,优选为樟脑醌。

[0156] 关于凝胶灌制中使用的上述包含氧化锆系颗粒的浆料,也与流铸所使用的浆料同样地,可以进一步包含上述那样的粘合剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0157] 使赋形后的湿润体干燥时的干燥方法没有特别限定,可列举出例如自然干燥、热风干燥、真空干燥、介电加热干燥、感应加热干燥、恒温恒湿干燥等。它们可以仅采用1种,也可以采用2种以上。这些之中,从能够抑制干燥时产生裂纹等出发,优选为自然干燥、介电加

热干燥、感应加热干燥、恒温恒湿干燥。

[0158] (iii) 加压成形

[0159] 在通过具有对包含氧化锆系颗粒的粉末进行加压成形的工序的方法来制造氧化锆成形体的情况下, 加压成形的具体方法没有特别限定, 可以使用公知的加压成形机来进行。作为加压成形的具体方法, 可列举出例如单轴加压等。另外, 为了提高所得的氧化锆成形体的密度, 优选在单轴加压后进一步实施冷等静压加压 (CIP) 处理。

[0160] 加压成形中使用的上述包含氧化锆系颗粒的粉末可以进一步包含上述那样的粘合剂、增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。这些成分可以在制备粉末时进行配混。

[0161] (iv) 包含树脂的组合物的成形

[0162] 在通过具有对包含氧化锆颗粒和树脂的组合物进行成形的工序的方法来制造氧化锆成形体的情况下, 用于对该组合物进行成形的具体方法没有特别限定, 可以采用例如注射成形、铸塑成形、挤出成形等。另外, 可以采用通过热溶解法 (FDM) 对该组合物进行造形的方法、喷墨法、粉末/粘结剂层叠法等层叠造形法 (3D打印等)。这些成形方法之中, 优选为注射成形和铸塑成形, 更优选为注射成形。

[0163] 上述树脂的种类没有特别限定, 可优选使用作为粘合剂发挥功能的树脂。作为该树脂的具体例, 可列举出例如链烷烃蜡、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙酯共聚物、聚苯乙烯、无规立构聚丙烯、甲基丙烯酸类树脂、硬脂酸等脂肪酸等。这些树脂可以单独使用1种, 也可以将2种以上并用。

[0164] 上述包含氧化锆系颗粒和树脂的组合物可以进一步包含上述那样的增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0165] (v) 包含聚合性单体的组合物的聚合

[0166] 通过使包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物聚合, 能够使该组合物中的聚合性单体聚合而使组合物固化。在通过具有该聚合工序的方法来制造氧化锆成形体的情况下, 其具体方法没有特别限定, 可以采用例如 (a) 使包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物在模具内聚合的方法; (b) 使用包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物的光造形 (立体平版印刷; SLA) 法等。这些之中, 优选为 (b) 的光造形法。根据光造形法, 能够在制造氧化锆成形体的时刻赋予与最终得到的氧化锆烧结体中的期望形状相对应的形状。因此, 特别在将本发明的氧化锆烧结体用作牙科用补綴物等牙科材料等的情况下, 该光造形法有时是适宜的。

[0167] 上述包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物中的聚合性单体的种类没有特别限定, 可以为单官能性的 (甲基) 丙烯酸酯、单官能性的 (甲基) 丙烯酰胺等单官能性的聚合性单体; 以及二官能性的芳香族化合物、二官能性的脂肪族化合物、三官能性以上的化合物等多官能性的聚合性单体中的任一者。聚合性单体可以单独使用1种, 也可以使用2种以上。这些之中, 特别在采用光造形法等的情况下, 优选使用多官能性的聚合性单体。

[0168] 作为单官能性的 (甲基) 丙烯酸酯, 可列举出例如 (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基) 丙烯酸6-羟基己酯、(甲基) 丙烯酸10-羟基癸酯、丙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、甘油单 (甲基) 丙烯酸酯、赤藓醇单 (甲基) 丙烯酸酯等具有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯; (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基)

丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯等含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸2,3-二溴丙酯、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷基三甲氧基硅烷等具有官能团的(甲基)丙烯酸酯等。

[0169] 作为单官能性的(甲基)丙烯酰胺,可列举出例如(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正己基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正辛基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二-2-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-双(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺等。

[0170] 这些单官能性的聚合性单体之中,从聚合性优异的观点出发,优选为(甲基)丙烯酰胺,更优选为N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺。

[0171] 作为二官能性的芳香族化合物,可列举出例如2,2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基)丙烷(通称“Bis-GMA”)、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基二丙氧基苯基)-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基异丙氧基苯基)丙烷、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)苯均四酸酯等的(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得的氧化锆成形体的机械强度优异的观点出发,优选为Bis-GMA、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷。2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷之中,优选为2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷(乙氧基的平均加成摩尔数:2.6,通称“D-2.6E”)。

[0172] 作为二官能性的脂肪族化合物,可列举出例如甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)乙烷、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯(通称“UDMA”)等的(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得的氧化锆成形体的机械强度优异的观点出发,优选为三乙二醇二甲基丙烯酸酯(通称“TEGDMA”)、2,2,4-三甲基六亚甲基双(2-氨基甲酰氧基乙基)二甲基丙烯酸酯。

[0173] 作为三官能性以上的化合物,可列举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四(甲基)丙烯酸酯、1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四(甲基)丙烯酰氧基甲基-4-氧杂庚烷等的(甲基)丙烯酸酯。这些之中,从聚合性和所得的氧化锆成形体的机械强度优异的观点出发,优选为N,N-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双(2-(氨基羧基)丙烷-1,3-二醇)四甲基丙烯酸酯、1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四丙烯酰氧基甲基-4-氧杂庚烷。

[0174] 上述(a)和(b)的任意方法中,组合物的聚合均优选使用聚合引发剂来进行,该组合物优选还包含聚合引发剂。聚合引发剂的种类没有特别限定,特别优选为光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可以从通常在工业界使用的光聚合引发剂中适当选择并使用,其中,优选在齿科用途中使用的光聚合引发剂。光聚合引发剂的具体例与在凝胶灌制的说明中如上所述的例子相同,此处省略重复说明。

[0175] 上述包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物可以进一步包含上述那样的增塑剂、分散剂、乳化剂、消泡剂、pH调节剂、润滑剂等其它成分之中的1种或2种以上。

[0176] 在通过使用包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物的光造形法来制造氧化锆成形体的情况下,光造形法的具体方法没有特别限定,可以适当采用公知的方法来进行光造形。可以采用例如下述方法等:通过使用光造形装置,利用紫外线、激光等对液态组合物进行光聚合,从而依次形成具有期望形状的各层,由此得到作为目标的氧化锆成形体。

[0177] 在通过光造形法来获得氧化锆成形体的情况下,从后续的烧结性的观点等出发,包含氧化锆系颗粒和聚合性单体的组合物中的氧化锆系颗粒的含有率优选尽可能多。具体而言,该组合物中的氧化锆颗粒的含有率优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,特别优选为50质量%以上。另一方面,在光造形法中,从其层叠成形的原理出发,该组合物的粘度优选处于某一规定的范围内。因此,上述组合物中的氧化锆系颗粒的含有率优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下,特别优选为60质量%以下。在实施通过从容器下侧穿过该容器的底面照射光而使层发生固化来一层层地依次形成氧化锆成形体的限制液面法的情况下,为了使固化的层仅上升一层的量,并向该固化的层的下表面与容器的底面之间顺利地流入用于形成下一层的组合物,该组合物的粘度调整有时变得特别重要。

[0178] 作为上述组合物的具体粘度,以25°C下的粘度计,优选为20,000mPa·s以下,更优选为10,000mPa·s以下,进一步优选为5,000mPa·s以下。另外,作为粘度,优选为100mPa·s以上。在该组合物中,存在氧化锆颗粒的含有率越高则粘度越会上升的倾向,因此,优选的是:一边根据所使用的光造形装置的性能等,考虑光造形时的速度与所得的氧化锆成形体的精度的平衡等,一边适当调整上述组合物中的氧化锆颗粒的含有率与粘度的平衡。应予说明,该粘度可使用E型粘度计进行测定。

[0179] 本发明的氧化锆成形体的制造方法中,为了进一步提高氧化锆成形体的密度,可以在对氧化锆成形体实施加湿处理后,再实施CIP处理。在进行加压成形的情况下,可以在对加压成形前的包含氧化锆颗粒的粉末实施加湿处理后,再进行加压成形。加湿处理的方法可以无任何限制地使用公知方法,也可以通过喷雾等来吹撒水,使用恒湿器或恒温恒湿

器进行处理。基于加湿处理的水分增加量还取决于所包含的氧化锆颗粒的粒径等,但相对于湿润前粉末(加湿处理前粉末)和成形体的质量,优选超过2质量%,更优选超过3质量%,进一步优选超过4质量%,特别优选超过5质量%,另外,优选为15质量%以下,更优选为13质量%以下,进一步优选为11质量%以下。应予说明,基于加湿处理的水分增加量可如下求出:从湿润粉末(加湿处理后粉末)和成形体的质量减去湿润前粉末和成形体的质量,通过用由此得到的值除以湿润前粉末和成形体的质量而以百分率的形式求出。

[0180] (氧化锆预烧体)

