

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/127652 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 6/802 (2020.01) *A61K 6/818* (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046473

(22) 国際出願日: 2022年12月16日(16.12.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 中野 貴理博 (NAKANO Kirihiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山 3 0 0 番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 坂本 紘之(SAKAMOTO Hiroyuki); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山 3 0 0 番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 榎木 信介(KASHIKI Nobusuke);

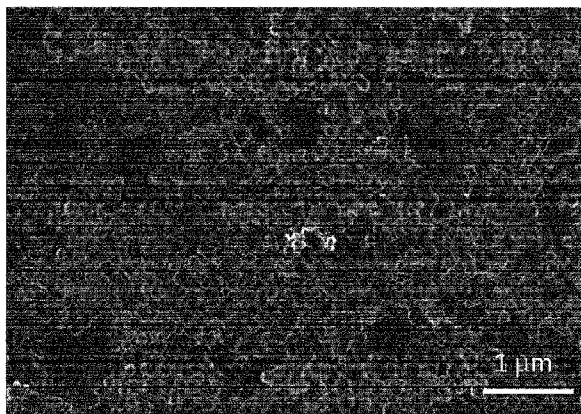
〒4700293 愛知県みよし市三好町東山 3 0 0 番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 加藤 新一郎(KATO Shinichiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山 3 0 0 番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 石野 博重(ISHINO Hiroshige); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山 3 0 0 番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

(54) Title: DENTAL CERAMIC OXIDE CALCINED BODY HAVING EXCELLENT MACHINABILITY, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 優れた機械加工性を有する歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: a dental ceramic oxide calcined body that has excellent machinability, a low probability that chipping will occur, and high light transmittance after sintering; and a method for producing the same. The present invention relates to a dental ceramic oxide calcined body that includes ceramic oxide particles having an average primary particle diameter of 50–300 nm and fine pores, wherein D10 and D90 in a cumulative distribution of the fine pores in the calcined body are at least 20 nm and at least 90 nm, respectively. The dental ceramic oxide calcined body preferably has a relative density of 43%–63%. The BET specific surface area of the dental ceramic oxide calcined body as measured in accordance with JIS Z 8830:2013 is preferably 5–25 m²/g.



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、優れた機械加工性を有し、かつチップングが発生する確率が低く、さらに、焼結後に高い透光性を有する歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法を提供する。本発明は、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である歯科用酸化物セラミックス仮焼体に関する。歯科用酸化物セラミックス仮焼体において、相対密度が43～63%であることが好ましい。歯科用酸化物セラミックス仮焼体において、JIS Z 8830:2013に準拠して測定したBET比表面積は5～25m²/gであることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

優れた機械加工性を有する歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、機械加工によって良好に切削及び研削できる歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、歯科材料として酸化物セラミックスの焼結体が普及している。歯科材料の形状は患者と臨床部位に合わせて寸法及び表面が精度良く加工された焼結体が用いられる。所望の形状への加工はC A D / C A Mなどの機械加工を用いる。

[0003] 酸化物セラミックスとしては、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）等が歯科材料に用いられている。特に、ジルコニアは、強度において優れ、審美性も比較的優れるため、特に近年の低価格化も相まって需要が高まっている。

[0004] しかしながら、ジルコニア焼結体は機械加工するには硬すぎて削れない、機械加工時に割れる、機械加工に時間がかかる、加工工具の交換頻度が高くなる等の生産性及びコスト上の問題がある。

[0005] そのため、一般的には、ジルコニア焼結体を機械加工する代わりに、半焼結状態のジルコニア仮焼体を、歯又は歯の一部を模した形状等の所望の形状に近い切削加工体に機械加工し、得られた切削加工体を焼結温度以上で焼成することによって所望の形状を有するジルコニア焼結体を得ることができる。ジルコニア仮焼体は、原料粉末を円盤状、直方体形状などに成形した成形体を、焼結に至らない温度域で焼成（以下、「仮焼」ともいう）し、得られる。

[0006] 一方、ジルコニア以外の酸化物セラミックスに関して、アルミナを用いたものとしては、例えば、特許文献1～3が提案されている。アルミナはジルコニアとは屈折率が異なり、焼結後の透光性で有利であり、また、断熱材などの多孔質体を除き、焼結体として多用されることから、成形体を焼結させて焼結体を得ることが一般的に行われている。

[0007] 得られた酸化物セラミックスの焼結体に対して、歯科の審美性の観点から表面平滑性を得るために研磨操作を行うのが一般的である。

[0008] しかしながら、焼結体は硬度が高いため研磨に大変な時間を要する。また、焼結体の研磨時に焼結体表面が欠けてしまう（チッピングが発生してしまう）と作製し直すことになる。チッピングは、一般的な歯科用酸化物セラミック材料で発生するため、材料の改善の余地がある。また、焼結体の研磨に大変な時間を要することで、切削工具を使用していると工具の刃が摩耗する。頻繁なドリル交換は、交換コストと連続加工の観点から経済的ではない。そのため、生産性及び経済性の点から、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-213664号公報

特許文献2：特開2012-180275号公報

特許文献3：特開2010-120796号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 仮焼体は、焼結による収縮を考慮した所望の形状に近い切削加工体を切り出す被切削加工体であるため、仮焼体における表面平滑性は重要視されていなかった。

本発明者らは、仮焼体の切削加工工程において、チッピングが生じて焼結前の段階から表面平滑性が低かった場合、焼結後の焼結体の研磨に大変な時間を要するか、焼結体のチッピングが多い又は大きくなることを見出した。

[0011] 特許文献1には、歯科用途に適した高透光性のアルミナ焼結体の記載があるものの、アルミナは断熱材などの多孔質体を除き、焼結体として多用されることから、仮焼体とすることは必須ではなく、仮焼体に関する検討はなされていない。

また、特許文献1では、粉末のメディアン径D50は最小で0.45 μm と大きいため、仮焼温度を調整しても歯科用途の仮焼体として用いる場合、チッピングの発生する確率が高いものであった。

[0012] また、特許文献2には、平均粒子径0.2～1.0 μm のアルミナ粉末を用いて得られた成形体を1480～1600℃で焼成するアルミナ焼結体の製造方法が記載されている。

しかしながら、特許文献2では、歯科用途が示唆されておらず、CAD/CAM加工における切削性の高い仮焼体について検討がなされていない。

また、特許文献2では、実施例に記載の平均粒子径0.7 μm のアルミナ粉末を、仮に仮焼体として用いる場合、チッピングの発生する確率が高いものであった。

[0013] さらに、特許文献3には、遷移金属酸化物等を含有し、かつ破壊靱性が4.5 MPa $\cdot\text{m}^{0.5}$ 以上、波長300～800 nmの光に対する全光線透過率（厚さ1 mm）の最大値が60%以上であるアルミナ焼結体が記載されている。

しかしながら、特許文献3では、CAD/CAM加工における切削性の高い仮焼体について検討がなされていなかった。

また、特許文献3では、焼成後に熱間静水圧プレス（以下、「HIP」ともいう）を用いた加圧焼結を必須としており、高い切削性と、容易な製造方法による高透光性の両立という観点では、課題があった。

[0014] 上記特許文献1～3では、CAD/CAM加工における機械加工性（切削性及び研削性）に優れる仮焼体について検討がなされておらず、仮焼体を機械加工する場合、仮焼体の切削性及び研削性の低さに起因して、連続加工において切削工具及び研削工具の寿命が落ち、生産性が低下するという課題も

見い出された。

また、焼結体において、HIPを使用しない焼成条件下で、小粒子（例えば、110nm以下）を用いることが、歯科用途で高透光性を得る方法の一つと考えられる。

しかしながら、小粒子を用いた場合、仮焼体が硬くなりすぎ加工性が低下するため、仮焼体の良好な機械加工性と、容易な製造方法での焼結体の高透光性の両立は、困難であった。

[0015] そこで、本発明では、優れた機械加工性を有し、かつチッピングが発生する確率が低く、さらに、焼結後に優れた透光性を有する歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、平均一次粒子径が50～300nm、及び仮焼体内における細孔の割合が特定の範囲内である歯科用酸化物セラミックス仮焼体において、優れた機械加工性を有し、かつチッピングが発生する確率が低く、さらに、容易な製造方法にて焼結後は高い審美性を具備することを見出し、この知見に基づいてさらに検討を重ねて、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] 平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

[2] 相対密度が43～63%である、[1]に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

[3] JIS Z 8830：2013に準拠して測定したBET比表面積が5～25m²/gである、[1]又は[2]に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

[4] JIS R 1601：2008に準拠して測定した3点曲げ強さが10～50MPaである、[1]～[3]のいずれかに記載の歯科用酸化物

セラミックス仮焼体。

〔５〕 Ｊ Ｉ Ｓ Ｚ ２ ２ ４ ４：２ ０ ２ ０に準拠して測定したビッカース硬さが３ ５ ０ Ｈ Ｖ ５／３ ０以下である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔６〕 前記酸化物セラミックス粒子が、ジルコニア及び／又はアルミナを含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔７〕 前記アルミナが、純度９ ９．５％以上の α -アルミナを含む、〔６〕に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔８〕 さらに、焼結助剤を含み、前記焼結助剤が、第２族元素、Ｃ ｅ、Ｚ ｒ、及びＹからなる群より選択される少なくとも１種の元素を含む、〔６〕又は〔７〕に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔９〕 熱間静水圧プレス処理を用いずに、１ ４ ０ ０℃以下で焼成し焼結体とした時の、厚さ１．２ ｍ ｍの焼結体の透光性（ ΔL ）が９以上、厚さ１．０ ｍ ｍの焼結体のＤ ６ ５ 光源における全光線透過率が２ ７％以上、及び直線光透過率が０．５％以上である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔１ ０〕 熱間静水圧プレス処理を用いずに、１ ４ ０ ０℃以下で焼成し焼結体とした時の、個数基準の平均結晶粒径が０．３～８．０ μ ｍとなる、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

〔１ １〕 歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法であって、

酸化物セラミックス組成物を面圧５～６ ０ ０ Ｍ Ｐ ａにて加圧成形する工程と、得られた成形体を４ ０ ０～１ ３ ０ ０℃にて大気圧下で焼成する工程と、を含み、

歯科用酸化物セラミックス仮焼体が、平均一次粒子径が５ ０～３ ０ ０ ｎ ｍの酸化物セラミックス粒子を含み、細孔の累積分布におけるＤ １ ０が２ ０ ｎ ｍ以上かつＤ ９ ０が９ ０ ｎ ｍ以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。

〔１ ２〕 前記酸化物セラミックス粒子が、ジルコニア及び／又はアルミナを

含む、[11]に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。

[13] 前記アルミナが、純度99.5%以上の α -アルミナを含む、[11]又は[12]に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。

[14] [1]～[10]のいずれかに記載の仮焼体を、熱間静水圧プレス処理を用いずに、大気圧下で焼結する工程を含む、歯科用酸化物セラミックス焼結体の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、優れた機械加工性を有し、かつチップングが発生する確率（以下、「チップング率」ともいう）が低く、さらに、焼結後に高い透光性を有する歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、歯科用途において、機械加工性に優れ、工具摩耗量及びチップング率を低減することにより切削工具（例えば、ミリングバー）の交換が少なく連続生産性が高く、加工のやり直しや再作製が減るため、生産性と経済性の高い歯科用酸化物セラミックス仮焼体、ならびに、HIP処理を必要とせず、収縮率も均一であり、これらによって生産性と透光性の高い歯科用酸化物セラミックス焼結体を提供できる。

また、本発明によれば、焼結中の収縮率が均一である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1に係る仮焼体の断面を撮影した電子顕微鏡の写真である。

[図2]実施例1に係るカタナ（登録商標）ドリルの工具摩耗量0.07mmの光学顕微鏡写真である。

[図3]比較例2に係るカタナ（登録商標）ドリルの工具摩耗量0.21mmの光学顕微鏡写真である。

[図4]実施例1に係るチップング率3%以下の切削加工体の表面を撮影した光学顕微鏡の写真である。

[図5]比較例1に係るチップング率10%以上の切削加工体の表面を撮影した

光学顕微鏡の写真である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の歯科用酸化物セラミックス仮焼体は、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である。

