

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381985号
(P4381985)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F1
A61C 5/10 (2006.01) A61C 5/10

請求項の数 10 (全 13 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-533876 (P2004-533876) | (73) 特許権者 | 500492015 エレファント デンタル ベー. フェー. Elephant Dental B. V. |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年9月3日(2003.9.3) | | |
| (65) 公表番号 | 特表2005-537848 (P2005-537848A) | | |
| (43) 公表日 | 平成17年12月15日(2005.12.15) | | |
| (86) 国際出願番号 | PCT/NL2003/000616 | | オランダ国 ホールン フェルレンデ ラ ーフェウエフ IO Verlengde Lageweg 1 O, HOORN, NETHERLANDS |
| (87) 国際公開番号 | W02004/021921 | (74) 代理人 | 100075557 弁理士 西教 圭一郎 |
| (87) 国際公開日 | 平成16年3月18日(2004.3.18) | (74) 代理人 | 100072235 弁理士 杉山 毅至 |
| 審査請求日 | 平成18年3月23日(2006.3.23) | (74) 代理人 | 100101638 弁理士 廣瀬 峰太郎 |
| (31) 優先権主張番号 | 02078708.1 | | |
| (32) 優先日 | 平成14年9月5日(2002.9.5) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化型セラミック修復物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルセラミック歯科修復物の製作方法であって、イットリアをドーブした正方晶ジルコニア (Y T Z P) からなる、全体的または部分的に支持する構造体の上に、歯色のプレスガラスをヒートプレスすることを含み、前記イットリア含有正方晶ジルコニアセラミックは、線インターセプト法によって測定される粒径が 0 . 6 μ m 未満であり、前記プレスガラスの熱膨張係数 (T E C) が、 9 . 0 ~ 1 1 . 0 μ m / m . K (2 5 ~ 5 0 0 の範囲で測定) であり、前記プレスガラスのプレス温度は 7 5 0 ~ 1 0 0 0 であるフルセラミック歯科修復物の製作方法であって、前記プレスガラスは、 7 ~ 1 5 重量パーセントの A l ₂ O ₃ , 1 3 ~ 2 3 重量パーセントの (K ₂ O + N a ₂ O)、 1 ~ 3 重量パーセントの (B a O + C a O)、 1 ~ 3 重量パーセントの (S b ₂ O ₃ + L i ₂ O)、 および 0 . 2 ~ 1 . 2 重量パーセントの F から成り、 S i O ₂ と着色剤とが配合されてバランスが保たれる化学組成を有することを特徴とする前記歯科修復物の製作方法。

【請求項 2】

前記支持構造体が C A D / C A M 技術によって高密度に焼結したセラミックを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

未焼結の状態または部分的に焼結した状態で、 C A D / C A M システムによって前記セラミックを加工した後、十分に焼結することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

10

20

熱間静水圧的に断続的にプレスされたジルコニアから前記支持構造体を加工することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

スラリーからのジルコニアの電気泳動堆積によって、前記支持構造体を形成した後、十分に焼結することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記構造体は、0.5 ~ 2 mm だけ短くしておき、前記プレスガラスは、マージンにコアが見えることなく、審美的に好ましいショルダを形成することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記ジルコニア支持構造体上に、融点が前記プレスガラスのプレス温度よりも 50 未満低いライナを塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

プレスレット収納容器および試験品に接続するコネクタが 1.5 ~ 2.5 mm 厚の連続したフロープレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

フルセラミック歯科修復物であって、イットリアをドーブした正方晶ジルコニア (Y T Z P) からなる、全体的または部分的に支持する構造体と、ヒートプレスした歯色のプレスガラスとを有し、咬合歯と咬合接触し、かつ隣接歯と近遠心接触するように模られることを特徴とするフルセラミック歯科修復物であって、前記イットリア含有正方晶ジルコニアセラミックは、線インターセプト法によって測定される粒径が 0.6 μ m 未満であり、前記プレスガラスの熱膨張係数 (T E C) が、9.0 ~ 11.0 μ m / m . K (25 ~ 500 の範囲で測定) であり、前記プレスガラスは 7 ~ 15 重量パーセントの $A l_2 O_3$ 、13 ~ 23 重量パーセントの $(K_2 O + N a_2 O)$ 、1 ~ 3 重量パーセントの $(B a O + C a O)$ 、1 ~ 3 重量パーセントの $(S b_2 O_3 + L i_2 O)$ 、および 0.2 ~ 1.2 重量パーセントの F から成り、 $S i O_2$ と着色剤とが配合されてバランスが保たれる化学組成を有することを特徴とするフルセラミック歯科修復物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる請求項 9 記載のフルセラミック歯科修復物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、審美歯科用セラミック修復物、特にクラウン、部分被覆クラウンまたはブリッジに関する。また、本発明はこのような製品を製造する方法に関する。より具体的には、本発明は、ヒートプレスした審美的な咬合用修復物の製造方法に関しており、ジルコニア上部構造体がこの修復物を強化する。また、本発明は、この方法によって得られる製品にも関する。