[0181] 作为本发明的另一实施方式,可举出氧化锆预烧体,其包含氧化锆和可抑制氧化锆的相变的稳定剂,前述稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆中,下述数学式(1)所示的单斜晶率 $f_m$ 为50-98%,稳定剂的局部存在量为10-90摩尔%,

$$[0182] \quad f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0183] (式中, $f_m$ 表示单斜晶系的比例(%),在XRD测定中, $I_{28}$ 表示单斜晶系的主峰出现的 $2\theta = 28^\circ$ 附近的峰的面积强度, $I_{30}$ 表示四方晶系或立方晶系的主峰出现的 $2\theta = 30^\circ$ 附近的峰的面积强度)。

[0184] 通过使用该氧化锆预烧体,可以得到即使在短时间的烧结中透光性也优异且乳光性被抑制的氧化锆烧结体。

[0185] 氧化锆预烧体可成为氧化锆烧结体的前体(中间制品)。在本说明书中,氧化锆预烧体是指氧化锆颗粒彼此颈缩(粘着)、且未完全烧结的状态的物质。氧化锆预烧体的形状没有特别限定,可以举出块状、圆盘状等。

[0186] 另外,氧化锆预烧体还包括经成形加工而得到的物质。

[0187] 氧化锆预烧体还包括例如利用CAD/CAM(计算机辅助设计/计算机辅助制造)系统对经预烧的氧化锆盘进行加工而得到的牙科用制品(例如牙冠形状的补缀物)的烧结前的前体。

[0188] 在本发明的氧化锆预烧体中,单斜晶系 $f_m$ 是指由式(1)算出的氧化锆中的单斜晶系相对于氧化锆中存在的晶系(单斜晶系、四方晶系和立方晶系)的总量的比例。

[0189] 单斜晶率 $f_m$ 例如可以基于利用了CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射(XRD; X-Ray Diffraction)图案的峰,由上述式(1)算出。

[0190] 在本发明的氧化锆预烧体中,单斜晶率 $f_m$ 相对于单斜晶系、四方晶系和立方晶系的总量为50%以上,优选为55%以上,更优选为60%以上,进一步优选为65%以上。另外,从容易抑制烧结后的烧结体中的乳光性的观点出发,单斜晶率 $f_m$ 为98%以下,优选为94%以下,更优选为91%以下,进一步优选为87%以下。也可以是这些的任意组合所产生的范围。例如,优选为50~98%,更优选为55~94%,进一步优选为60~91%,最优选为65~87%。可以认为氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 也有助于收缩温度的高温化和烧结时间的缩短(即使在短时间的烧结中透光性也优异)。

[0191] 氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 可以通过构建工艺来调整,也可以通过使用配混了规定量的晶系为单斜晶系的氧化锆颗粒(粉末)的氧化锆组合物来调整,以成为目标的氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 。

[0192] 在氧化锆预烧体的XRD图案中,在确认到源自稳定剂的峰的情况下,氧化锆预烧体中存在没有固溶于氧化锆的稳定剂。在全部量的稳定剂固溶的情况下,基本上在XRD图案中

不能确认到源自稳定剂的峰。但是,根据稳定剂的结晶状态等的条件,即使在XRD图案中不存在稳定剂的峰的情况下,稳定剂有时也可以不固溶于氧化锆。在氧化锆的主要晶系是四方晶系和/或立方晶系、并且在XRD图案中不存在稳定剂的峰的情况下,可以认为大部分、基本上全部的稳定剂都固溶于氧化锆。“主要晶系为四方晶系和/或立方晶系”是指四方晶系和/或立方晶系相对于氧化锆中存在的晶系(单斜晶系、四方晶系和立方晶系)的总量的比例为50%以上。在本发明的氧化锆预烧体中,全部该稳定剂可以不固溶于氧化锆。

[0193] 应予说明,在本说明书中,“稳定剂固溶”是指例如稳定剂中含有的元素(原子)固溶于氧化锆。

[0194] 关于本发明的氧化锆预烧体中的稳定剂,可以举出与氧化锆组合物中的稳定剂相同的稳定剂,从与单斜晶率 $f_m$ 等的构成结合,无论是通常的烧结还是短时间的烧结,氧化锆烧结体的透光性均优异的观点出发,优选为氧化钇。本发明的氧化锆预烧体中的稳定剂的含有率与氧化锆组合物中的稳定剂相同,例如相对于氧化锆和稳定剂的总摩尔数,优选为2~9摩尔%,更优选为3~8摩尔%。

[0195] 固溶利用来自外部的能量不可逆地进行。对于单斜晶率 $f_m$ 而言,前述 $r_1$ 越大、 $r_2$ 越小、氧化钇的含有率越高、或者后述的预烧温度越高,则越进行固溶,根据固溶 $f_m$ 降低。

[0196] 另外,固溶不限于基于预烧的热能,通过进行后述的氧化锆颗粒和稳定剂颗粒混合的工序、同时破碎各颗粒的工序和/或干燥的工序,单斜晶率 $f_m$ 根据固溶而降低。

[0197] 在仅由固溶有稳定剂的氧化锆颗粒制作的氧化锆预烧体中,单斜晶率 $f_m$ 小于10%,因此作为本发明的氧化锆预烧体,需要稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆。

[0198] 本发明的氧化锆预烧体的稳定剂的含有率例如可以通过电感耦合等离子体(ICP; Inductively Coupled Plasma)发光分光分析、荧光X射线分析等测定。在本发明的氧化锆预烧体中,该稳定剂(适合为氧化钇)的含有率相对于氧化锆和稳定剂的总摩尔数优选为2.0~9.0摩尔%,更优选为3.0~8.0摩尔%。

[0199] 若稳定剂的含有率小于2.0摩尔%,则存在氧化锆烧结体的透光性不充分这样的问题。若超过9.0摩尔%以上,则氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 降低,由于结晶组织,透光性降低,因此不是优选的。

[0200] 本发明的氧化锆预烧体通过稳定剂局部分散存在,烧结后的组织的规律性适度降低,可得到透光性高、乳光性低的烧结体,因此是优选的。本发明中所谓的“局部”是指直径约10nm的等效圆的范围。若在该范围中存在稳定剂和氧化锆这两者,则烧结后的结晶组织保持较小,透光性提高,因此是优选的。

[0201] 本发明的氧化锆预烧体在局部测定源自稳定剂的颗粒的组成时,在源自稳定剂的颗粒内部检测出构成稳定剂的氧化物的氧原子以外的元素(例如钇元素)。例如,本发明的氧化锆预烧体中含有的稳定剂为氧化钇时,局部测定源自氧化钇的颗粒的组成时,在源自氧化钇的颗粒内部检测出钇元素。源自氧化钇的颗粒大部分由氧化钇构成,但也包含氧化钇以外的氧化锆等作为微量成分。在观测氧化锆预烧体的组成分布的情况下,构成源自稳定剂的颗粒(适合为源自氧化钇的颗粒)中的稳定剂的氧化物的除氧原子以外的元素(例如钇元素)的局部含有率(存在量)优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上。在前述元素的存在量小于10摩尔%的情况下,表示氧化锆和稳定剂几乎都固溶的状态,烧结后烧结体几乎不含有超过100nm的颗粒(即,成为有规律的结晶结构),

乳光性变高,因此不优选。另外,构成前述稳定剂的氧化物的除氧原子以外的元素的局部含有率优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下。多于90摩尔%的情况下,表示氧化锆和稳定剂的固溶几乎没有进行的状态,在烧结中,稳定剂颗粒外侧的稳定剂少的地方增加,扩散的量增加,扩散距离变长,因此对于烧结后的结晶组织而言,超过100nm的颗粒过于增加,透光性 $\Delta L_1$ 和 $L_2$ 降低,因此不优选。前述元素的局部含有率可以是这些值的任意组合所产生的范围。例如,优选为10~90摩尔%,更优选为15~85摩尔%,进一步优选为20~80摩尔%。通过为10~90摩尔%,可以得到在烧结后透光性高、乳光性低的氧化锆烧结体,因此是优选的。

[0202] 本发明的氧化锆预烧体中的局部元素的组成例如可以通过透射型电子显微镜、扫描型电子显微镜等电子显微镜来确认。能够以使电子显微镜的空间分辨率例如小于用于组合物的平均一次粒径的方式确定条件。作为条件,例如可以举出将电子显微镜的分析模式设为点分析模式,将加速电压设定得较低(例如,100kV以下、10kV以下等)。由此,电子束在试样内扩散的范围变小,与元素量成比例的特性X射线产生的区域变小,能够更准确地测定。另外,作为其他条件,例如可以举出分析点不是对颗粒的外周,而是对颗粒的重心附近进行分析。另外,作为其他条件,可以举出在检测器中使用能量色散型X射线分析装置、波长色散型X射线分析装置。例如,作为检测器,通过使用波长色散型,能够更准确地测定。

[0203] 本发明的氧化锆预烧体中的局部元素的组成受稳定剂对氧化锆的固溶程度的影响,例如,组合物中所含的稳定剂的一次粒径越小,则稳定剂越容易固溶于氧化锆,所述一次粒径越大,则氧化锆越难固溶,因此优选为前述氧化锆组合物的粒径范围。另外,稳定剂对氧化锆的固溶也可以通过混合和粉碎工序、脱脂或预烧中的能量进行,进行物质扩散,因此优选选择适当的制造方法。

