

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成29年6月1日(2017.6.1)

【公表番号】特表2016-523286(P2016-523286A)

【公表日】平成28年8月8日(2016.8.8)

【年通号数】公開・登録公報2016-047

【出願番号】特願2016-523772(P2016-523772)

【国際特許分類】

A 6 1 K	6/027	(2006.01)
A 6 1 C	13/003	(2006.01)
A 6 1 C	13/083	(2006.01)
A 6 1 C	5/70	(2017.01)
A 6 1 C	8/00	(2006.01)
A 6 1 C	13/08	(2006.01)

【F I】

A 6 1 K	6/027	
A 6 1 C	13/003	
A 6 1 C	13/083	
A 6 1 C	5/08	
A 6 1 C	8/00	Z
A 6 1 C	13/08	Z

【手続補正書】

【提出日】平成29年4月14日(2017.4.14)

【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】

歯科用ジルコニアセラミックであって、

10 nm ~ 300 nmの範囲内の、全粒子の少なくとも95体積%の粒子；を含み、

理論密度の少なくとも99.5%の密度を有し；

乳白光を示す、歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項2】

平均粒径が40 nm ~ 150 nmである、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック

。

【請求項3】

全粒子の少なくとも95%が20 nm ~ 250 nmの範囲内である、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項4】

前記全粒子が10 nm ~ 300 nmの範囲内である、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項5】

前記乳白光が少なくとも9であり、前記乳白光が、厚さ1mmのサンプルについて以下の式：

$$OP = [(CIE_{a_T}^* - CIE_{a_R}^*)^2 + (CIE_{b_T}^* - CIE_{b_R}^*)^2]$$

(式中、(CIE_{a_T}^{*}-CIE_{a_R}^{*})は、CIE L^{*}a^{*}b^{*}色空間の赤-緑座標a^{*}中の透過モードと反射モードとの間の差であり; (CIE_{b_T}^{*}-CIE_{b_R}^{*})は、CIE L^{*}a^{*}b^{*}色空間の黄-青色座標b^{*}中の透過モードと反射モードとの間の差である)の使用によって測定される、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項6】

厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560nm~700nmの範囲の波長で45%を超える、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項7】

前記歯科用ジルコニアセラミックが、シェードジルコニアセラミックであり、そして、厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560nm~700nmの範囲の波長で35%を超える、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項8】

曲げ強度が少なくとも800MPaである、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項9】

15%未満の単斜晶相および立方晶相の組み合わせを有する正方晶ジルコニアを主に含む、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項10】

0~3mol%のY₂O₃を有するY TZP(イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体)を含む、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項11】

空隙率が0.5%未満であり、細孔の大部分の直径が少なくとも25nmである、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項12】

前記ジルコニアがY、Ce、Mg、またはその混合物から選択される安定化添加物を含む、請求項1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項13】

請求項1~12のいずれか一項に記載の歯科用ジルコニアセラミックであって、

平均粒径が40nm~150nmである10nm~300nmの範囲内の、全粒子の少なくとも95体積%の粒子;を含み、

厚さ1ミリメートルについて可視光透過率が560nm~700nmの範囲の波長で45%を超える;

歯科用セラミックのISO 6872:2008国際規格に従って測定した曲げ強度が800MPaまたはそれを超え;

理論密度の99.5%を超えるかまたは99.5%である密度であり;

細孔の大部分が25nmを超える、歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項14】

グリーン、褐色または予備焼結したジルコニア材料を形成し、前記ジルコニア材料を1200未満の温度での外圧を印加しない無加圧焼結によって完全密度に焼結することによって作製される、請求項1~13のいずれか一項に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

【請求項15】

請求項1~14のいずれか一項に記載の歯科用ジルコニアセラミックを含む歯科用製品。

【請求項16】

乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法であって、

平均粒径が20nm未満である十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液を提供する工程;

湿性ジルコニアグリーン体を生成するために前記懸濁液を前記歯科用製品またはブランクの形状に形成する工程;

前記湿性グリーン体を湿度制御雰囲気中で乾燥させてジルコニアグリーン体を生成する

工程；

ジルコニア褐色体を得るために前記ジルコニアグリーン体を加熱する工程であって、前記ジルコニアグリーン体を加熱前に成形するか、または前記ジルコニア褐色体を加熱前に成形する、工程；

乳白光のジルコニア焼結体を得るために前記ジルコニア褐色体を1200 未満または1200 である温度で焼結する工程；

を含み、

ここで、得られた前記焼結歯科用製品の粒径が10～300 nmであり、平均粒径が40 nm～150 nmであり、そして／または少なくとも99.5%の理論密度の密度で、細孔の大部分が25 nmを超える、方法。

