(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4362596号
(P4362596)

(45)発行日　平成21年11月11日(2009.11.11)　(24)登録日　平成21年8月28日(2009.8.28)

(51)Int.Cl.		F I		
A61C 13/08	(2006.01)	A61C	13/08	Z
A61C 13/09	(2006.01)	A61C	13/09	
A61K 6/04	(2006.01)	A61K	6/04	

請求項の数 7　(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平10-542307
(86)(22)出願日	平成10年3月23日(1998.3.23)
(65)公表番号	特表2001-518812(P2001-518812A)
(43)公表日	平成13年10月16日(2001.10.16)
(86)国際出願番号	PCT/EP1998/001682
(87)国際公開番号	WO1998/044894
(87)国際公開日	平成10年10月15日(1998.10.15)
審査請求日	平成17年1月12日(2005.1.12)
(31)優先権主張番号	19713925.6
(32)優先日	平成9年4月4日(1997.4.4)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　504080755
デグデント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
ドイツ連邦共和国　ハーナウ－ヴォルフガング　ローデンバッハー　ショセー　４
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100110593
弁理士　杉本　博司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】歯科用セラミックでマスキング可能な義歯の製造のための銀パラジウム合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ａｇ４５～６０重量％、Ｐｄ３０～４５重量％、Ａｕ０～５重量％、Ｐｔ０～５重量％、Ｇｅ０～３重量％、Ｃｕ０～３重量％、Ｇａ０～７重量％、Ｃｏ０～５重量％、Ｍｏ０～１重量％、Ｉｒ０～１重量％、Ｒｕ０～１重量％、Ｒｅ０～１重量％及びＩｎ、Ｓｎ及びＺｎそれぞれ０～６重量％からなり、但しＩｎ０～１重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が１～６重量％であり、Ｚｎの含量が２～６重量％であるか又はＩｎ３～６重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が０～４重量％であり、Ｚｎの含量が４～６重量％であり、この場合、成分全体で１００％になることによって特徴付けられる銀パラジウム合金の、１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックでマスキング可能な義歯の製造のための使用。

【請求項２】

銀パラジウム合金が、Ａｇ５０～６０重量％、Ｐｄ３２～４５重量％、Ｉｎ０～１重量％、Ｓｎ３～５重量％及びＺｎ３～５重量％を含有する、銀パラジウム合金の請求項１に記載の使用。