[0204] 关于乳光性,对于本发明的氧化锆预烧体在900~1400°C烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体而言,使用下述数学式(2)算出的OP值从牙科材料的外观的观点考虑,优选小于15,更优选为10以下,进一步优选为7以下。在为15以上的情况下,有可能看起来呈特定的颜色。前述厚度1.2mm的烧结体的乳光性也可以是指1300°C烧结120分钟后的值。

[0205] 乳光性是指使用分光测色计(KONICA MINOLTA JAPAN株式会社制,“CM-3610A”)的F11光源测定透射光和反射光,使用下述数学式(2)算出的OP值。

[0206] 【数学式3】

$$[0207] \quad OP \text{ 值} = \sqrt{(a_{\text{透射}}^* - a_{\text{反射}}^*)^2 + (b_{\text{透射}}^* - b_{\text{反射}}^*)^2} \quad (2)$$

[0208] (式中, $a_{\text{透射}}^*$ 和 $b_{\text{透射}}^*$ 表示透射光中的 $L^*a^*b^*$ 表色系的色坐标, $a_{\text{反射}}^*$ 和 $b_{\text{反射}}^*$ 表示反射光中的 $L^*a^*b^*$ 表色系的色坐标。)

[0209] 对于本发明的氧化锆预烧体而言,在900~1400°C下烧结120分钟后的厚度1.2mm的烧结体的 $\Delta L^*(W-B)$ 从牙科材料的充分的审美性的观点出发优选为5以上。小于5时,白色较强,有可能得不到充分的透明感。 $\Delta L^*(W-B)$ 是指白色背景下的明度( $L^*$ )与黑色背景下的明度( $L^*$ )之差。具体而言,是指厚度1.2mm的氧化锆烧结体的白色背景下的 $L^*$ 值与黑色背景下的 $L^*$ 值之差。 $L^*$ 值是 $L^*a^*b^*$ 表色系(JIS Z8781-4:2013)中的色度(色空间)的 $L^*$ 值。白色背景是指JIS K 5600-4-1:1999第四部分第一节中记载的遮蔽率试纸的白色部分,黑色背景是指前述遮蔽率试纸的黑色部分。 $\Delta L^*(W-B)$ 可使用例如分光测色计(KONICA MINOLTA

JAPAN株式会社制、“CM-3610A”)的F11光源进行测定。

[0210] 本发明的氧化锆预烧体优选在1300°C烧结120分钟而制作的第1烧结体的第1透光性  $\Delta L_1 * (W-B)$  和在1300°C烧结10分钟而制作的第2烧结体的第2透光性  $\Delta L_2 * (W-B)$  满足下述数学式(3)的关系。通过在该范围内,即使缩短用于制作烧结体的烧结时间,也能够维持牙科材料的充分的审美性。第1透光性和第2透光性如后述的实施例的“氧化锆烧结体的  $\Delta L * (W-B)$  的测定”中所记载。

$$[0211] \quad \Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geq 0.85 \quad (3)$$

[0212] 对于本发明的氧化锆预烧体而言,在900~1400°C烧结120分钟后的烧结体中,以个数为基准的粒径分布在粒径(结晶粒径)70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶,这从不降低透光性  $\Delta L * (W-B)$  的观点出发是优选的。作为某些合适的实施方式,从烧结后的结晶组织的规律性降低、可降低乳光性的方面出发,可以举出以个数为基准的粒径分布中的峰为2个以上的氧化锆预烧体。例如可以举出氧化锆预烧体,其在上述烧结后的以个数为基准的粒径分布中具有两个峰的情况下,第一个峰顶(以下也称为“第一峰顶”)处于粒径(结晶粒径)70nm以上且100nm以下的范围内、第二个峰顶处于粒径超过100nm的范围内。以个数为基准的粒径分布可以通过后述的实施例的“氧化锆烧结体中的结晶粒径分布的测定”中记载的方法来评价。在本说明书中,“结晶粒径”是指通过后述的实施例的“氧化锆烧结体中的结晶粒径分布的测定”中记载的方法测定的一个颗粒的粒径。

[0213] 对于本发明的氧化锆预烧体而言,在900~1400°C烧结120分钟后的烧结体中,在结晶粒径的粒径分布(以个数为基准)中粒径超过100nm的颗粒的比例优选为3%以上,更优选为5%以上。通过设定为3%以上,能够降低OP值。另外,超过100nm的颗粒的比例优选为15%以下,更优选为12%以下。大于15%时,有可能降低透光性。也可以设为这些的任意组合所产生的范围。粒径超过100nm的颗粒的比例例如优选为3~15%,更优选为5~12%。在900~1400°C烧结后的烧结体中的结晶粒径的测定方法如后述的实施例的“氧化锆烧结体中的结晶粒径分布的测定”中所记载。

[0214] 作为某合适的实施方式,除了上述任一构成(例如,氧化锆预烧体,其中包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,前述稳定剂的至少一部分不固溶于氧化锆,数学式(1)所示的单斜晶率  $f_m$  为50~98%,源自稳定剂的颗粒中的稳定剂的局部存在量为10~90摩尔%)之外,可以举出氧化锆预烧体,其在900~1400°C下烧结120分钟后的烧结体中,以个数为基准的粒径分布在粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少1个峰顶,且包含3~15%的粒径超过100nm的颗粒。

[0215] [氧化锆预烧体的制造方法]

[0216] 作为本发明的其他实施方式,可以举出使用前述氧化锆组合物的氧化锆预烧体的制造方法。具体而言,可以举出具有将前述氧化锆组合物在200~900°C下煅烧(预烧)的工序的氧化锆预烧体的制造方法。氧化锆预烧体例如通过将前述的氧化锆组合物在200~900°C下煅烧(预烧)而除去有机物、使期望量的稳定剂固溶于氧化锆中、且一次颗粒进行颈缩而得到。

[0217] 制造本发明的氧化锆预烧体的预烧温度优选为200°C以上,更优选为300°C以上,进一步优选为400°C以上。通过设为200°C以上,能够除去有机物,能够容易地避免之后的烧结工序中的不良影响。另外,优选为900°C以下,更优选为700°C以下,进一步优选为600°C以

下。通过使预烧温度为900°C以下,可以抑制固溶引起的单斜晶率 $f_m$ 的降低,在之后的烧结工序中可在短时间内得到优异的透光性。预烧温度可以设为这些的任意组合所产生的范围。预烧温度例如优选为200~900°C,更优选为300~700°C,进一步优选为400~600°C。

[0218] 制造本发明的氧化锆预烧体的预烧时间优选为30分钟以上,更优选为120分钟以上。通过设为120分钟以上,在除去有机物、不会对之后的烧结工序产生不良影响这方面是优选的。另外,预烧时间优选为360分钟以下,更优选为240分钟以下。通过设为240分钟以下,可抑制固溶引起的单斜晶率 $f_m$ 的降低以及稳定剂的扩散距离,在之后的烧结工序中可在短时间内得到优异的透光性,从这一点出发是优选的。预烧时间也可以设为这些的任意组合所产生的范围。预烧时间例如优选为30~360分钟,更优选为120~240分钟。

[0219] [氧化锆烧结体]

[0220] 接着,对本发明的氧化锆烧结体进行说明。

[0221] 本发明的氧化锆烧结体可以使用前述的氧化锆组合物或氧化锆预烧体制造。具体而言,本发明的氧化锆烧结体例如通过将前述的氧化锆组合物或氧化锆预烧体烧结而得到。氧化锆烧结体是指完全烧结的状态的物质。

[0222] 本发明的氧化锆烧结体包含氧化锆和能够抑制氧化锆的相变的稳定剂,相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数,前述稳定剂的含有率为2~9摩尔%。关于本发明的氧化锆烧结体中的稳定剂,可以举出与氧化锆组合物中的稳定剂相同的稳定剂,从透光性优异的观点出发,优选氧化钇。作为某些合适的实施方式,可举出氧化锆烧结体,其中氧化钇的含有率相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数为2-9摩尔%。本发明的氧化锆烧结体中的稳定剂(适合为氧化钇)的含有率与氧化锆组合物中的稳定剂相同,例如相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数,优选为2~9摩尔%,更优选为3~8摩尔%。从得到充分的透光性的观点出发,氧化钇的含有率优选为2~9摩尔%。另外,由于氧化钇的含有率为9摩尔%以下,因此具有充分的机械强度。从可得到透光性和机械强度更优异的氧化锆烧结体等出发,氧化锆烧结体中的氧化钇的含有率优选为3.0摩尔%以上,更优选为4.0摩尔%以上,另外,优选为8.0摩尔%以下,更优选为7.0摩尔%以下。氧化钇的含有率可以通过例如电感耦合等离子体(ICP; Inductively Coupled Plasma)发光分光分析、荧光X射线分析等来测定。

[0223] 对于本发明的氧化锆烧结体而言,厚度1.2mm的烧结体中的 $\Delta L^*(W-B)$ 为5以上。小于5的情况下,白色较强,不能得到充分的透明感。从牙科材料的充分的审美性的观点出发,优选为5以上。氧化锆烧结体中的 $\Delta L^*(W-B)$ 的测定方法如后述的实施例中所记载。

[0224] 对于本发明的氧化锆烧结体而言,厚度为1.2mm的烧结体的由上述数学式(2)算出的OP值小于15。在为15以上的情况下,看起来呈特定的颜色,不是优选的。从牙科材料的外观的观点出发,优选为10以下,更优选为7以下。OP值例如可以使用分光测色计(KONICA MINOLTA JAPAN株式会社制、“CM-3610A”)的F11光源测定透射光和反射光,使用上述数学式(2)算出。

