

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6585075号  
(P6585075)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C03B 32/02 (2006.01)	C03B 32/02
C03C 3/083 (2006.01)	C03C 3/083
C03C 3/085 (2006.01)	C03C 3/085
C03C 3/087 (2006.01)	C03C 3/087
C03C 3/093 (2006.01)	C03C 3/093

請求項の数 35 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-559594 (P2016-559594)
(86) (22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)
(65) 公表番号	特表2017-511292 (P2017-511292A)
(43) 公表日	平成29年4月20日 (2017.4.20)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/056675
(87) 國際公開番号	W02015/144866
(87) 國際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)
審査請求日	平成29年11月30日 (2017.11.30)
(31) 優先権主張番号	102014104401.0
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014.3.28)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	504013395 デグデント・ゲーエムベーハー ドイツ連邦共和国、63457 ハナウ、 ローデンバッハーレ・ショセー 4
(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(74) 代理人	100153051 弁理士 河野 直樹
(74) 代理人	100179062 弁理士 井上 正
(74) 代理人	100189913 弁理士 鵜飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケイ酸リチウムガラスプランクおよびケイ酸リチウムガラスセラミックプランクの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3 μm × 1.5 μmを有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>-Y=T<sub>AB</sub>、150-Y 350 およびT<sub>AU</sub> 1400 とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度Aで行う工程とを含む方法。

## 【請求項 2】

安定剤の組成が9~20重量%である請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3 μm × 1.5 μmを有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>-Y=T<sub>AB</sub>、150-Y 350 およびT<sub>AU</sub> 1400 とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度Aで行う工程とを含む方法。

10

20

つて保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - T_{A_B}$  とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A、5 K / 秒 A 100 K / 秒で、温度  $T_M$  600 で行う工程とを含む方法。

**【請求項 4】**

安定剤の組成が 9 ~ 20 重量 % である請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

温度  $T_M$  が 600  $T_M$  650 である請求項 3 または 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

$ZrO_2$ 、 $HfO_2$  またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量 % の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径  $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \times 1.5 \mu m$  を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度  $T_{A_U}$ 、1450  $T_{A_U}$  1600 で溶融させ、溶融物を容器内で時間  $t_H$ 、 $t_H$  1 時間にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - Y = T_{A_B}$ 、150 Y 350 および  $T_{A_U}$  1400 とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A、5 K / 秒 A

100 K / 秒で、温度  $T_M$ 、 $T_M$  600 で行う工程とを含む方法。

**【請求項 7】**

安定剤の組成が 9 ~ 20 重量 % である請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

温度  $T_M$  が 600  $T_M$  650 である請求項 6 または 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記溶融物を容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を、 $T_{A_U} - Y = T_{A_B}$ 、150 Y 350 で流出させることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記原材料の溶融を温度  $T_{A_U}$ 、1450  $T_{A_U}$  1600 で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 11】**

使用する前記粉末は更に、粒径  $d_{10} = 0.5 \times$  および / または  $d_{90} = 1.5 \times$  を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 12】**

使用する前記粉末は更に、 $d_{10} = 0.5 \times$  および  $d_{90} = 1.5 \times$ 、 $0.3 \mu m \times 1.5 \mu m$  を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記溶融物は、受器に充填するときに、温度  $T_B$  1150  $T_B$   $T_{A_B}$  であること特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記原材料またはこの原材料の溶融物を、前記容器において、溶融温度  $T_{A_U}$  で、時間  $t_H$ 、 $t_H$  1 時間にわたって保持することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記原材料またはこの原材料の溶融物を、前記容器において、溶融温度  $T_{A_U}$  で、時間  $t_H$  2 時間  $t_H$  7 時間にわたって保持することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記溶融物を前記容器内において対流によって均質化することを特徴とする請求項 1 ~

10

20

30

40

50

8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

均質化の間に前記容器内の前記溶融物を冷却することを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

前記容器内の前記溶融物を、その流出領域において、温度  $T_{A-B}$  1200  $T_{A-B}$  1300 冷却することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記安定剤は、90重量%超の  $ZrO_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 20】

前記安定剤は、95重量%超の  $ZrO_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記安定剤は、97.5重量%超の  $ZrO_2$  を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記原材料を前記容器内で溶融し、その中で均質化した後、前記溶融物を直ちに前記受器に充填することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記原材料を前記容器内で溶融し、その中で対流によって均質化した後、前記溶融物を直ちに前記受器に充填することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 24】

前記容器内の溶融物を、温度  $T_M$ 、 $T_M$  600 まで、冷却速度 A、5K / 秒 A 100K / 秒で冷却することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 25】

