

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6820250号
(P6820250)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(51) Int.Cl.	F 1
A 6 1 K 6/818	(2020.01) A 6 1 K 6/818
A 6 1 K 6/802	(2020.01) A 6 1 K 6/802
A 6 1 K 6/824	(2020.01) A 6 1 K 6/824
A 6 1 K 6/84	(2020.01) A 6 1 K 6/84
A 6 1 K 6/836	(2020.01) A 6 1 K 6/836

請求項の数 13 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-505213 (P2017-505213)
(86) (22) 出願日	平成27年7月30日 (2015.7.30)
(65) 公表番号	特表2017-530939 (P2017-530939A)
(43) 公表日	平成29年10月19日 (2017.10.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/042839
(87) 國際公開番号	W02016/019114
(87) 國際公開日	平成28年2月4日 (2016.2.4)
審査請求日	平成30年7月30日 (2018.7.30)
(31) 優先権主張番号	14179340.6
(32) 優先日	平成26年7月31日 (2014.7.31)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】歯科用ミルブランク及び着色溶液を含むパーティキット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色された歯科用物品の製造用のパーティキットであって、
多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクと、
前記多孔質ジルコニア材料を着色するための着色溶液と、
使用説明書

を含み、

前記多孔質ジルコニア材料は、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として

、
ZrO₂として計算される酸化ジルコニウム 8.0 ~ 9.7 重量%と、
Al₂O₃として計算される酸化アルミニウム 0.0 ~ 1.5 重量%と、
Y₂O₃として計算される酸化イットリウム 1 ~ 10 重量%と、
Bi₂O₃として計算される酸化ビスマス 0.01 ~ 0.2 重量%とを含み、
前記多孔質ジルコニア材料は、Fe₂O₃として計算されるFeを 0.01 重量%を上回る量では含まず、
前記着色溶液は、
一又は複数の溶媒と、
Tb、Er、Pr、Mn又はこれらの組合せから選択される金属イオンを含む一又は複数の着色剤とを含み、
前記着色溶液は、前記着色溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを 0.01 重 20

量%を上回る量では含まず、

前記着色溶液は、Biイオンを0.01重量%を上回る量では含まず、

前記使用説明書は、使用者に対して歯科用ミルプランクの少なくとも一部に着色溶液を適用し、着色された歯科用物品を形成することを指示し、

前記着色された歯科用物品は蛍光性であり、ビタ(商標)トゥースシェードガイド(Vita Tooth Shade Guide)による色の半分以上を製造することができるパーティキット。

【請求項2】

前記歯科用ミルプランクの少なくとも一部が、前記多孔質ジルコニア材料から機械加工されている、請求項1に記載のパーティキット。

10

【請求項3】

前記着色された歯科用物品が歯科用修復物の形状である、請求項1又は2に記載のパーティキット。

【請求項4】

前記着色溶液が、

前記溶液の重量に対するものとして、それぞれが0.01重量%を上回る量の、Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo及びこれらの組合せから選択されるイオンと、

SiO₂、TiO₂、ZrO₂及びこれらの混合物から選択される非可溶性粒子と、のうち、少なくとも1つを含まない、請求項1又は2に記載のパーティキット。

【請求項5】

前記着色溶液が、下記の構成成分、

一又は複数の錯化剤、

一又は複数の増粘剤、

一又は複数のマーカー物質、

一又は複数の添加剤、

及びこれらの混合物のうち、少なくとも1つを更に含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のパーティキット。

20

【請求項6】

前記着色溶液が、下記の特徴、

前記溶液が水を含む場合、pH値が0～9であることと、

30

粘度が23で1～2,000mPa*sであることと、

透明であることと、

着色されていることと、

保存安定性であることと、のうち、少なくとも1つを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のパーティキット。

【請求項7】

前記多孔質ジルコニア材料が、下記の構成成分、

Tb、Er、Pr、Mn、Cu、Cr、V、Mo、Coから選択され、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものとして0.01重量%を上回る量の、一又は複数の着色イオン、

40

ガラス、

ガラスセラミック、

(二)ケイ酸リチウムセラミック、

又はこれらの組合せのうち、少なくとも1つを含まない、請求項1～6のいずれか一項に記載のパーティキット。

【請求項8】

前記多孔質ジルコニア材料が、下記のパラメータ、

(a)ヒステリシスループを伴うN₂吸着及び/又は脱着等温線を示さないことと、

(b)平均粒度が約100nm未満又は約80nm未満又は約60nm未満であることと、

50

(c) BET表面が $2 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることと、
 (d) 2軸曲げ強度が $8 \sim 80 \text{ MPa}$ であることと、
 (e) ピッカース硬度が $25 (\text{HV } 0.5) \sim 150 (\text{HV } 1)$ であることとのうち、少なくとも1つ又は全てを満たす、請求項1～7のいずれか一項に記載のパツキット。

【請求項9】

前記多孔質ジルコニア材料が、下記のパラメータ、
 (a) ヒステリシスループを伴う N_2 吸着及び/又は脱着等温線を示すことと、
 (b) IUPAC分類によるIV型の等温線の N_2 吸着及び脱着、並びにヒステリシスループを示すことと、
 (c) IUPAC分類によるH1型のヒステリシスループを伴うIV型の N_2 吸着及び脱着等温線を示すことと、
 (d) $0.70 \sim 0.95$ の p / p_0 の範囲で、IUPAC分類によるH1型のヒステリシスループを伴うIV型の N_2 吸着及び脱着等温線を示すことと、
 (e) 平均連結孔径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることと、
 (f) 平均粒度が約 100 nm 未満であることと、
 (g) BET表面が $10 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることと、
 (h) 2軸曲げ強度が $10 \sim 70 \text{ MPa}$ であることと、
 (i) ピッカース硬度が $25 (\text{HV } 0.5) \sim 150 (\text{HV } 1)$ であることとのうち、少なくとも1つ又は全てを満たす、請求項1～7のいずれか一項に記載のパツキット。

【請求項10】

前記歯科用ミルブランクが、下記の特徴、
 形状が立方形又は円筒形又は円盤形であることと、
 サイズが、立方形の形状では 19 mm を上回るx、y及びzの寸法であり、円筒形の形状では 19 mm を上回る直径、 19 mm を上回る長さであることと、
 前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、のうち、少なくとも1つを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載のパツキット。

【請求項11】

前記歯科用ミルブランクが、
 立方形、円筒形又は円盤形の形状を有することと、
 前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、を特徴とし、
 前記多孔質ジルコニア材料が、
 x、y、zの寸法が少なくとも 19 mm であることと、
 密度が理論密度の $30 \sim 95\%$ であることと、
 収縮拳動が等方性であることと、を特徴とし、
 前記多孔質ジルコニア材料が、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として $Z \text{ r O}_2$ として計算される酸化ジルコニウム $80 \sim 97$ 重量%と、
 Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム $0 \sim 0.15$ 重量%と、
 Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム $1 \sim 10$ 重量%と、
 Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス $0.01 \sim 0.20$ 重量%と、を含み、
 前記多孔質ジルコニア材料が、
 0.01重量%を上回る量の、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄、
 0.01重量%を上回る量の、 Nb_2O_3 として計算される酸化テルビウム、
 0.01重量%を上回る量の、 Er_2O_3 として計算される酸化エルビウム、
 0.01重量%を上回る量の、 MnO_2 として計算される酸化マンガン、
 ガラス、ガラスセラミック、又はニケイ酸リチウム材料を含まないことを特徴とし、
 前記着色溶液が、

10

20

30

40

50

溶媒として水を20～95重量%の量で含むことと、

前記金属イオンの重量に対するものとして計算される、Tb、Er、Mn又はこれらの組合せのイオンを0.2～8重量%の量で含む一又は複数の着色剤を含むことと、

前記溶液が、前記溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを0.01重量%を上回る量では含まないことと、

前記溶液が、Biイオンを0.01重量%を上回る量では含まないことと、

前記溶液が、Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo又はこれらの組合せから選択されるイオンを、約0.01重量%を上回る量では含まないことと、

前記着色溶液が0～9の範囲のpH値を有することと、

前記着色溶液が、23において、1～2,000mPa*sの範囲の粘度を有することと、を特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載のパーティキット。 10

【請求項12】

歯科修復物の製造方法であって、前記方法は、以下の工程

請求項1～11のいずれか一項に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクを提供することと、

前記多孔質ジルコニア材料から、歯科修復物の形状を有し、外表面及び内表面を有する物品を機械加工することと、

請求項1～11のいずれか一項に記載の着色溶液を提供することと、

前記着色溶液を、歯科修復物の形状を有する前記物品の前記外表面の少なくとも部分に塗布することと、 20

任意に、前記物品を乾燥させることと、

任意に、前記物品を焼結し、焼結歯科修復物を得ることと、を含む、方法。

【請求項13】

前記歯科修復物が、クラウン、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯科矯正装置又はこれら的一部の形状を有する、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光特性を有する多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクと、歯科用ミルブランクのジルコニア材料に色を付与するための着色溶液と、を含むパーティキットに関する。 30

【背景技術】

【0002】

ジルコニアセラミック材料に基づく歯科用ミルブランクは様々な文献に記載されており、また市販されている。

【0003】

歯科用ミルブランクは、ミリング加工によって歯科修復物（例えばクラウン及びブリッジ）を製造するために典型的に使用されている。歯科用ミルブランクが形成されるジルコニア材料は、典型的には、予備焼結されており、ミリング加工が容易な多孔質の段階のものである。得られた歯科用物品はその後、最終的な密度にまで焼結された後、患者の口腔内に配置される。 40

【0004】

しかしながら、純粋なジルコニアは白色であり、患者の口腔内の歯の自然の色とマッチしない。

【0005】

この問題に対処するため、ミリング加工されたジルコニア材料は、典型的には、焼結に先立って特定の着色溶液で処理される。

【0006】

こうした着色溶液の多くはやはり市販されており、着色イオンとして鉄を含んでいる。 50

鉄イオンは、所望の歯の色を得るうえで申し分のない候補であると思われる。

【0007】

国際公開第2012/125885(A1)号(3M)は、ZrO₂及びAl₂O₃と、Mn、Er又はこれらの混合物を含む少なくとも1つの成分と、を含む歯科用セラミック物品に関するものである。このセラミック物品は、最新のセラミック物品と比較して向上した美観を示すものであると記載されている。

【0008】

国際公開2013/022612(A1)号(3M)は、歯科用セラミックの表面を選択的に処理するための着色溶液に関するものであり、この溶液は、溶媒、効果剤及び錯化剤を含み、効果剤によってもたらされる効果は、着色、蛍光性の付与又はこれらの組合せのいずれかである。有用性が見出された金属としては、Fe、Mn、Er、Pr、Co及びBiが挙げられている。

10

【0009】

米国特許出願公開第2012/0012789(A1)号(Yamadaら)は、Y₂SiO₅:Ce、Y₂SiO₅:Tb、(Y, Gd, Eu)BO₃、Y₂O₃:EU、YAG:Ce、ZnGa₂O₄:Zn及びBaMgAl₁₀O₁₇:EUのうち、少なくとも1種を含む蛍光性ジルコニア材料について記載している。

【0010】

米国特許出願公開第2008/0303181(A1)号(Hollandら)は、酸化セリウム安定化ZrO₂と、Fe、Pr、Tb、Er、Nd、Eu、Yb及びM、これらの酸化物、並びにこれらの組合せの1つ以上を含む着色剤と、を含む、歯の自然の色とマッチするように色付けされた歯科用材料について記載している。

20

【0011】

米国特許出願公開第2012/0214134(A1)号(Khanら)は、イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶セラミックと、0.15重量%以下のFe、Er、Co、Pr、Tb、Cr、Nd、Ce、V、Eu、Ho、Ni及びCu、これらの酸化物、並びにこれらの組合せの1つ以上の着色剤の1つ以上と、を含む歯科用物品に関するものである。

【0012】

仏国特許出願公開第2781366(A1)号(Norton Desmarques Fine Ceramics)は、酸化鉄、酸化ビスマス及び酸化セリウムの色素混合物により着色された歯科補綴装置用のイットリウム安定化二酸化ジルコニウムセラミック組成物について記載している。

30

【0013】

米国特許第8,541,329(B2)号(Ivoclar)は、ZrO₂に基づいた組成物及び酸化セラミックから製造された単色及び多色ブランクに関するものである。ZrO₂に基づいた好ましい組成物は、Pr₂O₃として計算されるPrを0.0001~0.01重量%の量で、Fe₂O₃として計算されるFeを0.005~0.5重量%の量で、Tb₂O₃として計算されるTbを0.0001~0.1重量%の量で、及びMn₂O₃として計算されるMnを0.0001~0.1重量%の量で更に含む。

40

【0014】

欧州特許出願公開2 692 311(A1)号(3M)は、IUPAC分類によるIV型の等温線のN₂吸着及び/又は脱着を示す、予備焼結された多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ブランクに関する。CeO₂、Fe₂O₃及びBi₂O₃を含む様々な任意選択の酸化物が、多孔質ジルコニア材料の調製に使用するためのエアロゲル中に存在し得る。

【0015】

しかしながら、特に最近の歯科用材料に関し満たさるべき要件に関しては、今なお改善の余地がある。

【0016】

50

昨今、患者及び歯科医らによる、審美性の高い歯科修復物に対する要求が益々高まっている。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本明細書に記載の本発明の目的の1つは、審美性の高い歯科修復物を製造するために必要な全ての品目を含むパーツキットの提供において明らかとすることができる。

