(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7032142号
(P7032142)

(45)発行日　令和4年3月8日(2022.3.8)

(24)登録日　令和4年2月28日(2022.2.28)

(51)国際特許分類		FI	
C03C	3/097(2006.01)	C03C	3/097
A61C	5/70 (2017.01)	A61C	5/70
A61K	6/831(2020.01)	A61K	6/831
C03C	10/04 (2006.01)	C03C	10/04
C03C	10/14 (2006.01)	C03C	10/14

請求項の数　6　（全10頁）

(21)出願番号　特願2018-2835(P2018-2835)
(22)出願日　平成30年1月11日(2018.1.11)
(65)公開番号　特開2018-145084(P2018-145084A)
(43)公開日　平成30年9月20日(2018.9.20)
審査請求日　平成30年1月11日(2018.1.11)
審判番号　不服2020-7678(P2020-7678/J1)
審判請求日　令和2年6月4日(2020.6.4)
(31)優先権主張番号　10-2017-0028705
(32)優先日　平成29年3月7日(2017.3.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者　516371391
ハス カンパニー リミテッド
ＨＡＳＳ ＣＯ．，ＬＴＤ
大韓民国、２５４５２ カンウォン－ド
カンルン－シ クァハクダンジ－ロ、７７－１４
７７－１４，Ｇｗａｈａｋｄａｎｊｉ－ｒｏ Ｇａｎｇｎｅｕｎｇ－ｓｉ Ｇａｎｇｗｏｎ－ｄｏ ２５４５２，Ｒｅｐｕｂｌｉｃ ｏｆ Ｋｏｒｅａ
(74)代理人　100130111
弁理士　新保 斉
(72)発明者　キム、ヨン ス
大韓民国、２５４９７ カンウォン－ド
カンルン－シ ファブサン－ロ ９９ボン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱処理温度の変化で加工性又は透光性の調節が可能な結晶化ガラスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＳｉＯ$_2$６０～８３重量％、

Ｌｉ$_2$Ｏ１０～１５重量％、

核形成剤の役割を行うＰ$_2$Ｏ$_5$２～６重量％、

ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を増大させるＡｌ$_2$Ｏ$_3$１～５重量％、

ガラスの軟化点を増加させるＳｒＯ０．１～３重量％、

ＺｎＯ０．１～２重量％、

着色剤（ｃｏｌｏｒａｎｔ）１～５重量％；及び

ガラスの熱膨張係数を増加させるＮａ$_2$ＯとＫ$_2$Ｏとの混合物２．５～６重量％を含むガラス組成物を４８０乃至８００℃で１次熱処理して、３０乃至５００ｎｍのリチウムジシリケートと、結晶相をＸ線回折分析したときに回折角２　ｔｈｅｔａが２２度近傍と２７度近傍でピークを示すシリカ結晶相を主結晶相として含み、