前記プランクの組成は重量%で、

$SiO_2$	46.0 ~ 72.0
$Li_2O$	10.0 ~ 25.0
$ZrO_2$	8.0 ~ 20.0
$Al_2O_3$	0.1 ~ 8.0
$K_2O$	0.1 ~ 5.0
$CeO_2$	0.0 ~ 4.0
$B_2O_3$	0.0 ~ 4.0
$Na_2O$	0.0 ~ 4.0
$Tb_4O_7$	0.0 ~ 2.5

少なくとも1種の核形成剤 1.0 ~ 10.0 および

少なくとも1種の添加剤 0.0 ~ 4.0

を含み、

前記添加剤は、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$  および  $Y_2O_3$  からなる群より選択される少なくとも1種の酸化物であり、

合計が100重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 26】

少なくとも1種の核形成剤は  $P_2O_5$  であることを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記プランクの組成は重量%で、

$SiO_2$	58 ~ 60
---------	---------

50

$\text{Li}_2\text{O}$	13.5 ~ 20.5
$\text{ZrO}_2$	9.0 ~ 12.5
核形成剤、	3.0 ~ 7.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5 ~ 6.0
$\text{K}_2\text{O}$	0.5 ~ 3.5
$\text{CeO}_2$	0.5 ~ 2.5
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 ~ 3
$\text{Na}_2\text{O}$	0 ~ 3
$\text{Nb}_4\text{O}_7$	0 ~ 1.5

を含み、

10

合計が 100 重量 % である

ことを特徴とする請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

核形成剤は  $\text{P}_2\text{O}_5$  であることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項によって製造されたケイ酸リチウムガラスプランクを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックプランクを製造する方法であって、前記受器に充填してその中で冷却した後、前記溶融物に第 1 の熱処理  $W_1$  を、熱処理温度  $T_{w_1}$  で熱処理時間  $t_{w_1}$  にわたって、620  $T_{w_1}$  800 で、および / または 1 分  $t_{w_1}$  200 分にわたって施す、方法。

20

【請求項 30】

熱処理温度  $T_{w_1}$  が 650  $T_{w_1}$  750 である請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

熱処理時間  $t_{w_1}$  が 10 分  $t_{w_1}$  60 分である請求項 29 または 30 記載の方法。

【請求項 32】

前記第 1 の熱処理  $W_1$  を 2 つの段階で行い、第 1 の段階において温度  $T_{s_{t_1}}$  を 630  $T_{s_{t_1}}$  690 に設定し、および / または第 2 の段階において温度  $T_{s_{t_2}}$  を 720  $T_{s_{t_2}}$  780 に設定することを特徴とする請求項 29 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 33】

前記第 1 の熱処理  $W_1$  の後、ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクに第 2 の熱処理  $W_2$  を、熱処理温度  $T_{w_2}$  で熱処理時間  $t_{w_2}$  にわたって、800  $T_{w_2}$  1040 で、および / または 5 分  $t_{w_2}$  200 分にわたって施すことを特徴とする請求項 29 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 34】

熱処理温度  $T_{w_2}$  が、800  $T_{w_2}$  900 であることを特徴とする請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

熱処理時間  $t_{w_2}$  が 5 分  $t_{w_2}$  30 分であることを特徴とする請求項 33 または 34 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  およびこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量 %、好ましくは 9 ~ 20 重量 % の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクの製造方法に関する。また、本発明は、ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクの製造方法、およびこのケイ酸リチウムガラスセラミックプランクの使用にも関する。また、本発明は、ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクの使用、および歯科製品にも関する。

【0002】

50

ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクは、その強度および生体親和性のために、歯科補綴の分野において有用であることがわかっている。ケイ酸リチウムプランクが主たる結晶相としてメタケイ酸リチウムを含んでいる場合には、工具の過度の摩耗なしに容易な機械加工が可能である。その後に熱処理を行い、その間に製品を二ケイ酸リチウムガラスセラミックに転換すると、高い強度が得られる。また、良好な光学特性および良好な化学安定性も得られる。それぞれの方法は、D E 19750794 A1、またはD E 10336913 B4に開示されている。

#### 【0003】

酸化ジルコニア、酸化ハフニウムおよびこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1つの安定剤、特に酸化ジルコニアを、炭酸リチウム、石英、酸化アルミニウムなどの出発原料に添加すると、これらが通常の初期成分であるが、強度が向上し、良好な透明度に達することが示されている。初期組成における安定剤の重量パーセントは、20%程度でありうる。この点に関しては、D E 102009060274 A1、またはWO 2012/175450 A1、WO 2012/175615 A1、WO 2013/053865 A2、またはEP 2662342 A1を参照されたい。