[0225] 氧化锆烧结体一般具有透光性、乳光性等的光学性质。本发明的氧化锆烧结体在结晶粒径上小于可见光区域的波长时,透光性提高。另外,由于散射减少,所以直线光透射率也同样提高。另一方面,在只是比可见光区域小的结晶粒径的情况下,产生源自结构的乳光性,看起来呈色,使外观降低。本发明的烧结体的结晶粒径是指氧化锆烧结体内在的结晶组织的粒径。

[0226] 本发明的氧化锆烧结体从不降低透光性  $\Delta L^*(W-B)$  的观点出发,优选在以个数为基准的粒径分布为粒径70nm以上且100nm以下的范围具有至少一个峰顶。

[0227] 作为某些合适的实施方式,可以举出氧化锆烧结体,对于该氧化锆烧结体的前述范围中的峰顶而言,从烧结体的结晶组织的规律性降低、乳光性降低的方面出发,在以个数为基准的粒径分布中,前述范围中的峰顶为2个以上。例如可以举出前述范围中的峰顶为2个(双峰性)的氧化锆烧结体。以个数为基准的粒径分布可以通过后述的实施例的“氧化锆烧结体中的结晶粒径分布的测定”中记载的方法来评价。

[0228] 从提高  $\Delta L^*(W-B)$  的观点出发,本发明的氧化锆烧结体的平均结晶粒径优选为100nm以下。

[0229] 在本说明书中,“平均结晶粒径”是指通过后述的实施例的“氧化锆烧结体中的结晶粒径分布的测定”中记载的方法测定的以个数为基准的粒径分布中的算术平均直径。

[0230] 另外,从抑制乳光性的观点出发,在结晶粒径的分布(以个数为基准的粒径分布)中,粒径(结晶粒径)超过100nm的颗粒的比例优选为3%以上,更优选为5%以上。通过使上述比例为3%以上,能够降低OP值。进而,粒径超过100nm的颗粒的比例优选为15%以下,更优选为12%以下。前述比例高于15%时,有可能降低透光性。也可以设为这些任意组合所产生的范围。对于氧化锆烧结体的结晶粒径分布,粒径超过100nm的颗粒的比例例如优选为3~15%,更优选为5~12%。

[0231] 本发明的氧化锆烧结体可以包含荧光剂。氧化锆烧结体通过包含荧光剂而具有荧光性。对荧光剂的种类没有特别的限制,可以使用能够以任意波长的光发出荧光的物质中的1种或2种以上。作为这样的荧光剂,可以举出包含金属元素的荧光剂。作为该金属元素,可举出例如Ga、Bi、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm等。荧光剂可以单独包含这些金属元素中的1种,也可以包含2种以上。在这些金属元素中,从更显著地起到本发明的效果等出发,优选为Ga、Bi、Eu、Gd、Tm,更优选为Bi、Eu。作为制造本发明的氧化锆烧结体时使用的荧光剂,可以举出例如上述金属元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、硝酸盐等。

[0232] 另外,荧光剂可以是 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y,Gd,Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等。

[0233] 氧化锆烧结体中的荧光剂的含有率没有特别限制,可以根据荧光剂的种类或氧化锆烧结体的用途等适当调整,从可以优选作为牙科用补缀物使用等的观点出发,相对于氧化锆烧结体中含有的氧化锆100质量%,以荧光剂中含有的金属元素的氧化物换算计,所述荧光剂的含有率优选为0.001质量%以上,更优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。另外,荧光剂的含有率以荧光剂中含有的金属元素的氧化物换算计,优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。通过使该含有率为上述下限以上,即使与人的天然牙相比荧光性也不差,另外,通过使该含有率为上述上限以下,能够抑制透光性和机械强度的降低。

[0234] 本发明的氧化锆烧结体也可以包含着色剂。氧化锆烧结体通过包含着色剂而成为着色了的氧化锆烧结体。对着色剂的种类没有特别限制,可以使用通常用于对陶瓷进行着色的公知颜料、公知的牙科用液体着色剂等。作为着色剂,可以举出包含金属元素的着色剂等,具体而言,可以举出包含铁、钒、镨、钇、铬、镍、锰等金属元素的氧化物、它们的复合氧化物或它们的盐等。另外,也可以使用市售的着色剂,例如也可以使用Zirkonzahn公司制的

Prettan Colour Liquid等。氧化锆烧结体可以包含1种着色剂,也可以包含2种以上的着色剂。

[0235] 氧化锆烧结体中的着色剂的含有率没有特别限制,可以根据着色剂的种类、氧化锆烧结体的用途等进行适当调整,但从能够优选作为牙科用补缀物使用等的观点出发,相对于氧化锆烧结体中含有的氧化锆100质量%,以着色剂中含有的金属元素的氧化物换算计,优选为0.001质量%以上,更优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。另外,着色剂的含有率以着色剂中含有的金属元素的氧化物换算计,优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,也可以为0.1质量%以下、进而也可以为0.05质量%以下。

[0236] 根据本发明,可以得到直线光透射率优异的氧化锆烧结体。为了调整该氧化锆烧结体的透光性,本发明的氧化锆烧结体也可以包含透光性调节剂。作为具体的透光性调节剂,例如可以举出氧化铝、氧化钛、二氧化硅、锆石、硅酸锂、二硅酸锂等。氧化锆烧结体可以包含1种透光性调节剂,也可以包含2种以上的透光性调节剂。

[0237] 对氧化锆烧结体中的透光性调节剂的含有率没有特别限制,可以根据透光性调节剂的种类、氧化锆烧结体的用途等适当调整,但从优选作为牙科用补缀物使用等的观点出发,相对于氧化锆烧结体中所含的氧化锆100质量%,优选为0.1质量%以下。

[0238] [氧化锆烧结体的制造方法]

[0239] 本发明的氧化锆烧结体的制造方法可以举出使用本发明的氧化锆组合物(例如成形体)的方法。氧化锆烧结体的制造方法优选是包含将该氧化锆组合物在常压下在900~1400°C下烧结的工序的制造方法。

[0240] 另外,作为其他的实施方式,可以举出使用本发明的氧化锆预烧体的氧化锆烧结体的制造方法。优选是包括将该氧化锆预烧体在常压下在900~1400°C下烧结的工序的制造方法。

[0241] 通过前述制造方法,可以容易地制造机械强度和透光性都优异、直线光透射率优异的本发明的氧化锆烧结体。

[0242] 本发明的氧化锆烧结体可以通过将本发明的氧化锆组合物在常压下烧结来制造,另外,也可以通过将本发明的氧化锆预烧体在常压下烧结来制造。

[0243] 在将本发明的氧化锆组合物(例如成形体)烧结而制造烧结体的情况、以及将本发明的氧化锆预烧体烧结而制造烧结体的情况中的任一种情况下,都优选可烧结温度(例如,最高烧结温度)为氧化锆烧结体的透光性达到最大、乳光性达到最小的条件。从在常压下容易得到目标氧化锆烧结体等的观点出发,可烧结温度优选为900°C以上,更优选为1000°C以上,进一步优选为1050°C以上,另外,优选为1400°C以下,更优选为1350°C以下,进一步优选为1300°C以下。通过使可烧结温度为上述下限以上,能够使烧结充分进行,能够容易地得到致密的烧结体。另外,通过使可烧结温度为上述上限以下,能够容易地得到结晶粒径处于本发明的合适范围内的氧化锆烧结体,另外能够抑制荧光剂的失活。

[0244] 在将本发明的氧化锆组合物(例如成形体)烧结而制造烧结体的情况、以及将本发明的氧化锆预烧体烧结而制造烧结体的情况中的任一情况下,都对烧结时间没有特别限制,但从能够生产率良好且有效率地稳定得到目标氧化锆烧结体等出发,可烧结温度(例如最高烧结温度)下的保持时间优选小于120分钟,更优选为90分钟以下,进一步优选为75分

钟以下,更进一步优选为60分钟以下,特别优选为45分钟以下,最优选为30分钟以下。该保持时间优选为1分钟以上,更优选为5分钟以上,进一步优选为10分钟以上。

[0245] 在将本发明的氧化锆组合物(例如成形体)烧结而制造烧结体的情况、以及将本发明的氧化锆预烧体烧结而制造烧结体的情况中的任一种情况下,都能够在不降低所制作的氧化锆烧结体的透光性和强度的情况下缩短用于制作烧结体的烧结时间。特别地,能够缩短用于制作烧结体的最高烧结温度下的保持时间(短时间烧结)。由此,能够提高生产效率,在将本发明的氧化锆预烧体应用于牙科用产品的情况下,能够确定用于治疗的产品尺寸,能够缩短从切削加工到可用该牙科用产品治疗为止的时间,能够减轻患者的时间负担。另外,能够降低能源成本。

[0246] 在烧结工序中,可烧结温度(例如最高烧结温度)下的保持时间例如也可以设为25分钟以下、20分钟以下或15分钟以下。

[0247] 优选设定烧结工序中的升温速度和降温速度,以使烧结工序所需的时间变短。例如,升温速度可以根据煅烧炉的性能进行设定以在最短时间内达到最高烧结温度。达到最高烧结温度为止的升温速度例如可以设为10°C/分钟以上、50°C/分钟以上、100°C/分钟以上、120°C/分钟以上、150°C/分钟以上、或200°C/分钟以上。降温速度优选设定为在烧结体上不产生裂纹等缺陷这样的速度。例如,可以在加热结束后,在室温下将烧结体放冷。