加工後に２次熱処理の温度によって透過性が調節されることを特徴とする、シリカ結晶相を含む結晶化ガラス。

【請求項２】

ＳｉＯ$_2$６０～８３重量％、

Ｌｉ$_2$Ｏ１０～１５重量％、

核形成剤の役割を行うＰ$_2$Ｏ$_5$２～６重量％、

ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を増大させる$Al_2O_3$１～５重量％、
ガラスの軟化点を増加させるＳｒＯ０．１～３重量％、
ＺｎＯ０．１～２重量％、
着色剤（ｃｏｌｏｒａｎｔ）１～５重量％、及び
ガラスの熱膨張係数を増加させるNa_2OとK_2Oとの混合物２．５～６重量％を含むガラス組成物を４８０乃至８００℃で１次熱処理し、
前記１次熱処理によって、３０乃至５００ｎｍのリチウムジシリケートと結晶相をＸ線回折分析したときに回折角２　ｔｈｅｔａが２２度近傍と２７度近傍でピークを示すシリカ結晶相が生成される特徴とする、シリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法。
【請求項３】
前記１次熱処理の後、
７８０乃至８８０℃で２次熱処理を行い、
前記２次熱処理の温度によって透光性が調節されることを特徴とする請求項２に記載のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法。
【請求項４】
前記リチウムジシリケート結晶相及びシリカ結晶相の大きさは０．３～５．５μｍであることを特徴とする請求項３に記載のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法。
【請求項５】
前記リチウムジシリケート結晶相及びシリカ結晶相の高い半透明度（ｈｉｇｈ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ）は７８０～８２０℃、中間半透明度（ｍｅｄｉｕｍ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ）は８２１～８４０℃、低い半透明度（ｌｏｗ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ）は８４１～８６０℃及び中間透明度（ｍｅｄｉｕｍ　ｏｐａｃｉｔｙ）は８６１～８８０℃であり、
維持時間は１分乃至２時間であることを特徴とする請求項３に記載のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法。
【請求項６】
前記リチウムジシリケート結晶相及びシリカ結晶相の光透過率は５５０ｎｍで５５％乃至２７％であることを特徴とする請求項５に記載のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、シリケートを主成分とするリチウムジシリケート結晶化ガラスの製造方法に関し、さらに詳しくは、１次熱処理又は２次熱処理を利用して結晶の大きさ、透光性及び加工性の調節が可能な結晶化ガラスの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
経済が発展し国民所得の向上に伴い外見への関心が高まり、その関心に応じて歯科補綴物の審美性への関心も高まっている。その結果、審美性を持つ多種の歯科用補綴修復材が紹介されており、その中でも金属を使用しない非金属クラウン材料が多様に開発されている状況である。
【０００３】
クラウン材料は損傷した歯牙の象牙質とエナメル質に該当する部分を修復する補綴材料を意味し、適用部位によってインレー、アンレー、ベニア、クラウンなどに区分できる。クラウン材料で修復される位置は歯牙の表面であるため審美的特性が大きく求められ、対合歯との摩耗やチッピング（ｃｈｉｐｐｉｎｇ）等の破折のため高い強度が求められる。従来、クラウン材料に使用されていた素材はリューサイト質ガラスセラミックス（ｌｅｕｃｉｔｅ　ｇｌａｓｓ－ｃｅｒａｍｉｃｓ）、強化ポーセリン、又はフッ素燐灰石（ｆｌｕｏｒａｐａｔｉｔｅ、$Ca_5(PO_4)_3F$）結晶化ガラスがあり、これらは優れた審美

的特性があるものの強度が８０～１２０ＭＰａと低いため破折の可能性が高いという短所がある。そのため、現在、多様な素材の高強度クラウン素材を開発するための研究が進行中である。

【０００４】

リチウムシリケート結晶化ガラスは、１９７３年、Ｍａｒｃｕｓ Ｐ． ＢｏｒｏｍとＡｎｎａ Ｍ． Ｔｕｒｋａｌｏ（Ｔｈｅ Ｐａｃｉｆｉｃ Ｃｏａｓｔ Ｒｅｇｉｏｎａｌ Ｍｅｅｔｉｎｇ、Ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｅｒａｍｉｃ Ｓｏｃｉｅｔｙ、Ｓａｎ Ｆｒａｎｃｉｓｃｏ、ＣＡ、Ｏｃｔｏｂｅｒ ３１、１９７３（Ｇｌａｓｓ ｄｉｖｉｓｉｏｎ，Ｎｏ．３－Ｇ－７３Ｐ））によって紹介された。

【０００５】

$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O-K_2O-B_2O_3-P_2O_5$系ガラスを用いて多様な結晶核の形成と成長熱処理条件ごとの結晶相及び強度について研究した。低温のリチウムメタシリケートから高温のリチウムジシリケート結晶相を示す時は３０～３５ＫＰＳ（ｋｉｌｏｇｒａｍ ｐｅｒ ｓｑｕａｒｅ ｃｅｎｔｉｍｅｔｅｒ；ｋｇ／ｃｍ^2）の強度を示し、これはホストガラス、母ガラス、Li_2SiO_5、Li_2SiO_3相の熱膨張係数の差に起因する残留応力によるものであった。

