

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4949020号
(P4949020)

(45) 発行日 平成24年6月6日 (2012. 6. 6)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 41/82 (2006. 01)

C O 4 B 41/82 Z

C O 8 L 71/02 (2006. 01)

C O 8 L 71/02

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 K 3/00

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-515864 (P2006-515864)	(73) 特許権者	504169278
(86) (22) 出願日	平成16年6月9日 (2004. 6. 9)		スリーエム イーエスピーイー アーゲー
(65) 公表番号	特表2006-527156 (P2006-527156A)		ドイツ連邦共和国 8 2 2 2 9 シーフェ
(43) 公表日	平成18年11月30日 (2006. 11. 30)		ルド, イーエスピーイー ブラッツ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/006220	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02004/110959		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成16年12月23日 (2004. 12. 23)	(74) 代理人	100095360
審査請求日	平成19年1月22日 (2007. 1. 22)		弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	03013513. 1	(74) 代理人	100093676
(32) 優先日	平成15年6月13日 (2003. 6. 13)		弁理士 小林 純子
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 均等に着色されたセラミックフレームワークおよびセラミック着色溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 溶媒と、
- b) 前記溶媒に可溶性である金属塩または金属錯体であって、ここで溶液中の金属イオンの量は、0. 01～7. 0重量%の範囲である、金属塩または金属錯体と、
- c) 10, 000～50, 000の範囲のMnを有し、組成物全体の1～8重量%の量のポリエチレングリコールと、
- d) 任意に安定剤と、

を含む、セラミックフレームワークを着色するための溶液であって、

前記金属塩が、希土類元素および／または希土類元素のサブグループおよび／またはI I A族、I V A族、V A族、V I A族、V I I A族、V I I I A族、I B族、I I B族の遷移金属の塩から選択される、溶液。

【請求項 2】

前記溶液が、23℃において、ポリエチレングリコール水溶液（6重量%のポリエチレングリコール35, 000、Mn=14, 000～19, 000）に相当する粘度を有する請求項1に記載の溶液。

【請求項 3】

前記溶媒が、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、グリコール、グリセリンを単独または混合物で含む請求項1または2に記載の溶液。

【請求項 4】

前記金属塩または金属錯体のアニオンが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- から選択される請求項 1～3 のいずれか一項に記載の溶液。

【請求項 5】

前記金属塩または金属錯体が、 La 、 Pr 、 Er 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu または Mn から選択される元素を含む請求項 1～4 のいずれか一項に記載の溶液。

【請求項 6】

安定剤、錯体ビルダー、ビーティング添加剤、緩衝剤またはチキソトロピー物質から選択される添加剤を含む請求項 1～5 のいずれか一項に記載の溶液。

【請求項 7】

a) セラミックフレームワークを提供するステップと、
b) 請求項 1～6 のいずれか一項に記載の溶液を提供するステップと、
c) 前記 b) の溶液により前記セラミックフレームワークを処理するステップと、
d) 前記処理されたセラミックフレームワークを任意で乾燥させるステップと、
e) 前記処理されたセラミックフレームワークを焼成するステップと、
を含む、着色セラミックフレームワークを得るための方法。

【請求項 8】

前記セラミックフレームワークが、室温で約 1～5 分間、溶液によって処理される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ZrO_2 系のセラミックでは、 1300°C よりも高い温度で少なくとも 0.5 時間持続して焼成が行われ、 Al_2O_3 系のセラミックでは、 1350°C よりも高い温度で少なくとも約 0.5 時間持続して焼成が行われる、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記焼成が、約 1300°C よりも高い温度で行なわれる請求項 7～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

セラミックフレームワークの着色が、フレームワークを溶液中に浸漬させることにより達成されるか、あるいはフレームワークへの溶液の塗布が、吹付、ブラッシングによって、またはスポンジもしくは布を用いることによって達成される請求項 7～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の溶液により処理されたセラミックフレームワーク。

【請求項 13】

前記セラミックが予備焼結され、そして吸着性である請求項 12 に記載のセラミックフレームワーク。

【請求項 14】

請求項 7～11 のいずれか一項に記載の方法から得ることができるセラミックフレームワーク。

【請求項 15】

ZrO_2 または Al_2O_3 を含む、請求項 12～14 のいずれか一項に記載のセラミックフレームワーク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックフレームワーク用の着色溶液と、該溶液で着色されたセラミックフレームワークと、均等に着色されたセラミックフレームワークを得るための方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