[0021] 本発明の仮焼体について説明する。

仮焼体は、焼結体の前駆体（中間製品）となり得るものである。

本明細書において、仮焼体とは、酸化物セラミックスの粒子がネッキング（固着）しており、酸化物セラミックスの粒子同士が完全には焼結していない状態で固結したものである。

仮焼体は所定の形状（例えば、円盤状及び直方体形状等）を有していてもよい。

仮焼体は、例えば歯冠形状に加工された加工体であってもよく、加工されている場合は「加工体」又は「切削加工体」と称する。

加工体は、例えば、仮焼体である酸化物セラミックスディスクをCAD／CAM（Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing）システムで歯科用製品（例えば歯冠形状の補綴物）に加工して得られる。

[0022] 本発明の仮焼体は、酸化物セラミックスからなる粒子（以下、単に「酸化物セラミックス粒子」と称することがある）の固着物を含み、当該粒子の平均粒子径によって固着具合が変化し、仮焼体の硬さが変化する。酸化物セラミックス粒子の平均一次粒子径が小さいほど、仮焼時に固着（ネッキング）を起こしやすい。

[0023] 本発明の仮焼体に含まれる酸化物セラミックス粒子は、平均一次粒子径として、機械加工性における工具摩耗量及び／又はチップングの低減の観点から、50～300nmである。粒子の平均一次粒子径が300nm超である場合、粗大粒子が局所的に存在することによりチップングが増加する。また、300nm超である場合、焼結後の結晶粒径が増大して歯科材料として透光性及び強度を低下させるため好ましくない。50nm未満である場合、粒

子の固着箇所が増加して仮焼体が硬くなり、工具摩耗量が多くなる。50 nm以上では固着が強くならず、硬さが増加しにくく、工具摩耗量が低減できるため好ましい。一方、粒子の平均一次粒子径が300 nm以下である場合、粒度分布の小粒子を吸い込みにくく粒子径の差による固着が起きにくくなり、工具摩耗量及びチッピング率が減少するため好ましい。粒子の平均一次粒子径は、60～250 nmが好ましく、70～200 nmがより好ましく、80～180 nmがさらに好ましい。仮焼体中の平均一次粒子径の測定方法は後記する実施例に記載のとおりである。

[0024] 本発明の仮焼体は、内部に連続した空孔（細孔）を含むことで、切削及び研削工具が仮焼体に接触した際に、粒子が移動する余地を細孔が担保し、切削及び研削抵抗を減らし、工具摩耗量を低減できる。

[0025] 本発明の仮焼体では、細孔分布の累積（細孔の累積分布）において、D10及びD90については、D10が20 nm以上かつD90が90 nm以下となることで、工具摩耗量及びチッピング率が低減する。D10及びD90が前記範囲にあることで、仮焼体は隙間が増え、機械加工性に優れる点と、焼結後の焼結体として透光性等の性質に優れる点とのバランスに優れる。

本明細書において、細孔の累積分布の小さい側から累積10%、累積90%に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90と称する。

D10及びD90を含む細孔の累積分布の測定方法は、JIS R 1655：2003に準拠した測定方法で測定できる。

細孔の累積分布の測定方法は、具体的には、後記する実施例に記載のとおりである。

[0026] 細孔の累積分布において、D10が20 nm以上である場合、前記平均一次粒子径が50～300 nmの粒子に対して、空隙が小さくなりすぎず、すなわち、固着が進み過ぎることを抑制でき、工具摩耗量を顕著に低減できる。

D10は機械加工性及びチッピング率の低減の観点から、25 nm以上が好ましく、30 nm以上がより好ましく、36 nm以上がさらに好ましく、

39 nm以上が最も好ましい。

また、細孔の累積分布において、D90が90 nm以下である場合、平均一次粒子径が50～300 nmの粒子に対して、仮焼体内部に粗密が生じていない、又は粗大粒子が局所的に存在することを抑制でき、チップング率を顕著に低減できる。

D90はチップング率の低減の観点から、80 nm以下が好ましく、75 nm以下がより好ましく、70 nm以下がさらに好ましく、66 nm以下が最も好ましい。

[0027] 本発明の仮焼体では、D10/D90の比は、チップング率の低減の観点から、1.0以下であることが好ましく、0.9以下であることがより好ましく、0.8以下であることがさらに好ましく、0.6以下であることが最も好ましい。

また、本発明の仮焼体では、D10/D90の比は、チップング率の低減の観点から、0.1以上であることが好ましく、0.15以上であることがより好ましく、0.2以上であることがさらに好ましく、0.3以上であることが最も好ましい。

ある好適な実施形態としては、D10/D90の比が、0.32～0.59である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

[0028] 本発明の仮焼体は、後述する製造方法によって、相対密度を制御できる。

相対密度が43%未満の場合、仮焼体内部の細孔の割合が高いことを意味し、仮焼体内部の相対密度に疎密が生じチップングが増える。さらに、この疎密によって、焼結中の収縮率にムラができ、焼結体が多少変形するため切削加工等の手直しが増える。

また、焼結体の透光性の観点からは、相対密度が疎であれば機械加工性（切削性及び研削性）は良くなる場合もあるが、仮焼体内部の細孔の割合が高いことは粒子間の距離が遠いことを意味し、焼結過程で空隙を焼結体外に排出しきれないために、焼結体の透光性、直線光透過率等の性質が低下するため好ましくない。

本発明の仮焼体における相対密度は、43～63%が好ましい。この範囲では、粒子と細孔の全体的なバランスが良く、機械加工性と焼結後の透光性の性能のバランスが良くなり、工具摩耗量及び／又はチップング率が低減でき、焼結体の透光性を高い水準で維持できる。また、相対密度が所定の範囲内であることによって、粒子と細孔の全体的なバランスが良くなることで、収縮率にムラがなく、均一な収縮率とすることができる。

相対密度は、45～60%がより好ましく、47%～57%がさらに好ましい。

[0029] 仮焼体の相対密度は、仮焼体の空隙率から算出することができ、具体的には水銀ポロシメータを用いて測定及び算出することができる。

水銀ポロシメータの装置としては、水銀の圧力は15～30000 psiaの圧力をかけられる装置が好ましく、0.5～60000 psiaの圧力をかけられる装置がより好ましい。

測定誤差を少なくする観点から、圧力分解能は0.1 psia以上が好ましい。

水銀ポロシメータの装置としては、例えば、AutoPore（登録商標）IV9500、Micromeritics社製（米国）が挙げられる。

[0030] 仮焼体の密度は、原料を乾燥して得た顆粒を特定の型（金型等）に充填し、圧力で特定の形状にした成形体を、バインダ等の有機成分が除去できる温度で熱して有機成分を除去した後、イットリアが程よく固溶し、かつ程よくネッキング（固着）が形成する温度で熱して得られる仮焼体の密度を意味する。

前記有機成分を除去する際の温度は、バインダ等の有機成分が除去できる温度であれば特に限定されず、バインダ等の有機成分の種類に応じて選択でき、150～500℃であってよい。

程よくネッキング（固着）が形成する温度は、400～1300℃が好ましい。

後述の仮焼温度にて詳細に述べる。

[0031] 本発明の仮焼体は、前記平均一次粒子径と固着状態、相対密度を含めた密度によって、BET比表面積が変化する。

BET比表面積は、JIS Z 8830：2013に準拠して測定できる。BET比表面積は、全自動比表面積測定装置（商品名「Mac sorb（登録商標）HM model-1200」、BET流動法（1点法／多点法）、株式会社マウンテック製）等の市販品を用いて測定できる。

[0032] 本発明の仮焼体におけるBET比表面積は、工具摩耗量及びチップング率を低減する観点から、 $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合、平均一次粒子径が大きすぎず、チップング率の上昇を抑制できる、又は固着が進み過ぎることがないため、工具摩耗量が増加することを抑制できる。

BET比表面積は、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $22 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

また、BET比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合、平均一次粒子径が小さすぎず、仮焼体が硬くなりすぎることがなく、工具摩耗量及び／又はチップング率を低減しやすくなる、又は、固着が少なすぎず粗密を生じることを抑制でき、チップング率を低減しやすい。

[0033] 本明細書において、「BET比表面積」とは、一次粒子と二次粒子とを区別することなく測定される比表面積である。また、本発明における仮焼体と後述の組成物のBET比表面積は、組成物のBET比表面積の値から仮焼体のBET比表面積の値を引いた数値差が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以内となる程度の固着が、機械加工性（切削性及び研削性）を良好に維持できるため、好ましい。

[0034] 本発明の仮焼体の機械加工性については、仮焼体の強度の影響も受ける。

本発明に係る仮焼体の強度は、例えば、仮焼体の曲げ強さを測定して評価できる。本発明に係る仮焼体の3点曲げ強さは、JIS R 1601：2008に準拠して測定できる。

[0035] 仮焼体の３点曲げ強さとしては、機械加工を可能にする強度を確保するために、１０ＭＰa以上であることが好ましく、１５ＭＰa以上であることがより好ましく、２０ＭＰa以上であることがさらに好ましい。

仮焼体の３点曲げ強さが１０ＭＰa以上である場合、切削加工中に支柱（サポート或いはスプルー）が折れることがなく、切削加工体となる前に仮焼体から支柱が脱落することを抑制できる。

また、仮焼体の３点曲げ強さは、機械加工を容易にするために、５０ＭＰa以下であることが好ましく、４５ＭＰa以下であることがより好ましく、４０ＭＰa以下であることがさらに好ましく、３５ＭＰa以下であることが特に好ましい。

[0036] 本発明の仮焼体のビッカース硬さは、工具摩耗量又はチッピング率を低減する観点や、切削加工した加工体を固定する枠から切り離す際に容易であり、工具の消耗を抑制して短時間で切り離すことができることから、ビッカース硬さが３５０HV_{5/30}以下が好ましく、３００HV_{5/30}以下がより好ましく、１００HV_{5/30}以下がさらに好ましい。

「HV_{5/30}」は荷重（試験力）５kgfにて３０秒保持した場合のビッカース硬さを意味する。

[0037] 本発明の仮焼体は、ビッカース硬さが前記した所定の範囲内にあることによって、仮焼体内の細孔の累積分布の所定の範囲などと相まって、チッピングが発生する確率を下げることができる。

本発明におけるビッカース硬さの測定方法はJIS Z 2244:2020に準拠したものであり、後述の実施例で詳細を説明する。

[0038] 本発明の仮焼体は、焼成温度に応じて収縮する。例えば、直方体形状のプレス成形体の場合、直行する３辺をそれぞれ、X、Y、及びZとし、各辺の元の長さを１００%とおいた場合、仮焼工程を経て仮焼体になると、X、Y、及びZ方向で平均して約１%収縮し、焼結体になるとX、Y、及びZ方向で平均して約２０%収縮する。

また、本発明の仮焼体は、歯科材料に好適に用いられる観点から、焼成中

に収縮して焼結後の焼結体が所望の形状になるように、あらかじめX、Y、及びZ方向のそれぞれの収縮率を加味して、例えば、CAD/CAMにて仮焼体から加工物を削り出して使用できる。

[0039] 成形体又は仮焼体から焼結体に至る収縮率は、X、Y、又はZでそれぞれ収縮率が異なってよいが、同一の仮焼体内で例えばX方向の収縮率が局所的に異なっている場合、例えばCAD/CAM等の機械加工により得た加工体が焼結体となる過程で、局所的な収縮が起き、所望の形状の焼結体が得られないため、X、Y、及びZの収縮率は均一であることが好ましい。

[0040] 特に、仮焼体から焼結体になる際の収縮率は、成形体から仮焼体の収縮率に比べて大きいため、仮焼体内における一方向の収縮率が均一であることが重要である。

仮焼体の収縮率の均一性は、例えば、仮焼体から仮焼体よりも小さな立方体を多数切り出して焼成して、焼結前後のX、Y、又はZの収縮率を立方体ごとに比較することで評価できる。

[0041] 例えば、厚さ14mm、Φ98.5mmの円盤状の仮焼体から、5mm角の立方体を一定数削り出して、それぞれ、X、Y、又はZの収縮率と、その収縮率の平均値との差分を取り、収縮率の偏差とする。

偏差の絶対値が小さいほど、収縮均一性は高い。収縮率の偏差の絶対値としては、0.4%以内が好ましい。0.4%以内の場合、歯科材料として所望の形状に切り出した後、焼結した際に局所的な変形が発生するリスクを低減できるため、好ましい。