【0002】

歯科修復物は、耐荷重用の金属製の下部構造体と、審美的な外観用のセラミックまたは陶材の被膜とを含むメタルセラミック複合構造体がほとんどである。より詳細には、昨今、修復に用いられる全修復物のうち、約 80 パーセントがメタルセラミックの修復物である。これらのメタルセラミックの修復物は、臨床において 7 年半経過した後、少なくとも 95 パーセントの残存率を示している。

【0003】

ほとんどの製造方法では、セラミック材を積層構造で塗布する。特に、セラミックまたは陶材の層を塗布してから焼成または焼結する工程を適当な歯科修復物が得られるまで繰り返す。この従来方法では、焼結中に陶材の連続している各層が収縮する。この縮小によって、咬合歯との適切な咬合接触面を得ることが非常に困難となる。

10

20

30

40

50

【0004】

陶材を積層する従来方法に比べて、コストおよび時間を削減する方法の発見が望まれていたのである。

【0005】

従来の積層技法のもう一つの不都合は、気泡または裂け目などの欠陥が形成されて、陶材と、半透明の層、コア、支持材のうちいずれかとの接着に悪影響を及ぼすことである。

【0006】

従来技術において、これらの課題を解決する、または減少させることが試みられてきた。この点について、DZW (Woche) 23 / 02 に掲載された「Gießen, pressen, modellieren」と題された記事が参照可能である。この参考資料には、咬合用歯科修復物を製作する方法が記載されている。まず鑄造構造体を不透明なライナの2層で覆ってから、咬合歯と咬合接触し、かつ隣接歯と近遠心接触するまでワックスアップする。ワックス部分にスプルーを取り付けて修復物を耐火材に埋没させ、歯色のガラスセラミックを金属下部構造体上にプレスする。金属は性質上半透明ではないので、半透明のガラスセラミックの外側を介してきらめく。この結果、審美性の低い修復物となる。

【0007】

これらの公知のメタルセラミック結合は、審美的外観について限界があるという事実とは別に、近年、口腔における金属の使用について、生体に不適合であるという危険性から異議が唱えられている。このことから、生体不活性であって金属を含まない歯科修復物が必要とされた。

【0008】

本発明では、オールセラミック歯科修復物または義歯を製作することによって、この必要を満たすことを提案する。このようなオールセラミック歯科修復物は、長石を原料とする陶材、リユーサイト再強化型陶材、アルミナ、ガラス浸透型の多孔性アルミナおよびガラスセラミックで作られる。しかし、これらのセラミック材は曲げ強度および靱性が低い。これらの特性は、歯科ブリッジなどの製造時に設計上の制限を課して信頼性を欠くとともに、製造工程が複雑で多岐にわたることを暗に意味する。

【0009】

これらの発見に基づいて、当業者は金属床に替えてジルコニア床材料に注目してきている。なぜなら、ジルコニアは、耐久性および寿命に関して有望な特性を有するからである。Materials in Medicine, Materials Day, Department of Materials, Eds, M.O. Speldel; P.J. Uggowitzer; vdf Hochschulverlag AG, ETH Zurich; Zurich (1998) 165-189 に掲載されたFilserらによる「セラミックの直接機械加工によるオールセラミック歯科ブリッジ」(All-Ceramic Dental Bridges by Direct Ceramic Machining (DCM))と題された記事が参照可能である。ジルコニア構造体はスラブ連鑄または加工によって生成可能である。ジルコニアは不透明であるため、歯色の歯科用ガラスが用いられることによって、適切で自然な審美性を有するジルコニア床となる。

【0010】

ほとんどの場合は、部分的安定化ジルコニアを使用する。より詳細には、高い強度と靱性を有するイットリア安定化正方晶ジルコニアを使用する。

【0011】

これらのセラミック修復物の出発材には、Filserらの記事に詳細に説明されている粒径および形態が特に必要である。これらが必要であるのは、2000パールよりも高い圧力での静水圧プレス成形による圧密化に関して、均質な結果を得るためである。続いて、出発材の粒子どうしがネックの成長によって結合するまで出発材の塊を900で部分的に焼結することで、セラミック体が加工できる程度に充分高い強度を備える。加工するときは、最終焼結工程で予想される焼結収縮に対応する膨張係数を考慮する。次に、ベニアポーセレンでジルコニア構造体を覆って、色および透明度に関する患者の要望に合わせる。