セラミックフレームワークは、通常、金属塩溶液で着色される。そのためには、塩溶液がセラミック上に塗布されるか、あるいはフレームワーク自体が溶液中に浸漬される。フレームワークはその後乾燥され、色を定着させるために焼成される。

【0003】

この点において、(特許文献1)は、水およびその中に溶解されたパラジウム含有化合物から本質的になるセラミック着色溶液について記載している。溶液は、さらに、アルコール、グリコール、グリコールエーテルまたはポリエチレングリコールなどの共溶媒を含有してもよい。

【0004】

10

(特許文献2)は、TiおよびFe成分の混合物を含有する同様の溶液について言及している。

【0005】

(特許文献3)は、希土類元素またはサブグループ元素のうちの少なくとも1つの塩または錯体を、確定した濃度で含有するイオンまたは錯体含有溶液によって、セラミックを着色することについて言及している。溶液は、安定剤、錯体ビルダー (complex builder)、顔料およびビーティング (beating) 添加剤のような添加剤を含有してもよい。

【0006】

従来技術で記載された方法の欠点は、乾燥および／または焼成の工程中に生じる力が、金属イオンを表面に向かって不均一な形で移行させ、それにより、義歯学的な作業全体の審美性を損ねるかもしれないことである。

20

【0007】

そのタイプの移行を防止するための1つの方法は、高分子量の可溶性物質の添加であろう。これは、通常、全ての成分の拡散に影響を与え、それにより所望の効果がもたらされる。

【0008】

一方、このような添加剤は、通常、粘度の実質的な増大をもたらし、系の全体的な極性を変更することによって湿潤挙動の変化をもたらし得る。このような効果は、結果として、セラミックの細孔内への溶液の浸透を低下させ、それにより作業時間を過度に増大させることが多い。

30

【0009】

もう1つの欠点は、高分子添加剤が、利用できる水のかなりの部分を結合することによって金属イオンの溶解度を低下させ、そして沈殿を促進するか、あるいは劣化しやすいことによって溶液の貯蔵寿命の安定性も低下させることであろう。

【0010】

また添加剤は、焼成工程の間に、残渣を残すことなく、あるいはセラミックフレームワークの組成および完全性に影響を与えることなく、熱分解可能でなければならない。

【0011】

【特許文献1】独国特許出願公開第19619168A1号明細書

40

【特許文献2】DE19619165C1A1

【特許文献3】国際公開第00/46168A1号パンフレット

【特許文献4】国際公開第00/4618A1号パンフレット

【特許文献5】独国特許出願公開第10052203A1号明細書

【非特許文献1】Amdt/Mueller, Polymercharakterisierung, Hanse Verlag, 1996

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、改善された特性を有するセラミックフレームワーク用の着色

50

溶液を提供することである。

【0013】

更なる目的は、不利な分離傾向を防止するが、系の他の全ての所望の特性を保持するセラミックフレームワーク用の着色溶液を提供することである。

【0014】

また更なる目的は、焼成後に、セラミックフレームワークのより少ない焼結変形をもたらす着色溶液を提供することである。

【0015】

また更なる目的は、均等に着色されたセラミックフレームワークをもたらす着色溶液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

驚くことに、

金属塩と、

約1,000～約200,000の範囲のMnを有するポリエチレングリコールまたはその誘導体と、

溶媒と、

任意に安定剤と、

を含み、ポリエチレングリコールが組成物全体の約0.5～約10重量%の量で存在する溶液を提供することで、上記の問題が対処されることが分かった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

従って、本発明は、セラミックフレームワークを着色するための溶液、前記溶液で着色されたセラミックフレームワーク、およびセラミックフレームワークの着色方法に関する。

【0018】

ポリエチレングリコールまたはその誘導体の添加は、驚くことに、粘度に対して有害な影響を少しも示さず、溶液の貯蔵寿命安定性に影響を与えない。

【0019】

それどころか、驚くことに、酸化的劣化に対する添加剤の安定化に起因することを考慮すれば、この添加剤は、塩基性の塩が沈殿するのを防止することにより貯蔵寿命安定性を維持しさえする。

【0020】

ポリエチレンオキシドおよびその誘導体を用いるさらに肯定的で驚くべき効果は、焼結工程の間に生じる変形に対する肯定的な影響である。従って、本発明の着色溶液を用いて、幅広に広がるフレームワーク（3単位よりも多い）の適合を改善することが可能である。

【0021】

さらに、3M ESPE社（3M ESPE AG）のラバ（Lava）TMフレームの現行の取扱説明書（08/02版）において提言されるように歯科技工士が浸透工程中に圧力を用いる絶対的な必要性は存在しない。