収縮率の偏差の絶対値としては、0.35%以内がより好ましく、0.3%以内がさらに好ましく、0.25%以内が最も好ましい。

[0042] 本発明において使用される酸化物セラミックス粒子は、特に限定されるものではなく、例えば、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカ、酸化ニオブ、酸化タンタル、イットリアなどを含有するものが挙げられる。酸化物セラミックスは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。酸化物セラミックス粒子としては、なかでも、焼結体における歯科材料として

の審美性と強度を高める観点から、ジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましく、ジルコニア及び／又はアルミナを主成分として含むものがより好ましい。

[0043] 以下、酸化物セラミックスがジルコニアである場合についても適宜説明しつつ、酸化物セラミックス粒子がアルミナを主成分として含有する実施形態について説明する。

[0044] 前記酸化物セラミックスのうち、アルミナを主成分として含有する組成物とする場合、焼結体における歯科材料としての審美性（主に透光性）を高められ、化学的な安定性にも優れるため好ましい。中でも純度 99.5% 以上の α -アルミナは、不純物が少なく、不純物に起因する結晶粒界へのガラス相の形成を抑制し、結晶粒（グレイン）の粗大化を防止することが可能となり、焼結体における歯科材料としての審美性を低下しにくいため、より好ましい。

また、腐食性が高く、高温で安定な α 相の酸化アルミニウム（ α -アルミナ）を出発原料として用いることで、仮焼体を均質に制御でき、工具摩耗量又はチッピング率をより低減しやすくなるため好ましく、また、焼結体内の結晶組織におけるグレインサイズが緻密化できるため好ましい。

以上の点から、本発明の仮焼体に含まれるアルミナ粒子が、純度 99.5% 以上の α -アルミナ粒子を含むことが特に好ましい。

[0045] 前記アルミナ原料は、例えばアルコキシド法、改良バイヤー法、アンモニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムドーソナイト熱分解法等、好ましくはアルコキシド法によって得ることができる。アルコキシド法によれば、アルミナ原料の粉末における純度を高くし、粒度分布を均一にすることが容易にできる。具体的には、精製したアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる水酸化アルミニウムを 1100℃ 以上の空气中で焼成する方法が挙げられる。

[0046] 前記したアルミナ原料の例としては、住友化学株式会社製の N X A グレード（「N X A-100」「N X A-150」等）（いずれも、超微細 α -ア

ルミナ)の純度99.99%以上の α -アルミナが挙げられる。

[0047] 以下、酸化物セラミックスが酸化アルミニウムである場合を例として、アルミナ仮焼体を用いて説明する。酸化物セラミックスが酸化ジルコニウムである場合も、特に記載される場合を除いて、ジルコニア組成物として同様に実施可能である。

[0048] 本発明のアルミナ仮焼体は、焼結後に高強度化する観点と、特に高い審美性とする観点とから、焼結助剤（アルミナの焼結を促進し、安定化させる助剤）を含むことが好ましい。

[0049] 本発明のアルミナ仮焼体に含まれる焼結助剤は、第2族元素（Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、Mg、Ca、Sr、Ba、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことがより好ましく、Mg、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことがさらに好ましい。

焼結助剤としては、中でも、マグネシウム化合物が最も好ましい。

マグネシウム化合物としては、酸化物、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物等が挙げられる。

焼結助剤としては、例えば、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等が挙げられる。

焼結助剤のマグネシウム化合物としては、大気中での焼結時、1200℃以下で酸化物になるマグネシウム化合物であればよくこれに限定されないが、最も好適なものとして硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムが挙げられる。

焼結助剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 通常、本発明に係るアルミナ原料の粉末における焼結助剤の含有率としては、前記した元素換算（例えば、Mg元素換算）で、好ましくは10ppm以上5000ppm以下、より好ましくは20ppm以上3000ppm以下、さらに好ましくは50ppm以上1500ppm以下である。本明細書

において、ppmは質量ppmを意味する。

焼結助剤（好適には、マグネシウム化合物）の含有率が少なければ焼結体の色調が天然歯より白くなりやすく、多過ぎると赤味が強過ぎることがある。

焼結助剤が焼結密度を上げる機構としては、粒界に異相として存在し粒界の成長及び進展が抑制されるため、細孔（ポア）が粒内に取り込まれることなく、細孔が系外に除外されると考えられている。

また、用途により高純度の焼結体、例えば99.99質量%以上が必要な場合、該アルミナ粉末における焼結助剤の含有率としては、焼結助剤を構成する元素換算（例えば、Mg元素換算）で10～100ppm、さらには20～50ppmとしてもよい。本発明のアルミナ仮焼体及び後述するアルミナ組成物における焼結助剤の含有率は、前記アルミナ粉末における焼結助剤の含有率と同様である。

[0051] ある好適な実施形態（X-1）としては、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、相対密度が43～63%であり、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（X-1）において、BET比表面積が5～25m²/gであるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-1）において、3点曲げ強さが10～50MPaであるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-1）において、JIS Z 2244:2020に準拠して測定したビッカース硬さが350HV₅/30以下であるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-1）において、酸化物セラミックス粒子がジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましい。

[0052] 他のある好適な実施形態（X-2）としては、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、BET比表面積が5～

25 m²/gであり、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20 nm以上かつD90が90 nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（X-2）において、3点曲げ強さが10～50 MPaであるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-2）において、JIS Z 2244：2020に準拠して測定したビッカース硬さが350 HV 5/30以下であるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-2）において、酸化物セラミックス粒子がジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましい。

[0053] 別の他のある好適な実施形態（X-3）としては、平均一次粒子径が50～300 nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、3点曲げ強さが10～50 MPaであり、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20 nm以上かつD90が90 nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（X-3）において、JIS Z 2244：2020に準拠して測定したビッカース硬さが350 HV 5/30以下であるものが好ましい。

また、前記実施形態（X-3）において、酸化物セラミックス粒子がジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましい。

[0054] 別の他のある好適な実施形態（X-4）としては、平均一次粒子径が50～300 nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、JIS Z 2244：2020に準拠して測定したビッカース硬さが350 HV 5/30以下であり、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20 nm以上かつD90が90 nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（X-4）において、酸化物セラミックス粒子がジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましい。

[0055] 別の他のある好適な実施形態（X-5）としては、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下であり、酸化物セラミックス粒子がアルミナを含む、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（X-5）において、アルミナが、純度99.5%以上の α -アルミナを含むものが好ましい。

前記実施形態（X-5）において、さらに、焼結助剤を含み、前記焼結助剤が、第2族元素、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。

[0056] ある好適な実施形態（Y-1）としては、平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、相対密度が43～63%である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

前記実施形態（Y-1）において、BET比表面積が5～25m²/gであるものが好ましい。

また、前記実施形態（Y-1）において、3点曲げ強さが10～50MPaであるものが好ましい。

また、前記実施形態（Y-1）において、JIS Z 2244:2020に準拠して測定したビッカース硬さが350HV₅/30以下であるものが好ましい。

また、前記実施形態（Y-1）において、D10/D90の比が1.5以下であるものが好ましい。

また、前記実施形態（Y-1）において、さらに、焼結助剤を含み、前記焼結助剤が、第2族元素、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むものが好ましい。

また、前記実施形態（Y-1）において、酸化物セラミックス粒子がジルコニア及び／又はアルミナを含むものが好ましい。

[0057] ある実施形態（Z-1）としては、酸化物セラミックス粒子及び細孔を含

み、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

他の実施形態（Z-2）としては、酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、相対密度が43～63%であり、仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

[0058] 前記した実施形態（X-1）～（X-5）、（Y-1）、（Z-1）及び（Z-2）のいずれにおいても、本明細書の説明に基づいて、任意の構成及び成分を含めた各構成及び成分の種類、量を、適宜変更（追加、削除、置換、組み合わせ）することができる。

また、上記したいずれの実施形態においても、各仮焼体の構成及び成分と各特性（透光性（ ΔL ）、D65光源における全光線透過率、直線光透過率等）の値を適宜変更して組み合わせることもできる。例えば、実施形態（X-1）～（X-5）、（Y-1）、（Z-1）及び（Z-2）の仮焼体において、1400℃以下で焼成し焼結体とした時の、直線光透過率が0.5%以上であってもよい。

[0059] 他のある好適な実施形態としては、ジルコニアを含む、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。

本発明の仮焼体に含まれる酸化物セラミックスとしては、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤（以下、単に「安定化剤」と称することがある）とを主成分としてもよい。該安定化剤は、部分安定化ジルコニアを形成可能なものが好ましい。該安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化マグネシウム（ MgO ）、イットリア、酸化セリウム（ CeO_2 ）、酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、酸化エルビウム（ Er_2O_3 ）、酸化プラセオジウム（ Pr_6O_{11} 、 Pr_2O_3 ）、酸化サマリウム（ Sm_2O_3 ）、酸化ユウロピウム（ Eu_2O_3 ）及び酸化ツリウム（ Tm_2O_3 ）等の酸化物が挙げられ、イットリアが好ましい。

[0060] 酸化物セラミックスがジルコニアを主成分とする仮焼体（以下、単に「ジルコニア仮焼体」と称することがある）である場合、本発明のジルコニア仮焼体及びその焼結体において、該安定化剤（好適にはイットリア）の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計molに対して、3.0～8.0mol%が好ましく、3.2～6.5mol%がより好ましく、3.5～6.0mol%がさらに好ましく、3.9～5.4mol%が特に好ましい。安定化剤の含有率が3.0mol%未満である場合、ジルコニア焼結体の透光性が不十分になるという問題があり、8.0mol%を超える場合、正方晶系及び／又は立方晶系に相転移する相の生成量が増えて、チッピング率が増加する、さらに、ジルコニア焼結体の強度が低下するという問題がある。

[0061] 本発明の仮焼体及びその焼結体中の焼結助剤又は安定化剤の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP；Inductively Coupled Plasma）発光分光分析、蛍光X線分析（XRF）、走査型又は透過型電子顕微鏡（SEM又はTEM）及びエネルギー分散型X線分析又は波長分散型X線分析（EDX又はWDX）、又は電解放出型電子線微小分析（FE-EPMA）等によって測定することができる。

[0062] 歯科製品においては、透光性の観点から、表面平滑性が重要視され、仮焼体のチッピング率が低い方が好ましい。また、切削加工体を焼成した後、歯科材料として手直しする際の作業量が減る点から、チッピング率は低い方が好ましい。チッピング率としては、10%以下が好ましく、7%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましい。チッピング率の測定方法は後記する実施例に記載のとおりである。

[0063] 本発明の酸化物セラミックス仮焼体を製造するための酸化物セラミックス組成物について、酸化物セラミックスが酸化アルミニウムである場合を例として、アルミナ組成物を用いて以下に説明する。特に記載される場合を除いて、「アルミナ組成物」を「酸化物セラミックス組成物」に読み替えることができる。酸化物セラミックスが酸化ジルコニウムである場合も、特に記載される場合を除いて、ジルコニア組成物として同様に実施可能である。

[0064] アルミナ組成物は、上述の本発明のアルミナ仮焼体の前駆体となるものである。

本明細書において、アルミナ組成物及び成形体は、焼成前のものであるため、アルミナ粒子がネッキング（固着）していないものを意味する。

本発明のアルミナ組成物におけるアルミナ及び焼結助剤の含有率は、所定のアルミナ仮焼体の含有率から計算され、アルミナ組成物とアルミナ仮焼体における含有率は、同様である。

[0065] アルミナ組成物の形態は限定されず、本発明のアルミナ組成物は、粉体、粉体を溶媒に添加した流体、及び粉体を所定の形状に成形した成形体も含む。本発明のアルミナ組成物が、粉末の形態を有する場合、顆粒の集合体であってもよい。顆粒は、一次粒子が凝集してできたものである。

[0066] 本明細書において、「一次粒子」とは、最小単位バルクのことをいう。例えば、一次粒子は、電子顕微鏡（例えば、走査型電子顕微鏡）において、球体状のことをいう。一次粒子には、アルミナ粒子が含まれる。焼結助剤に粒子状のものをを用いた場合は、アルミナ粒子及び焼結助剤粒子が含まれる。

[0067] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子は、一次粒子が主体であることが好ましい。一次粒子が凝集したものを二次粒子と称する。例えば、電子顕微鏡画像の目視確認において、一次粒子の数は、二次粒子の数よりも多いことが好ましい。二次粒子は通常不規則的な形状になるため、二次粒子が多くなると、後述のプレス成型時に疎密が生じ、チッピングが増加してしまう。