【0018】

歯科修復物は、歯の自然の色とマッチするだけでなく、光沢のある外観も有さなければならぬ。

【0019】

この目的は、本明細書に記載のパーツキット、並びに関連するその製造及び使用プロセスによって達成することができる。

【0020】

一実施形態において、本発明は、

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクと、

多孔質ジルコニア材料を着色するための着色溶液と、を含むパーツキットを特徴とし、

多孔質ジルコニア材料は、多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として、

ZrO₂として計算される酸化ジルコニウム80～97重量%と、

Al₂O₃として計算される酸化アルミニウム0～0.15重量%と、

Y₂O₃として計算される酸化イットリウム1～10重量%と、

Bi₂O₃として計算される酸化ビスマス0.01～0.2重量%とを含み、

多孔質ジルコニア材料は、Fe₂O₃として計算されるFeを0.01重量%を上回る量では含まず、

着色溶液は、

一又は複数の溶媒と、

Tb、Er、Pr、Mn又はこれらの組合せから選択される金属イオンを含む一又は複数の着色剤とを含み、

溶液は、着色溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを0.01重量%を上回る量では含まず、

溶液は、Biイオンを0.01重量%を上回る量では含まない。

【0021】

本発明はまた、歯科修復物を製造するプロセスに関し、このプロセスは、

本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクを提供する工程と、

多孔質ジルコニア材料から、歯科修復物の形状を有し、外表面及び内表面を有する物品を機械加工する工程と、

本明細書に記載の着色溶液を提供する工程と、

着色溶液を、歯科修復物の形状を有する物品の外表面の少なくとも部分に塗布する工程と、

任意に、物品を乾燥させる工程と、

任意に、物品を焼結し、焼結歯科修復物を得る工程と、を含む。

【0022】

本発明はまた、本明細書に記載のプロセスによって得ることが可能な歯科用物品にも関する。

【0023】

用語「歯科用物品」とは、歯科分野又は歯科矯正分野で使用されることになる物品で、特に歯科修復物、歯モデル及びこれらのパーツを製造するための物品、若しくはこれらとして製造される物品を意味する。

【0024】

歯科用物品の例としては、クラウン(モノリシックなクラウン等)、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、イン

10

20

30

40

50

プラント、アバットメント、歯科矯正装置（例えば、プラケット、バッカルチューブ、クリート及びボタン）、モノリシックな歯科修復物（すなわち、ベニアを接着する必要のない修復物）及びこれらの一部が挙げられる。

【0025】

歯の表面は、歯科用物品ではないものとみなされる。歯科用物品は、患者の健康に有害である構成成分を含有してはならず、したがって、歯科用物品から移動し得る有害かつ毒性の構成成分を含まない。

【0026】

「歯科用ミルブランク」とは、そこから歯科用物品、歯科用加工物、歯科用支持構造又は歯科修復物を、任意のサブトラクティブなプロセス、例えばミリング以外に研削加工、ドリル加工等によって機械加工することができ、典型的にはこれらのプロセスによって加工される、材料の中実なブロック（三次元の物品）を意味する。

10

【0027】

歯科用ミルブランクは、幾何学的に定義された形状を有し、少なくとも1つの平坦な表面を有している。いわゆる「自由成形表面」は、「幾何学的に定義された」とはみなされない。この点で、歯科修復物（例えばクラウン又はブリッジ）自体の形状は歯科用ミルブランクとはみなされない。

【0028】

「ジルコニア物品」とは、少なくとも1つのx、y、z寸法が少なくとも約5mmである三次元物品を意味するものとし、この物品は、少なくとも80重量%又は少なくとも90重量%又は少なくとも95重量%のジルコニアからなる。

20

【0029】

「セラミック」とは、熱を加えることによって製造される無機の非金属材料を意味する。セラミックは、通常、硬く、多孔性かつ脆性であり、ガラス又はガラスセラミックとは対照的に、本質的に純粋な結晶質構造を示す。

【0030】

「結晶質」とは、三次元で周期的なパターンで配置される（すなわち、X線回折により測定される長範囲結晶構造を有する）原子からなる固体を意味する。結晶構造としては、正方晶系、単斜晶系、立方晶系ジルコニア及びこれらの混合物が挙げられる。

30

【0031】

「モノリシックな歯科修復物」とは、その表面に前装又はベニアが接着されていない歯科用セラミック物品を意味するものとする。すなわち、モノリシックな歯科修復物は、本質的に、1つの材料組成のみからなる。しかしながら、所望により、薄いグレーディング層が付与される場合もある。

【0032】

「ガラス」とは、熱力学的に過冷却されかつ凍結された溶解物である無機の非金属の非晶質材料を意味する。ガラスは、硬くて脆性で透明な固体を指す。一般的な例としては、ソーダ石灰ガラス及びホウケイ酸ガラスが挙げられる。ガラスは、結晶化することなく剛性状態まで冷却された融合物の無機生成物である。ほとんどのガラスは、それらの主構成要素としてのシリカ及び一定量のガラスフォーマを含有する。

40

【0033】

本明細書に記載の多孔質セラミック歯科用材料は、ガラスを含有しない。「ガラス-セラミック」とは、この材料が、組合せ又は混合物でガラス材料とセラミック材料と、を含むように、1つ以上の結晶質相がガラス相によって包囲されている無機の非金属材料を意味する。これは、ガラスとして形成され、次いで熱処理によって部分的に結晶化するよう作製される。ガラスセラミックスは、酸化リチウム、酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムの混合物を指す場合がある。

【0034】

本明細書に記載の多孔質歯科用材料は、ガラス-セラミックを含有しない。

【0035】

50

「粉末」とは、振盪され又は傾けられる際に自由に流動することができる多数の微細な粒子からなる乾燥したバルクを意味する。

【0036】

「粒子」とは、幾何学的に決定され得る形状を有する固体である物質を意味する。形状は規則的又は非規則的であってもよい。粒子は、典型的には、例えば粒度及び粒度分布に関して分析され得る。

【0037】

「密度」とは、物体の体積に対する質量の比を意味する。密度の単位は、一般には g / cm³ である。物体の密度は、例えば、その体積を求め（例えば、計算により又はアルキメデスの原理若しくは方法を適用することにより）、その質量を測定することによって、計算することができる。

10

【0038】

試料の体積は、試料の全体の外形寸法に基づいて求めることができる。試料の密度は、測定された試料体積及び試料質量から計算することができる。セラミック材料の総体積は、試料の質量及び使用した材料の密度から計算することができる。試料中のセルの総体積は、試料体積の残部であると想定される（100%から材料の総体積を減算したもの）。

【0039】

物品は、スポンジと同等の一定量の液体を吸収できる場合、「吸収体」として分類される。吸収できる液体の量は、例えば、物品の化学的性質、溶媒の粘性、物品の多孔性及び細孔容量に依存する。例えば、予備焼結されたセラミック物品、すなわち、完全密度まで焼結させていない物品は、一定量の液体を吸収できる。液体の吸収は、一般に物品が開孔構造を有する場合にのみ可能である。

20

【0040】

「多孔質材料」とは、セラミックの技術分野では、空隙、細孔、又はセルによって形成される部分容積を含む材料を指す。結果的に、「連続気泡」の材料の構造は、「開孔」構造とも呼ばれる場合があり、「独立気泡」の材料の構造は、「閉多孔質」構造とも呼ばれる場合がある。本技術分野では、用語「気泡」の代わりに「細孔」が使用される場合も見受けられるであろう。材料構造分類の「連続気泡」及び「独立気泡」は、DIN 66133 に従って、異なる材料試料にて測定された異なる多孔性について評価することができる（例えば、米国の Quantachrome Inc. の水銀「Poremaster

30

60-GT」を使用して）。連続気泡又は開孔構造を有する材料内には、例えばガスを通過させることができる。

【0041】

「連続気泡」材料についての一般的な値は、15% ~ 75%、又は18% ~ 75%、又は30% ~ 70%、又は34% ~ 67%、又は40% ~ 68%、又は42% ~ 67%である。

【0042】

用語「独立気泡」は、「閉気孔率」に関連する。独立気泡は、外側からアクセス不可能であり、周囲条件下でガスが侵入することができない気泡である。

【0043】

40

「平均連結孔径」は、材料の連続気泡の平均サイズを意味する。平均連結孔径は、実施例の項で記載される通りに計算することができる。

【0044】

用語「か焼」は、揮発性化学結合成分（例えば、有機構成成分）の少なくとも 90 重量パーセントを除去するために固体材料を加熱するプロセスを指す（例えば、物理的に結合している水を加熱により除去する乾燥工程と対比される）。か焼は、予備焼結工程の実施に必要とされる温度よりも低い温度で実施される。

【0045】

用語「焼結（sintering）」又は「焼成（firing）」は互換的に使用される。予備焼結されたセラミック物品は、焼結工程の間に、すなわち、適切な温度が適用される場合に、

50

収縮する。適用される焼結温度は、選択されるセラミック材料に応じて異なる。 ZrO_2 に基づくセラミックの典型的な焼結温度範囲は、1100 ~ 1550 である。焼結は、典型的には、多孔質材料を、より高い密度を有する、より多孔質ではない材料（又はより少ない気泡を有する材料）へ緻密化することを含み、場合によっては、材料相の組成の変化（例えば、非晶質相から結晶質相への部分的転換）も含み得る。

【0046】

「等方性焼結挙動」とは、焼結プロセス中の多孔質本体の焼結が、方向x、y及びzに関して本質的に不变に生じることを意味する。「本質的に不变」とは、方向x、y及びzに関する焼結挙動における差が、+/-5%又は+/-2%又は+/-1%以下の範囲であることを意味する。

10

【0047】

「溶液」とは、溶媒と、その中に溶解した可溶性の構成成分と、を含む組成物を意味するものとする。溶液は、周囲条件で液体である。

【0048】

「溶媒」は、着色剤を溶解することのできる任意の溶媒である。溶媒は、着色剤と混合された場合に、十分に化学的に安定でなくてはならない。すなわち、溶媒は、組成物中に存在する他の構成成分により分解されないものとする。

【0049】

「可溶性」とは、構成成分（固体）が溶媒中に完全に溶解できることを意味する。すなわち、物質は、23で水に分散されるとき、個々の分子（グルコースのように）又はイオン（ナトリウム陽イオン又は塩化陰イオンのように）を形成することができる。しかしながら、溶解プロセスにはしばらく時間がかかることがある。例えば構成成分の攪拌には数時間（例えば約10時間又は約20時間）が必要となる場合がある。

20

【0050】

「着色イオン」とは、着色イオンが水中に溶解する（例えば、約0.6mol/L）場合、人の目に見えるスペクトル（例えば、約380 ~ 約780nm）に吸収を有し、これにより着色した（人の目に見える）溶液を生じるイオン、及び/又は着色溶液で処理された後に焼結されたジルコニア物品中で着色効果を生じるイオンを意味するものとする。

【0051】

溶液がかなり長期間（周囲条件下で少なくとも約4週間～約12ヶ月超）にわたって安定であり続ける場合、溶液を「保存安定性」とあると分類することができる。保存安定性の溶液は、典型的には周囲条件（約23、約1013mbar（約0.1013MPa））で保存中、目に見える（人の目に見える）着色剤の沈殿を示さず、溶液の分解又は单一若しくは複数の構成成分の沈殿を示さない。

30

【0052】

可視光線（約380 ~ 約780nm）のビームが溶液により散乱せず、側面から観察できない（すなわち、チンダル効果が生じない）場合に、溶液は本発明の意味内において「透明」として特徴付けることができる。しかしながら、ビームの方向における可視光線の透過ビームの強度は、着色イオンによる光の吸収により、弱められることがある。

【0053】

溶液は、（ $L^* a^* b^*$ CIE LAB色空間の） a^* 及び b^* 値が次のような場合、すなわち、 a^* が約5を上回る範囲内にあり、 b^* が約20を上回る範囲内にあるとき、「着色された」ものと定義される。

40

【0054】

溶液は、（ $L^* a^* b^*$ CIE LAB色空間の） a^* 及び b^* 値が次のような場合、すなわち、 a^* が 0 ± 5 又は 0 ± 3 の範囲内にあり、 b^* が 0 ± 20 又は 0 ± 10 の範囲内にあるとき、「無着色」と定義される。

【0055】

CIE LABの3つの座標は、色の明度（ $L^* = 0$ は黒色をもたらし、 $L^* = 100$ は拡散白色を示す。正反射白色はこれより高い場合がある）、赤色/マゼンタ色と緑色の間

50

の色の位置 (a^* 、負の値は緑色を示し、正の値はマゼンタ色を示す) 、及び黄色と青色の間の色の位置 (b^* 、負の値は青色を示し、正の値は黄色を示す) を表す。

【 0 0 5 6 】

「蛍光剤」とは、可視光領域 (380 ~ 780 nm) で蛍光を示す作用物を意味するものとする。

【 0 0 5 7 】

「ゾル」とは、1 nm ~ 100 nm の範囲のサイズを有する離散粒子を含有する連続性液相を指す。

【 0 0 5 8 】

「ダイアフィルトレーション」は、有機分子を含有する溶液から塩類又は溶媒類を完全に除去する、置き換える、又はこれらの濃度を低減するために、限外濾過膜を使用する手法である。このプロセスでは、透過性 (多孔質) の膜フィルターを選択的に利用して、溶液及び懸濁液の構成成分をそれらの分子のサイズに基づき分離する。