【0022】

本発明の意味の範囲内における「含む（comprise）」および「含有する（contain）」という用語は非網羅的な特徴のリストを紹介する。同様に、「1つ」という単語は、「少なくとも1つ」の意味で理解されるべきである。

【0023】

本発明の溶液は、予備焼結された様々な組成のセラミック本体、特に、それぞれZrO₂および／またはAl₂O₃を含むもの、あるいは好ましくは本質的にZrO₂および／またはAl₂O₃からなるものに塗布することができる。これらの組成物は、当業者には既知である（例えば、（特許文献4）を参照）。ZrO₂は、好ましくは、Y₂O₃で安定化され

10

20

30

40

50

る。

【0024】

着色の目的のために有用な金属塩は、例えば、（特許文献3）の特に3頁に記載されている。有用な金属塩は、好ましくは、La、Prおよび／またはErのような希土類元素または希土類元素のサブグループから選択される。また、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、VIIIA族、IIIA族、IB族、IIB族の遷移金属の塩、特にFe、Co、Ni、CuおよびMnの塩も有用である。Fe、MnおよびErの組み合わせが特に好ましい（元素周期表、サージェント・ウェルチ・サイエンティフィック・カンパニー（SARGENT-WELCH Scientific Company）、イリノイ州60077、1980を参照）。 10

【0025】

使用される溶媒に可溶性であるほぼ全ての金属塩を使用することができる。好ましいのは、 Cl^- 、 Br^- 、 J^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- をアニオンとして有する金属塩または金属錯体である。

【0026】

上記の文献（特許文献3）は明確に記載されており、その開示は参照によって援用され、特に上記箇所に開示された金属塩に関する開示は、本発明の開示の一部であると見なされる。

【0027】

金属イオンは、セラミックフレームワークの適切な着色を達成するのに十分な量で溶液中に含有される。 20

【0028】

例えば、約0.01～約15.0重量%の範囲、好ましくは約0.1～約10.0重量%の範囲、より好ましくは約0.1～約7.0重量%の範囲の金属イオンの量で良好な結果を達成することができる。

【0029】

本発明の意味におけるポリエチレンオキシドまたはポリエチレンオキシドの誘導体は、一般に、主として $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ 基を含むプレポリマーポリエーテルである。

【0030】

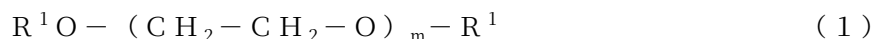
ポリエチレングリコールは、好ましくは、適切な量の上記の金属イオンを含有する溶媒中に溶解性または分散性でなければならない。 30

【0031】

市場において入手可能なこのような物質は、単純なポリエチレングリコールから、末端基が修飾されたポリエチレンオキシド、他のプレポリマー、好ましくはポリプロピレンオキシドおよびポリ-THFとのジマー、トリマーおよびマルチブロックコポリマー、エチレンオキシドの重合のための出発材料としてモノマー、ジマーおよびポリヒドロキシ化合物を用いる任意のタイプの末端基修飾種およびエトキシ化骨格まで、非常に様々である。

【0032】

使用されるポリエチレンオキシドは、好ましくは、式（1）



（ R^1 は、H、アシル、アルキル、アリール、アルキルアリール、ポリプロピルグリコール、ポリ-THFであり、好ましくはH、アセチル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、パルミチル、ステアリル、オレイル、アリル、フェニル、p-アルキルフェニル、ポリプロピレングリコール、ポリ-THFであり、そしてmは約20～約5000、好ましくは約200～約2000、より好ましくは約400～約1000である）、または式（2）



（ R^2 は任意の有機残基であり、エトキシ化のためのp個のアンカーポイントおよび約3～約30個の炭素原子を有し、あるいはプロピレンオキシドまたはテトラヒドロフラン 50

のプレポリマー、好ましくはグリセリル ($p=3$)、TMP (トリメチロールプロパン-トリール、 $p=3$)、TME (トリメチロールエタントリール、 $p=3$)、ペンタエリトリール-テトラール ($p=4$)、ジペンタエリトリール-ヘキサール ($p=6$)、BPA (ビスフェノール-A-ジール、 $p=2$)、ポリプロピレングリコール-ジール ($p=2$)、およびポリテトラメチレングリコール-ジール ($p=2$) であり、 $m=n \times p$ = 約 20 ~ 約 5,000、好ましくは約 200 ~ 約 2,000、より好ましくは約 400 ~ 約 1,000 であり、そして $p=2 \sim$ 約 10、好ましくは 2 ~ 約 6 である) で表すことができる。