【0012】

欧州特許出願公開第0631995号明細書では、50~99重量パーセントのセラミ

10

20

30

40

50

ックと1.50重量パーセントのガラスとの複合体を鋳型の中でプレスして加熱することによって、オールセラミック修復物を製作する。欧州特許出願公開第0631995号明細書の発明では、アルミナ粉末および/またはジルコニア粉末をセラミックとして使用することが好ましいが、イットリア安定化ジルコニアも言及されている。さらに、セラミック/ガラス複合体を被覆して、義歯の審美性を高めることも示されている。被覆複合物はプレスされず、詳細は記載されていない。

【0013】

従来の積層技法も使用可能であるが、ワックスが溶けてなくなるまで歯科用ガラスを熱プレスすることは、より効果的かつ経済的な方法である。

【0014】

CornelissenはTTM: Magazine voor Tandartsen en Tandtechnici 10 (2001)およびin Quintessenz Zahntech. 28(2) (2002), 150-158の中で、コーデントクラウン (Cordent crown) について説明している。このクラウンは、直接、クラウンショルダを含む象牙質全形を模ってAGC ガルパノイエローキャップを作り、耐火材に埋没させ、セラミックをプレスしてから模型を取り出した後、焼成物の表面を削ってつやを出すことによって製作される。黄色い金属の被せ物は、咬合および縁部付近において深いオレンジ色のよい色になると言われている。Cornelissenは、コーデントクラウンがオールセラミックシステムの利点とメタルセラミックシステムの利点とを併せ持つことを記載している。

【0015】

方法は以下のように説明されている。ワックスの模型を耐火材に埋没させて鋳型を硬化させた後、ワックスを加熱溶解する。プレスコネクタチャンネル全体に、高密度のペレット状のガラス材を導入する。そして、耐火性のシリンダで熱可塑化させながら、鋳型内でペレットをプレスする。

【0016】

これらの材料の強度は不十分であり、ブリッジなど、より圧力が加わる用途には使用できない。

【0017】

本発明に従って、上述の先行技術システムに備わる利点と組合わせて描かれる必要性すべてに合致するフルセラミック歯科修復物を作成する。以下の説明を読めば、本発明の他の利点および便益が明らかになるであろう。

【0018】

より詳細には、本発明は、咬合歯と咬合接触し、かつ隣接歯と近遠心接触するフルセラミック歯科修復物の製作方法に関する。この製作方法は、イットリアをドーブした正方晶ジルコニア (Y T Z P) からなる、全体的または部分的に支持する構造体の上に、歯色のプレスガラスをヒートプレスすることを含む。イットリア含有正方晶ジルコニアセラミックは、線インターセプト法によって測定される粒径が0.6 μm未満である。プレスガラスの熱膨張係数 (TEC) は、9.0から11.0 μm/m・K (25~500 の範囲で測定) であり、プレスガラスのプレス温度は750~1000 である。

【0019】

さらなる特徴について、本発明は、イットリアをドーブした正方晶ジルコニア (Y T Z P) からなる、全体的または部分的に支持する構造体と、ヒートプレスした歯色のプレスガラスとを含むフルセラミック歯科用修復物に関する。この修復物は、咬合歯と咬合接触し、かつ隣接歯と近遠心接触するように模られる。好ましくも、本発明の方法によってこのフルセラミック歯科修復物を得ることが可能である。

【0020】

驚くべきことに、本発明によれば、一定の透光性を有する強度の高いジルコニア構造体上に歯色のガラスセラミックをプレスすると、ライナを使用しない場合でも、非常に自然な外観の修復物を得ることが可能であるということが判明した。使用するジルコニアについては、上述のFilserらの記事を参照する。より詳細にはW. H. Mormann (ed.) のLuthy、審美歯科のCAD/CIM、Quintessenz, Chicago, (1996), 299ffに説明されている。

10

20

30

40

50

使用するジルコニアは、高い強度を有しており、単一修復物における支持構造体にも、3～4歯に及ぶブリッジなどのより大きい構造体にも、使用可能である。

【0021】

このような構造体上に、歯色のガラスセラミックをヒートプレスする能力によって、陶材の粉末を積層した後にその粉末を焼結するという従来方法に比べて、大幅に時間が短縮される。このコストと時間の削減を従来陶材積層方法と比較する。従来方法では、陶材の連続している各層が焼結時に収縮することによって、咬合歯との適切な咬合接触面を得ることが非常に困難となる。

【0022】

プレスレットがすでに歯色であるため、様々な色で積層する場合と同様、修復物の色は所定の色から変わることはない。本発明で使用する陶材の色づけ方法は、当業者に公知である。好適な方法は、独国特許出願公開第19904522号明細書に詳細に説明されている。この文献は、色づけ方法の説明に関する参照として本明細書に組込まれる。