[0068] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子の一次粒子の粒子径は、仮焼時の固着具合に影響し、仮焼体の硬さに影響する。粒子の平均一次粒子径が50nm未満では、仮焼体に含まれる一次粒子の表面積が減少するように固着が強くなり、硬さが増加するため好ましくない。一方、300nmより大きい場合では粒度分布の小粒子を吸い込みやすく粒子径の差による局所的な固着が起きて粗密が生じやすくなるため好ましくない。50～300nmが好ましく、60～250nmがより好ましく、70～200nmがさら

に好ましい。

[0069] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子の一次粒子は、平均一次粒子径の異なる2種類のアルミナ粒子を混合して使用してもよい。例えば、前記NXAを使用する場合、NXA-100とNXA-150の混合が挙げられる。

[0070] 前記アルミナ組成物からなる顆粒を構成する粒子のBET比表面積は、JIS Z 8830:2013に準拠して測定したとき、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $7.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

$5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合、焼結可能温度を低くしやすく、焼結が容易になる、又は、焼結後に得られる焼結体が白濁して透光性が低下することを抑制しやすい。

また、当該BET比表面積は、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

$25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合、平均一次粒子径が小さすぎず、仮焼体が硬くなりすぎることなく、工具摩耗量及び／又はチップング率を低減しやすくなる、又は、固着が少なすぎず粗密を生じることを抑制でき、チップング率を低減しやすい。

[0071] 本発明のアルミナ組成物におけるアルミナのうち、50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上のアルミナが顆粒の形態を採ることができる。

[0072] 本発明のアルミナ組成物が顆粒の形態を採らない場合には、粉末を構成するアルミナ粒子が上述の平均一次粒子径及びBET比表面積を有すればよい。

[0073] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の平均粒子径（二次粒子径、以下「平均顆粒径」ともいう）は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $14\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

。平均顆粒径が $10\mu\text{m}$ 未満である場合、顆粒を金型に入れたときに空気を巻き込み、成形時に脱気が不十分となり、均一で緻密な成形体を作製できないおそれがある。また、成形時に隙間から顆粒が噴出し、所定の必要量を満たさない成形体を作製するおそれがある。平均顆粒径は、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $190\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。平均顆粒径が $200\mu\text{m}$ を超えると、顆粒の内部に空洞が形成されやすくなってしまう。また、顆粒を金型へ入れたときに間隙が生じやすくなってしまう。これらの現象により、成形時に脱気が不十分となり、緻密な成形体を作製できないおそれがある。また、成形時に収縮が大きくなり、所望の大きさを有する成形体を作製できないおそれがある。

[0074] アルミナ組成物におけるアルミナのうち、 50% 以上が顆粒を構成していることが好ましい。平均顆粒径は、顆粒が破壊されないような方法で測定することが好ましい。平均顆粒径は、例えば、乾式篩分け法、湿式ふるい分け法で測定できる。

乾式篩分け法は、JIS Z 8815 : 1994に記載されたふるい分け試験方法に従って測定可能であり、手動ふるい分け、機械ふるい分けを用いることができ、機械ふるい分けが好ましい。

篩分け法に用いるふるいとしては、JIS Z 8801-1 : 2019試験用ふるいに記載されたふるいを使用することができる。

篩分け法に用いる測定装置としては、例えば、ロータップ式ふるい振とう機又は音波振動式ふるい分け測定器で測定できる。ロータップ式ふるい振とう機としては、例えば、株式会社セイシン企業製の「RPS-105M」等が挙げられる。音波振動式ふるい分け測定器としては、例えば、株式会社セイシン企業製の「ロボットシフター RPS-01」、「ロボットシフター RPS-02」等が挙げられる。

[0075] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の球形度は高いことが好ましい。顆

粒の球形度を高めることによって、組成の異なるアルミナ粉末を積層したときに、層間の界面における混合を引き起こすことができる。

また、アルミナ粉末を型に充填して成形体を作製する場合に、平均粒子径が同じであるとしても球形度が高いほうが充填密度を高めることができる。アルミナ顆粒を特定の型（金型等）に充填し、圧力で特定形状にした成形体の密度である充填密度を高めることによって、焼結体の強度及び透光性を高めることができる。

また、型が角部を有する場合であっても、角部への顆粒の充填性を高めることができる。

[0076] 本発明のアルミナ組成物における顆粒の球形度は、例えば、軽装かさ密度、重装かさ密度等で表すことができる。

[0077] 本発明のアルミナ組成物の軽装かさ密度は、得られる成形体の粗密を減らすための顆粒の流れの良さ（詰まり易さ）の観点から、 0.6 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.7 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 0.8 g/cm^3 以上であることがさらに好ましく、 0.9 g/cm^3 以上であることが特に好ましい。

軽装かさ密度は、JIS R 9301-2-3:1999に準拠して測定することができる。

[0078] 本発明のアルミナ組成物の重装かさ密度は、得られる成形体の粗密を減らすための顆粒の流れの良さ（詰まり易さ）の観点から、 0.8 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.9 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 1.0 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。

重装かさ密度は、JIS R 9301-2-3:1999に準拠して測定することができる。

[0079] 本発明のアルミナ組成物は、バインダを含むことが好ましい。

[0080] 前記バインダとしては、例えば、有機バインダが挙げられる。

有機バインダとしては、例えば、一般的に用いられるアクリル系バインダ、アクリル酸系バインダ、パラフィン系バインダ、脂肪酸系バインダ、ポリ

ビニルアルコール系バインダ等が挙げられる。

これらの有機バインダのうち、分子鎖中にカルボキシル基を有するもの、又はカルボン酸誘導体が好ましく、アクリル系バインダがより好ましく、水溶性を有するポリアクリル酸塩がさらに好ましい。ポリアクリル酸塩は、アクリル酸又はメタクリル酸と、マレイン酸とを共重合したものであってもよく、スルホン酸を含んでもよく、塩のカチオンとしては、ナトリウム、アンモニウム等が挙げられる。

[0081] 本発明のアルミナ組成物に含まれるバインダの含有率によって、アルミナ組成物において一次粒子間の距離を調節し、細孔の累積分布を調整でき、相対密度を調整でき、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度を増減させて調整することがより容易になる。

バインダの含有率としては、アルミナ組成物全体において、1.2～2.8質量%が好ましく、1.5～2.5質量%がより好ましく、1.8～2.2質量%がさらに好ましい。バインダの含有率がアルミナ組成物全体において1.2質量%以上である場合、仮焼体の強度が高すぎることもなく、切削加工体を取り外す際に硬くなるおそれがない。

また、2.8質量%以下である場合、仮焼体の強度が低下することがなく、切削加工中に加工体が脱落する可能性を低減でき、加えてチップング率を低減しやすくなる。

[0082] 本発明のアルミナ組成物は、必要に応じて、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、酸化チタン（ TiO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、分散剤、消泡剤等の焼結助剤以外の添加剤（ CeO_2 、 ZrO_2 、及び Y_2O_3 を除く）を含むことができる。これらの成分は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

前記顔料としては、例えば、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Y 、 Zr 、 Sn 、 Sb 、 Bi 、 Ce 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、及び Er の群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物が挙げられる。

前記複合顔料としては、例えば、 $(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$

O_4 、 $(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$ 、 $(Co, Zn)Al_2O_4$ 等が挙げられる。

前記蛍光剤としては、例えば、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等が挙げられる。

[0083] 前記添加剤は、混合又は粉碎時に添加してもよく、粉碎後に添加してもよい。

[0084] ある実施形態としては、熱間静水圧プレス（HIP）処理を用いずに、 $1400^{\circ}C$ 以下で焼成し焼結体とした時の、厚さ 1.2 mm の焼結体の透光性（ ΔL ）が9以上、厚さ 1.0 mm の焼結体のD65光源における全光線透過率が27%以上、及び直線光透過率が0.5%以上である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。前記透光性（ ΔL ）、全光線透過率、及び直線光透過率の測定方法及び好適な範囲は、後述するアルミナ焼結体の透光性（ ΔL ）、全光線透過率、及び直線光透過率と同様である。

[0085] 他のある実施形態としては、熱間静水圧プレス処理を用いずに、 $1400^{\circ}C$ 以下で焼成し焼結体とした時の、個数基準の平均結晶粒径が $0.3 \sim 8.0\text{ }\mu\text{ m}$ となる、歯科用酸化物セラミックス仮焼体が挙げられる。平均結晶粒径の測定方法及び好適な範囲は、後述するアルミナ焼結体の平均結晶粒径と同様である。

[0086] ある実施形態としては、歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法であって、

酸化物セラミックス組成物を面圧 $5 \sim 600\text{ MPa}$ にて加圧成形する工程と、得られた成形体を $400 \sim 1300^{\circ}C$ にて大気圧下で焼成する工程と、を含み、

歯科用酸化物セラミックス仮焼体が、平均一次粒子径が $50 \sim 300\text{ nm}$ の酸化物セラミックス粒子を含み、細孔の累積分布におけるD10が 20 nm 以上かつD90が 90 nm 以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法が挙げられる。

[0087] 他のある好適な実施形態としては、前記歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法において、前記酸化物セラミックス粒子が、ジルコニア及び／又はアルミナを含む、歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法が挙げられる。ジルコニア及びアルミナについては、上記した仮焼体と同様である。

[0088] 本発明の酸化物セラミックス仮焼体の製造方法について、酸化物セラミックスが酸化アルミニウムである場合を例として、アルミナ仮焼体の製造方法を用いて以下に説明する。酸化物セラミックスが酸化ジルコニウムである場合も、特に記載される場合を除いて、ジルコニア仮焼体の製造方法として同様に実施可能である。

[0089] アルミナ仮焼体の製造方法としては、例えば、アルミナ粒子と、焼結助剤とを含み、アルミナ組成物を製造する工程と、前記アルミナ組成物（例えば、成形体）を焼成（仮焼）し、仮焼体中の平均一次粒子径が50～300nmであって、及び仮焼体内の細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下となるアルミナ仮焼体を得る工程とを含む、製造方法が挙げられる。前記焼結助剤の含有率は、10～5000ppmであることが好ましい。

まず、本発明のアルミナ組成物の製造工程について説明する。

[0090] まず、アルミナと焼結助剤とを所定の割合で混合して混合物を作製する（混合工程）。例えば、焼結助剤が塩化マグネシウムである場合、アルミナと塩化マグネシウムの混合比率は、前記含有率となるように混合することができる。混合は乾式混合であってもよく、湿式混合であってもよい。細孔の累積分布を調整でき、相対密度を調整できる点から、アルミナ組成物を上述の平均一次粒子径となるまで粉碎（好適には、解砕）することができる（粉碎工程）。

[0091] 混合工程と粉碎工程とを同一の工程で行うことができる。粉碎は、例えば、水やアルコール等の溶媒に組成物、及びバインダを分散させた後（分散工程）、ボールミル、ビーズミル等を用いて行うことができ、組成物の平均一次粒子径が、細孔の累積分布を調整でき、相対密度を調整できる点から、例

えば、 $0.05\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ となるように、組成物を粉碎（好適には、解砕）する。さらに必要に応じて、粒子径の調整のために、組成物を他の処理（分級処理、水ヒ処理）に供してもよい。

[0092] 平均一次粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定方法によって測定することができる。例えば、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Partica LA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定できる。

[0093] 混合工程、及び／又は粉碎工程後、スプレードライヤ等で混合物を噴霧乾燥で乾燥させて、アルミナ組成物を上述の顆粒形態にすることができる（乾燥工程）。

[0094] 粉碎工程において、アルミナ組成物の平均一次粒子径は $0.3\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.25\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。アルミナ組成物の平均一次粒子径を $0.15\mu\text{m}$ 未満とすることにより、仮焼体の機械加工性を向上しつつ、焼結後には焼結体の透光性を高めることができる。

[0095] アルミナと焼結助剤とは別個に準備してもよい。例えば、アルミナと焼結助剤とは、同時に（同じ工程で）析出させるのではなく、アルミナの準備工程（例えば製造工程）と焼結助剤の準備工程（例えば製造工程）とは、それぞれ独立した別個の工程であってもよい。これにより、前述した α -アルミナが高純度かつ小さな一次粒子径で得られる。