【0033】

P および n は、物質中のエチレンオキシドの平均含量が、以下の式 (3)

$$\% \text{エチレンオキシド} = m \times 44.05 \times 100 / Mn \text{ (物質)} \quad (3)$$

に従って約 50% を超えるか、あるいはそれに等しいような値に限定される。Mn (物質) は、使用されるそれぞれのポリエーテルオキシドまたはエトキシル化合物の平均分子量である。

【0034】

単純なポリエチレングリコールは最も高い水溶解度を示すが、セグメント化誘導体は、必要に応じて、界面活性剤的な (tensidic) 特性を加えることができる。

【0035】

ポリエチレンのほかに、ポリエチレンおよび誘導体の混合物を使用することもできる。

【0036】

上記のポリエチレンオキシドの好ましい例は、

ポリ- (エチレングリコール) - ブロッカー-ポリ- (プロピレングリコール) - ブロッカー-ポリ- (エチレングリコール) (アルドリッチ (Aldrich) Art. - No.

: 54, 234-2) Mn = 14, 600、82.5% エチレングリコール、

ポリエチレングリコール (VWR Art. No. : 817008) M = 10,000、ヒドロキシル数: 9 ~ 12、

ポリエチレングリコール (VWR Art. No. : 818892) M = 35,000、ヒドロキシル数: 3 ~ 4、

グリセリン-エトキシレート (アルドリッチ Art. - No. : 40, 186-4) Mn = 1,000、

ペンタエリトリットエトキシレート (15/4 EO/OH) (アルドリッチ Art. - No. : 41, 873-0) Mn = 797、

1, 1, 1-トリスヒドロキシメチル-プロパン-エトキシレート (20/3 EO/OH) (アルドリッチ Art. - No. : 41, 617-7) Mn = 1,104、

ポリエチレングリコールジメチルエーテル (アルドリッチ Art. - No. : 44, 590-8) Mn = 約 2,000、溶融範囲: 52 ~ 55°C、

ビスフェノール A-エトキシレート (15 EO/フェノール) (アルドリッチ Art. No. : 41, 661-4) Mn = 約 1,500)、

ブリジ (Br i j) (登録商標) 700 (アルドリッチ Art. No. : 46-638-7) Mn = 約 4,670) である。

【0037】

本発明の着色溶液は溶媒も含む。溶媒は、好ましくは、使用される金属イオンを溶解させることができなければならない。典型的な溶媒は、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールのようなアルコール、アセトンのようなケトン、ならびに水とアルコールおよび/またはケトンおよび/またはエチレングリコールおよび/またはグリセリンとの混合物である。

【0038】

ポリエチレンオキシドの数平均分子量 (Mn) は、約 1,000 ~ 約 200,000 の範囲、好ましくは約 10,000 ~ 約 100,000 の範囲、より好ましくは約 20,000 ~ 約 50,000 の範囲でなければならない。

【0039】

Mnが約500またはそれ以下の範囲であれば、使用されるポリエチレングリコールの含量は増大されるべきである。

【0040】

Mnが約200, 000よりも大きければ、使用されるポリエチレングリコールは溶液中に十分に可溶性ではなく、均一な混合物を得ることは困難である。

【0041】

数平均分子量(Mn)は、例えば、(非特許文献1)に記載されるように、当業者に知られた手順に従って決定することができる。決定すべき分子量によっては、異なる測定方法を適用することが必要かもしれない(以下を参照)。

10

【0042】

一般に、ポリエチレンオキシドは、所望の効果が得られ、焼成後に得られるセラミックフレームワークが均等に着色されるような量で添加されるべきである。

【0043】

ポリエチレンオキシドは、着色溶液の約0.5~約10重量%の範囲の量、好ましくは約1~約8重量%の範囲の量、または約1~約5重量%の範囲の量、または約4~約8重量%の範囲の量で添加することができる。

【0044】

量が上記の範囲外であれば、達成される着色効果は、特に彩度に関して十分でないかもしれない。

20

【0045】

約10,000~約50,000の範囲のMnを有するポリエチレンオキシドを、約4~約8重量%の量で添加して、良好な結果を達成することができる。

【0046】

セラミックフレームワークの細孔の十分な湿潤および細孔への十分な浸透が達成されるように、使用される溶液は、好ましくは、適切な粘度を有するべきである。23℃でポリエチレングリコール水溶液(約6重量%のポリエチレングリコール35,000、Mn=14,000~19,000)に相当する粘度を有する溶液を用いて、良好な結果を得ることができる。ポリエチレングリコール35,000は、メルク・シュハルト社(Merck Schuchardt OHG)、D-85662ホーエンブルン(Hohenb 30