[0248] 本发明中的烧结可以使用烧结炉进行。对烧结炉的种类没有特别限制,例如可以使用在工业界通常使用的电炉和脱脂炉等。特别是在牙科材料用途中使用的情况下,除了以往的牙科用氧化锆用烧结炉以外,也可以使用可烧结温度(例如最高烧结温度)比较低的牙科用烤瓷炉。

[0249] 本发明的氧化锆烧结体兼具高透光性和低乳光性。另外,本发明的氧化锆烧结体从即使在短时间的烧结中,透光性也优异的方面出发,优选在1300°C烧结120分钟而制作的第1烧结体的第1透光性  $\Delta L_1 * (W-B)$  和在1300°C烧结10分钟而制作的第2烧结体的第2透光性  $\Delta L_2 * (W-B)$  满足下述公式(3)的关系。第1透光性和第2透光性如后述的实施例的“氧化锆烧结体的  $\Delta L * (W-B)$  的测定”所记载。

[0250]  $\Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geq 0.85$  (3)

[0251] 本发明的氧化锆烧结体即使不进行HIP处理也能够容易地制造,但通过在上述常压下的烧结后进行HIP处理,能够进一步提高透光性和机械强度。

[0252] [氧化锆烧结体的用途]

[0253] 对本发明的氧化锆烧结体的用途没有特别限制。

[0254] 氧化锆烧结体由于透光性优异、直线光透射率优异,因此作为牙科用补缀物等牙科材料等是特别合适的,其中,不仅作为牙颈部所使用的牙科用补缀物,作为臼齿咬合面、前牙的切端部所使用的牙科用补缀物也非常有用。本发明的氧化锆烧结体特别优选作为前牙的切端部所使用的牙科用补缀物使用。

[0255] 实施例

[0256] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例等。应予说明,各测定方法如以下所述。

[0257] <氧化锆组合物中的氧化锆和稳定剂的平均一次粒径的测定方法>

[0258] 利用透射型电子显微镜(TEM)对氧化锆颗粒和/或稳定剂颗粒进行拍照,在得到的

图像上,对于任意100个颗粒,根据各颗粒的面积用下式算出等效圆直径(同一面积的完全圆形的直径),将100个颗粒的等效圆直径的平均值作为平均一次粒径。

$$[0259] \quad R=2(S/\pi)^{(1/2)}$$

[0260] (式中,S表示颗粒的面积,R表示粒径(直径)。

[0261] <氧化锆组合物中的稳定剂的含有率(摩尔%)>

[0262] 氧化锆组合物中的稳定剂的含有率(摩尔%)使用荧光X射线分析(XRF)装置(RX3000,松定Precision株式会社制)作为稳定剂相对于氧化锆与稳定剂的总摩尔数的含有率而测定。

[0263] <源自氧化锆组合物中的稳定剂的峰的半峰宽的测定方法>

[0264] 源自本发明的氧化锆组合物中的稳定剂的峰的半峰宽以将氧化锆组合物在室温下干燥而得到的粉末为试样。对于该试样,使用全自动水平型多目的X射线衍射装置(SmartLab、株式会社Rigaku制)和X射线分析统合软件(SmartLab Studio II、株式会社Rigaku制),在以下条件下进行测定,对于29°附近的峰求出半峰宽。

[0265] X射线源:Cu K  $\alpha$  ( $\lambda = 1.54186\text{\AA}$ )

[0266] 测角仪长度:300mm

[0267] 光学体系:集中法

[0268] 检测器:高速一维X射线检测器(D/teX Ultra250)

[0269] 单色化:K $\beta$ 滤色器

[0270] 管电压:40kV

[0271] 管电流:30mA

[0272] 扫描轴:2 $\theta$ / $\theta$

[0273] 扫描速度:0.2°/分钟

[0274] 取样步距:0.01°

[0275] <氧化锆预烧体的单斜晶率 $f_m$ 的测定>

[0276] 本发明的单斜晶率 $f_m$ 通过对预烧体中的结晶相的分析而求出。具体而言,进行X射线衍射(XRD)测定,由以下的式子求出。

$$[0277] \quad f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0278] (式中, $f_m$ 表示单斜晶系的比例(%),在XRD测定中, $I_{28}$ 表示单斜晶系的主峰出现的 $2\theta = 28^\circ$ 附近的峰的面积强度, $I_{30}$ 表示四方晶系或立方晶系的主峰出现的 $2\theta = 30^\circ$ 附近的峰的面积强度。)

[0279] 在测定中,将各实施例和比较例的圆盘状的氧化锆预烧体作为试样使用。

[0280] <氧化锆预烧体的组成分布的测定方法>

[0281] 使用场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM Reglus8220,日立HIGHTEC株式会社制)和能量色散型X射线分析装置(Aztec Energy X-Max50,牛津仪器公司制造),在以下的条件下测定氧化锆预烧体的组成分布,氧化锆元素在2.042keV、钇元素在1.923keV观测。求出10个源自稳定剂的颗粒的钇元素的平均值(摩尔%)。

[0282] 测定倍率:2万倍

[0283] 分析模式:点分析

[0284] 加速电压:5kV

[0285] 工作距离:15mm±1mm

[0286] X射线取出角度:30度

[0287] 死区时间:7%

[0288] 测定时间:100秒

[0289] <氧化锆烧结体的 $\Delta L^*(W-B)$ 的测定>

[0290] 使用分光测色仪(KONICA MINOLTA JAPAN株式会社制,“CM-3610A”)测定氧化锆烧结体的 $\Delta L^*(W-B)$ 。 $\Delta L^*(W-B)$ 表示白色背景下的明度( $L^*$ )与黑色背景下的明度( $L^*$ )之差。 $L^*$ 值是 $L^*a^*b^*$ 表色系(JIS Z 8781-4:2013)中的色度(色空间)的 $L^*$ 值。白色背景是指JIS K 5600-4-1:1999第4部分第1节中记载的遮蔽率试纸的白色部分,黑色背景是指前述遮蔽率试纸的黑色部分。在该测定中,光源使用F11,通过测定反射光而求出。在测定中,使用进行镜面研磨加工而得到的直径16mm、厚度1.2mm的圆盘状的氧化锆烧结体作为试样。

[0291] 对于前述试样的氧化锆烧结体,对在最高烧结温度1300°C下拴住120分钟(烧结120分钟)而得到的氧化锆烧结体(第一烧结体)和在最高烧结温度1300°C下拴住10分钟(烧结10分钟)而得到的氧化锆烧结体(第二烧结体)这两者进行制作,分别求出以 $n=3$ 测定的平均值。

[0292] 求出在1300°C烧结120分钟而制作的第1烧结体的第1透光性 $\Delta L_1^*(W-B)$ 和在1300°C烧结10分钟而制作的第2烧结体的第2透光性 $\Delta L_2^*(W-B)$ ,还评价了第1透光性 $\Delta L_1^*(W-B)$ 与第2透光性 $\Delta L_2^*(W-B)$ 的关系。

[0293] 应予说明,对于比较例1、2、5和6,除了如表2所记载的那样改变了最高烧结温度以外,与上述同样地,作为透光性,测定了 $\Delta L^*(W-B)$ 。

[0294] <氧化锆烧结体的乳光性>

[0295] 在氧化锆烧结体的乳光性的评价中,使用在上述 $\Delta L^*(W-B)$ 的测定中使用的直径16mm、厚度1.2mm的圆盘状的氧化锆烧结体作为试样。

[0296] 对于该氧化锆烧结体的乳光性,使用分光测色计(KONICA MINOLTA JAPAN株式会社制,“CM-3610A”)的F11光源,测定透射光和反射光,使用下述数学式(2)算出OP值。

[0297] 【数学式4】

$$[0298] \quad OP \text{ 值} = \sqrt{(a_{\text{透射}}^* - a_{\text{反射}}^*)^2 + (b_{\text{透射}}^* - b_{\text{反射}}^*)^2} \quad (2)$$

[0299] (式中, $a_{\text{透射}}^*$ 和 $b_{\text{透射}}^*$ 表示透射光中的 $L^*a^*b^*$ 表色系的色坐标, $a_{\text{反射}}^*$ 和 $b_{\text{反射}}^*$ 表示反射光中的 $L^*a^*b^*$ 表色系的色坐标。)

[0300] 从牙科材料的外观的观点出发,OP值优选小于15,更优选为10以下,进一步优选为7以下。

[0301] <氧化锆烧结体中的结晶粒径的测量和粒径分布的计算>

[0302] 对于下述实施例或比较例中得到的氧化锆预烧体,利用扫描电子显微镜(商品名“VE-9800”、KEYENCE株式会社制)来获得表面的摄像。针对所得图像,记载各晶粒的粒界后,通过图像分析来测量各晶粒的结晶粒径。结晶粒径的测量使用图像分析软件(商品名“Image-Pro Plus”、伯东株式会社制),对读入的SEM图像进行二值化,调节亮度范围以使晶界变得清晰,从视野(区域)中识别颗粒。通过Image-Pro Plus而得到的结晶粒径是指穿过颗粒重心的直径,结晶粒径是指:针对将穿过由颗粒轮廓线求出的重心的轮廓线彼此连接