#### 【0004】

しかし、実際には、最終的な結晶化の後、すなわち特に二ケイ酸リチウムがケイ酸リチウムガラス中に主要な結晶相として存在するようになった段階で、安定剤、特に酸化ジルコニアが、その前には酸化リチウムガラス相中に完全に固溶していたにもかかわらず、再結晶化するという問題が生じる。

#### 【0005】

本発明の目的の1つは、後のあらゆる熱処理の間、特に二ケイ酸リチウムが主要な結晶相として存在する場合に、安定剤が再結晶化しないことを確実する、ケイ酸リチウムガラスプランクの製造方法を提供することである。

#### 【0006】

他の態様によれば、溶融物を注入して、歯科製品たとえば圧縮ペレットを工業的規模で再生産可能な仕方で成形できるか、またはC A D / C A Mによって機械加工されるプロックにモールドできることを確実することを目的とする。モールドへの充填時には、モールド内で溶融物のいわゆる「スロッシング」を防止して、固化した成形体の所望の滑らかで水平に延びる表面が得られないことを避けるようにする。

#### 【0007】

解決手段として、1または2以上の態様は、本発明の、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9~20重量%の安定剤を含むケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、
  - 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわたって保持する工程と、
  - 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub> T<sub>AB</sub>とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度Aで行う工程と
- を含む方法を提供する。

#### 【0008】

また、本発明は、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9~20重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわた

10

20

30

40

50

つて保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - T_{A_B}$  とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程と  
を含む方法を特徴とする。

#### 【0009】

本発明によれば、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$  またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量% の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径  $d_{5_0} = 10 \times, 0.3 \mu m \times 1.5 \mu m$  を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度  $T_{A_U}$  で溶融させ、溶融物を容器内で時間  $t_H$  にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - T_{A_B}$  とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A、5 K / 秒 A 100 K / 秒で、温度  $T_M$ 、 $T_M = 600$  、特に 600  $T_M = 650$  まで行う工程と  
を含む方法を含む。

#### 【0010】

また、本発明は、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$  またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量% の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径  $d_{5_0} = 10 \times, 0.3 \mu m \times 1.5 \mu m$  を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度  $T_{A_U} = 1450$   $T_{A_U} = 1600$  で溶融させ、溶融物を容器内で時間  $t_H$ 、 $t_H = 1$  時間にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - T_{A_B}$  とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程と  
を含む方法に関する。

#### 【0011】

特に、本発明は、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$  またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量% の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径  $d_{5_0} = 10 \times, 0.3 \mu m \times 1.5 \mu m$  を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度  $T_{A_U} = 1450$   $T_{A_U} = 1600$  で溶融させ、溶融物を容器内で時間  $t_H$ 、 $t_H = 1$  時間にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度  $T_{A_B}$  を  $T_{A_U} - Y = T_{A_B}$ 、 $Y = 150$   $Y = 350$  および  $T_{A_U} = 1400$  とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A、5 K / 秒 A 100 K / 秒で、温度  $T_M$ 、 $T_M = 600$  、特に 600  $T_M = 650$  まで行う工程と  
を含む方法に関する。

#### 【0012】

驚くべきことに、粉末形態にある安定剤、特に酸化ジルコニア粉末が、 $0.3 \sim 1.5 \mu m$  の粒径  $d_{5_0}$  を有する場合には、溶融物をモールドに充填して冷却し、1回または複数回の熱処理を施して、二ケイ酸リチウム結晶を形成させた場合でも、十分に固溶してこの状態に留まる、すなわちアモルファス相、すなわちガラスで存在することが示された。同時に、凝集による問題が生じないという利点がある。

20

30

40

50

## 【0013】

用語  $d_{50}$ 、 $d_{10}$  および  $d_{90}$  は、それぞれ、粒子の 50%、10% および 90% が、粒径の所与の値よりも小さい粒径をもつことを意味する。

## 【0014】

「スロッシング」を防止するためには、ガラス溶融物が容器から流出する際に、流出温度  $T_{AB}$  が  $1200 \sim T_{AB} \sim 1350$ 、好ましくは  $1250 \sim T_{AB} \sim 1300$

であることが有利であり、この際、モールドに充填するまで、冷却が特に  $1150$  よりも低くならないのがよく、モールド内での冷却後にケイ酸リチウムガラスプランクの最終形状に不都合がないことがわかっている。