30

【0047】

溶液の粘度が高くなれば、色値は明るくなり得る。

【0048】

溶液の粘度が低くなれば、色値は均一でなくなり得る。

【0049】

メトキシフェノールヒドロキノン、トパノール(Topanol)A、アスコルビン酸などの安定剤、EDTA、NTA、クエン酸、乳酸などの錯体ビルダー、および一時バインダーなどのビーティング添加剤、アセテートまたはアミノ緩衝剤などの緩衝剤、および多糖類のようなチキソトロピー物質、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、カラギナン、ポリビニルピロリドンのように、更なる添加剤を着色溶液に添加することができる。

40

【0050】

また、本発明は、

セラミックフレームワークを提供するステップと、

上記のような溶液を提供するステップと、

b)に記載されるような溶液でセラミックフレームワークを処理するステップと、

処理されたセラミックフレームワークを任意で乾燥させるステップと、

処理されたセラミックフレームワークを焼成するステップと、

を含む方法にも関する。

50

【0051】

セラミックフレームワークの着色は、フレームワークを溶液中に浸漬させることにより達成することができる。しかしながら、吹付、ブラッシングによって、あるいはスポンジまたは布を用いて溶液をフレームワークに塗布することもできる。

【0052】

セラミックフレームワークは、通常、室温で約1～約5分間、好ましくは約2～約3分間、溶液により処理される。

【0053】

好ましくは、圧力は用いられない。

【0054】

着色されたセラミックフレームワークの乾燥は絶対的に必要なわけではないが、焼成に必要なとされる時間を短縮し、そして好ましくない不均一な着色効果を避けるために好ましい。

【0055】

焼成条件は、使用されるセラミック材料に依存する。

【0056】

ZrO₂系のセラミックでは、焼成は通常、約1300℃よりも高い温度、好ましくは約1400℃よりも高い温度、より好ましくは約1450℃よりも高い温度で行なわれ、少なくとも約0.5時間、好ましくは少なくとも約1時間、より好ましくは少なくとも約2時間持続される。

【0057】

Al₂O₃系のセラミックでは、焼成は通常、約1350℃よりも高い温度、好ましくは約1450℃よりも高い温度、より好ましくは約1650℃よりも高い温度で行なわれ、少なくとも約0.5時間、好ましくは少なくとも約1時間、より好ましくは少なくとも約2時間持続される。

【0058】

また本発明は、本発明の溶液で着色されたセラミックフレームワーク、および上記の方法で得ることができるセラミックフレームワークにも関する。

【0059】

本発明の着色溶液は、顔料のように表面にのみ色を付けるが大量には付けない有機着色剤または着色手段を必ずしも含まない。

【0060】

本発明は、実施例によって以下に説明される。

【実施例】

【0061】

1,000～40,000の範囲の数平均分子量を有するポリエチレングリコールのMnの値を決定するために、以下の方法を使用することができる。

【0062】

装置としては、Pt-滴定電極(titrode)および高オーム参照電極を有するタイトロプロセッサ(Titroprocessor)(TIP)が使用され、使用すべき化学薬品は、2NのKOH/メタノール、50.0mlのDMFに溶解された2.5mlの無水酢酸、100mlのDMFに溶解された2.5gの4-ジメチルアミノピリジン(触媒溶媒)、THF、H₂Oである。すべての物質は無水(<0.01%の水)でなければならない。

【0063】

分析すべき特定の量の物質が容器内に入れられ、必要であれば暖められて20mlのTHFに溶解される。10.0mlの触媒溶媒および5.0mlの無水酢酸試薬の添加後、混合物は、室温で30分間、密封容器内で攪拌される。その後、2.0mlのH₂Oが添加され、そして混合物は、室温でさらに10分間攪拌される。0.2NのKOH/メタノールを用いて滴定が行なわれる。3つのブランク値が決定されて、平均値を決定するため

10

20

30

40

50

に使用される。

【0064】

計算は次のように行なわれる。

【数1】

$$\text{OH-当量} = \frac{IW[\text{mg}]}{(BW[\text{ml}] - V[\text{ml}]) * F[\text{mol/l}]}$$

【数2】

$$\text{OH-数} = \frac{(BW[\text{ml}] - V[\text{ml}]) * F[\text{mol/l}] * M[\text{g/mol}]}{IW[\text{g}]} \quad 10$$

I W = 初期重量

B W = ブランク値

V = 体積

F = 標準滴定剤の濃度

M = 56.11 [g/mol]