【請求項17】

前記加熱する工程が、任意の有機残渣を除去してジルコニア褐色体を形成するために、前記ジルコニアグリーン体を500～700 の範囲の温度で加熱することを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記焼結する工程の前に、前記褐色体を850までの温度で予備焼結する工程をさらに含み、前記予備焼結する工程および前記加熱する工程が、1つの工程に組み合わせされ得る、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

前記懸濁液を所定形状に形成する工程が、等方的に拡大された均一の形状を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

前記乾燥したグリーン体または褐色体が、CAD/CAM、LPM、歯科熱プレスによって成形される、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

前記十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液が、10～50 体積%の範囲の固体体積百分率を備える、請求項16に記載の方法。

【請求項22】

前記十分に分散された懸濁液が、前記懸濁液中の総固体の10重量%を超えない量の分散剤をさらに含む、請求項16に記載の方法。

【請求項23】

前記分散剤が、ポリ(エチレンイミン)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸または2-(2-メトキシエトキシ)酢酸を含む、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記十分に分散された懸濁液が、摩擦粉碎によってさらに脱凝集される、請求項16に記載の方法。

【請求項25】

前記懸濁液が、摩擦粉碎の代わり、摩擦粉碎前、または摩擦粉碎後の遠心分離によってさらに精製される、請求項24に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

明細書および特許請求の範囲中の数および範囲は、+/-5%の丸めおよび／または+/-5%までの正規の規則の適用によって得た値を対象とすることができる。

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

(項目1)

歯科用ジルコニアセラミックであって、

10 nm ~ 300 nmの範囲内の、全粒子の少なくとも95体積%の粒子；を含み、

理論密度の少なくとも99.5%の密度を有し；

乳白光を示す、歯科用ジルコニアセラミック。

(項目2)

平均粒径が40 nm ~ 150 nmである、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目3)

平均粒径が50 nm ~ 100 nmである、項目2に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目4)

平均粒径が50 nm ~ 80 nmである、項目3に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目5)

全粒子の少なくとも95%が20 nm ~ 250 nmの範囲内である、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目6)

前記全粒子が10 nm ~ 300 nmの範囲内である、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目7)

前記乳白光が少なくとも9である、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目8)

前記乳白光が少なくとも12であり且つ28を超えない、項目7に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目9)

厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nm ~ 700 nmの範囲の波長で45%を超える、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目10)

厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nmの波長で45%を超える、項目9に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目11)

厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nm ~ 700 nmの範囲の波長で50%を超える、項目9に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目12)

厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nmの波長で50%を超える、項目11に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目13)

シェードジルコニアセラミックについて厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nm ~ 700 nmの範囲の波長で35%を超える、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目14)

シェードジルコニアセラミックについて厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nmの波長で35%を超える、項目13に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目15)

シェードジルコニアセラミックについて厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nm ~ 700 nmの範囲の波長で40%を超える、項目13に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目16)

シェードジルコニアセラミックについて厚さ1ミリメートルの可視光透過率が560 nmの波長で40%を超える、項目15に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目17)

前記密度が理論密度の少なくとも99.9%である、項目1に記載の歯科用ジルコニアセ

ラミック。

(項目18)

曲げ強度が少なくとも800MPaである、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目19)

曲げ強度が少なくとも1200MPaである、項目18に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目20)

曲げ強度が少なくとも2GPaである、項目19に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目21)

曲げ強度が2.8GPaを超えない、項目18に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目22)

前記乳白光が、厚さ1mmのサンプルについて以下の式:

$$OP = [(CIE_{a_T}^* - CIE_{a_R}^*)^2 + (CIE_{b_T}^* - CIE_{b_R}^*)^2]^{1/2}$$

(式中、(CIE_{a_T}^* - CIE_{a_R}^*)は、CIEL*a*b*色空間の赤-緑座標a*中の透過モードと反射モードとの間の差であり;

(CIE_{b_T}^* - CIE_{b_R}^*)は、CIEL*a*b*色空間の黄-青色座標b*中の透過モードと反射モードとの間の差である)の使用によって測定される、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目23)

グリーン、褐色(有機物が焼却)、または部分焼結した状態の歯科用ジルコニアセラミックが、1200未満での外圧を印加しない無加圧焼結によって完全密度に焼結可能である、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目24)

15%未満の単斜晶相および立方晶相の組み合わせを有する正方晶ジルコニアを主に含む、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目25)