【請求項３】

銀パラジウム合金が、Ａｇ５５～５７重量％、Ｐｄ３５～３８重量％、Ｓｎ３～５重量％及びＺｎ３～５重量％を含有する、銀パラジウム合金の請求項２に記載の使用。

【請求項４】

銀パラジウム合金が、Ａｇ５０～６０重量％、Ｐｄ３２～４５重量％、Ｉｎ３～６重量％

、Ｓｎ０～２重量％及びＺｎ４～６重量％を含有する、銀パラジウム合金の請求項１に記載の使用。
【請求項５】
銀パラジウム合金が、Ａｇ５０～５５重量％、Ｐｄ３８～４２重量％、Ｉｎ３～５重量％、Ｓｎ０．５～２重量％及びＺｎ４～５重量％を含有する、銀パラジウム合金の請求項４に記載の使用。
【請求項６】
歯科用セラミックでマスキングした着色されていない義歯の製造のための、請求項１から５までのいずれか１項に記載の銀パラジウム合金及び１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックの使用。
【請求項７】
固定及び取り外し可能な義歯において、請求項１から５までのいずれか１項に記載の銀パラジウム合金からなる下部構造体が、１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックでマスキングされていることを特徴とする、固定及び取り外し可能な義歯。
【発明の詳細な説明】
本発明は、歯科用セラミックでマスキング可能な義歯の製造のための銀パラジウム合金に関するものである。
固定及び取り外し可能な義歯は、主として耐食性で生物学的適合性の貴金属合金から、いわゆるロストワックス法を用いて製造されているが、この場合、注型された物体は、自然の歯に相応する外観を達成するために歯科用セラミックでマスキングされている。このため、合金は、歯科用セラミックに合わせた特殊な性質、例えば熱膨張率、融点範囲及び付着力を有していなければならない。
金含有量の多い合金は、例えばドイツ連邦共和国特許第１１８３２４７号及び同第１５３３２３３号中に記載されているように、前記の目的に特に好適である。しかしながら、金は高価で価格変動が著しいので、最近では、金含有量の多い合金のより安価な代替え品が求められている。貴金属のなかでは、パラジウムが、比較的安価であり、金に比べて明らかに密度が低く、金に匹敵する耐食性もしくは耐口腔性
（Ｍｕｎｄｂｅｓｔä ｎｄｉｇｋｅｉｔ）
のために代替え品として適している。
金含有量の多い合金と比較して、パラジウムベースの合金は、より安価であるとともに、より高い硬度及び強度、パラジウムによって生じるより高い固相温度、より良好な高温安定性、これによって焼付け合金の場合、セラミック焼付けの際により高い歪み抵抗を有している。前記合金は、金不含又は数重量％の金を含有しているにすぎない。しかしながら、この合金は、加工誤差に対してより敏感に反応するし、はんだ付けするのも困難である。パラジウムの含量は、熱膨張率の低下につながるが；これは勿論、銀の添加によって補うことができる。
銀含有のパラジウムベースの合金は、その加工挙動に関連して、金含有量が多いパラジウムベースの合金と銀不含のパラジウムベースの合金との間に分類される。銀不含のパラジウムベースの合金と比較して、銀含有のパラジウムベースの合金は、銀含量によって制限されるがより良好に溶融及び注型可能であり、より淡色の酸化物を有し、良好なはんだ付け挙動を示し、その上更により安価である。
数年来、金含有量の多い合金、低融点歯科用セラミック並びに対応するはんだ合金からなる歯科用システムが市場に導入されている。当時までに使用されていたセラミックと比較して、低融点セラミックは、本質的により高い熱膨張率を有している。
前記の低融点歯科用セラミックを、焼付け可能でより安価なパラジウム銀もしくは銀パラジウムの合金と組み合わせることが、ますます望まれている。
しかしながら、焼付け可能なパラジウムベースの合金については、セラミックのより高い熱膨張率は、約５０重量％以上へ銀含量が明らかに増大することを意味している。
銀含量の多い前記の銀ベースの合金もしくはパラジウムベースの合金の欠点は、これらが、ます金部セラミックを焼付け過程の間に黄色もしくは黄緑に着色することである。これ