M n = 56100 / OH-数

M n = OH-当量 * 分子中のOH基の数 20

【0065】

10,000～200,000の範囲の数平均分子量を有するポリエチレングリコールでは、サイズ排除クロマトグラフィ（SEC）を使用することができる。

【0066】

ポリマーは、移動相としてのテトラヒドロフラン（THF、p. a.、BHTで安定化される）に溶解され、次に、示差屈折率検出器を用いてSECにより分析される。ポリエチレングリコール（PEG）外部標準（8個のSEC標準、420～108,000 g/mol、例えばフルカ（Fluka）から）の回帰分析によって、分子量のキャラクタリゼーションが達成される。

【0067】

30

分析は、粒径5ミクロンのカラムSDV、8.0mm×30cm、10,000 Å、500 Åおよび100 Åのカラム（独国マインツのPSSから）、ならびに粒径10ミクロンのプレカラムSDV、8.0×50mm、100 Å（独国マインツのPSSから）と共に示差屈折計（屈折率検出器）および電子積分器（electronic integrator）を備え、長期にわたり一定の1.0ml/分の流れを与えることができる液体クロマトグラフにより行なわれる。流速は1.0ml/分でなければならない。

【0068】

独国マインツのPSSからのWinGPC、サイズ排除クロマトグラフィソフトウェアを使用して、得られたデータを分析することができる。

【0069】

40

全てのPEG標準についての平均保持時間が、全てのPEG標準のlog₁₀MWと共に計算される。PEG分子量（MW）の校正曲線が作成され、平均保持時間がPEG標準のlog₁₀MWに対してプロットされて、三次多項式の適合が得られる。相関係数（R²）は、>0.99でなければならない。SECソフトウェアを用いてPEGサンプルの分子量が計算される。ピークMW（MP）、重量平均MW（MW）、数平均MW（MN）、および多分散性（DP）の値を得ることができる。

【0070】

略語

h 高さ、2.3mm

w 幅、3.1mm

50

l	長さ、37.0 mm
H	焼結変形を示す
A	試験片／ディスク、ディスクの厚さ1.5 mm
B	測定領域
r	半径、3.0 mm
d	サンプル直径、15.0 mm
c	中心
b 1	境界 1
b 2	境界 2
b 3	境界 3
b 4	境界 4
L	輝度（100 = 白、0 = 黒）
a *	赤－緑軸
b *	黄－青軸

10

【0071】

着色セラミックフレームワークの変形を評価するための試験を以下のように実施した。

【0072】

市販のLavaTM装置を用いて、LavaTMブリッジ（粉砕、染色および焼結）と同様に、棒形状のサンプル（寸法 h^*w^*l ：3*4*48 [mm]、焼結前）を加工した。

【0073】

20

予備焼結したジルコニア（ブリッジのためのLavaTMフレームブランク）を粉砕し、その後、マイクロブラシおよび圧縮空気で粉塵を除去した。粉砕したサンプルをLavaTMフレームシェード染色液のうちの1つ（F5、F5*）の中に2分間浸漬させた。その後、過剰に付着した染色液を吸収紙で除去した。後部ブリッジのための2つのLavaTM焼結支持体（20 mm直径）（湾曲した白金ワイヤ）上に各サンプルを置いた。サンプルの長さワイヤ間の距離の割合はブリッジの焼結と同様であった。標準焼結プログラムを用いて、LavaTM加熱炉（Therm furnace）で焼成を行なった。

【0074】

焼結後、投影機を用いて、Hで示されるサンプルの変形を測定した。

【0075】

30

使用したフレームシェード溶液をFS5（ポリエチレングリコールを含有しない溶液）およびFS5*（ポリエチレングリコールを含有する溶液）と命名した。

【0076】

溶液FS5は、1.9重量%の金属イオン、1.5重量%の有機バインダーを含んでいた。溶液FS5*はさらに、6重量%のPEG（Mn = 35,000）を含んでいた。

【0077】

【表 1】

表 1.