0~3mol%のY₂O₃を有するY TZP(イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体)を含む、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目26)

空隙率が0.5%未満であり、細孔の大部分の直径が少なくとも25nmである、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目27)

空隙率が0.5%未満であり、細孔の大部分の直径が少なくとも30nmである、項目26に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目28)

前記ジルコニアがY、Ce、Mg、またはその混合物から選択される安定化添加物を含む、項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目29)

項目1に記載の歯科用ジルコニアセラミックを含む歯科用製品。

(項目30)

グリーン、褐色または予備焼結したジルコニア材料を形成し、前記ジルコニア材料を理論密度の99.5%またはそれを超える最終密度に焼結することによって作製される、項目29に記載の歯科用製品。

(項目31)

ブランク、完全輪郭FPD(固定橋義歯)、ブリッジ、インプラントブリッジ、マルチユニットフレームワーク、アバットメント、クラウン、パーシャルクラウン、ベニア、インレー、オンレー、歯科矯正リティナー、保隙装置、歯牙交換矯正器具、スプリント、義歯、ポスト、歯牙、ジャケット、前装、ファセット、インプラント、シリンダー、および連

結子に形成された、項目 2 9 に記載の歯科用製品。

(項目 3 2)

歯科用ジルコニアセラミックであって、

平均粒径が 4 0 n m ~ 1 5 0 n m である 1 0 n m ~ 3 0 0 n m の範囲内の、全粒子の少なくとも 9 5 体積 % の粒子；を含み、

厚さ 1 ミリメートルについて可視光透過率が 5 6 0 n m ~ 7 0 0 n m の範囲の波長で 4 5 % を超え；

歯科用セラミックの I S O 6 8 7 2 : 2 0 0 8 国際規格に従って測定した曲げ強度が 8 0 0 M P a またはそれを超え；

理論密度の 9 9 . 5 % またはそれを超える密度であり；

細孔の大部分が 2 5 n m を超える、歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 3 3)

前記細孔の大部分が 3 0 n m を超える、項目 3 2 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 3 4)

グリーン、褐色または予備焼結したジルコニア材料を形成し、前記ジルコニア材料を 1 2 0 0 未満での外圧を印加しない無加圧焼結によって完全密度に焼結することによって作製される、項目 3 2 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 3 5)

乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法であって、

平均粒径が 2 0 n m 未満である十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液を提供する工程；

湿性ジルコニアグリーン体を生成するために前記懸濁液を前記歯科用製品またはブランクの形状に形成する工程；

前記湿性グリーン体を湿度制御雰囲気中で乾燥させてジルコニアグリーン体を生成する工程；

ジルコニア褐色体を得るために前記ジルコニアグリーン体を加熱する工程であって、前記ジルコニアグリーン体を加熱前に成形するか、または前記ジルコニア褐色体を加熱前に成形する、工程；

乳白光のジルコニア焼結体を得るために前記ジルコニア褐色体を 1 2 0 0 またはそれ未満で焼結する工程；

を含み、

ここで、得られた前記焼結歯科用製品の粒径が 1 0 ~ 3 0 0 n m であり、平均粒径が 4 0 n m ~ 1 5 0 n m である、方法。

(項目 3 6)

前記加熱する工程が、任意の有機残渣を除去し、ジルコニア褐色体を形成するために、前記ジルコニアグリーン体を 5 0 0 ~ 7 0 0 の範囲で加熱することを含む、項目 3 5 に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 3 7)

前記焼結する工程の前に、前記褐色体を 8 5 0 まで予備焼結する工程をさらに含む、項目 3 5 に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 3 8)

前記予備焼結する工程および前記加熱する工程が、1 つの工程に組み合わせされ得る、項目 3 7 に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 3 9)

前記懸濁液を所定形状に形成する工程が、等方的に拡大された均一の形状を含む、項目 3 5 に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 4 0)

前記乾燥したグリーン体または褐色体が、C A D / C A M 、L P I M 、歯科熱プレスによって成形される、項目 3 5 に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 4 1)

前記ジルコニアナノ粒子の平均粒径が、15nm未満である、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目42)

前記十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液が、10～50体積%の範囲の固体体積百分率を備える、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目43)

前記十分に分散された懸濁液が、前記懸濁液中の総固体の10重量%を超えない量の分散剤をさらに含む、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目44)

前記分散剤が、ポリ(エチレンイミン)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸または2-(2-メトキシエトキシ)酢酸を含む、項目43に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目45)

前記十分に分散された懸濁液が、摩擦粉碎によってさらに脱凝集される、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目46)

