

(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 I

C O 3 B	32/02	(2006. 01)	C O 3 B	32/02
C O 3 C	3/083	(2006. 01)	C O 3 C	3/083
C O 3 C	3/085	(2006. 01)	C O 3 C	3/085
C O 3 C	3/087	(2006. 01)	C O 3 C	3/087
C O 3 C	3/093	(2006. 01)	C O 3 C	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) 国際出願番号 PCT/EP2015/056675
 (87) 国際公開番号 W02015/144866
 (87) 国際公開日 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、6 3 4 5 7 ハナウ、
 ローデンバッハー・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ブランクおよびケイ酸リチウムガラスセラミックブランクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、
 - 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 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_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 \leq Y \leq 350$ および $T_{AU} \leq 1400$ 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_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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、
 - 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわた

10

20

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_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ 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 $9 \sim 20$ 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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m$ x $1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 1450 T_{AU} 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_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 150 Y 350 および T_{AU} 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 $9 \sim 20$ 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_{AB} を、 $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 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_{AU} 、 1450 T_{AU} 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 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および / または $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 、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、 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 、 $0.3 \mu m$ x $1.5 \mu m$ 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_{AB} であることを特徴とする請求項 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_{AU} 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_{AU} 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熔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】

前記容器内の前記熔融物を、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熔融し、その中で均質化した後、前記熔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熔融し、その中で対流によって均質化した後、前記熔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】

前記容器内の熔融物を、温度 T_M 、 T_M 600 まで、冷却速度A、5K/秒 A100K/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】

前記ブ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

30

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、

40

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】

前記ブランクの組成は重量%で、

SiO_2 58～60

50

Li_2O	13.5 ~ 20.5
ZrO_2	9.0 ~ 12.5
核形成剤、	3.0 ~ 7.5
Al_2O_3	0.5 ~ 6.0
K_2O	0.5 ~ 3.5
CeO_2	0.5 ~ 2.5
B_2O_3	0 ~ 3
Na_2O	0 ~ 3
Tb_4O_7	0 ~ 1.5

を含み、

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 P_2O_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ブランクを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックブ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W1を、熱処理温度 T_{W1} で熱処理時間 t_{W1} にわたって、 $620 \leq T_{W1} \leq 800$ で、および/または1分 $\leq t_{W1} \leq 200$ 分にわたって施す、方法。

【請求項30】

熱処理温度 T_{W1} が $650 \leq T_{W1} \leq 750$ である請求項29記載の方法。

【請求項31】

熱処理時間 t_{W1} が10分 $\leq t_{W1} \leq 60$ 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W1を2つの段階で行い、第1の段階において温度 T_{St1} を $630 \leq T_{St1} \leq 690$ に設定し、および/または第2の段階において温度 T_{St2} を $720 \leq T_{St2} \leq 780$ 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。

【請求項33】

前記第1の熱処理W1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W2を、熱処理温度 T_{W2} で熱処理時間 t_{W2} にわたって、 $800 \leq T_{W2} \leq 1040$ で、および/または5分 $\leq t_{W2} \leq 200$ 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_{W2} が、 $800 \leq T_{W2} \leq 900$ 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_{W2} が5分 $\leq t_{W2} \leq 30$ 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。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、 ZrO_2 、 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ブ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ブランクの製造方法、およびこのケイ酸リチウムガラスセラミックブ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ブランクの使用、および歯科製品にも関する。

【0002】

10

20

30

40

50

ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクは、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。ケイ酸リチウムブ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、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、DE 197 50 794 A1、またはDE 103 36 913 B4に開示されている。

【0003】

酸化ジルコニウム、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、特に酸化ジルコニウムを、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、DE 10 2009 060 274 A1、またはWO 2012/175450 A1、WO 2012/175615 A1、WO 2013/053865 A2、またはEP 2 662 342 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、特に酸化ジルコニウムが、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に、ケイ酸リチウムガラスブ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は成形できるか、またはCAD/CAMによって機械加工されるブロックにモールドできることを確実に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_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%の安定剤を含むケイ酸リチウムガラスブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 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_{AB} を $T_{AU} \leq T_{AB}$ 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_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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわた

10

20

30

40

50

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_{AB} を T_{AU} T_{AB} 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の特徴とする。