【０００６】

リチウムジシリケート結晶を含むガラスを用いて人工歯牙を製作する素材及び方法（ｍｏｎｏｌｉｔｈｉｃ ｄｅｎｔａｌ ｃｒｏｗｎ）は既に多くの特許によって公知である。しかしながら、公知された技術は結晶相の大きさが粗大でそのまま機械加工を行うことは困難で、加工のためには１次的にリチウムメタシリケート結晶相（ｍａｃｈｉｎａｂｌｅ ｃｒｙｓｔａｌｌｉｎｅ）を形成して加工をした後、２次的に熱処理を実施して高強度のリチウムジシリケート結晶相を形成させる方法で、熱処理工程による収縮によって寸法の正確さが落ち熱処理工程が追加されるという手間がかかる。一般にＣＡＤ／ＣＡＭ加工は、病院で直接加工して患者になるべく迅速に開始しなければならないので（ｏｎｅ－ｄａｙ ａｐｐｏｉｎｔｍｅｎｔ）熱処理工程による時間遅延は患者及び使用者に経済的困難を加重させる。

【０００７】

また、従来のリチウムジシリケート結晶化ガラス素材は、粗大な結晶相のため、自然値と類似した高い光透過率や乳白性（ｏｐａｌｅｓｃｅｎｃｅ）を具現するに限界がある。

【０００８】

特に、従来のリチウムジシリケート結晶化ガラス素材は、加工のために１次的に加工性の良いリチウムメタシリケート（ｌｉｔｈｉｕｍ ｍｅｔａｓｉｌｉｃａｔｅ）結晶化ガラスを作り、加工した後は、２次結晶化熱処理によってリチウムジシリケートを形成させて強度を増大させるが、この時の結晶相の大きさは約３μｍ以上で、この状態では加工性が顕著に劣化し、強度のみの具現に留まっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【文献】欧州登録特許ＥＰ１５３４１６９Ｂ号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明が発明が解決しようとする課題は、１次熱処理温度変化で結晶大きさ（ナノ大きさ）を調節して加工性に優れたリチウムジシリケート結晶相及びシリケート結晶相及び、並びにシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法を提案することにある。

【００１１】

本発明が解決しようとする他の課題は、ナノ結晶相を有するリチウムジシリケート結晶相及びシリケート結晶相及び、並びにシリカ結晶相の大きさを調節して透光性の調節が可能な結晶化ガラスの製造方法を提案することにある。

