

【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 1 mm のサンプルについて以下の式：

$$O P = [(C I E a _ T ^ * - C I E a _ R ^ *) ^ 2 + (C I E b _ T ^ * - C I E b _ R ^ *) ^ 2]$$

(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 560 nm ~ 700 nm 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 560 nm ~ 700 nm 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 800 MPa 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 ~ 3 mol % の Y_2O_3 を有する YTZP (イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶) 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 25 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 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 40 nm ~ 150 nm である 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、

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

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 800 MPa 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 25 nm 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 20 nm 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 未満または 1 2 0 0 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 1 0 ~ 3 0 0 n m であり、平均粒径が 4 0 n m ~ 1 5 0 n m であり、そして / または少なくとも 9 9 . 5 % の理論密度の密度で、細孔の大部分が 2 5 n m を超える、方法。

【請求項 1 7】

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 5 0 0 ~ 7 0 0 の範囲の温度で加熱することを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記焼結する工程の前に、前記褐色体を 8 5 0 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 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 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、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 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、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記十分に分散されたジルコニアナノ粒子の懸濁液が、1 0 ~ 5 0 体積 % の範囲の固体体積百分率を備える、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 2】

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 1 0 重量 % を超えない量の分散剤をさらに含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 3】

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 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

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 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 5】

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 2 4 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】0 0 5 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 8】

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、

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、

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40nm～150nm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50nm～100nm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50nm～80nm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20nm～250nm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10nm～300nm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2.8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ミリの可視光透過率が560nm～700nm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ミリの可視光透過率が560nm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ミリの可視光透過率が560nm～700nm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ミリの可視光透過率が560nm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ミリの可視光透過率が560nm～700nm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ミリの可視光透過率が560nm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ミリの可視光透過率が560nm～700nm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ミリの可視光透過率が560nm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 1 8)

曲げ強度が少なくとも 8 0 0 M P a 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 1 9)

曲げ強度が少なくとも 1 2 0 0 M P a である、項目 1 8 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 2 0)

曲げ強度が少なくとも 2 G P a である、項目 1 9 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 2 1)

曲げ強度が 2 . 8 G p a を超えない、項目 1 8 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 2 2)

前記乳白光が、厚さ 1 m m のサンプルについて以下の式：

$$O P = [(C I E a _ T ^ * - C I E a _ R ^ *) ^ 2 + (C I E b _ T ^ * - C I E b _ R ^ *) ^ 2] ^ { 1 / 2 }$$

(式中、(C I E a _ T ^ * - C I E a _ R ^ *) は、C I E 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；

(C I E b _ T ^ * - C I E b _ R ^ *) は、C I E 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、項目 1 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 2 3)

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、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 2 4)

1 5 % 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 2 5)

0 ~ 3 m o l % の Y _ 2 O _ 3 を有する Y T Z P (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 2 6)

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 2 5 n m 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 2 7)

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 3 0 n m である、項目 2 6 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 2 8)

前記ジルコニアが Y 、 C e 、 M g 、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 2 9)

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 3 0)

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 9 9 . 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 2 9 に記載の歯科用製品。

(項目 3 1)

ブランク、完全輪郭 F P D (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、歯科矯正リテーナー、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 29 に記載の歯科用製品。

(項目 32)

歯科用ジルコニアセラミックであって、

平均粒径が 40 nm ~ 150 nm である 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、

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

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 800 MPa またはそれを超え；

理論密度の 99.5 % またはそれを超える密度であり；

細孔の大部分が 25 nm を超える、歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 33)

前記細孔の大部分が 30 nm を超える、項目 32 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 34)

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 32 に記載の歯科用ジルコニアセラミック。

(項目 35)

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 ~ 300 nm であり、平均粒径が 40 nm ~ 150 nm である、方法。

(項目 36)

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 500 ~ 700 の範囲で加熱することを含む、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 37)

前記焼結する工程の前に、前記褐色体を 850 まで予備焼結する工程をさらに含む、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 38)

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られ得る、項目 37 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 39)

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 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 40)

前記乾燥したグリーン体または褐色体が、CAD / CAM、LPIM、歯科熱プレスによって成形される、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 41)

前記ジルコニアナノ粒子の平均粒径が、15 nm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ンエス、高温ファーンエス、マイクロ波歯科用ファーンエス、またはハイブリッドファーンエスで行われる、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)

前記懸濁液をブランクまたは歯科用製品に形成する工程が、遠心鑄造、ドロップキャストリング、ゲルキャストリング、射出成形、スリップキャストリング、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20 nm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；

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25nm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30nm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20nm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10～300nmであって、平均
粒径が40nm～150nm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100cP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30cP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15cP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20nm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10～300nmであって、平均
粒径が40nm～150nm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2mmについて560nm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20nm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、LPIM、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、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。