10

【 0 0 5 9 】

用語「エアロゲル」は、三次元低密度の (すなわち、理論密度の約 20 % 未満の) 固体を意味するものとする。エアロゲルは、ゲルの液体構成成分が気体で置き換えられている、ゲルに由来する多孔質材料である。この溶媒除去は、しばしば、超臨界条件下で行われる。このプロセスの間、網状組織は実質的に縮小せず、高度に多孔質で低密度の材料を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

20

用語「管状反応器」は、加熱される連続式水熱反応器システム (すなわち、加熱ゾーン) の部分を指す。管状反応器は、任意の好適な形状であり得る。管状反応器の形状は、多くの場合、管状反応器の所望の長さ及び管状反応器を加熱するために使用される方法に基づいて選択される。例えば、管状反応器は、直線状、U 字形状、又はコイル状であり得る。管状反応器の内部部分は、空であり得るか、又はバッフル、ボール、又は他の既知の混合技術を備えることができる。

【 0 0 6 1 】

「注型成形」とは、所望の形状の中空の空洞部を備える鋳型に液体材料 (例えば、溶液又は分散液) を注ぎ、次いで固化させる製造プロセスを意味する。

【 0 0 6 2 】

30

「機械加工」とは、機械による材料のフライス加工、研削、切削、削り出し、又は成形を意味する。フライス加工は、通常、研削よりも速く、費用対効果が高い。「機械加工可能な物品」は、三次元形状を有し、かつ機械加工されるのに十分な強度を有する物品である。

【 0 0 6 3 】

「周囲条件」とは、本発明の溶液が、保管及び取り扱いの際に通常曝される条件を意味する。周囲条件は、例えば、圧力 900 ~ 1100 mbar (0.09 ~ 0.11 MPa) 、温度 10 ~ 40 及び相対湿度 10 ~ 100 % であってもよい。実験室においては、周囲条件は、20 ~ 25 及び 1000 ~ 1025 mbar (0.1 ~ 0.1025 MPa) に調整される。

40

【 0 0 6 4 】

組成物は、この組成物が特定の構成成分を本質的な特徴として含有しない場合、該構成成分を「本質的に又は実質的に含まない」。したがって、前記構成成分は、それ自体で、又は他の構成成分若しくは他の構成成分の成分と組合せてのいずれかで、故意に組成物に添加されることはない。特定の構成成分を本質的に含まない組成物は、通常はその成分を全く含まない。しかしながら、時には、例えば用いられる原料中に含まれる不純物のために、少量の該構成成分が存在するのを回避できないこともある。

【 0 0 6 5 】

本明細書で使用する場合、「a」、「an」、「the」、「少なくとも 1 つの」及び「1 つ以上の」は、互換可能に用いられる。用語「含む (comprises) 」又は「含有する (conta

50

ins)」及びこれらの変形は、これら用語が説明及び特許請求の範囲で表示される場合、限定的な意味を有するものではない。また、本明細書において、数値の範囲を端点によって記述する場合、その範囲内に包含される全ての数が含まれる（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等を含む）。

【0066】

用語に「一又は複数の」を付加することは、その用語が単数形及び複数形を含むことを意味する。例えば、用語「一又は複数の添加剤」は、1つの添加剤及びそれより多い添加剤（例えば、2、3、4、等）という意味である。

【0067】

特に指示がない限り、「明細書」及び「特許請求の範囲」で使用される成分の量、下記のような物性の測定値等を表す全ての数は、全ての場合に用語「約」によって修飾されるものと理解することとする。

【0068】

用語「含む (comprise)」は、用語「本質的に～からなる (consist essentially of)」及び「～からなる (consist of)」を含むものとする。

【0069】

これまで、歯のような色と歯のような蛍光とを組合せるうえでの問題は、天然歯が通常、黄色又は茶色に色付いており、ひいては青みのほとんどが失われているのに対して、強く青みがかった蛍光を維持することにあった。

【0070】

しかしながら、この問題を完全に解消することはできない。しかしながら、特定の着色イオンの組合せにより、このような蛍光効果を最適化することができ、従来よりも暗い歯の色で目に見える蛍光を得ることができる。

【0071】

ビスマスは、青色光を最大に発光するのみでなく、緑、黄、橙色及び赤色光も発光する、自然な外観の蛍光スペクトルを生じることから、歯科用ジルコニアに蛍光を加えるうえで優れた添加剤であることが見出されている。

【0072】

しかしながら、着色剤としての鉄は、その広い吸収帯のために、極めて低濃度で存在する場合であっても、ビスマスによって提供される蛍光のほとんど全てを消失させてしまう。

【0073】

これに対して、テルビウムは、より狭い吸収帯を有し、より高い蛍光収率を得ることができる。このため、テルビウムとビスマスの組合せが時として好ましい。

【0074】

本明細書に記載の歯科用ミルプランクの着色溶液に含まれるある特定の着色イオンと、ジルコニア材料に含まれるビスマスイオンの組合せにより、歯の色をした歯科修復物の製造又は機械加工が容易になるだけでなく、歯の色をした歯科修復物に光沢のある輝いた外観がもたらされる。

【0075】

歯科用ミルプランクのジルコニア材料にビスマスイオンを組み込むことにより、歯科用ミルプランクの材料に蛍光特性をもたらすことができる。しかしながら、これは、鉄イオンが全く存在しないか、ごく微量で存在する場合にのみ可能である。

【0076】

更に、本質的に鉄を含まないが、エルビウム、テルビウム及びマンガンの3種類の着色イオンのうちの少なくとも1つを含む着色溶液を提供することによって、(Vita (商標) Tooth Shade Guideに記載された)ほとんど全ての所望の歯の色の歯科修復物を製造することが可能であることが判明した。

【0077】

したがって、本明細書に記載の着色溶液を含むパーティキットはまた、限られた数の酸化

10

20

30

40

50

物のみを必要とすることから、経済的な観点からも有利である。

【0078】

多孔質ジルコニア材料はBiイオンを蛍光剤として含むが、Tb、Pr、Er、Mn、Fe及びこれらの組合せ等の着色イオンを本質的に含まないため、ジルコニア材料の蛍光は、Biイオンに加えて本明細書に記載の着色イオンの1つを含むジルコニア材料の蛍光よりも、強度が高い。

【0079】

したがって、適切な着色溶液を使用することにより、従業者は、歯科修復物の個々のデザインにおいて、より多くの自由度を持つこととなる。

【0080】

本明細書に記載の溶液及び多孔質ジルコニア物品は、モノリシックなブロックから歯科修復物を製造するためにもまた有用である。モノリシックの予備焼結されたジルコニアブロックから歯科修復物を製造するためには、歯科装置における半透明性の必要性に対処しなければならず、半透明性は通常、蛍光性ベニア材料により満たされる。

【0081】

本発明により、蛍光性ベニア材料の使用はもはや必要なくなる。歯科用のミリングブロックを作製するための材料は既に蛍光性であり、着色溶液は歯科用ミリングブロックの材料に適応されており、すなわち、着色溶液が蛍光を妨害、消失又は消光させることはない。上述の通り、このことは、一又は複数のベニア材料を必要とせず、典型的にはジルコニア材料から本質的になる、いわゆる「モノリシック」な修復物を製造するためには特に有益である。

【0082】

一又は複数の歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料から機械加工される一又は複数の歯科用物品はまた、焼結された歯科修復物の結晶構造に正しく収まる必要がある更なるイオンが存在しているのにも関わらず、曲げ強度及び/又は変形といった物理的及び機械的特性に悪影響を及ぼすことなく、最終的な密度に焼結できることもまた判明した。

【0083】

本明細書に記載のパーツキットは、歯科用ミルブランクを含む。歯科用ミルブランクは、多孔質ジルコニア材料を含む。

【0084】

歯科用ミルブランクのジルコニア材料のx、y及びzの寸法の有用な範囲は、5~300mm又は8~200mmを含む。

【0085】

製造の様式に応じて、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料のある特定の特性が異なってもよい。

【0086】

多孔質ジルコニア材料をプレス加工法によって製造し、次いで加熱工程（例えば、予備焼結工程）を実施する場合、多孔質ジルコニア材料は下記のパラメータの少なくとも1つ以上、時には全てを満たす。

ヒステリシスループを伴うN2吸着及び/又は脱着等温線を示さないこと、

平均粒度：約100nm未満又は約80nm未満又は約60nm未満、

BET表面：2~20m²/g、又は3~14m²/g又は3~10m²/g、

2軸曲げ強度：8~80又は20~50MPa、

ビックカース硬度：25(HV 0.5)~150又は35~140(HV 1)。

【0087】

プレス加工法及び後続の予備焼結又は加熱工程の更なる詳細については、本明細書において更に後述する。

【0088】

多孔質ジルコニア材料を、エアロゲルのか焼工程を含むプロセスによって製造する場合、多孔質ジルコニア材料は下記のパラメータの少なくとも1つ以上、時には全てを満たす

10

20

30

40

50

。

- (a) ヒステリシスループを伴う N₂ 吸着及び / 又は脱着等温線を示すこと、
- (b) IUPAC 分類による IV 型の等温線の N₂ 吸着及び脱着、並びにヒステリシスループを示すこと、
- (c) IUPAC 分類による H1 型のヒステリシスループを伴う IV 型の N₂ 吸着及び脱着等温線を示すこと、
- (d) 0.70 ~ 0.95 の p / p₀ の範囲で、IUPAC 分類による H1 型のヒステリシスループを伴う IV 型の N₂ 吸着及び脱着等温線を示すこと、
- (e) 平均連結孔径：10 ~ 100 nm 又は 10 ~ 80 nm 又は 10 ~ 70 nm 又は 10 ~ 50 nm 又は 15 ~ 40 nm、
- (f) 平均粒度：約 100 nm 未満又は約 80 nm 未満又は約 60 nm 未満又は 10 ~ 100 又は 15 ~ 60 nm、
- (g) BET 表面：10 ~ 200 m² / g 又は 15 ~ 100 m² / g 又は 16 ~ 60 m² / g、
- (h) 2 軸曲げ強度：10 ~ 70 又は 15 ~ 50 MPa、
- (i) ピッカース硬度：25 (HV 0.5) ~ 150 又は 35 ~ 140 (HV 1)。

。

【0089】

次の特徴の組合せ、すなわち、(a) 及び (h) 、又は (a) 及び (b) 及び (h) 、又は (b) 及び (c) 、又は (c) 、(e) 、(g) 及び (h) が特に有益であることが判明した。

【0090】

所望により、上記特徴は、実施例の項に記載の通りに測定することができる。

【0091】

この製造方法の更なる詳細については、本明細書において更に後述する。

【0092】

驚くべきことに、(IUPAC 分類による) IV 型の等温線の N₂ 吸着及び / 若しくは脱着、並びに / 又はヒステリシスループを伴う吸着脱着等温線を (特に 0.70 ~ 0.95 の p / p₀ 範囲で) 示す材料が、歯科修復物の製造に特に好適であることが判明した。

【0093】

先行技術に記載の多孔質ジルコニア材料の BET 表面は、典型的には 2 ~ 9 m² / g の範囲内であり、一方、本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料の BET 表面は、好ましくは約 10 m² / g を上回る。

【0094】

本明細書に記載の多孔質ジルコニア物品中のジルコニア粒子の平均粒度は、市販のミルプランクの材料の平均粒度に比べて小さい。

【0095】

小さい粒度は、典型的には、より均質な材料 (化学的観点から) が得られ、これによってより均質な物理的特性ももたらされ得るという点で有益であり得る。

【0096】

したがって、本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料は特有の特徴の組合せを有することができ、これによって審美性の高い歯科用セラミック物品を確実に製造することが容易となる。

【0097】

多孔質ジルコニア材料がある特定の平均連結孔径を有する場合、ある特定の特性にとつて有用であり得ることが判明した。平均連結孔径は、特定の範囲になくてはならない。平均連結孔径は、小さすぎても大きすぎてもならない。

【0098】

歯科用ミルプランクの多孔質ジルコニアセラミック材料を製造するために使用される材料のナノスケールの粒度及び固有の平均連結孔径のため、この材料は、市販の歯科用ミル

10

20

30

40

50

プランクのジルコニアセラミック材料（例えば、3M E S P E より販売される Lava (商標) Frame）、並びに典型的には、ジルコニア粉末（例えば、東ソー株式会社より販売される 3Y-TZP ジルコニア粉末）を圧縮及びプレスして製造され、歯科市場で流通する他のジルコニアセラミックと比較して、異なる焼結挙動を有する。

【0099】

この材料のビッカース硬度も典型的には、特定の範囲にある。

【0100】

材料のビッカース硬度が低すぎると機械加工性が低下し、品質が損なわれ（加工品の縁部チッピング又は破損）並びに歯科修復物又は同様にモノリシックな修復物のフレームを個別化するための手動の再加工の容易さが損なわれる可能性がある。

10

【0101】

材料のビッカース硬度が高すぎる場合、工作機械の摩耗が不経済な範囲で増大する場合があり、あるいは、工作機械が加工品を破損及び破壊する可能性がある。

【0102】

材料の2軸曲げ強度もまた、典型的には、特定の範囲内にある。

【0103】

材料の2軸曲げ強度が低すぎる場合、ミリング加工の際又は歯科技工士による手作業での仕上げ加工の際に、材料がクラックを生じやすいことが判明した。

【0104】

一方、材料の2軸曲げ強度が高すぎる場合、フライス盤による材料の加工は、適切な実施では不可能であることが多い。使用されるミリングツール又はミリング加工された材料は、しばしば欠けたり割れる傾向がある。このような場合には、材料の成形は、例えば Cerec (商標) 研削機 (Sirona) を使用した研削によって行わなければならなかつた。