【課題を解決するための手段】
【００１２】
そのために、本発明のガラス組成物は、ＳｉＯ$_2$６０～８３重量％、Ｌｉ$_2$Ｏ１０～１５重量％、核形成剤の役割を行うＰ$_2$Ｏ$_5$２～６重量％、ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を増大させるＡｌ$_2$Ｏ$_3$１～５重量％、ガラスの軟化点を増加させるＳｒＯ０．１～３重量％、ＺｎＯ０．１～２重量％、着色剤（ｃｏｌｏｒａｎｔ）１～５重量％；及びガラスの熱膨張係数を増加させるアルカリ及びアルカリ土混合物（Ｎａ$_2$Ｏ＋Ｋ$_2$Ｏ）２．５～６重量％を含む。
【００１３】
そのために、本発明のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法は、ガラス組成物を４００乃至８５０℃で１次熱処理を行い、１次熱処理によって５乃至２０００nmのリチウムジシリケート結晶相とシリカ結晶相が生成されることを特徴とする。
【００１４】
そのために、本発明のシリカ結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法は、１次熱処理の後、７８０乃至８８０℃で２次熱処理を行い、２次熱処理の温度によって透光性が調節されることを特徴とする。
【発明の効果】
【００１５】
本発明で提案するガラスを１次熱処理又は２次熱処理によって加工性及び透光性を多様に調節できる。一般に結晶化ガラス内の結晶大きさは温度によって調節されることができ、本発明は、１次熱処理によってリチウムジシリケート結晶相とシリカ結晶相が生成され、特に１次熱処理によって生成される結晶相は加工切削力を高めるために４８０乃至８００℃で行われるが、この時生成される結晶相の大きさは３０乃至５００nmになる。
【００１６】
また、最終的な人工補綴物が完成される時、臨床では多様な透光性製品が要求されるが、本発明は、２次熱処理によって５５～２７％の透過率（５５０nm波長で）を有する製品を提案する。
【００１７】
このように、本発明は、１次熱処理条件及び２次熱処理条件によって臨床で実際に使用できるように優れた加工性及び透光性が調節される結晶化ガラスの製造方法を提案している。
【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１】出発原料を１次熱処理を施した状態で微細構造を走査電子顕微鏡で観察した図である。
【図２】出発原料の１次熱処理を施した状態で結晶相をＸ線回折分析で測定した図である。
【図３】１次熱処理温度によるリチウムジシリケート結晶相の大きさ及び加工抵抗性（切削力）を測定した結果である。
【図４】２次熱処理温度による光透過スペクトル結果データである。
【図５】２次熱処理温度によるリチウムジシリケート結晶相の大きさ及び光透過率を測定した結果である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
上述の、そして、追加的な本発明の態様は添付された図面を参照して説明される好ましい実施形態によってより明白になる。以下、本発明のかかる実施形態によって当業者が容易に理解して再現できるように詳細に説明する。
【００２０】
本発明は、熱処理温度で結晶の大きさの調節が可能なガラス素材及び歯科用結晶化ガラスの製造方法に関する。歯科用素材は半透明な審美性と加工成形性があってようやく応用が可能であるが、本発明では、熱処理温度によって結晶の大きさ、分布調節が可能なガラス組成を開発することによって歯科用素材で要求される審美性、加工成形性を解決しようと