[0096] また、一般的に、アルミナ組成物の製造において、熱処理によりアルミナに焼結助剤を反応させ、それを用いて粉碎及び乾燥の工程を行ってもよい。

[0097] 以上より、アルミナ仮焼体の原料となるアルミナ組成物からなる顆粒を製造することができる。

[0098] 顆粒、又は粉末は、外力を加えて成形体とすることができる。成形方法は特定の方法に限定されず、目的に応じて適宜好適な方法を選択することができる。

きる。例えば、プレス成形、射出成形、光造形法、スリップキャスト法、ゲルキャスト法、フィルターろ過法、鑄込み等によって成形することができる。また、多段階的な成形を行ってもよい。例えば、アルミナ組成物をプレス成形した後に、さらにCIP処理を施したものでもよく、プレス成形やCIP成形を繰り返し行ってもよい。

[0099] プレス成形の方法は、例えば、一軸プレス（以下、「一軸加圧プレス」ともいう。）処理、二軸プレス処理、CIP（Cold Isostatic Pressing：冷間静水等方圧プレス）処理等が挙げられる。これらは、適宜組み合わせて行ってもよい。

[0100] 本発明の成形体は、円盤状、直方体形状、又は歯科製品形状（例えば歯冠形状）を有することができる。

[0101] ある実施形態としては、前記加圧成形が一軸プレスであって、一軸プレスでの面圧が5～600MPaである歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法が挙げられる。

前記加圧成形工程によって得られる成形体は、例えば、金型にアルミナ顆粒を充填して、一軸プレスで押し固めた柱状の成形体であってよい。プレス成形の面圧は高いほど成形体の密度が上がる。一方、成形体の密度が高すぎるとアルミナ仮焼体が硬くなる。そこで、プレス成形の面圧は、細孔の累積分布を調整でき、相対密度を調整できる点から、5～600MPaが好ましく、10～400MPaがより好ましく、15～200MPaがさらに好ましい。プレス（例えば、一軸プレス）の面圧が5MPa以上の場合、成形体の形状保持性に優れ、また、600MPa以下の場合、成形体の密度が増加しすぎず、硬くなることをより防ぎやすい。

プレス成形の面圧は、目的とする細孔の累積分布、相対密度等に合わせて、好適な範囲として、50MPa以上、80MPa以上、100MPa以上、150MPa以上としてもよい。

[0102] 本発明の成形体は、CIP（Cold Isostatic Pressing：冷間静水等方圧プレス）処理等の高温加圧処理によって緻密化させ

た成形体も含まれる。水圧は、前記と同様の観点から、50～1000MPaが好ましく、100～600MPaがより好ましく、150～300MPaがさらに好ましい。

[0103] 本発明のアルミナ仮焼体におけるアルミナ及び焼結助剤の含有率は、アルミナ仮焼体作製前のアルミナ組成物における含有率と同様である。本発明のアルミナ仮焼体から作製した焼結体の強度及び透光性の観点から、焼結助剤はマグネシウム化合物が均一に分散するため好ましい。

[0104] 次に、得られた成形体を、大気圧下で焼成（仮焼）する工程（仮焼工程）を説明する。

仮焼工程における焼成温度（以下、「仮焼温度」ともいう。）は、ビッカース硬さ或いは仮焼体の強度に影響を与えるものである。

成形体に含まれる所定の平均一次粒子径を有するアルミナ粒子と組み合わせる仮焼温度によって仮焼体の細孔の累積分布と硬さが変化し、工具摩耗量及び／又はチッピング率が変化する。

[0105] 本発明のアルミナ仮焼体の製造方法における仮焼温度（最高仮焼温度）は、粒子同士が適切な距離を保ちながら固着し、所望の細孔の累積分布、相対密度等が得られる観点から400～1300℃であることが好ましく、500～1200℃であることがより好ましく、600～1100℃であることがさらに好ましく、800～1000℃であることが特に好ましい。

最高仮焼温度で処理することで、有機成分を脱脂することもできる。

また、ある実施形態としては、組成物又は成形体が有機成分を含む場合に、最高仮焼温度で焼成する前に、最高仮焼温度より低い温度で予備焼成することによって、有機成分を脱脂してもよい。

予備焼成の温度としては、最高仮焼温度より低い温度であればよいが、350℃以上650℃以下であることが好ましく、400℃以上600℃以下であることがより好ましく、450℃以上550℃以下であることがさらに好ましい。

予備焼成の温度における保持時間は、15分～4時間であることが好まし

く、30分～3時間であることがより好ましく、45分～2時間であることがさらに好ましい。

[0106] 仮焼温度が400℃以上である場合では、仮焼体の一部と、仮焼体から機械加工により加工体を削り出す際の切削加工途中の加工体とを連結する支柱（サポート或いはスプルー）が折れることがなく、切削加工途中の加工体が脱落することを抑制できることに加え、ビッカース硬さを所望の範囲に調整してチッピング率の増加を抑制できる。

また、仮焼温度が1300℃以下である場合には、固着が進行しすぎないため加工体が硬くなりすぎず、加工体を固定する枠から加工体を切り離す際に時間を要せず、かつ、工具の消耗も増加しないためチッピング率の増加も抑制でき、加工体を支柱から切り離しやすい。

[0107] 最高仮焼温度で一定時間保持すると、仮焼体の硬度が好ましい範囲となり、かつチッピング率が減少する場合があるため、好ましい。

仮焼条件は、仮焼体の平均一次粒子径、仮焼体の密度に依存する。

最高仮焼温度における保持時間は、20分～8時間であってもよく、30分～6時間が好ましい。

また、最高仮焼温度までの昇温速度及び最高仮焼温度からの降温速度は300℃/分以下であることが好ましい。

[0108] 本発明のアルミナ仮焼体は機械加工して加工体を作製することができる。加工方法は特定の方法に限定されず、目的に応じて適宜好適な方法を選択することができる。例えば、仮焼体でもあるアルミナディスクをCAD/CAMシステムで歯科用製品（例えば歯冠形状の補綴物）の形状に切削又は研削加工して加工体を作製することができる。

[0109] 加工体は、パールサーフェス（登録商標）（クラレノリタケデンタル株式会社製）等の工具で表面平滑性を高めてもよい。

[0110] 本発明の仮焼体の機械加工に用いる加工機は特に限定されない。例えば切削加工機は、被切削加工体に応じて、デスクトップ加工機、大型マシニングセンター（汎用工作加工機）等が挙げられる。切削加工機としては、例えば

、卓上加工機「DWX-50」、「DWX-4」、「DWX-4W」、「DWX-52D」、「DWX-52DCi」（ローランド ディー．ジー．株式会社製）等が挙げられる。研削加工であってもよい。

[0111] 本発明の仮焼体の機械加工に用いる加工機で使用する工具は特に限定されない。加工機のサプライヤが推奨するミリングバー及びグライインディングバーであれば、好適に使用できる。例えば切削加工機に用いられるミリングバーとしては、カタナ（登録商標）ドリルが挙げられる。

[0112] 機械加工機に用いる工具は、使用状態に応じた寿命が存在する。例えば、仮焼体を切削加工する際、ドリルの刃が摩耗する（工具摩耗）と、仮焼体の加工表面が細かく割れる（チッピングする）、大きく割れる等の問題により、機械加工のやり直しとなり、時間がかかる等の生産性の問題が生じる。

[0113] 工具寿命については、機械側でトルクを検出して、一定のトルク値を閾値上限として工具寿命の判断指標（工具の交換の判断指標）としてもよい。また、加工時間を閾値上限としてもよい。工具寿命は、例えば切削加工機用のミリングバーについて、刃の摩耗幅を測定することで確認できる。例えば、カタナ（登録商標）ドリルの場合、0.21mm以上の摩耗幅となると工具の寿命（交換時期）と判断できる。刃の摩耗幅は0.2mm以内が好ましい。0.15mm以内がより好ましく、0.1mm以内がさらに好ましい。

[0114] 次に、本発明の酸化物セラミックス焼結体の製造方法について、酸化物セラミックスが酸化アルミニウムである場合を例として、アルミナ焼結体の製造方法を用いて以下に説明する。

[0115] 本発明のアルミナ焼結体は、本発明のアルミナ仮焼体、及びその切削加工体を、アルミナ粒子が焼結に至る温度で焼結することで作製することができる（焼結工程）。

焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）は、1300℃超であることが好ましく、平均一次粒子径に応じて変更できる。

焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）は、平均一次粒子径が100nm程度の場合、例えば、1300℃超であることが好ましく、1350℃以上

であることがより好ましく、1375℃以上がさらに好ましい。

また、焼結可能温度は、例えば、1500℃以下であることが好ましく、1450℃以下であることがより好ましい。昇温速度及び降温速度は300℃/分以下であることが好ましい。

[0116] 前記焼結工程において、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）における保持時間は、120分以下であることが好ましく、90分以下であることがより好ましく、75分以下であることがさらに好ましく、60分以下であることがよりさらに好ましく、45分以下であることが特に好ましく、30分以下であることが最も好ましい。当該保持時間は1分以上であることが好ましく、3分以上であることがより好ましく、5分以上であることがさらに好ましい。

[0117] 本発明のアルミナ組成物及びアルミナ仮焼体によれば、作製されるアルミナ焼結体の透光性及び強度を低下させることなく、焼結体を作製するための焼結工程の時間を短縮することができる。特に、焼結体を作製するための最高焼結温度における保持時間を短縮することができる（短時間焼結）。これにより、生産効率を高めることができ、本発明のアルミナ仮焼体を歯科用製品に適用する場合に、治療に使用する歯科用製品の寸法を決定し、切削加工してから、当該歯科用製品で治療可能とするまでの時間を短縮することができる。また、エネルギーコストを低減させることができる。

[0118] 焼結工程において、焼結可能温度（例えば、最高焼結温度）における保持時間は、例えば、25分以下、20分以下又は15分以下とすることもできる。

[0119] 焼結工程における最高焼結温度までの昇温速度及び最高焼結温度からの降温速度は、焼結工程に要する時間が短くなるように設定することが好ましい。例えば、昇温速度は、焼成炉の性能に応じて最短時間で最高焼結温度に到達するように設定することができる。最高焼結温度までの昇温速度は、例えば、10℃/分以上、50℃/分以上、100℃/分以上、120℃/分以上、

上、 $150^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、又は $200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とすることができる。降温速度は、焼結体に収縮速度差による変形や、クラック等の欠陥が生じないような速度を設定することが好ましい。例えば、加熱終了後、焼結体を室温で放冷することができる。

[0120] ある実施形態としては、酸化物セラミックス仮焼体を、熱間静水圧プレス処理を用いずに、大気圧下で焼結する工程を含む、歯科用酸化物セラミックス焼結体の製造方法が挙げられる。本発明では、歯科用酸化物セラミックス焼結体の製造方法において、熱間静水圧プレス（HIP）処理を行う必要がないため、特殊な装置が不要であり、簡便に歯科用酸化物セラミックス焼結体を製造することができる。

[0121] 以下、酸化物セラミックス焼結体について、酸化物セラミックスが酸化アルミニウムである場合を例として、アルミナ焼結体を用いて説明する。

[0122] アルミナ焼結体とは、例えば、アルミナ粒子（粉末）が焼結状態に至ったものである。

アルミナ焼結体の相対密度は 99.5% 以上であることが好ましい。他の酸化物セラミックス焼結体についても同様である。

[0123] 本発明のアルミナ焼結体には、成形したアルミナ粒子を常圧下及び非加圧下において焼結させた焼結体のみならず、HIP（Hot Isostatic Pressing；熱間静水等方圧プレス）処理等の高温加圧処理によって緻密化させた焼結体も含まれる。

[0124] 本発明のアルミナ焼結体の相対密度が高いほど内部のボイドが少なく、光散乱しにくくなる。これによって、アルミナ焼結体の透光性（ ΔL ）、全光線透過率、及び直線光透過率は高くなり、審美性に優れる点、さらには強度も向上する点から、本発明のアルミナ焼結体の相対密度は、高いことが好ましい。

本発明のアルミナ焼結体の相対密度は、例えば、 95% 超であることが好ましく、 98% 以上であることがより好ましく、 99.5% 以上がさらに好ましい。また、本発明のアルミナ焼結体は、実質的にはボイドを含有しない