前記懸濁液が、摩擦粉碎の代わり、摩擦粉碎前、または摩擦粉碎後の遠心分離によってさらに精製される、項目45に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目47)

前記焼結する工程が、従来の歯科用ファーネス、高温ファーネス、マイクロ波歯科用ファーネス、またはハイブリッドファーネスで行われる、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目48)

前記焼結する温度が、1150またはそれ未満である、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目49)

前記焼結する温度が、1125またはそれ未満である、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目50)

前記懸濁液をプランクまたは歯科用製品に形成する工程が、遠心铸造、ドロップキャスティング、ゲルキャスティング、射出成形、スリップキャスティング、圧搾濾過、および/または電気泳動析出(EPD)を含む、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目51)

前記十分に分散された懸濁液が、水、エタノール、メタノール、トルエン、ジメチルホルムアミド、またはその混合物からなる群から選択される液体媒質を含む、項目35に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目52)

乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法であって、

平均粒径が20nm未満である十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液を提供する工程；

湿性ジルコニアグリーン体を生成するために前記懸濁液を前記歯科用製品またはプランクの形状に形成する工程；

ジルコニアグリーン体を生成するために前記湿性グリーン体を湿度制御雰囲気下で乾燥させる工程；

ジルコニア褐色体を得るために前記ジルコニアグリーン体を加熱する工程であって、前記ジルコニアグリーン体を加熱前に成形するか、前記ジルコニア褐色体を加熱前に成形する工程；

焼結乳白光ジルコニア本体ジルコニア体を得るために前記ジルコニア褐色体を1200またはそれ未満で焼結する工程；

を含み、

ここで、細孔の大部分が理論密度の少なくとも 99.5 % の密度で 25 nm を超える、方法。

(項目 53)

前記細孔の大部分が、理論密度の少なくとも 99.5 % の密度で 30 nm を超える、項目 52 に記載のジルコニア歯科用製品を製造する方法。

(項目 54)

ジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液であって、

平均粒径が 20 nm 未満である十分に分散されたジルコニアナノ粒子を含み；

固体粒子体積率が 10 ~ 50 体積 % の範囲であり；

ここで、得られた前記ジルコニア歯科用製品の粒径が 10 ~ 300 nm であって、平均粒径が 40 nm ~ 150 nm であり；

ここで、前記ジルコニア歯科用製品が乳白光である、懸濁液。

(項目 55)

前記固体体積百分率が、少なくとも 14 体積 % である、項目 54 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 56)

前記固体体積百分率が、少なくとも 16 体積 % である、項目 54 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 57)

前記固体体積百分率が、少なくとも 18 体積 % である、項目 54 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 58)

25 で 100 cP 未満である粘度を有する、項目 54 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 59)

25 で 30 cP 未満である粘度を有する、項目 58 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 60)

25 で 15 cP 未満である粘度を有する、項目 59 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 61)

前記十分に分散された懸濁液が、摩擦粉碎によってさらに脱凝集される、項目 54 に記載のジルコニア歯科用製品を形成するための懸濁液。

(項目 62)

ジルコニア歯科用製品を形成するためのグリーン体であって、

平均粒径が 20 nm 未満のジルコニアナノ粒子を含み；

ここで、得られた前記ジルコニア歯科用製品の粒径が 10 ~ 300 nm であって、平均粒径が 40 nm ~ 150 nm であり；そして

ここで、前記ジルコニア歯科用製品が乳白光である、グリーン体。

(項目 63)

前記グリーン体が、厚さ 2 mm について 560 nm での透過率が 58 % である、項目 62 に記載のグリーン体。

(項目 64)

乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法であって、

平均粒径が 20 nm 未満のジルコニアナノ粒子を有するジルコニアグリーンブランクを提供する工程；

前記ジルコニアグリーンブランクを、CAD / CAM、LPM、もしくは歯科熱プレスによって成形する工程、または、褐色ブランクを形成するために前記ジルコニアグリーンブランクを加熱し、そして前記褐色ブランクを CAD / CAM 機械加工によって成形す

る工程；

乳白光の焼結ジルコニア体を提供するためには、成形された前記ジルコニアグリーンブランクまたは前記褐色ブランクを1200またはそれ未満で焼結する工程；
を含み、

ここで、得られた前記焼結歯科用製品の粒径が10～300nmであり、平均粒径が40nm～150nmである、方法。

(項目65)

褐色ブランクを形成するために前記ジルコニアグリーンブランクを加熱する工程が、予備焼結することを含む、項目64に記載の乳白光のジルコニア歯科用製品を製造する方法。