する。
【００２１】
本発明で提案する歯牙用高強度結晶化ガラスは、シリカ結晶相とリチウムジシリケート（ｌｉｔｈｉｕｍ ｄｉｓｉｌｉｃａｔｅ）結晶、ガラス質を含み、全体的に歯牙と非常に類似した色を呈するので審美性が高く歯科用材料に使用することに適している。
【００２２】
審美性、特に透光性は、緻密なバルク体で異種結晶相の屈折率（ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ ｉｎｄｅｘ）の差による光の散乱程度が大きく影響を及ぼす。シリカ結晶相の屈折率は１．４８で、その含有量が増加するほど母ガラス又はリチウムジシリケート結晶相との界面が増加するため、光の散乱が激しくなり透過率が低くなる。したがって、歯科用に使用可能な透光性を示すためには、適切な量のシリカ結晶相のみをガラス内に形成させて多様な透光性を有する補綴素材の製造が可能である。
【００２３】
従来のリチウムジシリケート（ｌｉｔｈｉｕｍ ｄｉｓｉｌｉｃａｔｅ）結晶化ガラスは、１次的に強度が２２０ＭＰａ以下と低いリチウムメタシリケート（ｌｉｔｈｉｕｍ ｍｅｔａｓｉｌｉｃａｔｅ）結晶化ガラスを形成させてから加工し、２次結晶化熱処理によって強度を約３５０ＭＰａ程度に増加させる方法で人工補綴を製作していた。この時、これらの透光性は既にブロック状態で組成等で決定されたので要求される透光性の数だけ多様な製品と数量が必要で、具現可能な透光性の数も制限的でしかなかった。
【００２４】
本発明は、ナノ大きさのリチウムジシリケート結晶相とシリカ結晶相を形成させることによって、従来のリチウムメタシリケート結晶相でなくリチウムジシリケート状態で加工が可能な素材を提案するとともに、結晶化温度によって加工性及び透過率が調節されることができる。したがって、１つの製品でも温度が異なる所望の透過率を有する製品を製作することができ、また、多様な透光性を有する製品を製作できる長所がある。そして、２次熱処理の後、成長した結晶によって機械的物性も増加し、特に４９０ＭＰａ以上の二軸屈曲強度を示す。
【００２５】
これは多様な透光性を求める顧客のニーズに符合することができ、物性も従来の製品に比べて向上したものである。
【００２６】
本発明のシリカ結晶相を含有するガラスは、SiO_2 ６０～８３重量%、Li_2O １０～１５重量%、核形成剤の役割を行うP_2O_5 ２～６重量%、ガラス転移温度と軟化点を増加させ、ガラスの化学的耐久性を増大させるAl_2O_3 １～５重量%、ガラスの軟化点を増加させるＳｒＯ ０．１～３重量%、ＺｎＯ ０．１～２重量%、着色剤（ｃｏｌｏｒａｎｔ）１～５重量%を含み、その他にもガラスの熱膨張係数を増加させるアルカリ及びアルカリ土混合物（Na_2O+K_2O）２．５～６重量%を含む。
【００２７】
本発明の好ましい実施形態に係る歯牙用高強度結晶化ガラスは、歯牙と同じ又は類似の色を与えるために、上述のように着色剤１～５重量%をさらに含むことができる。 着色剤は歯牙と同じ又は類似の色及び蛍光性を与えるためのものであって、赤色酸化鉄（Fe_2O_3）、黄色を示すセリア（CeO_2）、オレンジ色を示す五酸化バナジウム（V_2O_5）、黒色を示す三酸化バナジウム（V_2O_3）、Er_2O_3、Tb_2O_3、Pr_2O_3、TaO_2、MnO_2又はこれらの混合物を使用することができる。例えば、赤色酸化鉄（Fe_2O_3）、セリア（CeO_2）又は五酸化バナジウム（V_2O_5）は出発原料とともに添加されて溶融が行われると歯牙の色と類似した薄い黄色（ｙｅｌｌｏｗ）を帯びるようになり、酸化チタニウム（TiO_2）は白色を帯びて歯牙の色と非常に類似した色を与えるようになる。
【００２８】
上述の出発原料を称量して混合し、この時、Li_2Oの代わりにLi_2CO_3を添加する

こともでき、Li_2CO_3の炭素（C）成分である二酸化炭素（CO_2）はガラスの溶融工程でガスで排出されて抜けるようになる。また、アルカリ酸化物でK_2O及びNa_2Oの代わりにそれぞれK_2CO_3、Na_2CO_3を添加することもでき、K_2CO_3、Na_2CO_3の炭素（C）成分である二酸化炭素（CO_2）はガラスの溶融工程でガスで排出されて抜けるようになる。

【００２９】

混合は乾式混合工程を利用し、乾式混合工程としてはボールミリング（ｂａｌｌ ｍｉｌｌｉｎｇ）工程などを使用することができる。ボールミリング工程について具体的に述べると、出発原料をボールミリング機（ｂａｌｌ ｍｉｌｌｉｎｇ ｍａｃｈｉｎｅ）に装入し、ボールミリング機を所定の速度で回転させて出発原料を機械的に粉砕し均一に混合する。ボールミリング機に使用されるボールはジルコニア又はアルミナのようなセラミック材質からなるボールを使用することができ、ボールの大きさはすべて同じ又は少なくとも２つ以上の大きさを有するボールを使用することができる。目標とする粒子の大きさを考慮してボールの大きさ、ミーリング時間、ボールミリング機の分あたり回転速度などを調節する。一例として、粒子の大きさを考慮してボールの大きさは１mm～３０mm程度の範囲に設定し、ボールミリング機の回転速度は５０～５００ｒｐｍ程度の範囲に設定することができる。ボールミリングは目標とする粒子の大きさなどを考慮して１～４８時間の間実施することが好ましい。ボールミリングによって出発原料は微細な大きさの粒子に粉砕され、均一な粒子大きさを有し同時に均一に混合されるようになる。