20

【0105】

上述の特徴を有する歯科用ミルプランクは、市販の歯科用ミルプランクよりも機械加工性が高く、例えば、機械加工中に生じる埃の量が少ないことが判明した。

【0106】

歯科用ミルプランクの多孔質ジルコニア材料は、多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として、

30

ZrO₂として計算される酸化ジルコニウム 80 ~ 97 重量%又は 85 ~ 約 95 重量%と、

Al₂O₃として計算される酸化アルミニウム 0 ~ 0.15 重量%又は 0 ~ 0.10 重量%と、

Y₂O₃として計算される酸化イットリウム 1 ~ 10 重量%又は 4 ~ 8 重量%と、

Bi₂O₃として計算される酸化ビスマス 0.01 ~ 0.20 重量%又は 0.03 ~ 0.15 重量%とを含み、

多孔質ジルコニア材料は、Fe₂O₃として計算される Fe を、0.01 重量%を上回る量、又は 0.005 重量%を上回る量、又は 0.003 重量%を上回る量、又は 0.001 重量%を上回る量では含まない。

40

【0107】

鉄イオンが全く、又は本質的に全く存在しないことが好ましい場合がある。したがって、ジルコニア材料は、鉄イオンを本質的に含まない。しかしながら、製造プロセスに起因して、微量の鉄イオンが材料中に依然として存在することは避けられない場合がある。

【0108】

しかしながら、鉄イオンの含有量（酸化物として計算したもの）が本明細書に記載の範囲を上回ると、歯科用物品の光沢のある輝いた所望の外観を適切に得ることはできない。

【0109】

特定の理論に束縛されることを望むものではないが、鉄を着色剤として使用することにより、蛍光を引き起こすために必要とされる紫外線、若しくは放射された青色の蛍光自体

50

、又は更にはこれらの両方が、鉄イオンによって吸収されることで失われ、所望の外観が得られなくなるものと考えられる。

【0110】

更なる実施形態によれば、ジルコニア材料はまた、以下の酸化物、すなわち、V、Mo、Cr、Co、Cu、Pr、Er、Tb、Mn若しくはこれらの混合物の酸化物のいずれか又は全てを実質的に含まない。

【0111】

すなわち、これらの酸化物は、典型的には全く存在しない。しかしながら、多孔質ジルコニア材料の重量に対して最大で0.01重量%、又は最大で0.005重量%、又は最大で0.001重量%の微量は許容され得る。

10

【0112】

微量が存在する場合、これらは、多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として、以下の量で存在する。

Cr₂O₃として計算される酸化クロム：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

CuOとして計算される酸化銅：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

V₂O₅として計算される酸化バナジウム：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

Mo₂O₃として計算される酸化モリブデン：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

20

Pr₂O₃として計算される酸化プラセオジム：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

Er₂O₃として計算される酸化エルビウム：0.01重量%未満又は0.001重量%未満、

MnO₂として計算される酸化マンガン：0.01重量%未満又は0.001重量%未満。

【0113】

更なる実施形態によれば、多孔質ジルコニア材料は、任意の着色イオン、又はジルコニア材料にある特定の色を付与するために添加されたイオンを本質的に含まない。

【0114】

30

多孔質ジルコニア材料に加え、歯科用ミルプランクもまた、下記の特徴のいずれか又は全てを特徴とし得る。

形状、

寸法。

【0115】

歯科用ミルプランクは、ミルプランクの機械加工装置への取り外し可能な取り付け又は固定を可能にする形状を有する。好適な形状としては、ディスク又はブロック（例えば、直方体、円筒）が挙げられる。

【0116】

例えば、歯科用ミルプランクは、二次元において20mm～30mmのサイズを有してもよく、例えば、この範囲の直径を有してもよく、第3の次元においてある一定の長さを有してもよい。単一のクラウンを作製するためのプランクは、15mm～30mmの長さを有してもよく、ブリッジを作製するためのプランクは、40mm～80mmの長さを有してもよい。単一のクラウンを作製するために使用される場合、プランクの典型的なサイズは、直径約24mm及び長さ約19mmである。更に、ブリッジを作製するために使用される場合、プランクの典型的なサイズは、直径約24mm及び長さ約58mmである。上述の寸法に加え、歯科用ミルプランクはまた、立方体、円筒又は直方体の形状を有してもよい。より大きなミルプランクは、複数のクラウン又はブリッジを1つのプランクから製造しなくてはならない場合に有益であり得る。このような場合には、円筒状又は立方体様形状のミルプランクの直径又は長さは、100～200mmの範囲であってもよく、厚

40

50

さは 10 ~ 30 mm の範囲であってもよい。

【0117】

上述の通り、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、異なる方法によって製造することができる。

【0118】

一実施形態によれば、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、
材料中に含まれるそれぞれの酸化物の粉末を混合して粉末混合物を得る工程と、
粉末混合物をプレスする工程と、を含むプロセスによって得ることができる。

【0119】

あるいは、多孔質ジルコニア材料は、
ジルコニアの粉末を Bi の金属イオンを含む溶液と混合する工程と、
その混合物を乾燥して粉末を得る工程と、
その粉末をプレスする工程と、を含むプロセスによって得ることができる。

【0120】

酸化物粉末の混合は、粉末を振盪するか、又はミル（例えばボールミル）に粉末を入れて、均一な粉末混合物が得られるまで粉末を粉碎することによって実施することができる。更に可能な混合装置としては、ふるい又は造粒機が挙げられる。

【0121】

一又は複数のプレス工程を容易にするため、所望により、プレス助剤を加えることができる。

【0122】

好適なプレス助剤としては、結合剤、潤滑剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0123】

所望により、これらの助剤は、粉末混合物の主成分である酸化ジルコニア粉末に加えることができる。

【0124】

好適な金属酸化物粉末は、東ソー株式会社（日本）をはじめとする様々な供給元から市販されている。

【0125】

次いで粉末混合物を金型に入れて歯科用ミルブランクの形状にプレスする。

【0126】

加える圧力は典型的には、150 ~ 200 MPa の範囲である。あるいは、加える圧力は、プレスされたセラミック体が特定の密度、例えばジルコニアセラミックの場合、2.8 g / cm³ ~ 3.2 g / cm³ の密度、に達するように設定してもよい。

【0127】

粉末混合物をプレスした後に得られた物品を、任意の所望の形状に機械加工又はスライスすることができる。

【0128】

別の実施形態によれば、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料は、ジルコニアエアロゲルを熱処理するか又はか焼する工程を含むプロセスによって得ることができる。

【0129】

ジルコニア及びイットリアの他に、エアロゲル粒子は、更なる構成成分として酸化ビスマスを含む。

【0130】

ジルコニアエアロゲルは典型的には、以下の特徴のうちの少なくとも 1 つを特徴とする。

a. 2 nm ~ 50 nm、又は 2 nm ~ 30 nm、又は 2 nm ~ 20 nm、又は 2 nm ~ 15 nm の範囲の平均一次粒度を有する結晶性粒子を含むこと、

b. 粒子中の結晶性ジルコニアの含有量が少なくとも 85 mol % であること、

c. 少なくとも 3 重量%、又は 3 ~ 10 重量% の範囲内の有機含有量を有すること、

10

20

30

40

50

d 、 x 、 y 、 z 寸法が、少なくとも 5、又は少なくとも 8、又は少なくとも 10、又は少なくとも 20 mm であること。

【0131】

特徴 (a) 及び (b)、又は (a) 及び (c)、又は (a) 及び (d)、又は (b) 及び (c) の組合せが好ましい場合がある。

【0132】

多孔質ジルコニア物品を得るための熱処理は、典型的には次の条件下で実施される。

温度 : 900 ~ 1100、又は 950 ~ 1090、975 ~ 1080、

雰囲気 : 空気又は不活性ガス (例えば、窒素、アルゴン)、

持続時間 : 材料の最終密度の 40 ~ 60 % の密度に到達するまで。

10

【0133】

熱処理又はか焼は、1つ以上の工程で実施することができる。

【0134】

第1の熱処理工程では、前のプロセス工程からの全ての有機添加剤を除去し、いわゆる「ホワイトボディ」を得るために、結合剤のバーンアウトを行うことができる。

【0135】

第2の熱処理工程では、ホワイトボディの強度及び / 又は硬度を、機械加工等の後続プロセスのニーズに合わせることができる。機械加工可能なブランクの場合、焼結プロトコルは、温度と強度及び / 又は硬度との相互作用を反映しなくてはならない。

【0136】

温度が低すぎる場合には、得られる物品の硬度及び / 又は強度が低すぎることもある。このことは、その後の機械加工工程中に、例えば、チッピングに関する問題を生じさせる可能性がある。

20

【0137】

これに対し、温度が高すぎる場合には、材料の硬度及び / 又は強度が高くなりすぎることもある。このことは、同様にその後の機械加工工程中に、例えば、工作機械の耐久性に関する問題を生じさせる可能性がある。

【0138】

滞留時間 (すなわち、エアロゲルがその温度で保持される時間) もまた、選択された機械加工技術の特定のニーズに強度及び / 又は硬度を調整するのに役立つ。しかし、滞留時間はまた、0 ~ 24 時間、又は 0.1 ~ 5 時間の範囲であり得る。

30

【0139】

滞留時間が短すぎると、歯科用ミルブランクが硬くなりすぎ、適切な条件下で機械加工できなくなる可能性がある。

【0140】

一実施形態によれば、歯科用ミルブランクの多孔質ジルコニア材料又は多孔質ジルコニア物品は、

溶媒及び Zr 、 Y 、 Bi の酸化物の結晶性粒子を提供する工程と、

任意に、ジルコニアゾルを濃縮して濃縮ジルコニアゾルを提供する工程と、

このゾルを重合性有機マトリックスと混合する (例えば、ジルコニアゾルに反応性表面改質剤と、任意に、ジルコニアゾルの表面改質粒子を重合することができる開始剤とを加える) 工程と、

40

任意に、ジルコニアゾルを型に入れ、成形ジルコニアゾルを提供する工程と、

ジルコニアゾルの重合性有機マトリックスを硬化させてゲルを形成する工程 (時にはゲル化工程と称される) と、

ゲルから溶媒を除去 (例えば、水が存在する場合には、まず溶媒交換プロセスによりゲルから水を除去し、少なくとも部分的には脱水されたゲルを提供し、続いて更なる抽出工程によって、例えば、超臨界抽出によって残存する溶媒を抽出) してエアロゲルを提供する工程と、

任意に、エアロゲルをより小さな断片に切断する工程と、

50

エアロゲルを熱処理して、例えば機械加工可能な材料又は物品を得る工程と、を含むプロセスによって得ることができる。

【0141】

このようなプロセスによる多孔質セラミックジルコニア材料の製造は、混合及び粉碎の手法を用いたプロセスと比較した場合に、材料中に異なる酸化物をより均質に分布させることができあることが多いため、効果的であり得る。

【0142】

更に、使用される原材料に含まれる不純物が典型的にはより少ないとから、多孔質セラミックジルコニア材料の全体の化学組成をより効果的に制御することが、多くの場合可能である。

10

【0143】

更に、使用される粉碎装置（例えばミルボール）から生じる粒子によって材料が汚染されるリスクが低減される。

【0144】

多孔質セラミックジルコニア材料を製造するためのプロセスは、典型的には、 ZrO_2 粒子のゾルを提供することで開始する。これらの粒子を作製するプロセスでは、蛍光剤である B_2O_5 を加えることができる。

【0145】

ZrO_2 粒子のゾルに、表面改質剤、好ましくは架橋性表面改質剤（例えば、ラジカル反応性表面改質剤）が添加される。

20

【0146】

架橋性剤で表面改質された ZrO_2 粒子は、所望により、架橋された ZrO_2 粒子を含む組成物を提供するために重合され得る。

【0147】

架橋性表面改質剤は、その後、例えば、か焼及び／又は予備焼結工程中に取り除くことができる。

【0148】

所望により、ゾルが成形型に注型される。成形型は、提供される歯科用ミルブロックのネガ型の形状を有してもよい。材料の熱処理によりサイズ減少が生じ得ることから、成形型のサイズは、典型的には、最終歯科用ミルブランクのサイズよりも大きい。

30

【0149】

成形型の形状は、特に限定されない。

【0150】

注型ジルコニアゾルは、反応性表面改質剤の重合を開始させるために、典型的には、熱又は放射線で処理される。このプロセスは、通常、ゲルをもたらす。

【0151】

存在する場合、所望により、ゲルから水が少なくとも部分的に除去されてもよい。

【0152】

上記のゾル／ゲルプロセスの残存する溶媒は、例えば、エアロゲル（例えば、ブロック形態での）をもたらす超臨界抽出技術によって、除去される。

40

【0153】

所望により、エアロゲルは、例えば、歯科用ミルブランクの形状を有するより小さな断片に切断されてもよい。

【0154】

ジルコニアゾルは、ジルコニア系セラミック粒子の分散体である。ジルコニア系セラミック粒子中のジルコニアは、結晶質であり、立方晶系、正方晶系、单斜晶系、又はこれらの組合せであることが観察されている。立方晶系又は正方晶系相はX線回折を使用して識別することが難しいため、これら2つの相は典型的には、定量的な目的で組合され、立方晶系／正方晶系相とも呼ばれる。「立方晶系／正方晶系」又は「C／T」は、立方晶系に加え正方晶系結晶相を指すために互換的に使用される。立方晶系／正方晶系相含有率は、