ことが最も好ましい。

[0125] 本発明のアルミナ焼結体の平均結晶粒径は、透光性及び強度に優れる観点から、 $0.3 \sim 8.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.4 \sim 6.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。平均結晶粒径の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0126] 本発明のアルミナ焼結体におけるアルミナ及び焼結助剤の含有率は、焼結体作製前の組成物及び／又は仮焼体における含有率と同様である。

[0127] 本発明のアルミナ焼結体の透光性 (ΔL) は、9以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましく、20以上であることが特に好ましい。

[0128] 透光性 (ΔL) とは、 $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8781-4 : 2013) における明度 (色空間) の L^* 値について、厚さ 1.2 mm の試料 (焼結体) の背景を白色にして測定した L^* 値を第1の L^* 値とし、第1の L^* 値を測定した同一の試料について、試料の背景を黒色にして測定した L^* 値を第2の L^* 値とし、第1の L^* 値から第2の L^* 値を控除した値である。

[0129] 透光性 (ΔL) の測定のための試料の作製方法については、まず、焼結体の厚さが 1.2 mm となるように、顆粒 (組成物) をプレス成形、続くCIP成形にて、例えば直径 19 mm の円盤状の成形体を作製することができる。次に、成形体を所定の焼成条件で焼成して、表面を #2000 で研磨し、試料となる厚さ 1.2 mm の焼結体を作製することができる。 L^* 値の測定については、試料の表面に接触液を塗布した後、色差計 (例えば、CE100、解析ソフト「クリスタルアイ」 (オリンパス株式会社製)) を用いて、黒背景及び白背景の L^* 値を測定することができる。接触液としては、例えば、測定波長 589 nm (ナトリウムD線) で測定した屈折率 n_D が 1.60 のものを使用することができる。

[0130] 本発明のアルミナ焼結体において、厚さ 1.0 mm の焼結体のD65光源における全光線透過率は、27%以上であることが好ましく、40%以上で

あることがより好ましく、55%以上であることがさらに好ましく、60%以上であることが特に好ましい。全光線透過率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0131] 本発明のアルミナ焼結体において、厚さ1.0mmの焼結体の直線光透過率は、0.5%以上であることが好ましく、0.7%以上であることがより好ましく、1.0%以上であることがさらに好ましく、4.0%以上であることが特に好ましい。直線光透過率の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0132] 本発明のアルミナ焼結体は、所定の形状を有する成形体であってもよい。例えば、焼結体は、ディスク（円盤）形状、直方体形状、歯科製品形状（例えば歯冠形状）を有することができる。

[0133] 本明細書に記載のアルミナ組成物、顆粒、粉末、成形体、仮焼体、切削加工体、及び焼結体の製造方法は、特に記載した場合を除いて上記に限定はなく、公知の種々の製造方法が適用可能である。

本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

本発明において、数値範囲（各成分の含有率、各要素（平均一次粒子径等）、及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

実施例

[0134] 次に、本発明を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想の範囲内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0135] [仮焼体内の細孔の累積分布の測定]

仮焼体内の細孔の累積分布は、自動水銀ポロシメータ 細孔分布測定装置（AutoPore（登録商標）IV9500、Micromeritics社製、米国）を用いて、JIS R 1655:2003に準拠し、圧力が0.5~60000psiaにて測定した。試料は仮焼体から1.2cm³（直径10.8mm×高さ13mm）の試料を切り出して用いた。

[0136] [相対密度の測定]

顆粒のプレスに用いる金型のサイズを変更した点以外は、下記実施例及び比較例に記載された方法で、約縦20mm×横19mm×高さ17mmである仮焼体を得た。

仮焼体の相対密度の測定は、この仮焼体から1.2cm³（直径10.8mm×高さ13mm）の試料を切り出し、自動水銀ポロシメータ 細孔分布測定装置（AutoPore（登録商標）IV9500、Micromeritics社製、米国）を用いて、JIS R 1655:2003に準拠し、圧力が0.5～60000psiaにて空隙率を測定した。測定した空隙率を用いて、下記式で相対密度を算出した。

$$(\text{相対密度}) (\%) = \{1 - (\text{空隙率})\} \times 100$$

[0137] [仮焼体の平均一次粒子径の測定]

下記実施例及び比較例で得た仮焼体を用いて、走査電子顕微鏡（商品名「VE-9800」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得た。

粒子径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Image-Pro Plus」、伯東株式会社製）を用い、一次粒子を記したSEM像を二値化して、得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、視野（領域）から粒子を認識させた。

粒界が不明瞭な部分は、領域に縮退フィルタを適用し、それぞれの領域が1つ又は複数の点になるまで縮退し、この点がボロノイ多角形の母点となるようにボロノイ多角形を作図して、隣接する2つの母点の中点を結ぶ線を引き、その線を元の粒子画像に重ねることで隣接する粒子間を分離した。例えば、画像処理において1つの粒子が瓢箪型に見える場合もあるが、その場合、2つの円形の粒子が接して1つに見えていると仮定して、2つに分離した。

一次粒子径を認識させた処理ファイルにて、「カウント／サイズダイアログ」の「直径」を選択して分布を求めた（n=4）。具体的には、1サンプルの4視野について、各視野で画像解析ソフトウェア（Image-Pro

P l u s) を用いて測定した粒子径（一次粒子径）の平均値を求めた。

[0138] [工具摩耗量の測定]

顆粒のプレスに用いる金型のサイズを変更した点以外は、下記実施例及び比較例に記載された方法で、厚さ 14 mm、Φ 98.5 mm の円盤状の仮焼体を作製した。

この円盤状の仮焼体を、3次元NCデータに基づき、クラレノリタケデンタル株式会社製のミリング加工機「DWX-52DC」を用いて、未使用のカタナ（登録商標）ドリル（クラレノリタケデンタル株式会社製、Φ 2 mm、ダイヤモンドコーティングされていない）により厚さ 1 mm の円盤を残すように切削加工し、加工後にドリルを取り外し、光学顕微鏡でドリル先端の刃の摩耗量を計測した。

図2は実施例1の工具摩耗量を示す光学顕微鏡写真であり、図3は比較例2の工具摩耗量を示す光学顕微鏡写真である。

加工パターンは等高線加工とし、円盤状仮焼体の中心から外側に向けて、スピンドル回転数 30,000 rpm、送り速さ 2000 mm/min、加工ピッチは Z = 0.5 mm、XY = 1 mm とした。

[0139] [チッピング率の測定]

工具摩耗量の測定で切り出した厚さ 1 mm の円盤の側面を光学顕微鏡にて撮像を得て、チッピング部位が黒になるように黒く塗り、黒以外の部分を白とした（二値化した）。

チッピング率は、黒及び白の面積の合計に対する黒の面積の百分率で示した。

面積の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Image-Pro Plus」、伯東株式会社製）を用いた。

[0140] 判定基準は、以下のとおりである（n = 4）。n = 4 の平均値を算出し、◎、○、△を合格とした。

<判定基準>

◎：3%以下の場合

○：3%より大きく7%以下の場合

△：7%より大きく10%以下の場合

×：10%より大きい場合

[0141] また、図4に実施例1に係るチップング率が3%の切削加工体の表面を撮影した光学顕微鏡の写真を示し、図5に比較例1に係るチップング率が10%の切削加工体の表面を撮影した光学顕微鏡の写真を示す。

[0142] [仮焼体のビッカース硬さの測定]

下記実施例及び比較例で得た仮焼体を用い、JIS Z 2244:2020に準拠し測定した。Innovatest社製のFALCON 500を用いて、荷重5kgfにて30秒保持し、HV値を算出した（n=10の平均値）。

[0143] [焼結助剤の含有率の測定]

試料には、下記実施例及び比較例で得た組成物、仮焼体、又は焼結体を用いた。

測定には、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM Reglus 8220、株式会社日立ハイテク製）、及びエネルギー分散型X線分析装置（Aztec Energy X-Max 50、オックスフォード・インストルメンツ社製）を用いて、以下の条件にて測定した（n=3の平均値）。

測定倍率：5千倍

分析モード：面分析

加速電圧：5kV

ワーキングディスタンス：15mm±1mm

X線取出角度：30度

デッドタイム：7%

測定時間：100秒

[0144] [仮焼体の強度の測定]

工具摩耗量の測定に用いた試料と同様に、厚さ14mm、Φ98.5mmの円盤状の仮焼体から、ISO 6872:2015に準拠し、5mm×1

0 mm×50 mmとして試料を切り出し、試料の面及びC面（試料の角を45°の角度で面取りした面）（ISO 6872:2015の7.3.1.2.1参照）を600番のサンドペーパーで長手方向に面仕上げした。

試料は、最も広い面が鉛直方向（荷重方向）を向くように配置し、万能試験機（株式会社島津製作所製「AG-1 100 kN」）を用いて、スパン（支点間距離）は30 mm、クロスヘッドスピードは0.5 mm/分で3点曲げ強さを測定した（ $n=3$ の平均値）。

[0145] [仮焼体の比表面積の測定]

仮焼体の比表面積は、全自動比表面積測定装置（商品名「Mac sorb（登録商標）HM model-1201」、BET流動法（1点法）、株式会社マウンテック製）を用い、JIS Z 8830:2013に準拠して以下の条件でBET比表面積を測定した（ $n=3$ の平均値）。

キャリアガス：ヘリウム（He）

冷却剤：液体窒素（N₂）

吸着ガス：窒素（N₂）

ヘリウムと窒素の混合ガスにおける窒素濃度：30.39%

ガス流量：25 ml/m

並行相対圧 $P/P_0 = 0.2948$

[0146] [アルミナ焼結体の平均結晶粒径の測定方法]

各実施例及び比較例で得られたアルミナ焼結体において、走査電子顕微鏡（商品名「VE-9800」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像を得た。得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、画像解析にて各結晶粒子の結晶粒径を計測した。

結晶粒径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Image-Pro Plus」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだSEM像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。

Image-Pro Plusで得られる結晶粒径とは、結晶粒子の外形

線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として2度刻みに測定して平均化したものである。

各実施例及び比較例のSEM写真像（3視野）において、画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径を計測した。

得られた各粒子の結晶粒径と結晶粒子の個数から結晶粒径の平均値を算出し、得られた算術平均径を焼結体中の平均結晶粒径とした。

「画像端にかかっていない粒子」とは、SEM写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径は、Image-Pro Plusにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。

[0147] [収縮均一性の評価方法]

顆粒のプレスに用いる金型のサイズを変更した点以外は、下記実施例及び比較例に記載された方法で、厚さ14mm、Φ98.5mmの円盤状の仮焼体を作製した。

当該円盤状の仮焼体において、厚さ方向をZ軸とし、Z軸と直行する面から任意にX軸及びY軸を取った。

当該円盤状の仮焼体からCAD/CAM加工にて5mm角の立方体をX軸、Y軸、Z軸と並行になるように15個削り出し、 $n = 1, 2, 3, \dots, 15$ と区別した。

加工体である立方体のそれぞれの寸法を焼結前の寸法として測定し、 $X_1, X_2, \dots, X_{15}, Y_1, Y_2, \dots, Y_{15}, Z_1, Z_2, \dots, Z_{15}$ とし、15個すべてを同一条件である表3に記載の最高焼結温度にて焼結し、焼結体を得た。

実施例及び比較例ごとに、15個の加工体の焼結後の寸法をそれぞれ測定して、 $X'_1, X'_2, \dots, X'_{15}, Y'_1, Y'_2, \dots, Y'_{15}, Z'_1, Z'_2, \dots, Z'_{15}$ とした。

[0148] 各加工体に関するX、Y、及びZの収縮率（S）は、 $S = (\text{焼結後の寸法} - \text{焼結前の寸法}) / \text{焼結前の寸法}$

) / (焼結前の寸法) で求めることができる。例えば、 $S \times 1 = X' \quad 1 / X$ 1 のようにして、求めることができる。

本明細書において、「収縮率 (S)」は、焼結前の加工体のサイズに対する、焼結して収縮した後の加工体のサイズの割合を意味する。

収縮率の平均値は、X、Y、又はZ ごとの収縮率を平均して求めることができる。例えば、 $S \times 1 \sim S \times 15$ の平均値である。

収縮均一性は、前記した各立方体の1 辺の収縮率からその辺と同位置の全 15 個の収縮率の平均値を引くことで求めることができる。

例えば、(X の収縮均一性) = $S \times n - (S \times 1 \sim 15 \text{ の平均値})$ ($n = 1 \sim 15$) で求めることができる。