【００３０】

混合された出発原料を溶融炉に入れ、出発原料が入った溶融炉を加熱して出発原料を鎔融する。ここで、溶融とは、出発原料が固体状態でなく液体状態の粘性を有する物質状態に変化されることを意味する。溶融炉は高融点を有し強度が大きく溶融物が粘りつく現象を抑制するために接触角が低い物質からなることが好ましく、そのために、白金（Ｐｔ）、ＤＬＣ（ｄｉａｍｏｎｄ－ｌｉｋｅ－ｃａｒｂｏｎ）、シャモット（ｃｈａｍｏｔｔｅ）のような物質からなるか、白金（Ｐｔ）又はＤＬＣ（ｄｉａｍｏｎｄ－ｌｉｋｅ－ｃａｒｂｏｎ）のような物質で表面がコーティングされた溶融炉であることが好ましい。

【００３１】

溶融は１４００～２０００℃で常圧で１～１２時間の間行うことが好ましい。溶融温度が１４００℃未満の場合には出発原料が鎔融し切れない場合があり、前記溶融温度が２０００℃を超える場合には過度なエネルギーの消耗が必要で経済的ではないため、上述した範囲の温度で溶融することが好ましい。また、溶融時間が短すぎる場合には出発原料が十分に鎔融されない場合があり、溶融時間が長すぎる場合には過度なエネルギーの消耗が必要で経済的ではない。溶融炉の昇温速度は５～５０℃／ｍｉｎ程度であることが好ましいが、溶融炉の昇温速度が緩すぎる場合には時間が長くかかり生産性が落ち、溶融炉の昇温速度が速すぎる場合には急激な温度上昇によって出発原料の揮発量が多くなり結晶化ガラスの物性が良くない場合があるため、上記範囲の昇温速度で溶融炉の温度を上げることが好ましい。溶融は酸素（O_2）、空気（ａｉｒ）のような酸化雰囲気で行うことが好ましい。

【００３２】

溶融物を所望の形態及び大きさの歯牙用結晶化ガラスを得るために所定の成形モールドに注ぐ。成形モールドは高融点を有し強度が大きくガラス溶融物が粘りつく現象を抑制するために接触角が低い物質からなることが好ましく、そのために、黒鉛（ｇｒａｐｈｉｔｅ）、カーボン（ｃａｒｂｏｎ）のような物質からなり、熱衝撃を防止するために２００～３００℃で予熱して溶融物を成形モールドに注ぐことが好ましい。

【００３３】

成形モールドに入った溶融物が冷却されて６０～１００℃になると、結晶化熱処理焼成炉に移してガラスを核形成及び結晶成長させて結晶化ガラスに製造される。本発明で提案するガラスを１、２次熱処理によってそれぞれの加工性及び透光性を多様に調節できる方法は、結晶化ガラス内の結晶大きさが温度によって調節されることができるからである。１次熱処理の後に生成される結晶相はリチウムジシリケート結晶相とシリカ結晶相を含み、

４００～８５０℃の温度範囲でそれぞれ５～２０００nmの結晶相が生成される。そのうち加工切削力が可能な範囲は４８０～８００℃の温度範囲に該当する３０～５００nmの結晶相（リチウムジシリケート、シリカ）を有する時である。

【００３４】

２次熱処理によって最終的な人工補綴物が完成される時、臨床では多様な透光性を有する製品が必要で、一般に、この時の光透過率は２０～５５％（５５０nm波長）に該当する。７８０～９００℃で２次熱処理を施した時の光透過率は５５～１８％（５５０nm波長）を示し、８８０℃以後は光透過率が減少するので臨床に適用可能な光透過率が出る温度区間は７８０℃～８８０℃であると分析され、この時の結晶相（リチウムジシリケート結晶相又はシリカ結晶相）の大きさは０．３～５．５μmに該当し、光透過率は５５～１８％（５５０nm波長）である。