50

例えば、各相についてX線回折のピーク面積を測定し、等式(I)を用いることによって求めることができる。

$$\% C / T = 100 (C / T) \div (C / T + M) \quad (I)$$

【0155】

等式(I)中、C/Tは、立方晶系/正方晶系相についての回折ピークのピーク面積を指し、Mは、单斜晶系相についての回折ピークのピーク面積を指し、%C/Tは、立方晶系/正方晶系相重量%を指す。X線回折測定値の詳細は、以下の実施例の項により完全に記載されている。

【0156】

典型的には、ジルコニア系粒子の少なくとも50(場合によっては、少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、又は少なくとも95)重量%が、立方晶系又は正方晶系結晶構造(すなわち、立方晶系結晶構造、正方晶系結晶構造、又はこれらの組合せ)内に存在する。立方晶系/正方晶系相含量が高いことが、多くの場合望ましい。

【0157】

本明細書に記載のジルコニアゾル中のジルコニア粒子は、典型的には、2nm~50nm(実施形態によっては、5nm~50nm、2nm~25nm、5nm~25nm、2nm~15nm、又は更には5nm~15nm)の範囲の一次粒度を有する。

【0158】

ジルコニア系粒子が調製される方法に応じて、粒子は、無機酸化物に加えて少なくともいくつかの有機材料を含有してもよい。例えば、粒子が水熱アプローチを用いて調製される場合には、ジルコニア系粒子の表面に結合したいくつかの有機材料が存在してもよい。理論に束縛されることを望むものではないが、有機材料は、供給材料中に含まれる又は加水分解及び縮合反応の副生成物として形成されたカルボン酸塩種(アニオン、酸、又はこれら双方)に由来する(すなわち、有機材料は、多くの場合、ジルコニア系粒子の表面に吸着されている)と考えられている。例えば、いくつかの実施形態では、ジルコニア系粒子は、粒子の重量を基準として、最大15(実施形態によっては、最大12、10、8、又は更には最大6)重量%の有機材料を含有する。

【0159】

ジルコニア系粒子を提供するために、あらゆる多様な既知の方法を使用することができるが、水熱技術を使用してジルコニア系粒子を調製するのが好ましい。一例示的実施形態において、ジルコニア系ゾルは、水性金属塩(例えば、ジルコニウム塩、イットリウム塩、ビスマス塩、及び任意のラントニド元素塩又はアルミニウム塩)溶液、懸濁液又はこれらの組合せの水熱処理によって調製される。

【0160】

水に可溶であるよう選択される水性金属塩は、典型的には、水性媒体中で溶解される。水性媒体は、水、又は水と他の水溶性若しくは水混和性材料との混合物であり得る。加えて、存在し得る水性金属塩及び他の水溶性材料又は水混和性材料は、典型的には、後続の加工工程中に除去可能であり、非腐食性であるよう選択される。

【0161】

供給材料中の溶解塩の少なくとも大半は、通常、ハロゲン化物塩、オキシハロゲン化物塩、硝酸塩、又はオキシ硝酸塩ではなく、カルボン酸塩である。理論に束縛されることを望むものではないが、供給材料中のハロゲン化物及び硝酸アニオンは、より好ましい正方晶系又は立方晶系相よりもむしろ主として单斜晶系相からなるジルコニア系粒子の形成をもたらす傾向があると考えられている。更に、カルボン酸塩及び/又はそれらの酸は、ハロゲン化物及び硝酸塩と比べて、有機マトリックス材料とより適合性がある傾向がある。いかなるカルボン酸アニオンも使用され得るが、このカルボン酸アニオンは、多くの場合4つ以下の炭素原子を有する(例えば、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、酪酸アニオン、又はこれらの組合せ)。この溶解塩は、多くの場合、酢酸塩である。供給材料は、例えば、カルボン酸アニオンの対応するカルボン酸を更に含むことができる。例えば、酢酸塩から調製される供給材料は、多くの場合、酢酸を含有する。

10

20

30

40

50

【0162】

1つの代表的なジルコニウム塩は、 $ZrO((4-n)/2)n + (CH_3COO^-)_n$ 等の式で表わされる酢酸ジルコニウム塩であり、式中、nは1~2の範囲である。ジルコニウムイオンは、例えば、供給材料のpHに応じて、多様な構造で存在してよい。酢酸ジルコニウムを作製する方法は、例えば、W. B. Blumenthal, 'The Chemical Behavior of Zirconium', pp. 311~338, D. Van Nostrand Company, Princeton, NJ (1958)に記載されている。酢酸ジルコニウムの好適な水性溶液は、例えば、Magnesium Elektron, Inc., Flemington, NJから市販されており、これは、例えば、溶液の全重量を基準として、最大17重量%のジルコニウム、最大18重量%のジルコニウム、最大20重量%のジルコニウム、最大22重量%、最大24重量%、最大26重量%、及び最大28重量%のジルコニウムを含有する。10

【0163】

同様に、代表的なイットリウム塩、ランタニド元素塩、及びアルミニウム塩は、多くの場合、カルボン酸アニオンを有し、市販されている。しかし、これらの塩は、ジルコニア塩よりも非常に低い濃度で典型的に使用されるため、カルボン酸塩（例えば、酢酸塩）以外の塩もまた有用であり得る（例えば、硝酸塩）。

【0164】

供給材料中に溶解された種々の塩の総量は、供給材料用に選択された全固形物総含有率を基準として容易に求めることができる。種々の塩の相対的な量を計算して、ジルコニア系粒子のための選択された組成をもたらすことができる。20

【0165】

典型的には、供給材料のpHは、酸性である。例えば、このpHは、通常は6未満、5未満、又は更には4未満（実施形態によっては、3~4の範囲）である。

【0166】

供給材料の液相は、典型的には、主として水である（すなわち、液相は、水系媒質である）。好ましくは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類イオン、又はこれら双方の供給材料への導入を最小限に抑えるために、水は脱イオン水である。任意に、水相溶性有機共溶媒が、例えば、液相の重量を基準として、最大20重量%の量で液相に含まれる。好適な共溶媒としては、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドンが挙げられる。30

【0167】

水熱処理に供されると、供給材料中の様々な溶解塩は、加水分解及び縮合反応を受け、ジルコニア系粒子を形成する。これら反応は、多くの場合、酸性副生成物の遊離を伴う。すなわち、この副生成物は、多くの場合、供給材料中の任意の他のカルボン酸塩を加えたジルコニウムカルボン酸塩に相当する1つ以上のカルボン酸である。例えば、塩が酢酸塩である場合、水熱反応の副生成物として酢酸が形成される。

【0168】

任意の好適な水熱反応器を、ジルコニア系粒子の調製に使用することができる。この反応器は、バッチ式又は連続式反応器であってよい。バッチ式水熱反応器と比較して、連続式水熱反応器では、加熱時間は典型的にはより短く、温度は典型的にはより高い。水熱処理の時間は、例えば、反応器の種類、反応器の温度、及び供給材料の濃度に応じて変動し得る。反応器内の圧力は、自己生成性であることができ（すなわち、反応器の温度における水の蒸気圧）、液圧式であることができ（すなわち、拘束に対する流体のポンピングによって生じる圧力）、又は窒素又はアルゴン等の不活性ガスの付加から生じさせることができ。好適なバッチ式水熱反応器は、例えば、Parr Instruments Co., Moline, ILから入手可能である。いくつかの好適な連続水熱反応器が、例えば、米国特許第5,453,262号（Dawsonら）、同第5,652,192号（Matsonら）に記載されている。40

【0169】

いくつかの実施形態において、供給材料を、連続式水熱反応器に通過させる。本明細書で使用する場合、水熱反応器システムに関する用語「連続式」とは、供給材料が連続的に導入され、溶出液が加熱ゾーンから連続的に取り除かれることを意味する。供給材料の導入及び溶出液の除去は、典型的には反応器の異なる場所で発生する。連続的な導入及び除去は、持続的又は間欠的であり得る。

【0170】

管状反応器の寸法は様々であってよく、材料の流速とともに、管状反応器内部の反応体に好適な滞留時間をもたらすよう選択することができる。滞留時間及び温度が、供給材料中のジルコニウムをジルコニア系粒子に変換するのに十分であるという条件の下で、任意の好適な長さの管状反応器を使用することができる。管状反応器は、多くの場合、少なくとも0.5メートル(実施形態によっては、少なくとも1メートル、2メートル、5メートル、10メートル、15メートル、20メートル、30メートル、40メートル、又は更には少なくとも50メートル)の長さを有する。いくつかの実施形態では、管状反応器の長さは、500メートル未満(実施形態によっては、400メートル、300メートル、200メートル、100メートル、80メートル、60メートル、40メートル未満、又は更には20メートル未満)である。

10

【0171】

比較的小さい内径を有する管状反応器が時には好ましい。例えば、達成可能な供給材料の加熱速度が速いため、内径が3cm以下の管状反応器が使用されることが多い。更に、管状反応器全体の温度勾配は、より大きな内径のものに比べてより小さい内径の反応器の方が小さい。管状反応器の内径が大きくなるにつれて、この反応器はバッチ式反応器に似てくる。しかしながら、管状反応器の内径が小さすぎる場合には、反応器の壁に材料が付着することから、運転中に反応器が閉塞する又は部分的に閉塞する可能性が高い。管状反応器の内径は、多くの場合、少なくとも0.1cm(実施形態によっては、少なくとも0.15cm、0.2cm、0.3cm、0.4cm、0.5cm、又は更には少なくとも0.6cm)である。いくつかの実施形態において、管状反応器の直径は、3cm以下(いくつかの実施形態においては、2.5cm、2cm、1.5cm以下、又は更には1.0cmより大きく、いくつかの実施形態においては、0.1~2.5cm、0.2cm~2.5cm、0.3cm~2cm、0.3cm~1.5cm、又は更には0.3cm~1cmの範囲である)。

20

【0172】

連続式水熱反応器では、温度及び滞留時間は、典型的には、1回の水熱処理を使用して、供給材料中のジルコニウムの少なくとも90モル%をジルコニア系粒子に変換するよう、管状反応器の寸法とともに選択される。すなわち、連続式水熱反応器システムを1回通過するうちに、供給材料中に溶解したジルコニウムの少なくとも90モル%が、ジルコニア系粒子に変換される。

30

【0173】

あるいは、例えば、複数の段階の水熱プロセスを使用することができる。例えば、供給材料は第1の水熱処理を受け、ジルコニウムを含有する中間体及びカルボン酸等の副生成物を形成することができる。第2の供給材料は、ジルコニウムを含有する中間体から第1の水熱処理の副生成物の少なくとも一部を取り除くことによって形成することができる。次いで、第2の供給材料は第2の水熱処理を受け、ジルコニア系粒子を含有するゾルを形成することができる。このプロセスに関する更なる詳細は、例えば、米国特許第7,241,437号(Davidsonら)に記載されている。

40

【0174】

2段階の水熱プロセスが使用される場合、ジルコニウムを含有する中間体の変換率は、典型的には、40~75モル%の範囲である。第1の水熱処理で使用される条件は、この範囲内の変換をもたらすよう調整することができる。第1の水熱処理の副生成物の少なくとも一部を除去するために、任意の好適な方法を使用することができる。例えば、酢酸等

50

のカルボン酸は、蒸発、透析、イオン交換、沈殿、及び濾過等の多様な方法によって除去することができる。

【0175】

連続式水熱反応器に言及するとき、用語「滞留時間」とは、供給材料が連続式水熱反応器システムの加熱部分内にある時間の平均長さを意味する。

【0176】

滞留時間が、溶解されたジルコニウムをジルコニア系粒子に変換するのに十分に長いものである限りにおいて、管状反応器を通る供給材料の任意の好適な流速を使用することができる。すなわち、流速は、多くの場合、供給材料中のジルコニウムをジルコニア系粒子に変換するために必要とされる滞留時間に基づいて選択される。処理能力を増大させるために、並びに管状反応器の壁への材料の付着を最小限に抑えるために、より速い流速が望ましい。反応器の長さを増加させる場合、又は反応器の長さ及び直径の双方を増加させる場合、より速い流速をしばしば使用することができる。管状反応器を通る流れは、層流又は乱流のいずれかであり得る。

10

【0177】

いくつかの連続式熱水反応器の例では、反応器の温度は、170 ~ 275、170 ~ 250、170 ~ 225、180 ~ 225、190 ~ 225、200 ~ 225、又は更には200 ~ 220の範囲である。温度が275を上回る場合、熱水反応器系によっては許容不能なほど圧力が高くなる恐れがある。しかしながら、温度が170未満である場合、供給材料中のジルコニウムのジルコニア系粒子への変換は、一般的な滞留時間を用いると、90重量%未満となり得る。

20

【0178】

水熱処理の溶出液（すなわち、水熱処理の生成物）は、ジルコニア系ゾルである。このゾルは、水性媒体中に分散した、懸濁した、又はこれらの組合せである少なくとも3重量%のジルコニア系粒子を含有する。

【0179】

いくつかの実施形態では、ジルコニア系粒子は、(a)ジルコニア系粒子中の無機酸化物の総モルを基準として、0 ~ 5モル%のランタニド元素酸化物、及び(b)ジルコニア系粒子中の無機酸化物の総モルを基準として、1 ~ 15モル%の酸化イットリウムを含有することができる。

30

【0180】

ジルコニア系粒子は、結晶質であり、50ナノメートル以下の平均一次粒度を有する。いくつかの実施形態では、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イッテルビウム、及び/又は酸化カルシウムが、かかる酸化イットリウムとともに又は酸化イットリウムの代わりに使用されてもよい。