【0023】

たとえば、ジルコニアに純酸化色素を塗布して、そのジルコニアと酸化色素と一緒に焼結することも可能である。特定の実施形態において、色素を結着剤とともにプレスして、ジルコニアの表面に色素を導入するためのベンセルとして使用する塊または円筒状にする。

【0024】

他の実施形態において、金属塩化物、窒化物、酢酸塩またはアルコールの溶液を部分的に焼結したジルコニア構造体に浸透させた後、乾燥させて焼結させると、歯色のジルコニア構造体を得られる。鉄、プラセオディミウム、ニッケル、セリウム、エルビウム、コバルト、および銅のうちから選ばれる金属を使うと、非常に適した結果物を得られる。

【0025】

好適な実施形態において、支持構造体は高密度に焼結しており、選択的にCAD/CAM技術によってセラミックを生成する。より具体的には、本発明の方法に係る好適な実施形態において、未焼結の状態または部分的に焼結した状態で、CAD/CAMシステムによってセラミックを加工した後、十分に焼結する。

【0026】

本発明の方法において、スラリからのジルコニアの電気泳動堆積から形成される支持構造体を伴って、非常に良好な結果を得た後、十分に焼結する。

【0027】

他の実施形態では、熱間静水圧的に断続的にプレスされたジルコニアから支持構造体を加工する。

【0028】

前記以外では、独国特許出願公開第19630412号明細書およびこれに対応する米国特許第5833464号明細書は、ジルコニアの歯根ピン上にフルセラミック歯科形成物を製作する方法を教示しており、その方法では、ジルコニアガラスのTECと同値またはジルコニアガラスのTECより高く、その差は $3.0 \mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下であるTECを有する歯根ピンに、ジルコニアガラスをヒートプレスする。また、これらの先行技術文献は、ジルコニアの使用法について言及せずにジルコニアガラスを備えた歯の置換用形成物についても記載している。本発明の主題である咬合修復についての参照文献はない。さらに、前記独国および米国の特許に記載されているジルコニアガラスは、透明度が低く、本発明のような審美的な歯の修復物としては使用不可能である。

【0029】

本発明の方法は、従来方法によってワックスで正確に模って、咬合歯と咬合接触させ、かつ隣接する要素と近遠心接触させてから、審美的に作用する材料内で咬合接触面を直接プレスする。

【0030】

従来の積層技法と比べて、他の利点は、高密度で欠陥率の低い構造体であり、これは焼

10

20

30

40

50

結前に粉末物質の状態を陶材を塗布する代わりに、焼結したガラスを高密度にプレスして得ることが可能である。前者の方法では、ほとんどの場合、気泡のない構造体にはならない。

【 0 0 3 1 】

従来の積層技法と比べて、他の利点は、透光材とジルコニアコアとの接着にある。境界層の積層中は気泡および裂け目などの欠陥がよく生じるが、ガラスにプレスすると欠陥のない優れた境界になるので、より良好に接着し、かつ構造体の強度が高まる。

【 0 0 3 2 】

特定の実施形態で利点を得ることが可能であるのは、ジルコニアの支持構造体上に従来のライナを塗布するときであり、このジルコニアの支持構造体の融点は、プレスガラスのプレス温度より低く、その差は50 未満である。

10

【 0 0 3 3 】

本方法の他の利点は、支持材の縁部に補助構造体を設けることなく、適合する完璧なマージンとともにショルダを直接プレス可能なことである。このため、縁部から0.5 ~ 2 mm短く支持コアを保つ。

【 0 0 3 4 】

本発明の方法は、ヒートプレスしたセラミックをショルダ材として使う場合(図3の右)、カメレオン効果を生み出す可能性があるという利点がある。ジルコニア構造体を石膏型に嵌め込んだ後にワックスを塗布するため、マージンを正確に囲む型をたどって、ショルダのワックスアップを行う。続いてプレスしたショルダは、ガラスセラミックに再生され、同様に正確に嵌め込まれる。陶材を積層する複数の工程を含む従来方法では、陶材の粉末が焼結時に収縮するため、適合するマージンを作るためには、陶材の添加に伴って幾つかの修正を加えなければならない。

20

【 0 0 3 5 】

したがって、本発明の方法に特有の特徴として、作られるべき最終修復物の縁部から、構造体を0.5 ~ 2 mm短く保つ。その後、プレスガラスをプレスして、審美的に好まれるショルダを形成する。このショルダでは、マージンにコアが見えることはない。

好ましくは、製作した歯からショルダを除いている間に、圧力がコアだけに移動する。

【 0 0 3 6 】

本発明において、ガラスとジルコニアとの接着強度の安定性は、ジルコニア材の低温度劣化(LTD)に対する影響の受けやすさに決定的に依存していることが判明した。Y T Z Pジルコニアセラミックは高い強度と靱性を有することで知られているが、約100 ~ 500 の温度範囲の蒸気に晒されたときに強度が低下しやすいことでも知られている。このLTD現象の原因は、水とセラミックのZr - O - Zr結合とに関する反応に起因する。この反応によって、ジルコニア粒子は所望の正方晶の状態から単斜晶の状態に変形する。この変形には、約4体積パーセントの変形した粒子に体積膨張が伴うため、構成材に微小な亀裂が生じて強度が低下する。