【００３５】

よって、本発明では、１、２次熱処理によってそれぞれ臨床で実際に使用可能な加工性及び透光性が調節されるガラスの製造方法と熱処理条件について提案する。

【００３６】

図１は、出発原料を１次熱処理を施した状態で微細構造を走査電子顕微鏡で観察した図で、特に１次熱処理温度は７５０℃である。図１によれば、７５０℃で熱処理を施した場合、針状の約１００乃至２０００nm大きさのリチウムジシリケートと類似した大きさの球形のSiO_2の結晶相が存在することがわかる。すなわち、一般的な出発原料に１次熱処理を施した場合は、球形のSiO_2の結晶相が存在しないことに対し、本発明で提案する出発原料に１次熱処理を施した場合は、球形のＳｉＯ２の結晶相が存在することがわかる。

【００３７】

図２は、出発原料の１次熱処理を施した状態で結晶相をＸ線回折分析で測定した図で、特に１次熱処理温度は７５０℃である。図２によれば、Ｘ線回折分析を通じて図１に示す結晶がそれぞれリチウムジシリケートとSiO_2の結晶ということがわかる。

【００３８】

図３は、１次熱処理温度によるリチウムジシリケート結晶相の大きさ及び加工抵抗性（切削力）を測定した結果である。図３によれば、黒色グラフはリチウムジシリケート結晶相の大きさで、赤色のグラフは切削力を示す。グラフによれば、結晶相の大きさが大きいほど切削力が増加することを確認することができ、切削力が増加すると切削用バーに高い荷重が加えられ、その結果、加工性は低下する。したがって、本発明は、４８０～８００℃の温度範囲に該当する３０～５００nmの結晶相が加工性に優れていることがわかる。

【００３９】

図４は、２次熱処理温度による光透過スペクトル結果データである。

【００４０】

リチウムジシリケート結晶相及びシリカ結晶相のｈｉｇｈ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ（高い半透明度：ＨＴ）は７８０～８２０℃、ｍｅｄｉｕｍ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ（中間半透明度：ＭＴ）は８２１～８４０℃、ｌｏｗ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙ（低い半透明度：ＬＴ）は８４１～８６０℃及びｍｅｄｉｕｍ　ｏｐａｃｉｔｙ（中間透明度：ＭＯ）は８６１～８８０℃であり、維持時間は１分乃至２時間である。図４によれば、温度が増加するほど透光性が減少するとともにｈｉｇｈ　ｔｒａｎｓｌｕｃｅｎｃｙでｍｅｄｉｕｍ　ｏｐａｃｉｔｙを示す。

【００４１】

図５は、２次熱処理温度によるリチウムジシリケート結晶相の大きさ及び光透過率を測定した結果である。本発明は、結晶化ガラスの熱処理温度による透過率の調節が可能なことを特徴とする。図５の場合、黒色グラフはリチウムジシリケート結晶相の大きさであり、赤色グラフは透過率である。図５は、２次熱処理温度が増加すると結晶相の大きさが増加し、結晶相の大きさが増加するほど透過率が減少することを示したグラフである。結晶相の大きさが大きくなるにつれ光は透過よりは吸収及び反射などの比率がより高くなり、その結果、透過率は減少する。これを通じて１つの組成の結晶化ガラスでも２次熱処理温度

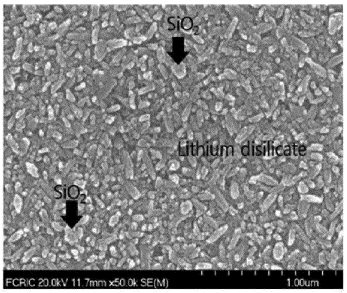
が変わることによって多様な透過率を示す結晶化ガラスの製造が可能ということを確認することができる。