【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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 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_{AB} を T_{AU} T_{AB} 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 、 $5 K/秒 \leq A \leq 100 K/秒$ で、温度 T_M 、 $T_M \leq 600$ 、特に $600 \leq T_M \leq 650$ 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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 \leq T_{AU} \leq 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H \leq 1$ 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_{AB} を T_{AU} T_{AB} 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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 \leq T_{AU} \leq 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H \leq 1$ 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_{AB} を $T_{AU} - Y \leq T_{AB} \leq 150 + Y$ および $T_{AU} \leq 1400$ 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 、 $5 K/秒 \leq A \leq 100 K/秒$ で、温度 T_M 、 $T_M \leq 600$ 、特に $600 \leq T_M \leq 650$ 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、特に酸化ジルコニウム粉末が、 $0.3 \sim 1.5 \mu m$ の粒径 d_{50} 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。

【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、ガラス熔融物が容器から流出する際に、流出温度 T_{AB} が 1200 T_{AB} 1350、好ましくは 1250 T_{AB} 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ブ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

熔融物を、原材料が熔融し、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、熔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、モールド内の熔融物を、安定剤材料の核形成を防ぐ 5 K/秒 ~ 100 K/秒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 T_M 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】

熔融物の均質化も重要であり、熔融物を 1500 と使用す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。多段階の熔融は不要である。

20

【0018】

したがって、本発明は、原材料を容器内で熔融させ、その中で特に対流によって均質化させた後に、熔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、熔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熔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ブ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熔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熔融物を、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、熔融物を、たとえば 2 ~ 6 時間の期間にわたって 1450 T_1 1550 の温度 T_1 に保った後、時間 t_2 にわたって 1200 t_2 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 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および / または $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 、特に $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および $d_{90} = 1.5x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ 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 ZrO_2 、特に 95重量%超の ZrO_2 、好ましくは 97.5重量%超の ZrO_2 を含むことを条件とする。

【0025】

好ましくは、ブランクは重量%で以下の成分を含む：

50

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、たとえば P_2O_5 、および

少なくとも1種の添加剤 0.0 ~ 4.0

ここで、合計は100重量%である。

【0026】

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種の酸化物を用いることができる。

【0027】

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って、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_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、特に650 ~ T_{W_1} 750で、および/または1分 ~ t_{W_1} 200分、好ましくは10分 ~ t_{W_1} 60分にわたって施す方法の特徴とする。

【0028】

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。

【0029】

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。

【0030】

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_1 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_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、好ましくは800 ~ T_{W_2} 900で、および/または5分 ~ t_{W_2} 200分、好ましくは5分 ~ t_{W_2} 30分にわたって施す。

【0031】

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640 ~ 680に保ち、第2の保持段階において温度を720 ~ 780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35 ~ 45分間、第2の段階で15 ~ 25分間である。

【0032】

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、特に酸化ジルコニウム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。

【0033】

10

20

30

40

50

特に、ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクは、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。

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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

【 0 0 3 6 】

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：

SiO_2	58 ~ 60
Li_2O	13.5 ~ 20.5
ZrO_2	9.0 ~ 12.5
P_2O_5	3.0 ~ 7.5
Al_2O_3	0.5 ~ 6.0
K_2O	0.5 ~ 3.5
CeO_2	0.5 ~ 2.5
B_2O_3	0 ~ 3
Na_2O	0 ~ 3
Tb_4O_7	0 ~ 1.5

20

【 0 0 3 7 】

例 1

粒径 d_{50} = 約 $15 \mu\text{m}$ 、 d_{10} = $10.8 \mu\text{m}$ および d_{90} = $34.9 \mu\text{m}$ をもつ酸化ジルコニウム粉末を用いた。

【 0 0 3 8 】

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°C で 2.25 時間にわたって熔融させた。次に、熔融物を、まず 1450°C で 30 分間維持し、次に 1250°C で 30 分間維持して、るつぼ中で冷却した。次いで、熔融物を、機械加工される、 $1 \sim 2 \text{ cm}^3$ 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°C まで $70 \text{ K} / \text{秒}$ 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°C に保った後、第 2 の熱処理の間に 8 分間にわたって 850°C 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。