## 【0015】

10

溶融物を、原材料が溶融し、攪拌装置のような機械的手段を必要とせずに対流によって均質化される温度に対して冷却することによって、溶融物を再現性よくモールドに充填しうるとともに水平に平坦な表面を可能にする粘度を示すという利点がある。また、再結晶化の防止は、モールド内の溶融物を、安定剤材料の核形成を防ぐ  $5 \text{ K/s} \sim 100 \text{ K/s}$  の冷却速度で冷却することによって補助されるであろう。この冷却速度は、少なくとも温度  $T_M = 600$ 、特に  $600 \sim T_M \sim 650$  まで適用される。

## 【0016】

次いで、一般的な技術および方法で室温までの冷却を行うことができる。

## 【0017】

20

溶融物の均質化も重要であり、溶融物を  $1500$  と使用するるつぼ材料たとえばプラチナ合金の耐熱強度との間の温度  $T_{AU}$  で少なくとも 1 時間、特に 2 ~ 7 時間にわたって保持するのが有利なことがわかっている。多段階の溶融は不要である。

## 【0018】

したがって、本発明は、原材料を容器内で溶融させ、その内で特に対流によって均質化させた後に、溶融物を直ちにモールドへ流入することも特徴とする。

## 【0019】

結果として、本発明は、溶融物の均質化に関して不都合を生じさせることなく、フリットを製造して再溶融する必要がないことを特徴とし、好ましくは従来技術から差別化している。したがって、従来技術に照らして、本発明は概して、より短い製造時間またはよりコスト効率の高いプランク製造を提供する。

30

## 【0020】

勿論、本発明は、製造したフリットを再溶融させることを排除しない。

## 【0021】

対流によって均質化されるモールド内の溶融物を、均質化工程の間に冷却することもできる。このようにするには、溶融物を、たとえば 2 ~ 6 時間の期間にわたって  $1450 \sim T_1 = 1550$  の温度  $T_1$  に保った後、時間  $t_2$  にわたって  $1200 \sim t_2 \sim 1300$  に保ち、次いでモールドに注入して充填する。

## 【0022】

本発明は特に、使用する前記粉末が更に、粒径  $d_{10} = 0.5 \times$  および / または  $d_{90} = 1.5 \times$ 、特に  $d_{10} = 0.5 \times$  および  $d_{90} = 1.5 \times, 0.3 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$  を満たすことを特徴とする。

40

## 【0023】

これらの二次的な条件により、粒径の小さな粒子の量を少なくし、凝集を起こさないことを確実にする。同様に、粒径の大きな粒子の数を制限することにより、必要な程度での安定剤の固溶を確実にする。

## 【0024】

特に、安定剤が、90重量%超の  $\text{ZrO}_2$ 、特に 95重量%超の  $\text{ZrO}_2$ 、好ましくは 97.5重量%超の  $\text{ZrO}_2$  を含むことを条件とする。

## 【0025】

好ましくは、プランクは重量%で以下の成分を含む：

50

S i O <sub>2</sub>	4 6 . 0 ~ 7 2 . 0
L i <sub>2</sub> O	1 0 . 0 ~ 2 5 . 0
Z r O <sub>2</sub>	8 . 0 ~ 2 0 . 0
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 1 ~ 8 . 0
K <sub>2</sub> O	0 . 1 ~ 5 . 0
C e O <sub>2</sub>	0 . 0 ~ 4 . 0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 0 ~ 4 . 0
N a <sub>2</sub> O	0 . 0 ~ 4 . 0
T b <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0 . 0 ~ 2 . 5

少なくとも 1 種の核形成剤 1 . 0 ~ 1 0 . 0 、たとえば P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、および 10

少なくとも 1 種の添加剤 0 . 0 ~ 4 . 0

ここで、合計は 1 0 0 重量%である。

#### 【 0 0 2 6 】

添加剤は、B a O、C a O、M g O、M n O、E r<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P r<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、S m<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、T i O<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる群より選択される少なくとも 1 種の酸化物を用いることができる。

#### 【 0 0 2 7 】

さらに、本発明は、上述した 1 または 2 以上の製造工程に従って製造されたケイ酸リチウムガラスブランクを用いる、ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクの製造方法であつて、受器に充填してその中で冷却した後、溶融物に第 1 の熱処理 W<sub>1</sub> を、熱処理温度 T<sub>w<sub>1</sub></sub> で熱処理時間 t<sub>w<sub>1</sub></sub> にわたって、6 2 0 T<sub>w<sub>1</sub></sub> 8 0 0 、特に 6 5 0 T<sub>w<sub>1</sub></sub> 7 5 0 で、および / または 1 分 t<sub>w<sub>1</sub></sub> 2 0 0 分、好ましくは 1 0 分 t<sub>w<sub>1</sub></sub> 6 0 分にわたって施す方法を特徴とする。 20