【００４２】

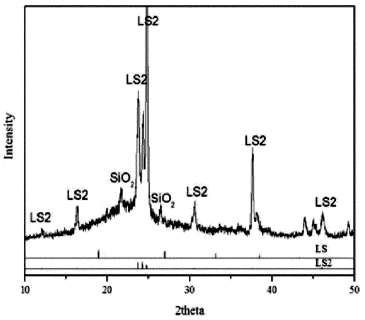
本発明は、図面に示す一実施形態を参照して説明されたが、これは例示的なものに過ぎず、本技術分野における通常の知識を有する者であれば、これから多様な変形及び均等な他の実施形態が可能だということを理解するはずである。

【図面】

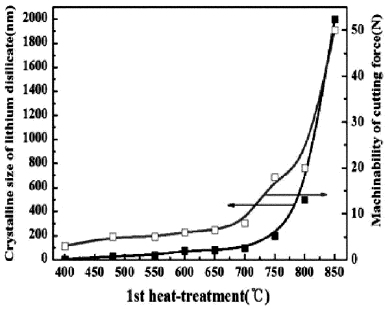
【図１】



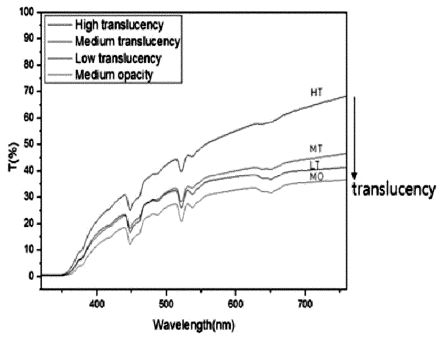
【図２】



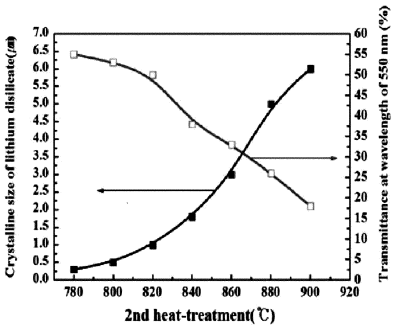
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

ーギル、１２、ロッテ キャッスル アパート、＃１０２－１２０３
(72)発明者 ジョン、ヒョン ジュン
大韓民国、４７５０８ プサン ヨンジェーグ ポブウォンブクーロ、３４、ヒョンデ ホームタウン、＃１０５－１４０１
(72)発明者 イム、ヒョン ボン
大韓民国、１５５２１ キョンギード アンサンーシ サンロクーグ、コンゴン ８ーギル、１０、イーーピョンハンセサン アパート、＃１０７－２９０６
(72)発明者 オ、ギョン シク
大韓民国、２２００３ インチョン ヨンスーグ コンベンシアーデロ １３０ボンーギル、１００、ザ シャープ グリーン ワーク 3チャ、＃１８０３－６０３
(72)発明者 キム、ソン ミン
大韓民国、１３５６０ キョンギード ヨンインーシ キフンーグ ポジョンーロ、３０、トンア ソルレ シティー、＃１２２－１６０１
(72)発明者 ホン、ヨン ピョ
大韓民国 ２５６０３ カンウォンード カンルンーシ ポムイルーロ、６４５、ヒョンデ アパート、＃１０４－１１０４
(72)発明者 キム、ジュン ヒョン
大韓民国 １５７６０ キョンギード アンソンーシ コンドーウプ、コンド ５ーロ、４０、クムホオウリム アパート、＃３０４－２００２

合議体
審判長 原 賢一
審判官 宮澤 尚之
後藤 政博

(56)参考文献 特表２０１６－５２２１３４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５１４０７８（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第３１３５６４１（ＥＰ，Ａ１）
国際公開第２０１５／１７３３９４（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１７／００５７８６５（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C10/12-10/14
C03B32/00-32/02
A61K6/831
A61C13/00-13/38