【0181】

いくつかの実施形態では、水系媒質の少なくとも一部が、ジルコニア系ゾルから除去される。水系媒質を除去するための任意の既知の手段を使用することができる。この水系媒質は水を含有し、かつ、供給材料中に存在する又は水熱反応器内で生じる反応の副生成物である溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンを含有することが多い。本明細書で使用する場合、用語「カルボン酸及び/又はそのアニオン」とは、カルボン酸、これらのカルボン酸のカルボン酸アニオン、又はこれらの混合物を指す。いくつかの実施形態では、ジルコニア系ゾルからこれらの溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンの少なくとも一部を除去することが望ましい場合がある。ジルコニア系ゾルには、例えば、濃縮のために、不純物の除去のために、又はゾル中に存在する他の構成成分と適合させるために、例えば、蒸発、乾燥、イオン交換、溶媒交換、ダイアフィルトレーション、又は透析の少なくとも1つを行うことができる。

40

【0182】

いくつかの実施形態では、ジルコニアゾル（水熱プロセス又は他のプロセスで調製された）は、濃縮される。濃縮又は乾燥プロセスは、溶出液中に存在する水の少なくとも一部

50

を除去するとともに、溶解されたカルボン酸の少なくとも一部の蒸発をもたらす場合が多い。

【0183】

他の実施形態では、例えば、ジルコニア系ゾルに、透析又はダイアフィルトレーションをなすことができる。透析及びダイアフィルトレーションはともに、溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンの少なくとも一部を除去する傾向にある。透析では、溶出液の試料を、閉じられている膜バッグの内部に配置し、次いで水浴内に置くことができる。カルボン酸及び/又はカルボン酸アニオンは、膜バッグ内部の試料から拡散する。すなわち、これらの種は、膜バッグ内部の濃度を水浴内の濃度に等しくするために、膜バッグを通過して溶出液から水浴内に拡散することになる。水浴内の水は、典型的には、バッグ内の種の濃度を低下させるために数回交換される。膜バッグは、典型的には、カルボン酸及び/又はそのアニオンを拡散させるものの、膜バッグからジルコニア系粒子を拡散させないように選択される。

【0184】

ダイアフィルトレーションでは、試料を濾過するために、透過性膜が使用される。ジルコニア粒子は、フィルターの孔径が適切に選択されるならば、フィルターにより保持され得る。溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンは、フィルターを通過する。フィルターを通過するいずれかの液体を新鮮な水で置き換える。不連続なダイアフィルトレーションプロセスでは、試料は、多くの場合、予め定められた体積に希釈され、次いで、限外濾過により最初の体積に戻るよう濃縮される。希釈及び濃縮工程は、カルボン酸及び/又はそのアニオンが除去されるか又は許容され得る濃度レベルまで低下するまで1回以上繰り返される。定容ダイアフィルトレーションプロセスとも称されることが多い連続的なダイアフィルトレーションプロセスでは、液体が濾過を介して除去されるのと同じ速度で、新鮮な水が添加される。溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンは、除去される液体中にある。

【0185】

イットリウム、ビスマス及びランタニドが存在する場合、これらの大部分は、結晶質ジルコニア粒子に組み込まれるが、これらの金属の一部は、ダイアフィルトレーション又は透析プロセスの間に除去され得る。ダイアフィルトレーション後のゾルの実際の組成は、透析前のものとは異なってもよい。

【0186】

ジルコニア系ゾルは、水性/有機マトリックス中に分散及び/又は懸濁した(すなわち、分散し、懸濁し、又はこれらの組合せで存在する)ジルコニア系粒子を含む。いくつかの実施形態では、ジルコニア系粒子は、更なる表面改質をせずに、有機マトリックス中に分散及び/又は懸濁することができる。有機マトリックスは、ジルコニア系ゾルに直接添加することができる。更に、例えば、有機マトリックスは、水の少なくとも一部を除去するための処理後に、カルボン酸及び/又はそのアニオンの少なくとも一部を除去するための処理後に、又は両処理後に、ジルコニア系ゾルに添加することができる。添加される有機マトリックスは、その後重合及び/又は架橋されてゲルを形成する重合性組成物をしばしば含有する。

【0187】

いくつかの実施形態では、ジルコニア系ゾルに溶媒交換プロセスを施すことができる。水よりも高い沸点を有する有機溶媒を、溶出液に添加することができる。溶媒交換法における使用に好適である有機溶媒の例として、1-メトキシ-2-プロパノール及びN-メチルピロリドンが挙げられる。次いで、蒸留、回転蒸発、又はオープン乾燥等の方法により水を除去することができる。水を除去するために使用される条件に応じて、溶解されたカルボン酸及び/又はそのアニオンを除去することができる。処理された溶出液には、他の有機マトリックス材料を添加することができる(すなわち、他の有機マトリックス材料を、溶媒交換プロセスにおいて使用される有機溶媒中に懸濁したジルコニア系粒子に添加することができる)。

10

20

30

40

50

【0188】

いくつかの実施形態では、ジルコニア系ゾルは、有機マトリックス材料との相溶性を改良するために、表面改質剤で処理される。表面改質剤は、式A-Bにより表わすことができ、式中、A基は、ジルコニア系粒子の表面に結合することができ、Bは相溶性基である。A基は、吸着、イオン結合の形成、共有結合の形成、又はそれらの組合せによって表面に付着することができる。B基は、反応性又は非反応性であり得、多くの場合、有機溶媒、別の有機マトリックス材料（例えば、モノマー、オリゴマー、若しくはポリマー材料）、又はそれら両方と相溶（すなわち、混和）できる特性をジルコニア系粒子に付与する傾向がある。例えば、溶媒が無極性である場合、典型的には、B基もまた無極性であるように選択される。好適なB基としては、芳香族、脂肪族、又は芳香族と脂肪族の両方である直鎖又は分岐鎖炭化水素が挙げられる。表面改質剤としては、カルボン酸及び/又はそのアニオン、スルホン酸及び/又はそのアニオン、リン酸及び/又はそのアニオン、ホスホン酸及び/又はそのアニオン、シラン、アミン、及びアルコールが挙げられる。好適な表面改質剤は、例えば、その開示が参照により本明細書に援用される、国際公開第2009/085926号（K01bら）に更に記載されている。

10

【0189】

表面改質剤は、従来の技術を用いて、ジルコニア系粒子に添加することができる。表面改質剤は、ジルコニア系ゾルからのカルボン酸及び/又はそのアニオンの少なくとも一部の任意の除去の前後で添加することができる。表面改質剤は、ジルコニア系ゾルからの水の除去の前後で添加することができる。有機マトリックスは、表面改質の前後に、又は表面改質と同時に添加することができる。表面改質剤を添加する種々の方法は、例えば、その開示が参照により本明細書に援用される、国際公開第2009/085926号（K01bら）に更に記載されている。

20

【0190】

表面改質反応は、室温（例えば、20 ~ 25）で、又は高温（例えば、最大95）で実施することができる。表面改質剤がカルボン酸等の酸である場合、ジルコニア系粒子は、典型的には、室温で表面改質することができる。表面改質剤がシランである場合、ジルコニア系粒子は、典型的には、高温で表面改質される。

【0191】

有機マトリックスは、典型的には、ポリマー材料、若しくは重合可能な基を有するモノマー又はオリゴマー等のポリマー材料の前駆物質、並びに溶媒を含む。ジルコニア系粒子は、従来の技術を用いて、有機マトリックスと組合せることができる。例えば、有機マトリックスが、ポリマー材料の前駆物質である場合、ジルコニア系粒子は、重合反応の前に添加することができる。ポリマー材料の前駆物質を含有する複合材料は、多くの場合重合前に成形される。

30

【0192】

モノマーの代表的な例としては、（メタ）アクリレート系モノマー、スチレン系モノマー、及びエポキシ系モノマーが挙げられる。反応性オリゴマーの代表的な例としては、（メタ）アクリレート基を有するポリエステル、（メタ）アクリレート基を有するポリウレタン、（メタ）アクリレート基を有するポリエーテル、又はアクリル樹脂が挙げられる。ポリマー材料の代表的な例としては、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリレート、及びポリスチレンが挙げられる。

40

【0193】

ジルコニア系ゾルは、一般には、ゲル化によって凝固される。好ましくは、ゲル化プロセスは、クラックなく形成される大きなゲル及びクラックを誘発することなく更に加工され得るゲルを可能にする。例えば、好ましくは、ゲル化プロセスは、溶媒が除去される際に崩れることがない構造を有するゲルをもたらす。このゲル構造は、多様な溶媒及び超臨界抽出に必要とされ得る条件に適合し、かつその中で安定である。更に、ゲル構造は、超臨界抽出流体（例えば、超臨界CO₂）に適合する必要がある。換言すれば、ゲルは、安定なゲルを製造し、クラックを誘発することなく加熱されて有機物をバーンアウトし、予

50

備焼結され、高密度化され得る材料を得るよう乾燥に耐えるべく十分に安定かつ強固でなくてはならない。好ましくは、得られるゲルは、低い焼結温度でそれらを高密度に焼結するのを補助するために、比較的小さく均一の孔径を有する。しかしながら、好ましくは、ゲルの細孔は、ゲルのクラッキングをもたらすことなく、有機物のバーンアウトにより生成されたガスを逃がすことができるだけ十分に大きい。更には、ゲル化工程は、得られるゲルの密度を制御することが可能であり、超臨界抽出、有機物のバーンアウト、及び焼結等の後続の処理において役立つ。ゲルは、最小限の量の有機材料又はポリマー改質剤を含有することが好ましい。

【0194】

本明細書に記載のゲルは、ジルコニア系粒子を含有する。いくつかの実施形態では、ゲルは、結晶質相、組成、又は孔径で異なる少なくとも2つの型のジルコニア系粒子を含有する。微粒子系ゲルは、更なる処理加工の際に、有意かつ複雑な縮合及び結晶化反応を受けるアルコキシドから製造されたゲルに比べて、収縮を減少させることができることが判明した。結晶質の性質は、ナノスケールでの異なる結晶相の組合せを可能にする。本出願人らは、これら反応性粒子の重合によるゲルの形成は、強固で弾力性のあるゲルをもたらすことを観察した。本出願人らはまた、ゾルと結晶質粒子との混合物の使用は、更なる加工のためにより強固でより弾力性のあるゲルの形成を可能にすることも見出した。例えば、本出願者は、立方晶系及び正方晶系ジルコニア粒子の混合物を含むゲルは、超臨界抽出及び有機物バーンアウト工程の間にクラッキングを生じにくいことを観察した。

10

20

【0195】

このゲルは、有機材料と結晶質金属酸化物粒子とを含み、この結晶質金属酸化物粒子は、ゲルの総体積を基準として、3～20体積%の範囲で存在し、結晶質金属酸化物の少なくとも70モル%（実施形態によっては、少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、又は更には99モル%、70～99、75～99、80～99、又は更には85～99モル%）が、ZrO₂である。任意に、ゲルは、非晶質の非結晶質酸化物供給源を含んでもよい。

【0196】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のゲルについては、結晶質金属酸化物粒子は、5ナノメートルから50ナノメートルの範囲の（実施形態によっては、5ナノメートル～25ナノメートル、5ナノメートル～15ナノメートル、又は更には5ナノメートル～10ナノメートルの範囲の）平均一次粒度を有する。典型的には、平均一次粒度は、X線回折法を使用して測定される。好ましくは、粒子は凝集していないが、ある程度の凝集を有する粒子が有用である可能性もある。

30

【0197】

ZrO₂、Y₂O₃、Bi₂O₃、及びAl₂O₃の例示的な供給源としては、任意の好適な手法により調製された結晶ジルコニア系ゾルが挙げられる。上記のゾルは特に適している。Y₂O₃、Bi₂O₃、及びAl₂O₃は、ジルコニア系粒子中に存在でき、及び/又は、別個のコロイド粒子若しくは可溶性塩として存在することができる。

【0198】

40

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のゲルについて、結晶質金属酸化物粒子は、第1の複数の粒子と、第2の、異なる複数の粒子（すなわち、平均組成、一又は複数の相、微小構造、及び/又はサイズによって識別可能であるもの）と、を含む。

【0199】

一般には、本明細書に記載のゲルは、ゲルの全重量を基準として、少なくとも3重量%（実施形態によっては、少なくとも4、5、10、15、又は更には少なくとも20重量%）である有機含量を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のゲルは、ゲルの全重量を基準として、3～30、10～30、又は更には10～20重量%の範囲の有機含量を有する。

【0200】

50

任意に、本明細書に記載のゲルは、Y₂O₃（例えば、結晶質金属酸化物の1～15、1～9、1～5、6～9、3.5～4.5、又は更には7～8モル%の範囲はY₂O₃である）、Bi₂O₃（例えば、最大0.1モル%のBi₂O₃）、La₂O₃（例えば、最大5モル%のLa₂O₃）、又はAl₂O₃（例えば、最大0.5モル%のAl₂O₃）の少なくとも1つを含む。