フレームシェード		FS 5	FS 5*	FS 5*	FS 5*	無着色
乾燥時間		3.5 h	3.5 h	3 h	無	該当なし
加熱炉、r. t.		Y	Y	空気		該当なし
		H [mm]	H [mm]	H [mm]	H [mm]	H [mm]
サンプル No	1	0.258	0.056	0.034	0.143	0.033
	2	0.192	0.054	0.026	0.145	0.034
	3	0.179	0.052	0.032	0.156	0.048
	4	0.152	0.072	0.014	0.122	0.039
	5	0.192	0.070	0.034	0.075	0.036
平均[mm]		0.200	0.061	0.028	0.128	0.038
標準偏差[mm]		0.033	0.009	0.008	0.032	0.006

【0078】

上記の表1から、ポリエチレングリコールを含有しない着色溶液の代わりにポリエチレングリコールを含有する着色溶液を用いると、焼成後に測定される色付きテストバーの変形を低減できることが明らかになる。

【0079】

色付きジルコニアディスクの均一性

均一性を市販のハンター（Hunter）Labシステムを用いて決定し、DIN 5033 Farbmessung Teil 1-8（Normvalenz-System、 $L^*a^*b^*$ -Farbraum nach CIE、1976）、DIN 6174 Farbmétrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIE-LAB-Formel、DIN 55981（ISO 787-25）Farbabstandsbestimmung ΔE^* に従って、製造業者の取扱説明書（Hunter Lab、Corp.）に従う標準操作手順を用いて測定し、サンプル寸法、校正および測定手順を決定した。

【0080】

この測定システムに対する更なる暗示は、（特許文献5）の3頁、56行目～4頁、6行目にも見出すことができ、これは参照によって援用される。

【0081】

使用したフレームシェード溶液は、FS 4および6（ポリエチレングリコールを含有しない溶液）ならびにFS 4*および6*（ポリエチレングリコールを含有する溶液）と命名される。

【0082】

溶液FS 4は、5.0重量%の金属イオン、1.5重量%の有機バインダーを含んでいた。溶液FS 4*はさらに、6.0重量%のPEG 35,000（ $M_n=14,000\sim 19,000$ ）を含んでいた。

【0083】

溶液FS 6は、1.4重量%の金属イオン、1.5重量%の有機バインダーを含んでいた。溶液FS 6*はさらに、6.0重量%のPEG 35,000（ $M_n=14,000\sim$

19,000)を含んでいた。

【0084】

【表2】

表2

底側				
FS 4	L*	a*	b*	不透明度 (Opac.)
中心	68.65	2.80	24.52	92.52
境界 1	69.20	2.53	24.27	92.63
境界 2	68.76	2.71	24.69	92.29
境界 3	68.87	2.78	24.89	92.44
境界 4	68.98	2.71	24.82	92.43
最小/最大の差	0.55	0.27	0.62	0.34
平均	68.89	2.71	24.64	92.46
標準偏差 (%)	0.212	0.106	0.249	0.125

【0085】

【表3】

表3

上側				
FS 4	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.71	3.77	27.11	91.99
境界 1	67.29	4.07	28.65	91.81
境界 2	67.62	3.73	27.31	91.75
境界 3	67.84	3.69	27.20	91.91
境界 4	67.97	3.66	27.24	91.92
最小/最大の差	0.68	0.41	1.54	0.24
平均	67.69	3.78	27.50	91.88
標準偏差 (%)	0.258	0.165	0.646	0.095
上側/底側の差	1.21	-1.08	-2.86	0.59

【0086】

【表 4】

表 4

底側				
FS 4*	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.87	3.41	26.55	92.87
境界1	67.92	3.43	26.75	92.74
境界 2	67.92	3.35	26.56	92.60
境界 3	67.82	3.45	26.96	92.62
境界 4	67.87	3.47	26.96	92.72
最小/最大の差	0.10	0.12	0.41	0.27
平均	67.88	3.42	26.76	92.71
標準偏差 (%)	0.042	0.046	0.203	0.108

10

【0087】

【表 5】

	上側			
FS 4*	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.17	4.13	26.42	92.53
境界 1	67.32	4.09	26.62	92.48
境界 2	67.34	4.06	26.33	92.34
境界 3	67.52	3.97	26.12	92.39
境界 4	67.46	4.01	26.38	92.63
最小/最大の差	0.35	0.16	0.50	0.29
平均	67.36	4.05	26.37	92.47
標準偏差 (%)	0.136	0.063	0.180	0.115
上側/底側の差	0.52	-0.63	0.38	0.24

20

30

【0088】

【表 6】

表 5

底側				
FS 6	L*	a*	b*	不透明度 (Opaz.)
中心	67.99	0.11	22.10	93.98
境界 1	68.41	-0.13	21.32	94.12
境界 2	68.43	-0.14	21.41	93.94
境界 3	67.96	0.20	22.64	93.79
境界 4	68.15	0.12	22.37	93.96
最小/最大の差	0.47	0.34	1.32	0.33
平均	68.19	0.03	21.97	93.96
標準偏差 (%)	0.224	0.156	0.583	0.118