収縮均一性の指標としては、「X の収縮均一性」の式より得られた数値 (収縮率の偏差) の各値 ($n = 1 \sim 15$) について、15 個すべてが $\pm 0.4\%$ 以内であれば収縮均一性が高いものとして「○」と評価し、一つでも $\pm 0.4\%$ 超であれば収縮均一性が低いものとして「×」と評価した。

[0149] [アルミナ焼結体の透光性の測定方法]

得られたアルミナ焼結体について、厚さ 1.2 mm の平板試料に研磨加工した。当該試料について、オリンパス株式会社製の分光測色計 (商品名「クリスタルアイ」) を用いて、測定モード: 7 band LED 光源で、白背景にて色度を測定した場合の第 1 の明度 (L_w^*) と、同じ試料で、同じ測定装置、測定モード、光源で黒背景にて色度を測定した場合の第 2 の明度 (L_B^*) を測定し、両者の差 ($\Delta L = (L_w^*) - (L_B^*)$) を透光性 (ΔL) とした ($n = 3$ の平均値)。

白背景とは、JIS K 5600-4-1:1999 第 4 部第 1 節に記載の隠ぺい率試験紙の白部を意味し、黒背景とは、前記隠ぺい率試験紙の黒部を意味する。

[0150] [アルミナ焼結体の全光線透過率、直線光透過率の測定方法]

各実施例及び比較例のアルミナ焼結体の各層における全光線透過率、直線光透過率について、以下の方法でアルミナ焼結体を作製して測定した。

まず、直径30mmの金型を用い、厚さ1.0mmのアルミナ焼結体を得られるように、予め原料粉末の投入量を調整してプレス成形を行うことで、各実施例及び比較例の原料粉末からなる成形体を作製した。金型を変更した以外は、各実施例及び比較例に記載された方法で成形体を作製した。

当該成形体を用いる以外は、各実施例及び比較例に記載された方法でアルミナ焼結体を作製した。

[0151] 次に、得られたアルミナ焼結体を表3に記載の最高焼結温度にて2時間保持して焼結させてアルミナ焼結体を作製した。

得られたアルミナ焼結体の両面を鏡面研磨加工し、厚さ1.0mmのアルミナ焼結体とした後、濁度計（日本電色工業株式会社製、「H a z e M e t t e r N D H 4 0 0 0」）を用いて全光線透過率、及び直線光透過率を測定した。

当該測定においてはISO 13468-1及びJIS K 7361-1:1997に準じて測定し、 $n=3$ で測定した平均値を求め、結果を表3に記載した。

[0152] <実施例1>

α -アルミナ原料NXA-100（住友化学株式会社製）100gと塩化マグネシウム0.1g相当とを計量し、エタノール1Lに投入し、超音波分散させた。

これとアルミナ製ビーズとを回転型の容器に入れて、凝集した粒子を含むアルミナ原料をボールミルで粉砕することにより、原料を所望の平均一次粒子径になるまで混合、解砕処理した。平均一次粒子径は、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「P a r t i c a L A - 9 5 0」）を用い、エタノールで希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定した。ボールミル処理時間が約1時間で二次凝集の殆どない所望のスラリーを得た。

[0153] 次に、このスラリーに有機バインダを添加した。

有機バインダには、水系アクリルバインダを用い、 α -アルミナ原料に対

して有機バインダを2.5質量%（スラリー全体に対する有機バインダの含有率）添加し、回転翼で24時間攪拌した。

攪拌後のスラリーを、スプレードライヤで乾燥造粒してアルミナ顆粒を得た。顆粒の平均粒子径は40 μ mであった。この顆粒からなる粉末を、所定のサイズを有する金型に流し込み、大気圧下、150MPaのプレス圧で一軸加圧プレスして成形体を得た。

得られた成形体を電気炉に入れて、室温から10℃/分にて昇温して500℃で2時間係留して有機成分を脱脂し、さらに10℃/分にて表2の通りの仮焼温度まで昇温し、当該仮焼温度で6時間保持し、-0.4℃/分にて徐冷して仮焼体を得た。

次に、得られた仮焼体を大気雰囲気下で、表3に記載の最高焼結温度にて2時間保持して焼結させて焼結体を作製した。

[0154] <実施例2～4>

α -アルミナ原料としてNXA-100又は150（住友化学株式会社製）を用い、仮焼時の最高仮焼温度を、表2となるように変更した以外は、実施例1と同様に行い、仮焼体を得た。

また、表3に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例1と同様にして、焼結体を得た。

[0155] <比較例1>

α -アルミナ原料としてNXA-100の代わりにAA-03（住友化学株式会社製）を用いた以外は、実施例2と同様に行い、仮焼体及び焼結体を得た。

[0156] <実施例8、比較例2>

α -アルミナ原料「NXA-100（住友化学株式会社製）」100gと塩化マグネシウム0.1g相当とを計量し、エタノール1Lに投入し、超音波分散させた。

これとアルミナ製ビーズとを回転型の容器に入れて、ボールミル粉碎により、原料を所望の一次粒子径になるまで混合、解砕処理した。平均一次粒子

径は、株式会社堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Partica LA-950」）を用い、エタノールで希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定した。ボールミル処理時間が約1時間で二次凝集の殆どない所望のスラリーを得た。

[0157] ここで、スラリーを2Lビーカー中で200rpmの回転翼で1時間攪拌した後、回転翼を即時に停止させ、15分間静置した。ビーカーの底には白く粒子が沈んでいるのが目視確認でき、かつ上澄みも濁っている状態であった。このビーカー内部のスラリーのうち、上3分の1を吸い出して比較例2のスラリーとし、ビーカー内部の下3分の1のスラリーを実施例8のスラリーとした。表1において、水ヒ操作で区別し、比較例2を「NXA-100 水ヒ上」と記載し、実施例8を「NXA-100 水ヒ下」と記載した。

[0158] 次に、これらのスラリーにそれぞれ有機バインダを添加した。

有機バインダには、水系アクリルバインダを用い、 α -アルミナ原料に対して2.5質量%（スラリー全体に対する有機バインダの含有率）添加し、回転翼で24時間攪拌した。攪拌後のスラリーを、スプレードライヤで乾燥造粒して顆粒2種類を得た。

[0159] 顆粒の平均粒子径は「NXA-100 水ヒ上」の顆粒と「NXA-100 水ヒ下」の顆粒の2種類とも約40 μ mであった。この顆粒からなる粉末を、所定のサイズを有する金型に流し込み、150MPaのプレス圧で一軸加圧プレスして成形体を得た。成形体を電気炉に入れて、室温から10℃/分にて昇温して500℃で2時間係留して有機成分を脱脂し、さらに10℃/分にて表2の記載の仮焼温度まで昇温し、当該仮焼温度で6時間保持し、最高仮焼温度から-0.4℃/分にて徐冷して実施例8及び比較例2の仮焼体を得た。

また、表3に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例1と同様にし、焼結体を得た。

[0160] <実施例5～7>

実施例 5 については、実施例 1 と同様に行い、仮焼体を得た。

実施例 6 及び 7 については、表 1 に記載の量に焼結助剤の量を変更した以外は実施例 1 と同様に行い、仮焼体を得た。

その後、ノリタケカタナシステム カタナ（登録商標）F-1N（クラレノリタケデンタル株式会社製）を用いて、大気雰囲気下で、表 3 に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、焼結体を得た。

[0161] <実施例 9>

表 2 に示されるように、仮焼時の仮焼温度を変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、仮焼体を得た。

また、表 3 に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、焼結体を得た。

[0162] <実施例 10～12>

α -アルミナ原料として N X A-100 の代わりに表 1 に記載の原料を用い、仮焼体の製造条件を表 2 に記載のものに変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、仮焼体を得た。

実施例 10 では、プレスして得られた成形体を電気炉に入れて、室温から 10℃/分にて昇温して表 2 の通りの仮焼温度まで昇温し、当該仮焼温度で 6 時間保持し、-0.4℃/分にて徐冷して仮焼体を得た。

また、表 3 に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例 1 と同様に行い、焼結体を得た。

[0163] <比較例 3>

仮焼体の製造条件を表 2 に記載のものに変更する以外は、実施例 8 と同様にして、仮焼体を得た。

また、実施例 8 と同様の方法で、焼結体を得た。

[0164] <実施例 13>

真空プレス成形機（商品名「250ton 真空プレス成形機」、株式会社岩城工業製）を用いて、80kN の減圧下において一軸加圧プレスして成形体を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして、仮焼体、及び焼結体を得た。

[0165] ＜実施例 1 4 ～ 1 8＞

表 1 となるように焼結助剤の種類及び量を変更した以外は、実施例 1 と同様にを行い、仮焼体を得た。その後、ノリタケカタナシステム カタナ（登録商標）F-1N（クラレノリタケデンタル株式会社製）を用いて、大気雰囲気下で、表 3 に記載の最高焼結温度に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、焼結体を得た。

[0166] 各実施例及び比較例の結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0167] [表1]

	組成物						
	主原料	焼結助剤 ¹⁾					
		燃焼助剤1		燃焼助剤2		燃焼助剤3	
		種類	量 [ppm]	種類	量 [ppm]	種類	量 [ppm]
実施例1	NXA-100	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例2	NXA-100	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例3	NXA-150	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例4	NXA-150	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例5	NXA-100	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例6	NXA-100	MgCl ₂	150	—	—	—	—
実施例7	NXA-100	MgCl ₂	50	—	—	—	—
実施例8	NXA-100 水ヒ下	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例9	NXA-100	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例10	AKP-53	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例11	AA-04	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例12	NXA-150	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例13	NXA-100	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
実施例14	NXA-100	Mg(OH) ₂	100	—	—	—	—
実施例15	NXA-100	ZrO ₂	100	—	—	—	—
実施例16	NXA-100	ZrO ₂	500	Y ₂ O ₃	57	—	—
実施例17	NXA-100	MgCl ₂	200	ZrO ₂	500	Y ₂ O ₃	57
実施例18	NXA-100	MgCl ₂	1000	ZrO ₂	1000	Y ₂ O ₃	113
比較例1	AA-03	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
比較例2	NXA-100 水ヒ上	MgCl ₂	1000	—	—	—	—
比較例3	NXA-100 水ヒ下	MgCl ₂	1000	—	—	—	—

1) 焼結助剤の量は、元素換算（例えば、MgCl₂が燃焼助剤の場合、M g 元素換算）の値を意味する。

[0168] [表2]

	仮焼体												
	製造条件			平均一次 粒子径 [nm]	相対 密度 [%]	細孔の累積分布			BET 比表面積 [m ² /g]	強度 [MPa]	ビッカース 硬さ [HV]	工具摩耗量 [mm]	チップング率 [%]
	プレス 環境	プレス圧 [MPa]	仮焼温度1) [°C]			D10 [nm]	D90 [nm]	D10/D90					
実施例1	大気圧下	150	800	100	51	36	64	0.56	15	25	62	0.07	◎
実施例2	大気圧下	150	1000	110	51	39	66	0.59	14	45	321	0.14	○
実施例3	大気圧下	150	800	150	52	39	79	0.49	12	13	47	0.02	○
実施例4	大気圧下	150	1000	150	52	40	79	0.51	11	38	287	0.12	○
実施例5	大気圧下	150	800	100	51	36	64	0.56	15	25	62	0.07	◎
実施例6	大気圧下	150	800	100	51	35	63	0.56	15	26	64	0.07	○
実施例7	大気圧下	150	800	100	51	35	63	0.56	15	27	66	0.07	○
実施例8	大気圧下	150	1000	200	53	39	88	0.44	8	45	331	0.14	△
実施例9	大気圧下	150	600	100	50	35	62	0.56	16	10	24	0.01	△
実施例10	大気圧下	100	400	170	45	24	76	0.32	28	16	49	0.02	△
実施例11	大気圧下	50	1300	290	55	29	86	0.34	4.5	41	243	0.19	△
実施例12	大気圧下	15	1200	150	52	41	82	0.50	12	53	370	0.16	△
実施例13	減圧下	150	800	100	53	40	81	0.49	15	27	64	0.09	◎
実施例14	大気圧下	150	800	100	51	38	67	0.57	15	25	60	0.07	○
実施例15	大気圧下	150	800	100	52	41	82	0.50	15	28	69	0.12	○
実施例16	大気圧下	150	800	100	51	41	83	0.49	15	29	71	0.14	○
実施例17	大気圧下	150	800	100	52	39	80	0.49	15	28	70	0.14	○
実施例18	大気圧下	150	800	100	51	38	78	0.49	15	32	75	0.16	○
比較例1	大気圧下	150	1000	400	55	19	79	0.24	5.5	9	29	0.02	×
比較例2	大気圧下	150	800	40	50	18	55	0.33	22	56	510	0.21	○
比較例3	大気圧下	10	1000	200	41	36	92	0.39	10	9	331	0.02	△