についての原因は、拡散もしくは蒸気相を介してセラミックに達する銀である。
銀によるセラミックの着色に関する問題は公知である。
パラジウム銀合金、焼付け可能な１４μｍ／ｍＫ～１５μｍ／ｍＫの範囲内の熱膨張率を有する通常の高融点セラミックについては、銀４５重量％までの銀含量の溶液が見出された（ドイツ連邦共和国特許第３９０５９８７号）。しかしながら、約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点セラミックの焼付けには、前記の合金は適していない。低融点セラミックと適合した焼付け合金中の銀含量は、多くされなければならないが、しかし、より多くの銀含量は、通常、ドイツ連邦共和国特許第３９０５９８７号中に挙げられた溶液によってももはや抑制することができないような銀による歯科用セラミックのより著しい着色傾向につながっている。
ドイツ連邦共和国特許第２５２３９７１号中には、セラミック着色の抑制のためにチタン０．１～０．５％を含有しているパラジウム銀合金が記載されている。チタンと空気酸素もしくは坩堝材料との反応性に基づき、溶融液は相対的に迅速に前記の元素が少なくなるので、古い材料（供給路、注型漏斗）の使用の際及び不十分に選択された溶融条件の場合には、着色傾向に対する減少作用が消失する。チタンは、更に、注型物の表面への埋封物の強力な付着を引き起こすが、これは取出し及び仕上げを一層困難にするし、時間がかかるようにしてしまう。
米国特許第４３５０５２６号中には、珪素０．１～１．０％の添加により、歯科用セラミックに対する着色作用を有していないパラジウム銀合金が記載されている。珪素は、パラジウム中並びに銀中に不溶性である。パラジウム及び珪素は、金属間相を形成するので、合金の著しい脆性及び注型脆弱性を生じることがある。
珪素は、チタンと同様にセラミック材料との反応を助成するので、前記の合金の場合にも、注型物に埋封物が著しく付着することになる。
ドイツ連邦共和国特許第２９４２３７３号によれば、珪素、ホウ素及び／又はゲルマニウム０．０１～５％の添加により、３０～５０％の金含量を有する歯科用合金の場合、銀による着色を抑制するとのことである。金不含又は金の少ないパラジウム合金の場合には、確かにゲルマニウムだけでは前記の作用を生じることはできない。
オランダ王国特許第９２００５６６号中には、他の合金成分とともに、インジウム、錫及び亜鉛を含有していてもよい焼付け可能なパラジウム銀歯科用合金が記載されている。前記合金は、１４．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する通常の高融点セラミックを用いるマスキングを意図されている。しかしながら、実際の使用の場合、前記合金が、殊に１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有するより新しい低融点タイプの歯科用セラミックに著しい着色を生じることは明らかである。
従って、本発明の課題は、着色感応性の歯科用セラミック上に見分けられるような変色せずに焼付けられ、かつ通常の埋封物から容易に取り出すことができるが、銀パラジウム合金のその他の性質を著しく変化させることのない固定及び取り外し可能で、約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックでマスキング可能な義歯の製造のための銀パラジウム合金を記載するということであった。
前記の条件が、Ａｇ４５～６５重量％、Ｐｄ３０～４５重量％、Ａｕ０～５重量％、Ｐｔ０～５重量％、Ｇｅ０～３重量％、Ｃｕ０～３重量％、Ｇａ０～７重量％、Ｃｏ０～５重量％、Ｍｏ０～１重量％、Ｒｕ０～１重量％、Ｒｅ０～１重量％、Ｉｒ０～１重量％及びＩｎ、Ｓｎ及びＺｎそれぞれ０～６重量％からなるが、この場合、成分全体で１００％になり、Ｉｎ０～１重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が１～６重量％であり、Ｚｎの含量が２～６重量％であるか又はＩｎ３～６重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が０～４重量％であり、Ｚｎの含量が４～６重量％であることによって特徴付けられる銀パラジウム合金によって充足されることが見出された。
従って、本発明の対象は、約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックでマスキング可能な義歯の製造のための前記により特徴付けられた銀パラジウム合金の使用である。
更に、本発明の対象は、歯科用セラミックでマスキングされた着色していない義歯の製造