30

【 0 0 3 7 】

理論に留まることなく信じられていることは、口腔内に存在する環境条件がジルコニア歯科用構成材にLTDが生じるような条件であること、およびこの現象がY T Z P歯科用ガラス結合剤の強度に悪影響を及ぼす可能性があるということである。特に、口腔内温度は通常約5 ~ 55 の熱サイクルで変化する。これらの温度は、通常LTD現象に伴う温度よりやや低いが、Chevalierらは、37 程度の低い温度でLTDがY T Z Pジルコニアに生じる可能性を示唆している(Bioceramics 10 Ed. L. Sedel and C. Ray (Proc. of the 10th Int. Symp. on Ceramics in Medicine, Paris, France, October 1997)

40

Elsevier Science Ltd.参照)。このように、Y T Z Pガラス結合剤に関して信じられていることは、Y T Z PのLTDによって、変形された粒子付近および特にY T Z Pの亀裂のない表面に一般的な微小な亀裂が生じること、ならびにこの微小な亀裂がガラス ジルコニア組織の接着強度を低下させ、かつジルコニア材に水をさらに浸入させることによってLTDの拡大を加速させることである。

50

【0038】

本発明の方法における選択によって、LTDは回避される。そうでなくとも、少なくとも抑止されるか減少させられる。

【0039】

Chevalierらの前記記事で、本発明での使用に適したイットリア安定化ジルコニアが特定されている。

【0040】

プレスレット収納容器および試験品に接続するコネクタが1.5~2.5mm厚の連続したフロープレートによって形成される方法で、非常に良好な結果が得られる。この実施形態は、図8および添付書類でより詳細に説明する。

10

【0041】

以下、添付の図面を参考にして、本発明をより詳細に説明する。

本発明は、上述の利点をすべて提供する。本発明は、隣接歯および咬合歯との咬合接触面および近遠心接触面にヒートプレスした審美的な修復物を製作する方法を含む。この修復物は、細粒のイットリアをドーブした正方晶ジルコニア(YTZP)の支持構造体で強化される。

【0042】

製作された新しいガラス構成材は、約750~1000、好ましくは900~950のプレス温度を有し、約9.0~11.0、好ましくは9.0~10.0×10⁻⁶/(25~500)の熱膨張係数を有する。

20

【0043】

より具体的には、本発明において、低膨張ガラスもしくは、クラウン、部分被覆クラウン、またはブリッジなどのジルコニア上部構造体を上からプレスするに適したガラスセラミック材が開発されていることが判明した。

【0044】

上述の誘導を考慮して、本発明の方法に使われるガラスは以下の化学組成を有する。7~15重量パーセントのAl₂O₃、13~23重量パーセントの(K₂O+Na₂O)、1~3重量パーセントの(BaO+CaO)、1~3重量パーセントの(Sb₂O₃+Li₂O)、および0.2~1.2重量パーセントのFから成り、SiO₂と着色剤とが配合されてバランスが保たれる。より好適な実施形態では、ガラスは以下の化学組成を有する。7~15重量パーセントのAl₂O₃、6~14重量パーセントのK₂O、5~11重量パーセントのNa₂O、0.2~2.5重量パーセントBaO、0.1~1.5重量パーセントのCaO、1.2~2.5重量パーセントのSb₂O₃、0.05~0.5重量パーセントのLi₂O、および0.5~1.0重量パーセントのFから成り、SiO₂と着色剤とが配合されてバランスが保たれる。

30

【0045】

粉末状の金属酸化物または炭酸塩または硝酸塩を適切な比率で配合して、本発明で使用するための低膨張ガラスを作製する。配合された粉末を溶かし、ガラス融液を形成した後、当業者に公知の手段で、冷却して乾燥してから、ボールミルしてふるう。

【0046】

これらのガラスから形成された粉末は、好ましくは106μmより小さい粒径を有する。これらのガラスを着色して、歯に似せた外観を作り出す。そして、この粉末を結着材で粒状にして、単一軸方向に室温で乾燥プレスしてから、800~1000、好ましくは900~960の温度で1分~1時間、好ましくは1~30分間焼結する。

40

【0047】

この方法で得られたガラスセラミックペレットを、鋳型に埋没しているジルコニア上部構造体に上からプレスして、咬合歯との咬合接触面ならびに隣接歯との近遠心接触面に修復物を得る。適切な埋没材はCarrara(登録商標)Press Speed(ex Elephant Dental B.V., Netherlands)などのシリカベースの耐火材である。