【0201】

1つの例示的なゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、1～5モル%の範囲のY₂O₃と、0.01～0.05モル%の範囲のBi₂O₃と、0～2モル%の範囲のLa₂O₃と、93～97モル%の範囲のZrO₂と、を含む。他の1つの例示的なゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、6～9モル%の範囲のY₂O₃と、0.01～0.1モル%の範囲のBi₂O₃と、0～2モル%の範囲のLa₂O₃と、89～94モル%の範囲のZrO₂と、を含む。他の1つの例示的なゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、3.5～4.5モル%の範囲のY₂O₃と、0.01～0.05モル%の範囲のBi₂O₃と、0～2モル%の範囲のLa₂O₃と、93.5～96.5モル%の範囲のZrO₂と、を含む。他の1つの例示的なゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、7～8モル%の範囲のY₂O₃と、0.01～0.1モル%の範囲のBi₂O₃と、0～2モル%の範囲のLa₂O₃と、90～93モル%の範囲のZrO₂と、を含む。いくつかの実施形態において、任意の一又は複数の酸化物の量は、10 ppm～20,000 ppmの範囲の量である。

【0202】

本明細書に記載のゲルを作製するための1つの例示の方法は、15 nm以下（実施形態によっては、5 nm～15 nmの範囲）の平均一次粒度を有する結晶質金属酸化物粒子を含む第1のジルコニアゾルを提供する工程を含み、その場合、結晶質金属酸化物の少なくとも70モル%（実施形態によっては、少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98モル%、又は更には少なくとも99モル%、70～99、75～99、80～99、又は更には85～99モル%）はZrO₂である。このゾルは、任意に、濃縮され、濃縮ジルコニアゾルをもたらす。

【0203】

共溶媒、表面改質剤及び任意のモノマーを搅拌しながら加え、十分に分散したゾルを得る。更に、ラジカル反応開始剤（例えば、紫外線（UV）又は熱反応開始剤）が、ラジカル重合性の表面改質されたジルコニアゾルに加えられる。

【0204】

得られたゾルは、酸素を除去するために、必要に応じてN₂でバージされる。得られたゾルは、ラジカル反応開始剤を含むラジカル表面改質されたジルコニアゾルを重合させてゲルを形成するために十分な時間にわたって化学線を照射するか、又は少なくとも1つの温度で加熱することによりゲル化させることができる。一般には、得られたゲルは、強固な半透明のゲルである。

【0205】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のエアロゲルを作製するためのゾルは、ラジカル重合性表面処理剤／改質剤で表面改質されているジルコニア系粒子を含む。

【0206】

例示のラジカル重合性表面改質剤としては、アクリル酸、メタクリル酸、-カルボキシエチルアクリレート、及びモノ-2-（メタクリルオキシエチル）スクシネートが挙げられる。極性及び反応性の両方をジルコニア含有ナノ粒子に付与するための例示の改質剤は、モノ（メタクリロキシポリエチレングリコール）スクシネートである。例示の重合性表面改質剤は、ヒドロキシル含有重合性モノマーと無水コハク酸、無水マレイン酸及び無水フタル酸等の環式無水物との反応生成物であり得る。例示の重合性ヒドロキシル含有モノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、及びヒドロキシブチルメタクリレートが挙げられる。アシロキシ及びメタクリロキシ官能性ポリエチレンオキシド、並びにポリプロピレンオキシドもまた、重合性

10

20

30

40

50

ヒドロキシル含有モノマーとして使用されてもよい。重合性シランの例としては、アルキルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、又はアクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン（例えば、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、及び3 - (メタクリルオキシ)プロピルトリエトキシシラン；3 - (メタクリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシランとして、及び3 - (アクリルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン）；メタクリルオキシアルキルジアルキルアルコキシシラン又はアクリルオキシアルキルジアルキルアルコキシシラン（例えば、3 - (メタクリルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン）；メルカブトアルキルトリアルコキシシラン（例えば、3 - メルカブトプロピルトリメトキシシラン）；アリールトリアルコキシシラン（例えば、スチリルエチルトリメトキシシラン）；ビニルシラン（例えば、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シラン）が挙げられる。
10

【0207】

表面改質剤をジルコニア含有ナノ粒子に添加するための方法は、当該技術分野において既知である。表面改質剤は、例えば、カルボン酸及び/又はそのアニオンの少なくとも一部をジルコニア含有ゾルから任意に除去する前又は後に添加することができる。表面改質剤は、例えば、水をジルコニア含有ゾルから除去する前又は後に添加することができる。有機マトリックスは、例えば、表面改質後に、又は表面改質と同時に添加することができる。
20

【0208】

1つの例示の実施形態では、ゲルは、表面改質粒子及び任意のモノマーのラジカル重合によって形成される。

【0209】

重合は、熱、若しくは化学線、又はUV反応開始剤等の任意の好適な手段によって開始され得る。代表的な熱反応開始剤としては、(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)（例えば、商品名「VAZO 67」で、E.I du Pont de Nemours and Company、Wilmington, DEから入手可能）、アゾビスイソブチロニトリル（例えば、商品名「Vazo 64」で、E.I du Pont de Nemours and Companyから入手可能）、2,2'-アゾジ-(2,4-ジメチルバレオニトリル（例えば、商品名「Vazo 52」でE.I du Pont de Nemours and Companyから入手可能）、及び1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル（例えば、商品名「Vazo 88」で、E.I du Pont de Nemours and Companyから入手可能）が挙げられる。ペルオキシド及びヒドロペルオキシド（例えば、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウリル）もまた有用であり得る。反応開始剤の選択は、例えば、溶媒の選択、溶解度及び所望の重合温度の影響を受け得る。好ましい反応開始剤は、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)（商品名「VAZO 67」で、E.I du Pont de Nemours and Companyから入手可能）である。
30
40

【0210】

代表的なUV反応開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルベンゾフェノン（例えば、商品名「IRGACURE 184」で、Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NYから入手可能）、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン（例えば、商品名「IRGACURE 2529」で、Ciba Specialty Chemicals Corp.から入手可能）、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン（例えば、商品名「DAROCURE D111」でCiba Specialty Chemicals Corp.から入手可能）及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-
50

フェニルホスフィンオキシド（例えば、商品名「IRGACURE 819」で、Ciba Specialty Chemicals Corp. から入手可能）が挙げられる。

【0211】

ゲル中の液体又は溶媒は、第2の液体で交換することができる（例えば、ゲルを第2の液体中に、交換を生じさせるのに十分な時間にわたって浸漬させることにより）。例えば、ゲル中に存在する水は、無水溶媒（例えば、無水エタノール）中にゲルを浸漬させることによって除去することができる。

【0212】

本明細書に記載のエアロゲルは、過剰に収縮させずに（例えば、10%を超えて収縮させずに）本明細書に記載のジルコニアゲルから溶媒を除去することで形成される。このゲル構造は、乾燥（溶媒除去）の際に、少なくとも若干の収縮及びクラッキングに耐えるのに十分なだけ強固でなくてはならない。

10

【0213】

エアロゲルは、超臨界抽出を介してゲルを乾燥することにより調製することができる。いくつかの実施形態では、エアロゲルは、ゲルの調製において使用した溶媒の超臨界条件下でゲルを乾燥することによって調製される。

【0214】

本明細書に記載のエアロゲルのいくつかの実施形態では、結晶質金属酸化物粒子は、2nm～50nmの範囲（実施形態によっては、5nm～50nm、2nm～25nm、5nm～25nm、2nm～15nm、又は更には5nm～15nmの範囲）の平均一次粒度を有する。

20

【0215】

典型的には、本明細書に記載のエアロゲルは、エアロゲルの全重量を基準として、少なくとも3（実施形態によっては、少なくとも4、5、10、15、又は更には少なくとも20）重量%である有機含量を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のエアロゲルは、エアロゲルの全重量を基準として、3～30、10～30、又は更には10～20重量%の範囲の有機含量を有する。

【0216】

任意に、本明細書に記載のエアロゲルは、Y2O3（例えば、金属酸化物結晶のうち1～15、1～9、1～5、6～9、3.5～4.5、又は更には7～8モル%がY2O3である）、Bi2O3（例えば、最大0.1モル%がBi2O3である）、Al2O3（例えば、最大0.5モル%がAl2O3である）のうちの少なくとも1つを含む。1つの例示のエアロゲルは、結晶質金属酸化物の1～5モル%の範囲のY2O3と、結晶質金属酸化物の0.01～0.05モル%の範囲のBi2O3と、結晶質金属酸化物の0～2モル%の範囲のLa2O3と、結晶質金属酸化物の93～99モル%の範囲のZrO2と、を含む。他の1つの例示のエアロゲルは、結晶質金属酸化物の6～9モル%の範囲のY2O3と、結晶質金属酸化物の0.01～0.1モル%の範囲のBi2O3と、結晶質金属酸化物の0～2モル%の範囲のLa2O3と、結晶質金属酸化物の89～94モル%の範囲のZrO2と、を含む。他の1つの例示的なエアロゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、3.5～4.5モル%の範囲のY2O3と、結晶質金属酸化物の0.01～0.05モル%の範囲のBi2O3と、結晶質金属酸化物の0～2モル%の範囲のLa2O3と、93.5～96.5モル%の範囲のZrO2とを含む。他の1つの例示的なエアロゲルにおいて、結晶質金属酸化物は、7～8モル%の範囲のY2O3と、結晶質金属酸化物の0.01～0.1モル%の範囲のBi2O3と、結晶質金属酸化物の0～2モル%の範囲のLa2O3と、90～93モル%の範囲のZrO2とを含む。いくつかの実施形態において、クラックを含まない結晶質金属酸化物物品が歯の色調を有するように、十分な酸化物を存在させることが望ましい。

30

40

【0217】

本明細書に記載のエアロゲルは、3～20（実施形態によっては、3～15、3～14

50

、又は更には 8 ~ 14 % の範囲の酸化物の体積 % を有する。酸化物のより低い体積 % を有するエアロゲルは、超臨界乾燥又は後続の加工中に非常に脆弱になり、クラックを形成する傾向がある。より高い酸化物含量を有するエアロゲルは、揮発性副生成物が高密度構造から逃げにくいために、有機物バーンアウトの際にクラックを形成する傾向がある。

【 0 2 1 8 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のエアロゲルは、100 m² / g ~ 300 m² / g (実施形態によっては、150 m² / g ~ 250 m² / g) の範囲の表面積と、10 nm ~ 20 nm の範囲の連続性細孔チャネルサイズとを有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のエアロゲルの構造は、3 nm ~ 10 nm (実施形態によっては、4 nm ~ 8 nm) のサイズの酸化物粒子と、酢酸基及び重合モノマーからなる有機物との複合材料である。有機物の量は、一般には、エアロゲルの 10 ~ 20 重量 % である。

10

【 0 2 1 9 】

本明細書に記載のエアロゲルは、例えば、最大 50 nm (実施形態によっては、2 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 25 nm、2 nm ~ 15 nm、又は更には 5 nm ~ 15 nm) の平均一次粒度を有する結晶質金属酸化物粒子を含む第 1 のジルコニアゾルを提供することによって製造することができ、結晶質金属酸化物の少なくとも 70 モル % (実施形態によっては、少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 モル %、又は更には少なくとも 99 モル %、70 ~ 99、75 ~ 99、80 ~ 99 モル %、又は更には 85 ~ 99 モル % の範囲) が ZrO₂ である。次いで、第 1 のジルコニアゾルは、所望により濃縮され、濃縮ジルコニアゾルをもたらす。共溶媒、表面改質剤及び任意のモノマーを、攪拌しながら加え、十分に分散したゾルを得る (この共溶媒は任意である)。

20

【 0 2 2 0 】

ラジカル反応開始剤 (例えば、紫外線 (UV) 又は熱反応開始剤) が、ラジカル重合性の表面改質されたジルコニアゾルに加えられる。任意に、得られたゾルを、酸素を除去するために N₂ でバージする。次いで、得られたゾルは、ラジカル反応開始剤を含むラジカル表面改質されたジルコニアゾルを重合するのに十分な時間にわたって化学線を照射するか又は少なくとも 1 つの温度で加熱することによってゲル化され、ゲルを形成する。一般には、得られたゲルは、強固な半透明のゲルである。次いで、存在する場合、水はアルコール交換を介して、ゲルから除去され、少なくとも部分的に脱水されたゲルが得られる。次いで、存在する場合、アルコールは超臨界抽出を介して、部分的に脱水されたゲルから除去され、これによりかかるゲルがエアロゲルに変換され、エアロゲルが得られる。

30

【 0 2 2 1 】

例示的な一実施形態において、少なくとも部分的に脱水されたゲルから第 1 の液体溶媒を除去することは、第 1 の液体溶媒を第 2 の液体溶媒と交換し、次に、第 2 の溶媒の超臨界条件が得られるまで、少なくとも部分的に脱水されたゲルの温度及び圧力をゆっくり上昇させた後、圧力をゆっくり約 1 バール (0.1 MPa) まで開放し、モノリシックなエアロゲルを得ることを含む。

【 0 2 2 2 】

いくつかの実施形態において、第 1 の液体溶媒の第 2 の溶媒による完全な交換は、超臨界条件下で実施する。いくつかの実施形態では、第 1 の液体溶媒は、第 2 の溶媒と混和性である。この方法は、ゲルを完全に浸漬するのに十分な容量の第 1 の液体溶媒を入れた圧力容器内に、少なくとも部分的に脱水されたゲルを入れ、第 2 の溶媒を、第 2 の液体の臨界温度を上回る温度のオートクレーブに、第 2 の溶媒の臨界圧力を上回る圧力に達するまで揚送し、溶媒交換を完了するのに十分な時間、追加量の第 2 の溶媒を圧力容器内に揚送することによって圧力容器の超臨界圧力を維持しながら、それと同時に第 1 及び第 2 の溶媒の混合物を別の容器に排出し、次に圧力をゆっくり 1 バール (0.1 MPa) まで開放し、モノリシックなエアロゲルを得ることを含む。典型的には、第 2 の溶媒は二酸化炭素である。