のための、前記により特徴付けられた銀パラジウム合金及び約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックの使用である。
その上更に、本発明の対象は、前記により特徴付けられた銀パラジウム合金からなる構造体が、約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックでマスキングされている固定及び取り外し可能な義歯である。
本発明による合金は、１６．４～１７．１μｍ／ｍＫの間の熱膨張率を有している。従って、該合金は、約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する低融点歯科用セラミックと特定の範囲で相容性である。
驚異的なことに、合金組成に関して、歯科用セラミックが着色しないかもしくは従来の銀パラジウム合金に比べて歯科用セラミックの黄変／緑変が明らかに減少している範囲が存在することが明らかになった。
これは、Ｉｎ０～１重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が１～６重量％であり、Ｚｎの含量が２～６重量％であるか又はＩｎ３～６重量％の含量の場合に、同時にＳｎの含量が０～４重量％であり、Ｚｎの含量が４～６重量％である場合の２つの場合に当てはまる。
前記合金は、銀及びパラジウム以外に、主としてインジウム、錫及び亜鉛の元素を前記の含量で含有している。場合により、本発明による合金は、更に金、白金、ゲルマニウム、カリウム、インジウム、コバルト、銅及びモリブデンの元素を前記の含量で含有していてもよい。これらの元素は、機械的性質、例えば強度、硬度、注型性及び融点範囲の調整に用いている。ルテニウム、レニウム及び／又はイリジウムを、前記の濃度範囲で、微粒子状の添加剤として一緒に合金することもできる。
本発明による合金は、生物学的適合性である。毒性及びアレルギー誘発性元素、例えばカドミウム又はニッケルの使用を不要にすることができる。
インジウム含量は、亜鉛含量及び錫含量と組み合わせて着色傾向に対して生じる作用を示した。濃い緑／黄色の着色は、２重量％前後の範囲内のインジウム含量の場合に確認できた。最大で１重量％までのより少ないインジウム含量と同時に１～６重量％の錫含量の場合、最小の着色傾向は、亜鉛含量が２～６重量％であった場合に確認できた。歯科用合金は、インジウム含量が１重量％未満であり、錫含量及び亜鉛含量が３～５重量％である場合に着色していないことが判明した。前記の組成範囲内では、銀は、表面付近の領域でも、別の合金元素によって堅固に結合されているので、銀の分散による着色もしくは蒸気相からの可能な銀による歯科用セラミックの着色は阻止される。
本発明による合金は、少ないインジウム含量を有し、有利にＡｇ５０～６０重量％、Ｐｄ３２～４５重量％、Ｉｎ０～１重量％、Ｓｎ３～５重量％及びＺｎ３～５重量％を含有している。
Ａｇ５５～５７重量％、Ｐｄ３５～３８重量％、Ｓｎ３～５重量％及びＺｎ３～５重量％を含有するインジウム不含の合金は特に有利である。
驚異的なことに、インジウム含量３～６重量％の場合に、亜鉛含量４～６重量％及び錫含量０～４重量％である場合に第２の領域が更に存在していることが判明した。前記の組成範囲には、銀拡散に対する遮断壁が形成されている。しかしながらこの場合、その他の場合に銀－拡散遮断壁を成長させ、かつ着色傾向の増大が確認されるので、インジウム含量が３重量％を上回らず、かつ錫含量が４重量％を上回っていないことが重要である。これに関連して、最大２重量％の錫含量及び少なくとも３重量％のインジウム含量を有する合金は、この合金が同時に少なくとも４重量％の亜鉛を含有している場合に更に有用である。
有利に、相応する合金は、Ａｇ５０～６０重量％、Ｐｄ３２～４５重量％、Ｉｎ３～６重量％、Ｓｎ０～２重量％及びＺｎ４～６重量％含有している。
Ａｇ５０～５５重量％、Ｐｄ３８～４２重量％、Ｉｎ３～５重量％、Ｓｎ０．５～２重量％及びＺｎ４～５重量％含有する合金は、特に有利である。
本発明により使用すべき銀パラジウム合金は、公知の方法で、このための通常の技術及び助剤を用いて加工して歯科用セラミックでマスキングされた固定又は取り外し可能な義歯

にすることができる。この場合、該合金は、例えばロストワックス法で構造体に注型され、次に該構造体は、低融点歯科用セラミックの溶融によってマスキングされる。
第１表は、個々の本発明による合金の組成及び性質を示している。各合金は、卓越した注型性及び約１６．５μｍ／ｍＫの熱膨張率を有する公知の低沸点歯科用セラミックで問題のないマスキング性を示している。
焼付け後の合金上のマスキングセラミックの色調の測定を、スペクトロフォトメーターを用いる反射測定によって、標準サンプル（Palliag NF IV）と比較して行った。この反射測定の場合、サンプルに散乱光を照射し、２度の観測角度で観測する。結果を、第２表中にまとめてある（CIEL System、光種Ｄ６５）。ａ－値は、緑／赤軸上の位置（ネガティブ＝緑、ポジティブ＝赤）を記載するものであり、ｂ－値は、青／黄軸上の位置（青ネガティブ、黄ポジティブ）を記載するものである。第２表には、色の絶対値は含まれていないが、標準サンプルの種々の合金上でのセラミック着色についての色の値の偏差（Δ－値）が含まれている。標準合金と比べて、本発明による合金の場合、黄／緑着色の明らかな減少が測定できた。本発明による合金から仕上げられ、かつマスキングされた歯冠の視覚による観察の際に、セラミックの着色は観察できなかった。