1) 最高仮焼温度を表す。

[0169] [表3]

	焼結体					
	最高焼結温度 [°C]	平均結晶粒径 [nm]	収縮均一性 [－]	透光性 ($\angle$ L)	全光線透過率 [%]	直線光透過率 [%]
実施例 1	1375	0.8	○	30.3	73.0	11.2
実施例 2	1400	0.8	○	28.2	71.3	10.5
実施例 3	1400	0.9	○	25.4	66.9	8.2
実施例 4	1400	0.9	○	23.1	64.2	7.8
実施例 5	1450	0.9	○	26.8	70.1	9.8
実施例 6	1450	1.9	○	19.4	51.2	1.2
実施例 7	1450	2.5	○	15.5	30.5	0.8
実施例 8	1400	1.0	○	21.8	55.7	1.6
実施例 9	1400	0.8	○	27.8	70.5	10.1
実施例 10	1325	0.8	○	14.8	32.6	0.5
実施例 11	1400	0.7	○	12.6	30.1	0.5
実施例 12	1400	1.3	○	20.1	52.9	0.7
実施例 13	1375	0.8	○	31.3	74.2	11.4
実施例 14	1450	2.2	○	18.4	45.6	0.9
実施例 15	1450	2.4	○	15.9	40.4	0.8
実施例 16	1450	2.3	○	16.6	43.2	0.8
実施例 17	1450	1.9	○	19.7	48.4	0.9
実施例 18	1450	1.8	○	20.6	50.3	0.9
比較例 1	1400	2.9	○	3.5	20.2	0.0
比較例 2	1400	0.8	○	28.2	68.3	9.1
比較例 3	1400	0.8	×	8.9	23.5	0.3

産業上の利用可能性

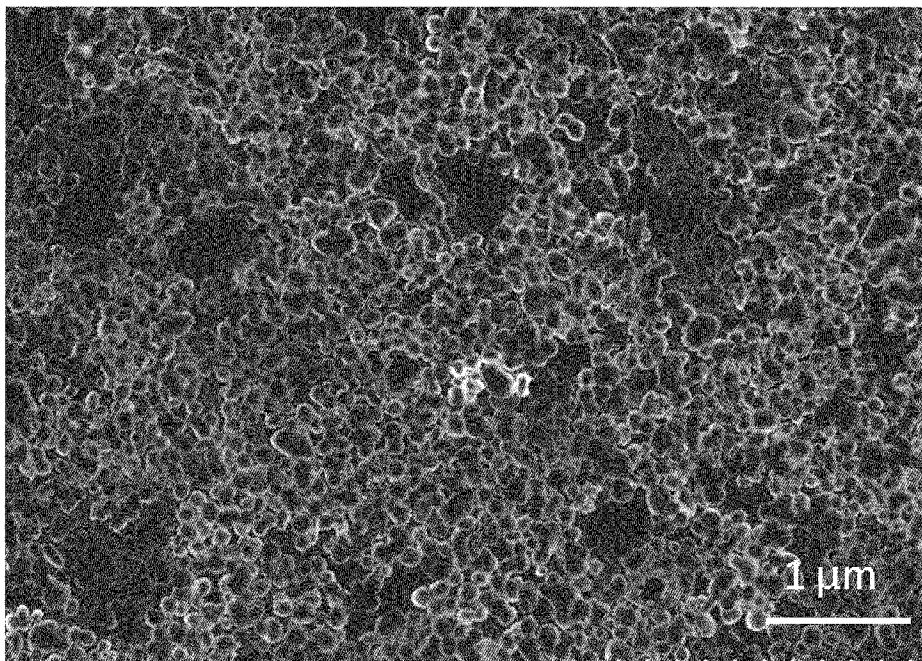
[0170] 本発明の歯科用酸化物セラミックス仮焼体は、CAD／CAMなどの機械加工に好適に使用できる。

請求の範囲

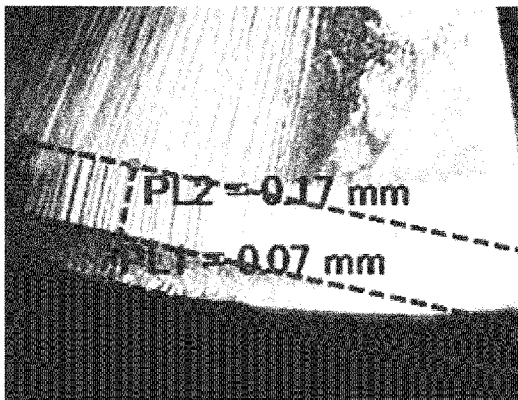
- [請求項1] 平均一次粒子径が50～300nmの酸化物セラミックス粒子及び細孔を含み、細孔の累積分布におけるD10が20nm以上かつD90が90nm以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項2] 相対密度が43～63%である、請求項1に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項3] JIS Z 8830：2013に準拠して測定したBET比表面積が5～25m²/gである、請求項1又は2に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項4] JIS R 1601：2008に準拠して測定した3点曲げ強さが10～50MPaである、請求項1～3のいずれか一項に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項5] JIS Z 2244：2020に準拠して測定したビッカース硬さが350HV₅/30以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項6] 前記酸化物セラミックス粒子が、ジルコニア及び／又はアルミナを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項7] 前記アルミナが、純度99.5%以上の α -アルミナを含む、請求項6に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項8] さらに、焼結助剤を含み、前記焼結助剤が、第2族元素、Ce、Zr、及びYからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む、請求項6又は7に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項9] 熱間静水圧プレス処理を用いずに、1400℃以下で焼成し焼結体とした時の、厚さ1.2mmの焼結体の透光性(ΔL)が9以上、厚さ1.0mmの焼結体のD65光源における全光線透過率が27%以上、及び直線光透過率が0.5%以上である、請求項1～8のいずれか一項に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。

- [請求項10] 熱間静水圧プレス処理を用いずに、 1400°C 以下で焼成し焼結体とした時の、個数基準の平均結晶粒径が $0.3\sim 8.0\mu\text{m}$ となる、請求項1～9のいずれか一項に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体。
- [請求項11] 歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法であって、
酸化物セラミックス組成物を面圧 $5\sim 600\text{MPa}$ にて加圧成形する工程と、得られた成形体を $400\sim 1300^{\circ}\text{C}$ にて大気圧下で焼成する工程と、を含み、
歯科用酸化物セラミックス仮焼体が、平均一次粒子径が $50\sim 300\text{nm}$ の酸化物セラミックス粒子を含み、細孔の累積分布における D_{10} が 20nm 以上かつ D_{90} が 90nm 以下である、歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。
- [請求項12] 前記酸化物セラミックス粒子が、ジルコニア及び／又はアルミナを含む、請求項11に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。
- [請求項13] 前記アルミナが、純度 99.5% 以上の α -アルミナを含む、請求項11又は12に記載の歯科用酸化物セラミックス仮焼体の製造方法。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれか一項に記載の仮焼体を、熱間静水圧プレス処理を用いずに、大気圧下で焼結する工程を含む、歯科用酸化物セラミックス焼結体の製造方法。

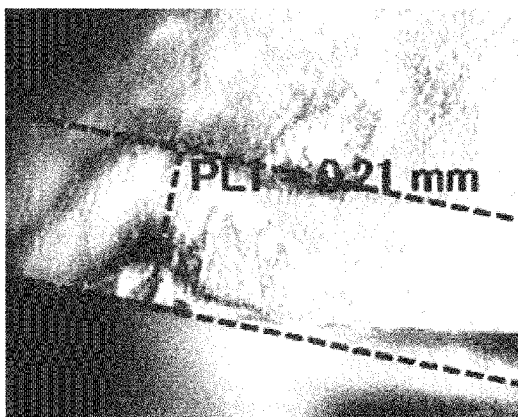
[図1]



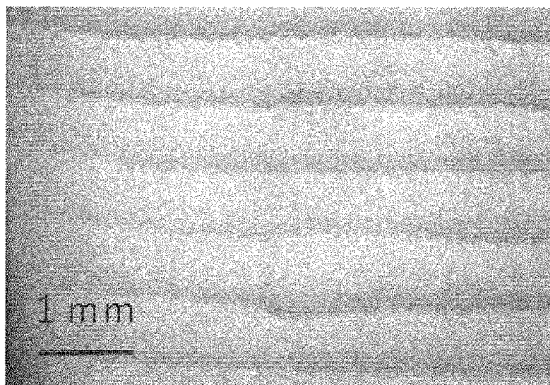
[図2]



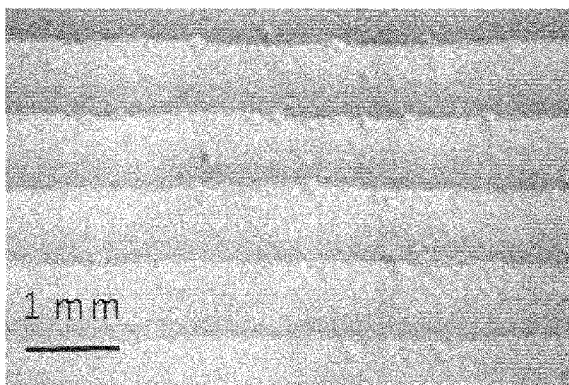
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 6/802**(2020.01)i; **A61K 6/818**(2020.01)i

FI: A61K6/802; A61K6/818

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K6/802; A61K6/818

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Cplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/71348 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 07 April 2022 (2022-04-07) claims, paragraphs [0017], [0050], examples 1, 3-11, etc.	1-14
X	WO 2021/100876 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 27 May 2021 (2021-05-27) claims, examples, paragraphs [0093], [0099], etc.	1-14
X	JP 2018-30775 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 01 March 2018 (2018-03-01) claims, examples, paragraphs [0118]-[0122], etc.	1-14
X	WO 2014/181828 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 13 November 2014 (2014-11-13) claims, examples, paragraphs [0126]-[0130], etc.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2023

Date of mailing of the international search report

20 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/046473

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/71348	A1	07 April 2022	(Family: none)	
WO	2021/100876	A1	27 May 2021	CN 114650967	A
claims, examples, paragraphs [0119], [0125], etc.					
JP	2018-30775	A	01 March 2018	(Family: none)	
WO	2014/181828	A1	13 November 2014	US 2016/0074142	A1
claims, examples, paragraphs [0129]-[0133], etc.					
EP 2995434					A1
CN 105189067					A
KR 10-2016-0007574					A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 6/802(2020.01)i; A61K 6/818(2020.01)i FI: A61K6/802; A61K6/818														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K6/802; A61K6/818														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII); Cplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2022/71348 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 07.04.2022 (2022 - 04 - 07) 特許請求の範囲、[0017]、[0050]、実施例1, 3-11等	1-14												
X	WO 2021/100876 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 27.05.2021 (2021 - 05 - 27) 特許請求の範囲、実施例 [0093]、[0099] 等	1-14												
X	JP 2018-30775 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01) 特許請求の範囲、実施例 [0118] - [0122] 等	1-14												
X	WO 2014/181828 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 13.11.2014 (2014 - 11 - 13) 特許請求の範囲、実施例 [0126] - [0130] 等	1-14												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 10.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 理文 4C 4431 電話番号 03-3581-1101 内線 3452													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046473

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/71348	A1	07.04.2022	(ファミリーなし)	
WO	2021/100876	A1	27.05.2021	CN 114650967 A	
				特許請求の範囲、実施例 [0119]、[0125] 等	
JP	2018-30775	A	01.03.2018	(ファミリーなし)	
WO	2014/181828	A1	13.11.2014	US 2016/0074142 A1	
				特許請求の範囲、実施例 [0129] - [0133] 等	
				EP 2995434 A1	
				CN 105189067 A	
				KR 10-2016-0007574 A	