而得到的线段的长度,以重心作为中心且以2度的刻度进行测定并平均化而得到的粒径。在各实施例和比较例的SEM照片图像(10个视野)中,对于未出现在图像边缘的全部晶粒,测量结晶粒径。

[0303] 通过将得到的各颗粒的结晶粒径与结晶的个数的关系进行图形化,制成了粒径分布(以个数为基准的粒径分布)。

[0304] 应予说明,通过将由各晶粒得到的结晶的尺寸(面积)与结晶的个数的关系图形化,也可以制成图5所示这样的结晶图表(以个数为基准的面积分布)。

[0305] 应予说明,“未出现在图像边缘的颗粒”是指在SEM照片图像的画面内,除去轮廓线未完全进入的颗粒(在上下左右的边界线上轮廓线中断的颗粒)后的颗粒。全部未挂在图像边缘的颗粒的结晶粒径在Image-Pro Plus中以将所有边界线上的颗粒除外的选项选择。

[0306] <直线光透射率的测定>

[0307] 氧化锆烧结体的厚度为1.0mm时的直线光透射率如下测定:使用浊度计(日本电色工业公司制、“Haze Meter NDH 4000”),使光源发出的光向试样透射和散射,利用积分球进行测定。在该测定中,直线光透射率按照ISO 13468-1:1996和JIS K 7361-1:1997进行测定,雾度按照ISO 14782-1:1999和JIS K 7136:2000进行测定,由此测定直线光透射率。在测定中,将对两面进行了镜面研磨加工而得到的直径16mm×厚度1.0mm的圆盘状的氧化锆烧结体用作试样。

[0308] [制造例1](平均一次粒径 $r_1$ 为35nm的氧化锆颗粒)

[0309] 分别准备0.62摩尔/L的氧氯化锆水溶液1.0L和1.9摩尔/L的氢氧化钠水溶液0.5L。

[0310] 向沉淀槽内注入纯水1.0L,进而同时注入上述氧氯化锆水溶液和氢氧化钠水溶液,使氧氯化锆沉淀而得到浆料。

[0311] 将其过滤和清洗后,将22.2g醋酸加入上述浆料中,在200°C下进行2小时的水热处理,将得到的浆料用具有100nm孔径的膜滤器离心过滤,得到除去了粗大颗粒的氧化锆浆料。氧化锆颗粒的平均一次粒径为35nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化锆颗粒的水浆料。

[0312] [制造例2](平均一次粒径 $r_1$ 为50nm的氧化锆颗粒)

[0313] 将制造例1的浆料放入离心管中,以3000rpm处理5分钟,除去离心管内的浆料的上半部分,得到氧化锆浆料。该氧化锆浆料中含有的氧化锆颗粒的平均一次粒径为50nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化锆颗粒的水浆料。

[0314] [制造例3](平均一次粒径 $r_1$ 为10nm的氧化锆颗粒)

[0315] 将制造例1的浆料放入离心管中,以3000rpm处理5分钟,通过倾析除去上清液,得到氧化锆浆料。该氧化锆浆料中含有的氧化锆颗粒的平均一次粒径为10nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化锆颗粒的水浆料。

[0316] [制造例4](平均一次粒径 $r_2$ 为20nm的氧化钇颗粒)

[0317] 在3kg氧化钇中添加7kg水,用珠磨机粉碎,得到分散有氧化钇的水浆料。将得到的浆料用具有100nm的孔径的膜滤器离心过滤,得到除去了粗大颗粒的氧化钇浆料。该浆料中所含的氧化钇颗粒的平均一次粒径为20nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化钇颗粒的水浆料。

[0318] [制造例5] (平均一次粒径 $r_2$ 为50nm的氧化钇颗粒)

[0319] 将制造例4的浆料放入离心管中,以3000rpm处理5分钟,除去离心管内的浆料的上半部分,得到氧化钇浆料。该氧化钇浆料中所含的氧化钇颗粒的平均一次粒径为50nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化钇颗粒的水浆料。

[0320] [制造例6] (平均一次粒径 $r_2$ 为10nm的氧化钇颗粒)

[0321] 将制造例4的浆料放入离心管中,以3000rpm处理5分钟,通过倾析除去上清液,得到氧化钇浆料。该氧化钇浆料中所含的氧化钇颗粒的平均一次粒径为10nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化钇颗粒的水浆料。

[0322] [制造例7] (平均一次粒径 $r_1$ 为100nm的氧化锆颗粒)

[0323] 向3kg氧化锆中添加7kg水,用珠磨机粉碎,得到分散有氧化锆的水浆料。该浆料中含有的氧化锆颗粒的平均一次粒径为100nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化锆颗粒的水浆料。

[0324] [制造例8] (平均一次粒径 $r_2$ 为100nm的氧化钇颗粒)

[0325] 向3kg氧化钇中添加7kg水,用珠磨机粉碎,得到分散有氧化钇的水浆料。该浆料中所含的氧化钇颗粒的平均一次粒径为100nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的氧化钇颗粒的水浆料。

[0326] [制造例9] (平均一次粒径为40nm的、氧化钇固溶于氧化锆的颗粒)

[0327] 分别准备包含0.62摩尔/L氧氯化锆和0.052摩尔/L氯化钇的混合水溶液1.0L、和1.9摩尔/L的氢氧化钠水溶液0.5L。

[0328] 向沉淀槽内注入纯水1.0L,进而同时注入上述混合水溶液和氢氧化钠水溶液,使氧氯化锆和氯化钇共沉淀,得到浆料。

[0329] 将其过滤和清洗后,将22.2g醋酸加入上述浆料中,在220°C下进行3小时的水热处理,将得到的浆料用具有100nm的孔径的膜滤器离心过滤,得到除去了粗大颗粒的氧化锆浆料。该浆料中含有的固溶有氧化钇的氧化锆颗粒的平均一次粒径为40nm。将其用蒸发器浓缩,得到包含20质量%的固溶有氧化钇的氧化锆颗粒的水浆料。

[0330] [制造例10] (平均一次粒径为15nm的、氧化钇固溶于氧化锆的颗粒)

[0331] 分别准备包含0.62摩尔/L氧氯化锆和0.065摩尔/L氯化钇的混合水溶液1.0L、和1.9摩尔/L的氢氧化钠水溶液0.5L。

[0332] 向沉淀槽内注入纯水1.0L,进而同时注入上述混合水溶液和氢氧化钠水溶液,使氧氯化锆和氯化钇共沉淀,得到浆料。

[0333] 将其过滤和清洗后,向上述浆料中加入22.2g醋酸,在190°C下进行2小时的水热处理,将得到的浆料用具有100nm的孔径的膜滤器进行离心过滤,以固体成分浓度(氧化锆和氧化钇的浓度)达到5.0质量%的方式加入纯水,得到除去了粗大颗粒的氧化锆浆料。该氧化锆浆料中含有的氧化锆颗粒的平均一次粒径为15nm。

[0334] [实施例1]

[0335] 分别使用94.6质量%和5.4质量%的制造例3和制造例5中得到的浆料,向其中加入浆料的9倍体积的异丙醇,将它们放入离心管中并充分混合,以4000rpm离心10分钟。在确认了白色物质的沉淀后除去上清,再次向其中加入异丙醇并充分混合,以4000rpm离心10分钟。在确认了白色物质的沉淀后除去上清,通过向其中加入甲醇,使其与所使用的浆料体积

相同,进一步充分混合,得到经甲醇置换的浆料。该经甲醇置换的浆料的残留水分量使用卡尔费休水分测定仪测定,结果为0.08质量%。

[0336] 在得到的浆料中,添加相对于浆料的固体成分(氧化锆和氧化钇)100质量%为1质量%的甘油、相对于固体成分100质量%为2质量%的丙烯酸系粘合剂“KFE-124”(互应化学工业株式会社制),在40kHz、1小时的条件下进行超声波分散,由此得到含添加剂的浆料。

[0337] 所得到的含有添加剂的浆料使用超临界干燥装置,通过以下的步骤进行超临界干燥。具体而言,首先将含有添加剂的浆料放入压力容器中,将压力容器连接到超临界二氧化碳萃取装置上,确认无压力泄漏。然后,将压力容器和预热管浸泡在加温到60°C的水浴中,升温到80°C,同时加压到25MPa,为了稳定化而静置10分钟。接着,在规定条件下(温度:80°C、压力:25MPa、二氧化碳的流量:10mL/分钟、共沸剂(甲醇)的流量:1.5mL/分钟)导入二氧化碳和作为共沸剂的甲醇,在经过2小时的时刻停止甲醇的导入,继续仅导入二氧化碳。经过2小时的仅二氧化碳的导入后,停止二氧化碳的液体输送,在将温度保持在80°C的状态下,用约20分钟将压力从25MPa逐渐降低,恢复到常压。将压力容器从水浴中取出并冷却至常温,开封并回收处理后的试样,得到包含氧化锆颗粒和氧化钇颗粒的氧化锆组合物。用荧光X射线分析装置(XRF装置)测定氧化锆组合物中的氧化钇的含有率,结果为3摩尔%。将与得到的氧化锆组合物的粒径相关的粒径分布示于图1。另外,将得到的氧化锆组合物的氧化钇的XRD图案示于图2。