第１表：　合金組成及び機械的性質

数種の本発明による合金の組成及び性質

ＷＡＫ　＝　熱膨張率

合金	融点範囲 (°C)	セラミック焼付け後の硬度 (HV 5)	室温と６００℃との間のＷＡＫ (µm / mK)	0,2 伸び限界 (MPa)	破断時の伸び (%)
50 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 1 In / 5 Sn / 0,1 Ir	1028 / 1105	220	16,6	598	6,0
51,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 3 In / 1 Sn / 0,1 Au / 0,2 Ru	1065 / 1145	205	16,5	572	6,3
54,8 Ag / 36,7 Pd / 1 Ga / 1,2 Ge / 3 Zn / 1 Sn / 2 Co / 0,3 Ru	1015 / 1097	176	16,7	536	5,7
52,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 3 In / 0,1 Au / 0,2 Ru	1098 / 1173	201	16,6	545	6,7
55,8 Ag / 36,9 Pd / 4 Zn / 3 Sn / 0,3 Ru	1102 / 1182	207	16,9	588	5,8
56 Ag / 36,9 Pd / 4 Zn / 3 Sn / 0,1 Ir	1095 / 1188	212	17,1	590	6
51,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 4 In / 0,1 Au / 0,2 Ru	1075 / 1165	214	16,8	595	6,0
48,5 Ag / 42,2 Pd / 3 Zn / 1 In / 5 Sn / 0,1 Ir / 0,2 Re	1047 / 1142	188	16,4	558	6,7
56 Ag / 1 Pt / 34,9 Pd / 1 Au / 3 Zn / 4 Sn / 0,1 Ir	1073 / 1167	197	17,0	572	6,3
52,8 Ag / 39,2 Pd / 4 Zn / 3 In / 0,7 Sn / 0,1 Au / 0,2 Ru	1072 / 1158	201	16,6	588	5,8

第２表：　スペクトロフォトメーターの結果

第２表：　本発明による数種の合金並びに比較合金における色測定の結果

	合　金	Δa	Δb
標準サンプル (Palliag NF IV)	52 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 2 In / 2 Sn / 0,1 Ir	-	-
	50 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 1 In / 5 Sn /0,1 Ir	0,48	-2,31
	51,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 3 In / 1 Sn / 0,1 Au / 0,2 Ru	1,04	-5,37
	54,8 Ag / 36,7 Pd / 1 Ga / 1,2 Ge / 3 Zn / 1 Sn / 2 Co / 0,3 Ru	0,39	-1,97
	52,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 3 In / 0,1 Au / 0,2 Ru	0,55	-2,37
	55,8 Ag / 36,9 Pd / 4 Zn / 3 Sn / 0,3 Ru	0,82	-4,81
	56 Ag / 36,9 Pd / 4 Zn / 3 Sn / 0,1 Ir	1,02	-5,32
	51,8 Ag / 39,9 Pd / 4 Zn / 4 In / 0,1 Au / 0,2 Ru	0,65	-2,73
	48,5 Ag / 42,2 Pd / 3 Zn / 1 In / 5 Sn / 0,1 Ir / 0,2 Re	0,58	-3,15
	56 Ag / 1 Pt / 34,9 Pd / 1 Au / 3 Zn / 4 Sn / 0,1 Ir	0,96	-4,41
	52,8 Ag / 39,2 Pd / 4 Zn / 3 In / 0,7 Sn / 0,1 Au / 0,2 Ru	0,93	-4,65

フロントページの続き

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 フランツ ヨーゼフ グラウ
ドイツ連邦共和国 ノインキルヒェン アム ブラント ヘッツ レーザーシュトラーセ 7アー
(72)発明者 ヨセフ マリア ヴァン デア ゼル
オランダ国 テー エヌ ホールン コーレ ポルターホーフ １６８

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開平０２－１９７５４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
A61C 13/08
A61C 13/09
A61K 6/04