#### 【 0 0 2 8 】

これらの工程により、核形成およびメタケイ酸リチウム結晶を生じさせる。

#### 【 0 0 2 9 】

このようなケイ酸リチウムガラスセラミックブランクは、最小限の工具の摩耗で容易に機械加工できる。また、このようなブランクは、所望の形状にプレス加工できる。

#### 【 0 0 3 0 】

特に最終的な結晶化を達成する、特に二ケイ酸リチウム結晶を形成するか、またはメタケイ酸リチウム結晶を二ケイ酸リチウム結晶に転換するには、第 1 の熱処理 W<sub>1</sub> の後、ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクに第 2 の熱処理 W<sub>2</sub> を、熱処理温度 T<sub>w<sub>2</sub></sub> で熱処理時間 t<sub>w<sub>2</sub></sub> にわたって、8 0 0 T<sub>w<sub>2</sub></sub> 1 0 4 0 、好ましくは 8 0 0 T<sub>w<sub>2</sub></sub> 9 0 0 で、および / または 5 分 t<sub>w<sub>2</sub></sub> 2 0 0 分、好ましくは 5 分 t<sub>w<sub>2</sub></sub> 3 0 分にわたって施す。 30

#### 【 0 0 3 1 】

好ましくは、核形成および予備結晶化、または最終結晶化をもたらす熱処理のためには、以下の温度値および加熱速度を選択する。第 1 の熱処理に関しては、特に 2 つの段階で行い、第 1 の段階において温度を 6 4 0 ~ 6 8 0 に保ち、第 2 の保持段階において温度を 7 2 0 ~ 7 8 0 に保つ。各々の工程において、加熱された成形体を、所定の時間にわたって維持し、この際、第 1 の工程で時間は好ましくは 3 5 ~ 4 5 分間、第 2 の段階で 1 5 ~ 2 5 分間である。 40

#### 【 0 0 3 2 】

このようなケイ酸リチウムガラスセラミックブランクは、高い透明度と化学的安定性を示す。これらはその強度によっても特徴付けられる。安定剤、特に酸化ジルコニアの析出物は観察されない。したがって、前記ケイ酸リチウムガラスブランクは特に歯科材料または歯科材料の成分に適しており、ここでありうる用途は、たとえばインレー、アンレー、ブリッジ、ベニア、ファセット、クラウン、部分的クラウン、アバットメントの形状にある成型歯科製品を含む。

#### 【 0 0 3 3 】

10

20

40

50

特に、ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクは、C A D / C A Mによってきわめて容易に機械加工され、ここで、さらなる熱処理の後に、高度に透明で、高強度の製品が得られ、これは高い化学安定性を有する。

#### 【0034】

さらなる本発明の詳細、利点および特徴は、特許請求の範囲およびその特徴そのものおよび／または組み合わせだけではなく、以下の例からも導かれる。

#### 【0035】

原材料、たとえば炭酸リチウム、石英、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムを、肉眼で見て均質な混合物が得られるまで、タンブラーーミキサーを用いて工業的な規模で混合した。こうして、酸化ジルコニウム粒子の粒径が互いに異なる合計5種類の混合物を製造した。10

#### 【0036】

実施した試験のための試験片の組成は、重量%で以下の通りであった：

S i O <sub>2</sub>	5 8 ~ 6 0
L i <sub>2</sub> O	1 3 . 5 ~ 2 0 . 5
Z r O <sub>2</sub>	9 . 0 ~ 1 2 . 5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3 . 0 ~ 7 . 5
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 5 ~ 6 . 0
K <sub>2</sub> O	0 . 5 ~ 3 . 5
C e O <sub>2</sub>	0 . 5 ~ 2 . 5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 3
N a <sub>2</sub> O	0 ~ 3
T b <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0 ~ 1 . 5

#### 【0037】

##### 例1

粒径d<sub>50</sub>=約15μm、d<sub>10</sub>=10.8μmおよびd<sub>90</sub>=34.9μmをもつ酸化ジルコニウム粉末を用いた。20