【0089】

【表 7】

表 6

上側				
FS 6	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.31	0.38	23.61	93.65
境界 1	66.64	0.71	25.01	93.13
境界 2	67.00	0.52	24.47	93.02
境界 3	68.01	0.09	22.56	93.50
境界 4	67.63	0.28	23.22	93.59
最小/最大の差	1.37	0.62	2.45	0.63
平均	67.32	0.40	23.77	93.38
標準偏差 (%)	0.533	0.235	0.977	0.284
上側/底側の差	0.87	-0.36	-1.81	0.58

【0090】

【表 8】

表 7

底側				
FS 6*	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.19	0.14	21.15	94.34
境界1	67.21	0.10	21.36	94.22
境界2	67.34	0.06	20.92	94.24
境界3	67.32	0.09	21.04	94.17
境界4	67.26	0.10	21.03	94.14
最小/最大の差	0.15	0.08	0.44	0.20
平均	67.26	0.10	21.10	94.22
標準偏差 (%)	0.066	0.029	0.167	0.077

10

【0091】

【表 9】

表 8

上側				
FS 6*	L*	a*	b*	不透明度
中心	67.03	0.22	20.34	94.13
境界1	67.13	0.18	20.07	94.19
境界2	67.17	0.17	20.29	94.02
境界3	67.32	0.11	20.01	94.11
境界4	67.08	0.17	20.39	94.01
最小/最大の差	0.29	0.11	0.38	0.18
平均	67.15	0.17	20.22	94.09
標準偏差 (%)	0.111	0.039	0.169	0.076
上側/底側の差	0.12	-0.07	0.8	0.13

20

30

【0092】

上記表 2～8 から、ポリエチレングリコールを含有しない着色溶液の代わりにポリエチレングリコールを含有する着色溶液を用いて、色付きディスクの均一性を改善できることが明らかになる。

40

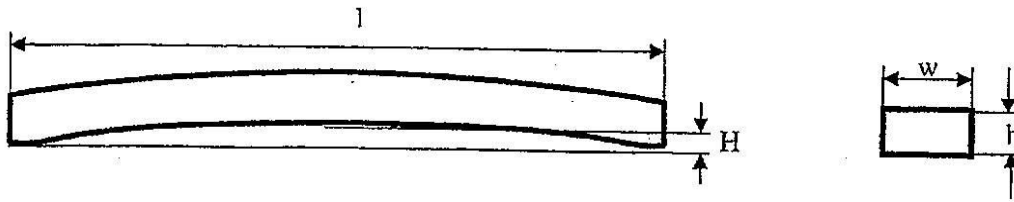
【図面の簡単な説明】

【0093】

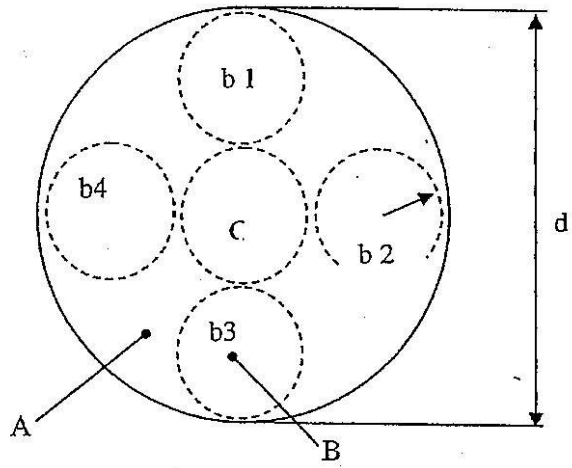
【図 1】着色セラミックフレームワークの焼成後の変形を評価するために使用される典型的なテストバーを示す。

【図 2】着色方法の均一性の結果を評価するために使用される典型的なセラミックディスク（ジルコニア）を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ビッシンガー, ピーター

ドイツ連邦共和国, 8 6 9 1 1 ディーセン, ヴォーホールザーシュトラッセ 1 0

(72)発明者 ハオプトマン, ホルガー

ドイツ連邦共和国, 8 2 4 0 4 シンデルスドルフ, バイルバークシュトラッセ 3 2

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 3 6 2 8 0 (J P, A)

特開平 0 5 - 0 4 3 3 6 1 (J P, A)

特開昭 6 2 - 1 5 8 1 8 3 (J P, A)

特開 2 0 0 2 - 3 4 8 4 9 6 (J P, A)

特開平 0 8 - 3 3 7 4 8 4 (J P, A)

米国特許第 6 4 6 4 7 6 5 (U S, B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C04B 41/80-41/91

C08L 71/02

C08K 3/00