[0338] 将得到的粉末用单轴压力机成形为具有规定尺寸的圆盘状,对它们进行冷等静压(CIP)处理(压力200MPa),提高密度,得到氧化锆成形体。考虑到由烧结引起的收缩、和由研磨加工引起的厚度的减少,氧化锆成形体的尺寸以能够加工成上述各特性的评价中记载的氧化锆烧结体的尺寸的方式,设为直径20mm,对于厚度,制造了具有不同尺寸的多个氧化锆成形体。

[0339] 将该氧化锆成形体在常压下、在500°C预烧2小时,得到氧化锆预烧体。图3示出了表示所得的氧化锆预烧体的结晶组织的组成分布(SEM-EDX)的图。

[0340] 将该氧化锆预烧体在常压下、在1300°C烧结2小时,得到氧化锆烧结体。

[0341] [实施例2]

[0342] 除了分别使用94.6质量%和5.4质量%的制造例2和制造例6中得到的浆料以外,与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中的氧化钇的含有率,结果为3摩尔%。

[0343] [实施例3]

[0344] 除了分别使用92.1质量%和7.9质量%的制造例1和制造例4中得到的浆料以外,与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中的氧化钇的含有率,结果为4.5摩尔%。

[0345] [实施例4]

[0346] 除了分别使用86.3质量%和13.7质量%的制造例3和制造例5中得到的浆料以外,与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中的氧化钇的含有率,结果为8摩尔%。

[0347] [实施例5]

[0348] 除了分别使用86.3质量%和13.7质量%的制造例2和制造例6中得到的浆料以外,

与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中的氧化钇的含有率,结果为8摩尔%。

[0349] [比较例1]

[0350] 使用制造例9中得到的浆料,与实施例1同样地得到氧化锆成形体和预烧体。用XRF装置测定浆料中的氧化钇的含有率,结果为4摩尔%。

[0351] 将该预烧体放入赛隆(Sialon)制的容器中,置于HIP处理中,在氩气中、温度1100°C、压力150MPa下进行处理,冷却至室温,将该处理物在空气中、常压下、温度1000°C下进行热处理,得到氧化锆烧结体。

[0352] [比较例2]

[0353] 使用制造例10中得到的浆料,与实施例1同样地得到氧化锆成形体和预烧体。图4示出了表示所得氧化锆预烧体的结晶组织的组成分布(SEM-EDX)的图。用XRF装置测定浆料中的氧化钇的含有率,结果为5摩尔%。

[0354] 将该氧化锆预烧体在常压下、在1100°C烧结2小时,得到氧化锆烧结体。

[0355] [比较例3]

[0356] 除了分别使用91.2质量%和8.8质量%的制造例7和制造例6中得到的浆料以外,与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中氧化钇的含有率,结果为5摩尔%。

[0357] [比较例4]

[0358] 除了分别使用91.2质量%和8.8质量%的制造例3和制造例8中得到的浆料以外,与实施例1同样地得到氧化锆组合物、预烧体和烧结体。用XRF装置测定组合物中的氧化钇的含有率,结果为5摩尔%。

[0359] [比较例5]

[0360] 作为相当于专利文献3(国际公开第2020/179877号)的实施例1的例子,用以下的方法进行比较例5。

[0361] 分别准备0.62摩尔/L的氧氯化锆水溶液1.0L、0.038摩尔/L的氯化钇水溶液1.0L、和1.9摩尔/L的氢氧化钠水溶液0.5L×2。

[0362] 准备2个沉淀槽,在各自的沉淀槽内注入纯水1.0L,进而向一个沉淀槽中同时注入氧氯化锆水溶液和氢氧化钠水溶液,向另一沉淀槽中同时注入氯化钇水溶液和氢氧化钠水溶液,分别使氧氯化锆和氯化钇沉淀,得到浆料。

[0363] 将它们过滤和清洗后,将22.2g醋酸加入到各自的浆料中,在200°C下进行3小时的水热处理,将得到的浆料用具有100nm的孔径的膜滤器离心过滤,加入纯水,以使固体成分浓度(氧化锆和氧化钇各自的浓度)为5.0质量%,制作除去了粗大颗粒的氧化锆浆料和氧化钇浆料。各浆料中所含的氧化锆颗粒、氧化钇颗粒的平均一次粒径分别为15nm,不能确认具有超过100nm的粒径的颗粒。在室温下以10mL/分钟的速度将0.5L的上述氧化钇浆料缓慢滴加到0.5L的上述氧化锆浆料中,得到1L的混合浆料。用XRF装置测定浆料中的氧化钇的含有率,结果为3摩尔%。

[0364] 将该混合浆料作为成形用浆液流入石膏模具中,在室温下放置2周后,进行冷等静压(CIP)处理(压力170MPa),提高密度,得到氧化锆成形体。石膏模具以CIP前的成形体的形状成为直径20mm×厚度2.5mm的圆盘状的方式制作。

[0365] 应予说明,石膏模具是在石膏(“ノリタケデンタルプラスター”、可乐丽则武齿科株式会社制)中以混水率50质量%混合水而制作的。将该氧化锆成形体在常压下、在500°C预烧2小时,得到氧化锆预烧体。

[0366] 进而,将该氧化锆预烧体在常压下、在1100°C烧结10分钟,得到含有3摩尔%氧化钇的氧化锆烧结体。

[0367] [比较例6]

[0368] 作为相当于专利文献3(国际公开第2020/179877号)的实施例11的例子,用以下的方法进行比较例6。

[0369] 分别准备包含0.62摩尔/L的氧氯化锆和0.066摩尔/L的氯化钇的混合水溶液1.0L、和1.9摩尔/L的氢氧化钠水溶液0.5L。

[0370] 向沉淀槽内注入纯水1.0L,进而同时注入上述混合水溶液和氢氧化钠水溶液,使氧氯化锆和氯化钇共沉淀,得到浆料。将其过滤和清洗后,向上述浆料中加入22.2g醋酸,在200°C下进行1小时的水热处理,将得到的浆料用具有100nm的孔径的膜滤器离心过滤,加入纯水,以使固体成分浓度(氧化锆和氧化钇的浓度)成为5.0质量%,制作除去了粗大颗粒的氧化锆浆料。该氧化锆浆料中含有的具有粒径超过100nm的氧化锆颗粒为0.28质量%。用XRF装置测定浆料中的氧化钇的含有率,结果为5摩尔%。

[0371] 除了使用上述得到的氧化锆浆料作为成形用浆料以外,与比较例5同样地分别得到包含5摩尔%氧化钇的氧化锆成形体、氧化锆预烧体和氧化锆烧结体。

[0372] 对于各实施例和比较例,将用上述方法测定的测定结果示于表1和表2。

[0373]

【表1】

	氧化锆组合物						氧化锆预烧体	
	氧化锆颗粒的平均粒径r1 [nm]	氧化锆颗粒的平均粒径r2 [nm]	平均粒径的比率 r2/r1	氧化锆含有率 [mol%]	源自氧化锆的峰的半峰宽	单斜晶率 f <sub>m</sub> [%]	组成分布钇元素量 [mol%]	
实施例1	10	50	5.00	3.0	0.27	85	31.8	
实施例2	50	10	0.20	3.0	0.53	70	43.6	
实施例3	35	20	0.57	4.5	0.37	82	45.8	
实施例4	10	50	5.00	8.0	0.27	71	52.4	
实施例5	50	10	0.20	8.0	0.53	55	88.1	
比较例1	(氧化锆固溶 平均粒径 40 nm)		-	4.0	-	6	9.8	
比较例2	(氧化锆固溶 平均粒径 15 nm)		-	5.0	-	4	6.1	
比较例3	100	10	0.10	5.0	0.27	49	21.1	
比较例4	10	100	10.00	5.0	0.18	73	4.5	
比较例5	15	15	1.00	3.0	1.80	99	54.7	
比较例6	-	-	-	5.0	1.85	62	9.1	

[0374]

**【表2】** 氧化锆烧结体

	最高烧结温度 [°C]	OP 值	粒径分布的第一峰顶的位置 <sup>1)</sup> [nm]	粒径超过100nm的颗粒比例 [%]	直线光透射率 [%]	ΔL1* (W-B)	ΔL2* (W-B)	ΔL1* (W-B) / ΔL2* (W-B)
实施例1	1300	5.3	70.5	7	1.2	12	11	0.92
实施例2	1300	5.0	92.8	3	1.7	15	13	0.87
实施例3	1300	10	76.1	5	2.1	19	17	0.89
实施例4	1300	6.9	81.1	9	1.6	16	15	0.94
实施例5	1300	6.1	98.8	12	0.9	9	8	0.89
比较例1	1100	18	82.2	1	5.5	12	9	0.75
比较例2	1100	19	71.4	1	2.7	19	14	0.74
比较例3	1300	15	75.7	2	1.7	15	12	0.80
比较例4	1300	8.0	320.5	16	0.1	4	3	0.75
比较例5	1100	18	71.2	1	1.7	15	11	0.73
比较例6	1100	19	76.4	1	7.6	18	14	0.78

1) 粒径分布表示以个数为基准的粒径分布。

[0375] 如表2所示,在实施例1~5中,确认了能够抑制结构色的产生,能够降低乳光性,并且即使对于短时间烧结,透光性也优异。在实施例1~5中,由于氧化钇的至少一部分不固溶