#### 【0038】

混合物を、白金合金からなる高耐熱性るつぼ中において1450で2.25時間にわたって溶融させた。次に、溶融物を、まず1450で30分間維持し、次に1250で30分間維持して、るつぼ中で冷却した。次いで、溶融物を、機械加工される、1~2cm<sup>3</sup>の体積をもつ圧縮ペレットまたはブロックに適した複数のモールドに注入した。冷却速度を600まで70K/秒とした後、室温までの冷却を行った。アモルファスの、したがって透明なガラスが得られた。次に、成形体に結晶化焼結を施し、この際、第1の熱処理の間に成形体を60分間にわたって660に保った後、第2の熱処理の間に8分間にわたって850に保った。次に、室温までの冷却を行った。ガラスセラミックの検査によって、酸化ジルコニウム析出物が観察され、これがガラスセラミックを不透明にしていた。

#### 【0039】

##### 例2

粒径d<sub>50</sub>=約0.7μm、d<sub>10</sub>=0.2μmおよびd<sub>90</sub>=2.2μmをもつ酸化ジルコニウム粉末を用いた。40

#### 【0040】

混合物を、白金合金からなる高耐熱性るつぼ中において1450で溶融させ、この温度に6時間維持した。次いで、溶融物を、機械加工される、1~2cm<sup>3</sup>の体積をもつ圧縮ペレットまたはブロックに適した複数のモールドに注入した。冷却速度を600まで70K/秒とした。その後、室温までの冷却を行った。アモルファスの、したがって透明なガラスが得られた。次に、成形体に結晶化焼結を施した。核形成または予備結晶化のために、ガラスをまず2K/分の加熱速度で室温から660まで昇温させ、この温度に40分間維持した。次いで、10K/分の加熱速度で750までさらに昇温させた。この50

温度を20分間維持した。次いで、最終結晶化を850で8分間にわたって行った。その後、室温まで冷却した。ガラスセラミックの検査によって、酸化ジルコニウム析出物は観察されなかった。

#### 【0041】

##### 例3

粒径  $d_{50}$  = 約 0.7 μm、 $d_{10}$  = 0.2 μm および  $d_{90}$  = 2.2 μm をもつ酸化ジルコニウム粉末を用いた。

#### 【0042】

混合物を、白金合金からなる高耐熱性るつぼ中において6時間にわたって1500で溶融させた。その後、溶融物を冷却し、30分にわたって1250に維持した。次いで、溶融物を、機械加工される、1~2 cm<sup>3</sup>の体積をもつ圧縮ペレットまたはブロックに適した複数のモールドに注入した。冷却速度を600まで70K/秒とした。その後、室温までの冷却を行った。アモルファスの、したがって透明なガラスが得られた。次に、成形体に結晶化焼結を施した。核形成または予備結晶化のために、ガラスをまず2K/分の加熱速度で室温から660まで昇温させ、この温度に40分間維持した。次いで、10K/分の加熱速度で750までさらに昇温させた。この温度を20分間維持した。次いで、最終結晶化を850で8分間にわたって行った。その後、室温まで冷却した。ガラスセラミックの検査によって、酸化ジルコニウム析出物は観察されなかった。

#### 【0045】

##### 例5

粒径  $d_{50}$  = 約 5 μm、 $d_{10}$  = 0.3 μm、 $d_{90}$  = 5.8 μm をもつ酸化ジルコニウム粉末を用いた。

#### 【0046】

混合物を、白金合金からなる高耐熱性るつぼ中において4時間にわたって1500で溶融させた。その後、溶融物を冷却し、1時間にわたって1450に維持した。次いで、溶融物を、機械加工される、1~2 cm<sup>3</sup>の体積をもつ圧縮ペレットまたはブロックに適した複数のモールドに注入した。冷却速度を600まで70K/秒とした。その後、室温までの冷却を行った。アモルファスの、したがって透明なガラスが得られた。次に、成形体に結晶化焼結を施し、この際、第1の熱処理の間に成形体を60分間にわたって660(予備結晶化)に保った後、第2の熱処理の間に8分間にわたって850(最終結晶化)に保った。次いで、室温までの冷却を行った。ガラスセラミックの検査によって、多数の小さな酸化ジルコニウム析出物が観察され、これがガラスセラミックを不透明にしていた。

#### 【0047】

上述した例からわかるように、粒径  $d_{50}$  = 0.7 μm の酸化ジルコニウム粉末、1500の溶融温度、溶融温度よりも低い流入温度を用いることによって、酸化ジルコニウムの析出を示さないガラスセラミック成形体を製造しうる。このガラスセラミック成形体は高い透明度を有していた。化学的および機械的な検査は、高い耐久性および強度を示した。

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub> またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9~20 重量% の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスプランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径  $d_{50}$  = x、0.3 μm × 1.5 μm を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T<sub>AU</sub> で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t<sub>H</sub> にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T<sub>AB</sub> を T<sub>AU</sub> T<sub>AB</sub> とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程と