【0048】

50

ジルコニア支持構造体は、イットリアをドーブした正方晶ジルコニアから作製される。この安定化ジルコニアは、インターセプト法によって測定される粒径が、 $0.6 \mu\text{m}$ 未満のものがよい。非常に良好な結果が得られるのは、部分的安定化ジルコニアを使用するときであり、そのジルコニアの密度は、 99.0 重量パーセントよりも高く、好ましくは、理論上の密度である 99.8 パーセントなど、 99.5 パーセントよりも高い。また、 0.4 パーセント未満、好ましくは 0.2 パーセント未満の開孔を伴う。弾性率は 220 GPa 以下であり、破壊靱性は少なくとも $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0049】

マグネシア安定化ジルコニア(Mg-PSZ)またはカルシア安定化ジルコニア(Ca-PSZ)などの部分的安定化ジルコニア(PSZ)は適さない。これらのジルコニアは、粗粒状の構造体(約 $50 \mu\text{m}$ のオーダのもの)であり、その残留粒子間に顕著な隙間を含むことを特徴とする。また、PSZの焼結に必要な高い焼結温度によって、粒界で拡散する不純物がかなりのガラス相を頻繁に生成するため、機械的特性が損なわれる。接着試験では、PSZ粗粒子の弱い粒子間結合がより壊れ易いため、全体の接着強度が低下する。対照的に、生物医学的レベルのYTZP材料が有する非常に細かな微細構造体は、粒子間の結合を非常に強くする。このため、YTZPガラスは、ヒートプレスしたガラスとの接着に適する表面を提供する材料である。好ましくは、YTZPセラミックは $0.5 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有する。

【0050】

必要に応じて、希土類元素または隣接基の元素を含むイオン含有溶液または複合体含有溶液によって、ジルコニア構造体を着色することが可能である。たとえば、このような溶液に、部分的に焼結したジルコニア構造体を浸して、乾燥させた後、最終密度まで焼結する。

【0051】

図4は、本発明で使用するジルコニア構造体作製のフロー概要を示す。特に、ジルコニア粉末は静水圧プレス成形によって作製し、好ましくはCAD/CAM技術を使う。また、プレスした型を、好ましくはCAD/CAMシステムを使って、未焼結の状態でも加工することも可能であるが、部分焼結してから加工する。大きすぎる部分の加工後、形成された構造体を焼結して、ジルコニア補助構造体となる完全な密度にする。

【0052】

さらに、この補助構造体を図5に示す概要に従って処理する。補助構造体およびワックスアップした咬合部(図1参照)を耐火材に埋没させる。ワックスを加熱溶解して鋳型を予熱する。鋳型にガラスペレットをプレスした後、埋没材を除去する(図2参照)。形成された製品は、表面のつや出し処理を施すことが可能である。

【0053】

図3に本発明の最終修復物を2つ表す。左図は、ライナで覆われたジルコニアショルダ構造体である。本発明の低膨張ガラスをライナの上に、プレスする。このジルコニアショルダ構造体上に適するライナは、たとえば、 54.8 重量パーセントの SiO_2 、 12.9 重量パーセントの Al_2O_3 、 11.5 重量パーセントの K_2O 、 8.7 重量パーセントの Na_2O 、 10.4 重量パーセントの CeO_2 、 1.0 重量パーセントの Li_2O 、および 0.4 重量パーセントの B_2O から成るもの、または、 58.5 重量パーセントの SiO_2 、 12.6 重量パーセントの Al_2O_3 、 11.0 重量パーセントの K_2O 、 7.1 重量パーセントの Na_2O 、 10.4 重量パーセントの CeO_2 、および 0.4 重量パーセントの LiO_2 から成るものを $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 厚の単層で、高密度に焼結したジルコニア支持構造体上に使用して、別々に図示したライナをそれぞれ 800 と 915 とで焼成した。

【0054】

ライナで覆われたジルコニアコーピングを上述のようにワックスアップして、スプルー付けをした。そして、ライナを含む補助構造体をガラス材で上からプレスした。

【0055】

図3の右図は、ヒートプレスしたガラスセラミックにショルダを伴うジルコニア構造体を示す。

【0056】

以上に加えて判明したことは、ヒートプレスした流動ガラスの誘導に特殊なフロープレート(図8)を使用したとき、従来技術で別個のスプルーを使用するときと比べて、より少ない材料でより良好に充填できたことである。プレートは、1.5~2.5mm厚で、片面はプレスペレット収納容器に接触しており、その全長はプレスした試験品に接触する。フロープレートは適切な切断ホイールを備えており、従来技術で使用するかなり太めの分離スプルーと比較して、分離しやすい。プレートは、咬合歯に対する接触面および近遠心接触面領域に干渉しない部分でプレスした試験品と接触する。