于氧化锆,在氧化锆预烧体的结晶组织的组成分布中具有规定的钇元素的局部含有率(存在量),因此如图3(实施例1)所示,形成为局部不规律的结晶结构,在烧结后烧结体包含规定量的超过100nm的颗粒,因此认为能够降低乳光性。

[0376] 另一方面,在比较例1~3和5~6中,不能降低乳光性。

[0377] 在比较例1和2中,锆元素和钇元素固溶,组成分布中的钇元素的存在量少。因此,如图4(比较例2)所示,认为在烧结后烧结体形成为有规律的结晶结构,烧结体中几乎不存在超过100nm的颗粒,不能降低乳光性。

[0378] 在比较例3中,由于单斜晶率 $f_m$ 低,因此认为不能降低乳光性。

[0379] 在比较例4中,氧化锆组合物中的氧化钇颗粒的平均粒径过大,即使是通常的烧结,透光性也不优异。

[0380] 另外,如比较例5所示,在液相中制造氧化钇时,与实施例不同,氧化锆组合物的结晶性低,不能使XRD图案中的源自前述稳定剂的峰的半峰宽在本发明所期望的范围中,也不能使氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 在本发明所期望的范围中。

[0381] 进而,如比较例6所示,即使将氧化锆组合物中使用的氧化锆颗粒的平均粒径( $r_1$ )和稳定剂颗粒的平均粒径( $r_2$ )的范围设为所期望的范围,氧化锆组合物中的结晶性也低,XRD图案中的源自前述稳定剂的峰的半峰宽也不在本发明所期望的范围。因此,即使能够使氧化锆预烧体中的单斜晶率 $f_m$ 在本发明所期望的范围中,也不能使稳定剂的局部存在量在本发明所期望的范围中。

[0382] 进而,对于比较例2和实施例1涉及的氧化锆烧结体,将由各晶粒得到的结晶的尺寸(面积)与结晶的个数的关系图形化的结晶图表(以个数为基准的面积分布)示于图5。

[0383] 从图5的比较例2(左侧)和实施例1(右侧)的对比可知,在实施例1中,粒径大的颗粒比较多。

[0384] 在实施例1中,在以个数为基准的粒径分布中,粒径超过100nm的颗粒的比例(相当于图5的“下一级”的部分)为3%以上且15%以下的范围内。

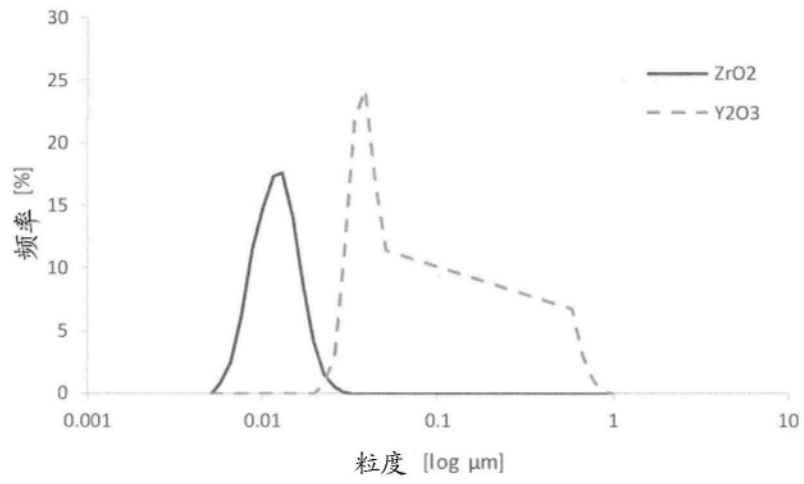


图1

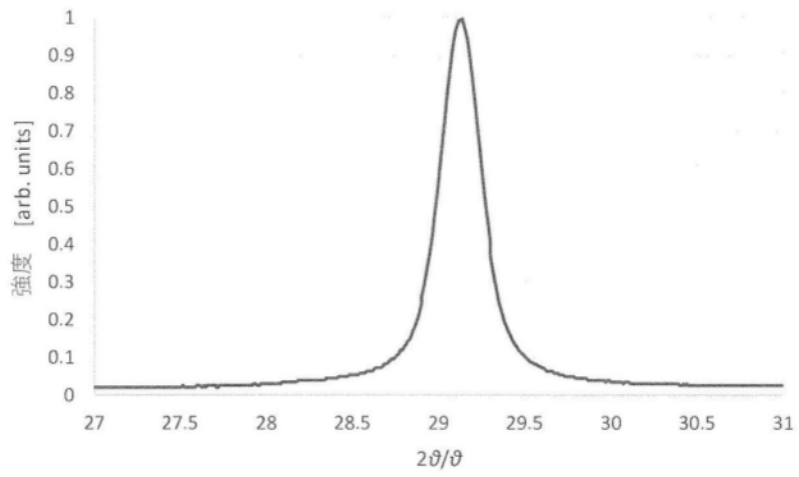


图2

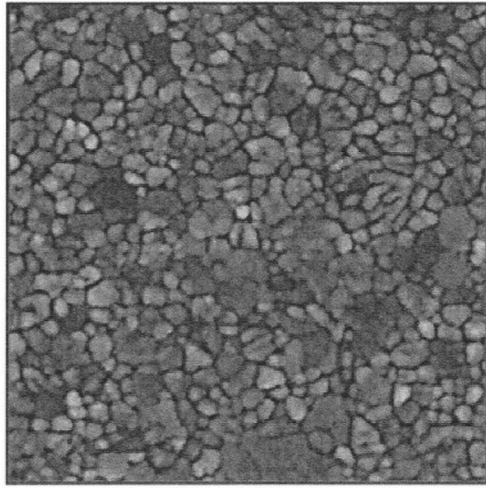


图3

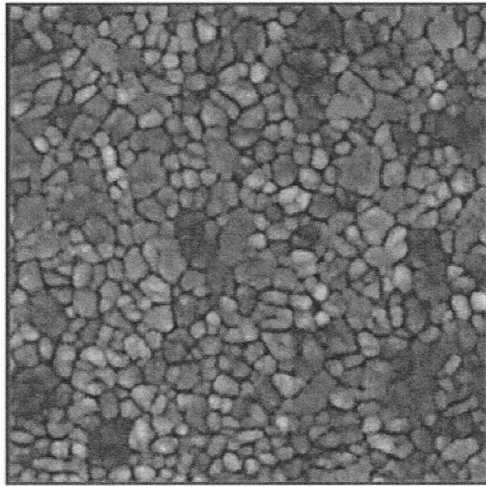


图4

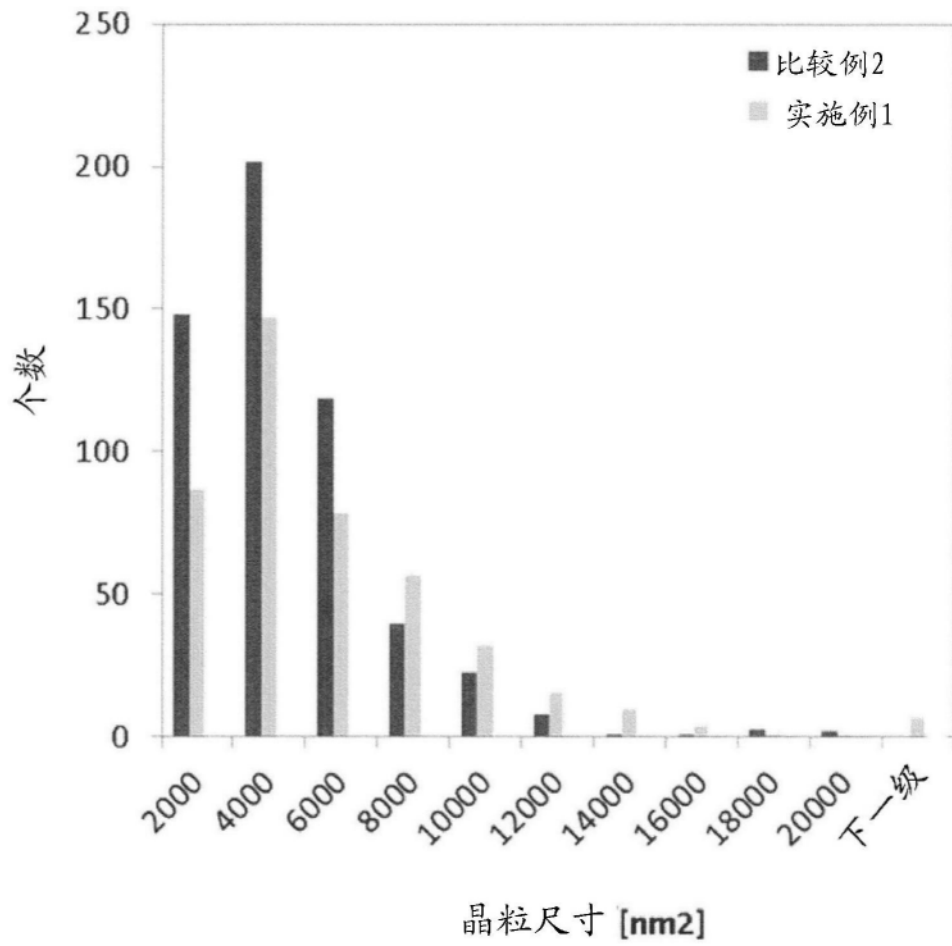


图5