10

20

30

40

50

を含む方法。

[ 2 ] ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9～20重量%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>-Y=T<sub>AB</sub>、150Y350およびT<sub>AU</sub>1400とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度Aで行う工程とを含む方法。  
10

[ 3 ] ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9～20重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>T<sub>AB</sub>とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度A、5K/秒A100K/秒で、温度T<sub>M</sub>、T<sub>M</sub>600、特に600  
T<sub>M</sub>650まで行う工程と  
20

を含む方法。

[ 4 ] ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9～20重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>、1450T<sub>AU</sub>1600で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>、t<sub>H</sub>1時間にわたって保持する工程と、  
30

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>T<sub>AB</sub>とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度Aで行う工程と  
を含む方法。

[ 5 ] ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも8重量%、好ましくは9～20重量%の安定剤の組成をもつケイ酸リチウムガラスランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径d<sub>50</sub>=x、0.3μm×1.5μmを有する工程と、  
40

- 前記原材料を容器内において温度T<sub>AU</sub>、1450T<sub>AU</sub>1600で溶融させ、溶融物を容器内で時間t<sub>H</sub>、t<sub>H</sub>1時間にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度T<sub>AB</sub>をT<sub>AU</sub>-Y=T<sub>AB</sub>、150Y350およびT<sub>AU</sub>1400とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度A、5K/秒A100K/秒で、温度T<sub>M</sub>、T<sub>M</sub>600、特に600T<sub>M</sub>650まで行う工程と  
を含む方法。

[ 6 ] 前記溶融物を容器から流出温度T<sub>AB</sub>、T<sub>AU</sub>-Y=T<sub>AB</sub>、150Y350で流出させることを特徴とする[1]、[2]または[3]に記載の方法。  
50

[ 7 ] 前記原材料の溶融を温度  $T_{AB}$ 、1450  $T_{AU}$  1600 で行うこと  
を特徴とする [ 1 ]、[ 2 ] または [ 3 ] に記載の方法。

[ 8 ] 使用する前記粉末は更に、粒径  $d_{10} = 0.5 \times$  および / または  $d_{90} = 1.5 \times$  特に  $d_{10} = 0.5 \times$  および  $d_{90} = 1.5 \times$  、 $0.3 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$  を満たすことを特徴とする [ 1 ]、[ 2 ]、[ 3 ]、[ 4 ] または [ 5 ] に記載の方法。

[ 9 ] 前記溶融物は、受器に充填するときに、温度  $T_B$ 、1150  $T_B$   $T_{AB}$  であることを特徴とする [ 1 ]、[ 2 ]、[ 3 ]、[ 4 ] または [ 5 ] に記載の方法。

[ 10 ] 前記原材料またはこの原材料の溶融物を、前記容器において、溶融温度  $T_A$  で、時間  $t_H$ 、 $t_H$  1 時間、特に 2 時間  $t_H$  7 時間にわたって保持することを特徴とする [ 1 ]、[ 2 ]、[ 3 ]、[ 4 ] または [ 5 ] に記載の方法。  
10

[ 11 ] 前記溶融物を前記容器内において対流によって均質化し、必要ならば、均質化の間に前記容器内の前記溶融物を冷却することを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の方法。

[ 12 ] 前記容器内の前記溶融物を、その流出領域において、温度  $T_{AB}$ 、特に 1200  $T_{AB}$  1300 に冷却することを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の方法。

[ 13 ] 前記安定剤は、90 重量 % 超の  $ZrO_3$ 、特に 95 重量 % 超の  $ZrO_3$ 、好ましくは 97.5 重量 % 超の  $ZrO_3$  を含むことを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の方法。  
20

[ 14 ] 前記原材料を前記容器内で溶融し、その中で特に対流によって均質化した後、前記溶融物を直ちに前記受器に充填することを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の方法。

[ 15 ] 前記容器内の溶融物を、温度  $T_M$ 、 $T_M$  600 まで、冷却速度 A、5 K / 秒 A 100 K / 秒で冷却することを特徴とする [ 1 ]、[ 2 ] または [ 4 ] に記載の方法。

[ 16 ] 前記プランクの組成は重量 % で、

$\text{SiO}_2$	46.0 ~ 72.0
$\text{Li}_2\text{O}$	10.0 ~ 25.0
$ZrO_2$	8.0 ~ 20.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1 ~ 8.0
$\text{K}_2\text{O}$	0.1 ~ 5.0
$\text{CeO}_2$	0.0 ~ 4.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.0 ~ 4.0
$\text{Na}_2\text{O}$	0.0 ~ 4.0
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.0 ~ 2.5