30

【 0 0 3 9 】

例 2

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

40

【 0 0 4 0 】

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°C で熔融させ、この温度に 6 時間維持した。次いで、熔融物を、機械加工される、 $1 \sim 2 \text{ cm}^3$ 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°C まで $70 \text{ K} / \text{秒}$ 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 $2 \text{ K} / \text{分}$ の加熱速度で室温から 660°C まで昇温させ、この温度に 40 分間維持した。次いで、 $10 \text{ K} / \text{分}$ の加熱速度で 750°C 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^3 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70 K/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2 K/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、10 K/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^3 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70 K/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_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%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスブ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 x 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_{AU} 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_{AB} を T_{AU} T_{AB} 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。

[2] 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%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 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_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 \leq Y \leq 350$ および $T_{AU} \leq 1400$ 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_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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 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_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ 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 、 $5 K/秒 \leq A \leq 100 K/秒$ で、温度 T_M 、 $T_M \leq 600$ 、特に $600 \leq T_M \leq 650$ まで行う工程とを含む方法。

20

[4] 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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 \leq T_{AU} \leq 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H \leq 1$ 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_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ 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。

30

[5] 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ブ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 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$ を有する工程と、

- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 \leq T_{AU} \leq 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H \leq 1$ 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_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 \leq Y \leq 350$ および $T_{AU} \leq 1400$ 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 、 $5 K/秒 \leq A \leq 100 K/秒$ で、温度 T_M 、 $T_M \leq 600$ 、特に $600 \leq T_M \leq 650$ まで行う工程とを含む方法。

40

[6] 前記溶融物を容器から流出温度 T_{AB} 、 $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 \leq Y \leq 350$ 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] 前記原材料の熔融を温度 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 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および / または $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 、特に $d_{10} = 0.5 \cdot x$ および $d_{90} = 1.5x$ 、 $0.3 \mu m$ x $1.5 \mu m$ 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_{AU} 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。

[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_2 、特に 95 重量% 超の ZrO_2 、好ましくは 97.5 重量% 超の ZrO_2 を含むことを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載の方法。

[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] 前記ブランクの組成は重量% で、

SiO_2 $46.0 \sim 72.0$

Li_2O $10.0 \sim 25.0$

ZrO_2 $8.0 \sim 20.0$

Al_2O_3 $0.1 \sim 8.0$

K_2O $0.1 \sim 5.0$

CeO_2 $0.0 \sim 4.0$

B_2O_3 $0.0 \sim 4.0$

Na_2O $0.0 \sim 4.0$

Tb_4O_7 $0.0 \sim 2.5$

少なくとも 1 種の核形成剤 $1.0 \sim 10.0$ 、たとえば P_2O_5 、および

少なくとも 1 種の添加剤 $0.0 \sim 4.0$

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 [1] ~ [15] のいずれかに記載の方法。

[17] 前記ブランクの組成は重量% で、

SiO_2 $58 \sim 60$

Li_2O $13.5 \sim 20.5$

ZrO_2 $9.0 \sim 12.5$

核形成剤、特に P_2O_5 $3.0 \sim 7.5$

Al_2O_3 $0.5 \sim 6.0$

10

20

30

40

50

K_2O	0.5 ~ 3.5
CaO_2	0.5 ~ 2.5
B_2O_3	0 ~ 3
Na_2O	0 ~ 3
Tb_4O_7	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ブラン
クを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックブ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W1を、熱処理温度 T_{W1} で
熱処理時間 t_{W1} にわたって、620 T_{W1} 800、特に650 T_{W1} 7
50で、および/または1分 t_{W1} 200分、好ましくは10分 t_{W1} 60分
にわたって施す方法。

10

[19] 前記第1の熱処理W1を2つの段階で行い、特に、第1の段階において温度
 T_{St1} を630 T_{St1} 690に設定し、および/または第2の段階において
温度 T_{St2} を720 T_{St2} 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W1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W2を、熱処理温度 T_{W2} で熱処理時間 t_{W2} にわたって、800 T_{W2}
1040、好ましくは800 T_{W2} 900で、および/または5分 t_{W2}
200分、好ましくは5分 t_{W2} 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。

20

[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ブ
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ブ
ランクからなる歯科製品。

フロントページの続き

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

C 0 3 C	3/097
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、レーンシュトラッセ 1 2

(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 3 9

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 2 2 5 4 4 1 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 0 8 7 5 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 5 4 5 0 (W O , A 1)

特表 2 0 1 4 - 5 2 0 0 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 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