10

【0057】

以下の無制限の実施例で、本発明をより詳細に説明する。比率が参照されるところは、特に断りのない限り、最終組成物の質量に対する質量パーセントを意味する。

【実施例】

【0058】

実施例1~4

クラウン、部分被覆クラウンまたはブリッジなどのジルコニア上部構造体を上からプレスするに適する低膨張ガラスまたはガラスセラミック材を作製した。これらに対して、粉末状の金属酸化物または炭酸塩または硝酸塩を適切な比率で配合して、4混合物を作成する。配合した粉末を溶かして、ガラス融液を形成した後、当業者に公知の手段で、冷却して乾燥してから、ボールミルしてふるう(表1の最終組成物参照)。

20

【0059】

106 μm 未満の粒径を有する下記の4ガラスのいずれかから形成される粉末を着色して、歯に似せた外観を作り出す。そして、該粉末を結着材で粒状にし、単一軸方向に900で20分間乾燥プレスした。

【0060】

0.2パーセント未満の開孔を有しており、99.8パーセントの理論上の密度を備える、部分的安定化ジルコニアは、図4に示す方法に従って作製した。弾性率は、約200GPaであり、破壊靱性は約5MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

【0061】

上述のようにして得られたガラスセラミックペレットを、鋳型に埋没させたジルコニア上部構造体上に上からプレスし、咬合歯との咬合接触面ならびに隣接歯との近遠心接触面に修復物を得た。

30

【0062】

【表 1】

ヒートプレスしたガラスセラミックの組成

| 成 分 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|-------|-------|
| SiO ₂ | 66.2 | 65.0 | 67.4 | 66.0 |
| Al ₂ O ₃ | 10.7 | 7.5 | 13.9 | 14.4 |
| K ₂ O | 9.5 | 12.2 | 6.8 | 9.1 |
| Na ₂ O | 8.5 | 9.6 | 7.4 | 6.8 |
| BaO | 1.2 | 2.0 | 0.4 | 0.4 |
| CaO | 0.7 | 0.2 | 1.3 | 1.1 |
| Sb ₂ O ₃ | 2 | 2.3 | 1.8 | 1.5 |
| Li ₂ O | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 |
| F | 0.8 | 0.9 | 0.7 | 0.6 |
| プレス温度℃ | 900 | 800 | 940 | 930 |
| 熱膨張係数 (TCE) × 10 ⁻⁶ /℃ (25℃~500℃) | 9.5 | 11.0 * | 8.7 | 10.1 |
| 切歯の破断強度 N (ライナなし) | 5200 | 5800 | 6300 | 6200 |
| 切歯の破断強度 N (ライナB付き) | N. D. | N. D. | N. D. | 6000 |
| 熱衝撃試験、亀裂が生じる までサイクル数最高20回 | 20 | 亀裂 | 亀裂 | 20 |

* TCEは、25℃~400℃で計測した。

N. D. は、決まらなかったこと (not determined) を表す。

【0063】

高密度に焼結したジルコニア支持構造体上にライナ材Aを20~40μmの単層で使用して、800 で焼成した。このライナ材Aは、54.8重量パーセントのSiO₂、12.9重量パーセントのAl₂O₃、11.5重量パーセントのK₂O、8.7重量パーセントのNa₂O、10.4重量パーセントのCeO₂、1.0重量パーセントのLi₂O、および0.4重量パーセントのB₂Oから成る。

【0064】

ライナに覆われたジルコニアコーピングを、上述のようにワックスアップして、スプルー付けをした。

【0065】

シリカベースの耐火材 (Carrara (登録商標) Press Speed, Elephant Dental B.V., Netherlands) に埋没させたジルコニア構造体を、高密度に焼結したペレットとともに、上からプレスするとき、ライナ層は溶けてマージン部分まで浸透した。このシリカベースの耐火材は、実施例4の酸化物の組成を有する。

【0066】

他のライナ材Bを20~40μmの単層で使用して、915 で焼成した。このライナ材Bは、58.5重量パーセントのSiO₂、12.6重量パーセントのAl₂O₃、11.0重量パーセントのK₂O、7.1重量パーセントのNa₂O、10.4重量パーセントのCeO₂、および0.4重量パーセントのLiO₂から成る。上述のライナ材Aの試験時と同じペレットを使ってライナを上からプレスすると、層は定位置に残って、ジルコニアコーピングの全表面にわたるライナの厚みおよび良好な審美的外観の両方に関して、良好

10

20

30

40

50

な結果を得た。

形成した接触面を断面で観察した。その結果を図6および7にマイクロ写真で示す。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】ワックスアップを伴うジルコニア構造体を概略図で示す。