少なくとも 1 種の核形成剤 1.0 ~ 10.0、たとえば  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、および

少なくとも 1 種の添加剤 0.0 ~ 4.0

を含み、

前記添加剤は、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  からなる群より選択される少なくとも 1 種の酸化物であり。  
40

合計が 100 重量 % である

ことを特徴とする [ 1 ] ~ [ 15 ] のいずれかに記載の方法。

[ 17 ] 前記プランクの組成は重量 % で、

$\text{SiO}_2$	58 ~ 60
$\text{Li}_2\text{O}$	13.5 ~ 20.5
$ZrO_2$	9.0 ~ 12.5
核形成剤、特に $\text{P}_2\text{O}_5$	3.0 ~ 7.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5 ~ 6.0

<u>K<sub>2</sub>O</u>	0 . 5 ~ 3 . 5
<u>CeO<sub>2</sub></u>	0 . 5 ~ 2 . 5
<u>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	0 ~ 3
<u>Na<sub>2</sub>O</u>	0 ~ 3
<u>Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub></u>	0 ~ 1 . 5

を含み、

合計が 100 重量 % である

ことを特徴とする [1] ~ [16] のいずれかに記載の方法。

[18] [1] ~ [5] のいずれかによって製造されたケイ酸リチウムガラスプランクを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックプランクを製造する方法であって、前記受器に充填してその中に冷却した後、前記溶融物に第 1 の熱処理 W<sub>1</sub> を、熱処理温度 T<sub>w<sub>1</sub></sub> で熱処理時間 t<sub>w<sub>1</sub></sub> にわたって、620 T<sub>w<sub>1</sub></sub> 800 、特に 650 T<sub>w<sub>1</sub></sub> 750 で、および / または 1 分 t<sub>w<sub>1</sub></sub> 200 分、好ましくは 10 分 t<sub>w<sub>1</sub></sub> 60 分にわたって施す方法。

[19] 前記第 1 の熱処理 W<sub>1</sub> を 2 つの段階で行い、特に、第 1 の段階において温度 T<sub>s<sub>t<sub>1</sub></sub></sub> を 630 T<sub>s<sub>t<sub>1</sub></sub></sub> 690 に設定し、および / または第 2 の段階において温度 T<sub>s<sub>t<sub>2</sub></sub></sub> を 720 T<sub>s<sub>t<sub>2</sub></sub></sub> 780 に設定することを特徴とする [18] に記載の方法。

[20] 前記第 1 の熱処理 W<sub>1</sub> の後、ケイ酸リチウムガラスセラミックプランクに第 2 の熱処理 W<sub>2</sub> を、熱処理温度 T<sub>w<sub>2</sub></sub> で熱処理時間 t<sub>w<sub>2</sub></sub> にわたって、800 T<sub>w<sub>2</sub></sub> 1040 、好ましくは 800 T<sub>w<sub>2</sub></sub> 900 で、および / または 5 分 t<sub>w<sub>2</sub></sub> 200 分、好ましくは 5 分 t<sub>w<sub>2</sub></sub> 30 分にわたって施すことを特徴とする [18] または [19] に記載の方法。

[21] [18] ~ [20] のいずれかに記載のケイ酸リチウムガラスセラミックプランクの歯科材料または歯科材料の成分としての使用。

[22] [18] ~ [20] のいずれかに記載のケイ酸リチウムガラスセラミックプランクからなる歯科製品。

10

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 3 C 3/097 (2006.01) C 0 3 C 3/097  
A 6 1 C 13/083 (2006.01) A 6 1 C 13/083

(74)代理人 100199565  
弁理士 飯野 茂  
(72)発明者 シュッサー、ウド  
ドイツ連邦共和国、6 3 7 5 5 アルツェナオ、レーンシュトラーセ 12  
(72)発明者 フォルマン、マルクス  
ドイツ連邦共和国、6 3 5 7 1 ゲルンハウゼン、ウンター・ローデ 39

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開2 0 1 1 - 2 2 5 4 4 1 (JP, A)  
特開2 0 0 7 - 0 0 8 7 5 7 (JP, A)  
国際公開第2 0 1 2 / 1 7 5 4 5 0 (WO, A 1)  
特表2 0 1 4 - 5 2 0 0 6 1 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 B 1 / 0 0 - 5 / 4 4  
C 0 3 B 8 / 0 0 - 8 / 0 4  
C 0 3 B 1 9 / 1 2 - 2 0 / 0 0  
C 0 3 B 2 3 / 0 0 - 3 5 / 2 6  
C 0 3 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 4  
C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0