【図2】プレス後の図1のジルコニア構造体を示す。

【図3】ライナ、ジルコニアショルダ（先行技術）および本発明に係るヒートプレスしたセラミックのショルダを伴う最終修復物を示す。

【図4】本発明で使用されるべきジルコニア構造体の作製についてフロー概要で示す。

【図5】本発明に係るジルコニア構造体上にプレスガラスを導入するプレス工程である製造について、フロー概要で示す。

【図6】ライナがない場合のY T Z Pジルコニアにプレスした歯科用ガラスのマイクロ写真を示す。

【図7】ライナがある場合のY T Z Pジルコニアにプレスした歯科用ガラスのマイクロ写真を示す。

【図8】プレスガラス組織に至る特殊なフロープレートを示す。

10

【図1】

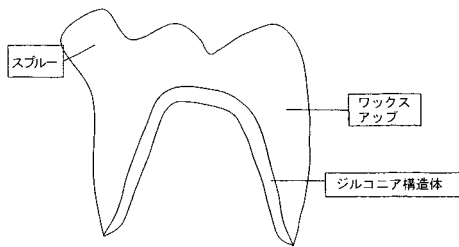


Figure 1 ワックスアップしたジルコニア構造体 (1)

【図3】

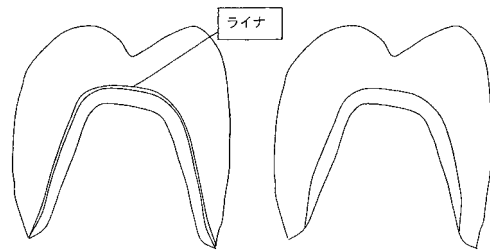


Figure 3. 左：ジルコニアショルダおよびライナ付き最終修復物
右：ヒートプレスしたガラスセラミックのショルダを伴う最終修復物

【図2】

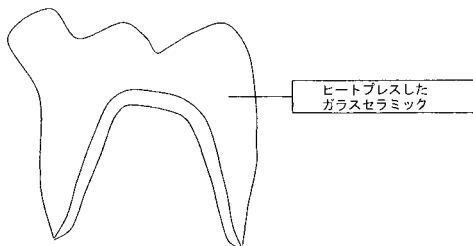
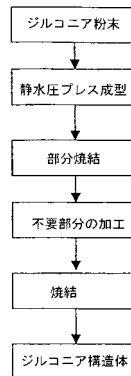


Figure 2 プレス後のジルコニア構造体 (2)

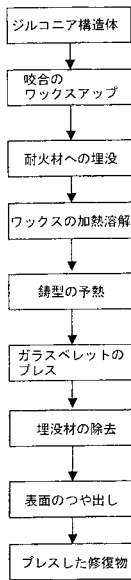
【図4】

Figure 4. ジルコニア構造体の製造工程



【 図 5 】

Figure 5. ジルコニアにプレスする製造工程



【 図 6 】



Figure 6. ライナなしでYZFPにプレスした密封用ガラス

【 図 7 】

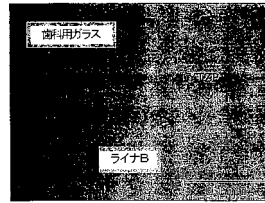


Figure 7. ライナBに密封材のみをYZFPジルコニアにプレスした密封用ガラス

【 図 8 】

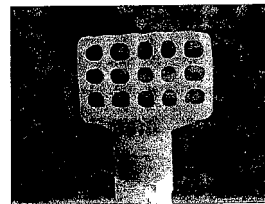


Figure 8. プレスガラス組織に至る特殊なフロープレート

フロントページの続き

- (72)発明者 ファン デル ゼル, ヨーゼフ マリア
オランダ国 ホールン コレ ポルテルホフ 168
- (72)発明者 スロー, ヤン
オランダ国 ネーデルホースト デン ベルク スロットラーン 5
- (72)発明者 グリンウィス, テオドラス ヤコブス
オランダ国 ボーフェンカルスペル デコンケル 1
- (72)発明者 デ クレール, マルセル アンドレ
オランダ国 アルクマール スナールマンスラーン 57
- (72)発明者 ツアドック ハイ, ツアドック
オランダ国 グルーテブルーク レフテル 43
- (72)発明者 クラウダー, ペーター
ドイツ国 バッド ナウハイム イム ロゼンタル 10

審査官 胡谷 佳津志

- (56)参考文献 国際公開第01/001924(WO, A1)
特表平11-502733(JP, A)
特開平11-228221(JP, A)
特開平07-023986(JP, A)
特開平10-113355(JP, A)
特開平07-138123(JP, A)
特開2002-143184(JP, A)
特開2000-139958(JP, A)
特開平11-021145(JP, A)
特開平10-036136(JP, A)
特開昭63-310805(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61C 5/10
A61K 6/00