40

【 0 2 2 3 】

本明細書に記載のパーティキットは、着色溶液を含む。着色溶液は、本明細書に記載の歯

50

科用ミルプランクのジルコニア材料と組合せて使用されるように調整及び設計されている。

【0224】

ある実施形態において、本明細書に記載の溶液は、次のパラメータの少なくとも1つ以上、時には全てを満たす。

pH値：0～9、又は1～8、又は2～7、ただし、着色溶液が水を含む場合、

粘度：1～10, 000 mPa^{*}s、又は1～6, 000 mPa^{*}s、又は1～約2, 000 mPa^{*}s (23で測定)、

透明であること、

着色されていること。

10

【0225】

所望により、これらのパラメータは、実施例の項で略述するように測定することができる。

【0226】

溶液が水を含む溶液(水溶液)である場合、典型的には溶液のpH値は0～9の範囲にあり、これは強酸性～弱塩基性である。

【0227】

溶液のpH値がこの範囲外にある場合、保存安定溶液を得るのが困難である可能性がある。特に、非着色剤のカチオンが溶液から沈殿し始める可能性がある。

【0228】

溶液が錯化剤を含まない場合、酸性域のpH値が典型的に好まれる。しかし、溶液が錯化剤を含む場合、pH値は弱酸性～弱塩基性(例えば4～9又は5～8)の範囲にあってもよい。

【0229】

溶液は典型的には、十分量の溶液がジルコニア物品の表面に塗布され得るだけでなく、ジルコニア物品の細孔へと移動できるように、適切な粘度を有する。

【0230】

粘度を上記の値に調整することは、溶液を多孔質ジルコニア物品の特定のセクション又は領域に更に正確に塗布できるという点から、有益であり得る。

【0231】

溶液の粘度が高すぎる場合、溶液はジルコニア材料の細孔に十分に入り込めないであろう。一方、溶液の粘度が低すぎる場合、溶液は過度に急速に細孔に移動して、物品全体に拡散するであろう。

【0232】

更なる実施形態では、溶液は透明である。

【0233】

更なる実施形態において、溶媒及び着色イオンを含む溶液は、380 nm～780 nmの範囲で光吸収を示す。これは、人の目には(例えば水とは対照的に)溶液が着色されて見えるということを意味する。

【0234】

溶液は、一又は複数の着色イオンのための溶媒を含む。所望により、異なる溶媒の混合物を使用することができる。

【0235】

適切な溶媒としては、水、アルコール(特に低沸点アルコール、例えば沸点が約100未満のアルコール)及びケトンが挙げられる。

【0236】

溶媒は、使用する着色イオンを溶解可能なものでなければならない。

【0237】

溶液に含まれるカチオンを溶解させるために使用され得る溶媒の具体的な例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、アセ

50

トン、エチレングリコール、グリセロール及びこれらの混合物が挙げられる。

【0238】

典型的には、錯化剤は、少なくとも着色剤のカチオンを溶媒に溶解させるのに十分な量で、又はこれらのカチオンの沈殿を防ぐのに十分な量で、溶液中に存在している。

【0239】

溶媒は典型的には、溶媒に含まれるか、又は溶媒に加えられる構成成分を溶解させるのに十分な量で存在する。

【0240】

着色剤

溶液は、鉄以外の少なくとも1つの着色剤を含む。

10

【0241】

着色剤は、典型的には、溶液の製造プロセス中に、カチオン及びアニオンを含む塩として加えられる。

【0242】

着色溶液は、次の着色イオンのうちの1つのみを含んでもよい。すなわち、Er、Pr、Mn、若しくはTbのイオン又はこれらの組合せ、Er及びMn、Er及びTb、Pr及びMn、Pr及びTb、Mn及びTb、Er、Pr及びMn、Er、Pr及びTb、Er、Mn及びTb、Pr、Mn及びTb、Er、Pr、Mn及びTb。

【0243】

プラセオジム及びテルビウムは、Feのような他の着色イオンよりも狭い吸収帯を有する。したがって、Pr、Tb又はこれらの混合物のいずれかを使用することにより、より高い蛍光収率を得ることができる。

20

【0244】

ジルコニアへの添加剤としてのプラセオジミウムは、追加してオレンジ色の蛍光を発するが、所望の蛍光色は青色又は青/緑色であるため、この色は望ましくないことがある。

【0245】

テルビウムは、テルビウム自体の(望ましくない色の)蛍光を発せず、したがって(例えばBiのように)蛍光剤によって生じる意図される蛍光色に影響しないため、テルビウムは時にはプラセオジミウムよりも好まれる。

【0246】

30

これらのカチオンに加え、本明細書に記載の溶液は、(18列形式の)元素の周期表に列挙され、希土類元素(Ce、Nd、Gd、Ho、Tm、Yb及びLuを含む)、及び/又は希土類元素の亞族、及び/又は3、4、5、6、7、9、10、11族の遷移金属の塩に分類されるものから選択される又は複数の着色剤を更に含んでもよいが、ただしこれらが材料の蛍光に悪影響を与えない場合に限る。所望の蛍光を無効にするか、又は試料の色を歯の色ではないものにする元素又はイオンを含んではならない。したがって、次の元素又はそれらの元素のイオン、すなわち、Sm、Eu、Dy及びこれらの混合物は、典型的には存在しない。

【0247】

使用できるアニオンとしては、OAc⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、ONC⁻、SCN⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、グルタレート、ラクテート、グルコネート、プロピオネート、ブチレート、グルクロネート、ベンゾエート、フェノレート、ハロゲンアニオン(フロリド、クロリド、プロミド)及びこれらの組合せが挙げられる。

40

【0248】

更に、着色溶液は、以下の構成成分の少なくとも1つ以上を含んでもよい。

—又は複数の錯化剤、

—又は複数の増粘剤、

—又は複数のマーカー物質、

—又は複数の添加剤、

及びこれらの混合物。

50

【0249】

例えば、着色溶液は、一又は複数の錯化剤を1つ以上含んでもよい。

【0250】

錯化剤の添加は、溶液の保存安定性を改善し、溶液に加えられる塩の溶解プロセスを加速し、かつ／又は溶液中に溶解できる塩の量を増加させるために、有益であり得る。

【0251】

錯化剤は、典型的には、溶液中に存在している金属イオンと錯体を形成することができる。形成される錯体は溶媒に可溶でなくてはならない。典型的には、形成される錯体は、水よりも溶媒によく溶ける。

【0252】

例えば、錯化剤は、着色剤中に含有されるイオンのモル量に関して、少なくとも化学量論比で使用できる。良好な結果は、着色剤のカチオンに対する錯化剤のモル比が約1以上又は約2以上又は約3以上の場合に達成できる。

【0253】

使用される錯化剤の量が少なすぎる場合、着色剤が完全に溶解しないことがある。使用される錯化剤の量が多すぎる場合、過剰な錯化剤自体が溶解せずに残ることがある。

【0254】

錯化剤は通常、溶液の別個の構成成分として添加される。しかし、錯化剤はまた、着色剤のアニオンの形態で添加され、又は存在させることができる。

【0255】

例としては、アセチルアセトネート、クラウンエーテル、クリプタンド、エチレンジアミントリアセテート及びその塩、エチレンジアミンテトラアセテート及びその塩、ニトリロトリアセテート及びその塩、クエン酸及びその塩、トリエチレンテトラミン、ポルフィン、ポリアクリレート、ポリアスパラゲート、酸性ペプチド、フタロシアニン、サリチレート、グリシネート、ラクテート、プロピレンジアミン、アスコルベート、シュウ酸及びその塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0256】

錯化配位子としてアニオン性基を有する錯化剤が好ましいであろう。少なくとも一部の錯化配位子はアニオン性でなくてはならない。純粋なアミン（例えば、pH値8～14のエチレンジアミン）のような非電荷錯化配位子（又は更にはカチオン性配位子）のみを有する錯化剤は、十分に安定な溶液を生じない場合がある。

【0257】

典型的には、錯化剤は、少なくとも着色剤のカチオンを溶媒に溶解させるのに十分な量で、又はこれらのカチオンの沈殿を防ぐのに十分な量で、溶液中に存在している。

【0258】

着色溶液はまた、一又は複数の増粘剤を1つ以上含んでもよい。

【0259】

ある特定の一又は複数の増粘剤は、下記の特性のうちの少なくとも1つを特徴とすることができます。

粘度：約1～約2000 mPa^{*}s又は約100～約1,500 mPa^{*}s（剪断速度50 s⁻¹で23で測定）、

（メタ）アクリレート基、エポキシ基、炭素-炭素不飽和基のような重合性基を含まない、

S、Pのような元素を含まない。

【0260】

使用できる一又は複数の増粘剤としては、一又は複数のポリオール（ポリビニルアルコールを含む）、一又は複数のグリコールエーテル（例えばPEG 200、PEG 400、PEG 600、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル）、一又は複数のジ-及びポリアルコール（1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセロール）、グリセロールエーテル、一又は複数の多糖類、

10

20

30

40

50

キサンタンガム、メチルセルロース並びにこれらの組合せが挙げられる。

【0261】

使用できるポリエチレングリコールは、下記の式により表すことができる。



式中、R₁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、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、かつ

mは、約2～約100,000、好ましくは約10～約20,000、より好ましくは約20～約2,000である。 10

【0262】

ポリエチレングリコールの平均分子量(M_w)は、約100～約5,000,000の範囲内、好ましくは約500～約1,000,000の範囲内、より好ましくは約1000～約100,000の範囲内になくてはならない。

【0263】

着色溶液はまた、一又は複数のマーカー物質を含んでもよい。

【0264】

一又は複数のマーカー物質の添加は、使用中の溶液の可視性を向上するため、特に、溶液が無色透明である場合に有益であり得る。 20

【0265】

したがって従業者は、ジルコニア物品の表面のどの部分に既に溶液が塗布されたか、またどの部分がまだ処理されておらず、処理せずに残すべきかを、容易に判断することができる。一方、マーカー物質が有機物である場合、一又は複数のマーカー物質はその後の焼結工程中に燃焼されるため、ジルコニア物品の結晶構造中には導入されない。

【0266】

使用できる一又は複数のマーカー物質の例としては、Riboflavin(E101)、Ponceau 4R(E124)、Green S(E142)のような食品着色料が挙げられる。

【0267】

本明細書に記載の着色溶液はまた、一又は複数の添加剤を1つ以上含んでもよい。 30

【0268】

着色溶液に添加できる添加剤としては、レドックス安定剤(メトキシフェノールヒドロキノン、Topanol A、及びこれらの混合物等)、緩衝剤(アセテート又はアミノ緩衝剤及びこれらの混合物等)、保存剤(ソルビン酸又は安息香酸及びこれらの混合物等)、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0269】

一又は複数の添加剤が存在する必要はないが、存在する場合、添加剤は、典型的には、溶液に適用する際に、達成されるべき目的にとって有害でない量で存在する。

【0270】

一実施形態によると、着色溶液は、下記の構成成分のうち、少なくとも1つ又は全てを含まない。

- ・着色溶液の重量に対するものとして、0.01重量%超、又は0.005重量%超、又は0.003重量%超、又は0.001重量%超の量のFeイオン、

- ・着色溶液の重量に対するものとして、0.01重量%超、又は0.005重量%超、又は0.001重量%超の量のBiイオン、

- ・Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo又はこれらの組合せから選択されるイオンであり、着色溶液の重量に対するものとして、0.01重量%超、又は0.005重量%超、又は0.001重量%超の量のそれぞれのイオン、

- ・約2時間を超えて保存すると、溶液から沈殿する固体粒子。

10

20

30

40

50

【0271】

したがって、本明細書に記載の溶液は、Feイオン及びBiイオンを本質的に含まず、又は使用される原材料に存在し得る、不可避のごく微量のFe及びBi程度を含み得る。

【0272】

更に、溶液はまた、典型的には、一度着色溶液がジルコニア物品の表面に塗布されると、ジルコニア物品の表面に残り得る、又は残るであろう固体粒子も含まない。したがって、本明細書に記載の溶液は、溶媒中の固体粒子の分散液でなければ、スラリーでもない。

【0273】

着色溶液は、それぞれの構成成分を、下記の量で含んでもよい。

【0274】

一又は複数の溶媒は、以下の量で存在してもよい。

下限：少なくとも15重量%、又は少なくとも20重量%、又は少なくとも30重量%

、
上限：最大99重量%、又は最大95重量%、又は最大90重量%、

範囲：15重量%～99重量%、又は30重量%～90重量%。

【0275】

一又は複数の着色剤は、下記の量で存在してもよい（イオンとして計算）。

下限：少なくとも0.05重量%、又は少なくとも0.2重量%、又は少なくとも0.3重量%、

上限：最大10重量%、又は最大8重量%、又は最大5重量%、

範囲：0.05重量%～10重量%、又は0.3重量%～5重量%。

【0276】

一又は複数の錯化剤は、下記の量で存在してもよい。

下限：少なくとも0.2重量%、又は少なくとも1重量%、又は少なくとも2重量%、

上限：最大35重量%、又は最大25重量%、又は最大15重量%、

範囲：0.2重量%～35重量%、又は2重量%～15重量%。

【0277】

一又は複数の増粘剤は、以下の量で存在してもよい。

下限：少なくとも1重量%、又は少なくとも2重量%、又は少なくとも3重量%、

上限：最大20重量%、又は最大15重量%、又は最大10重量%、

範囲：1重量%～20重量%、又は3重量%～10重量%。

30

【0278】

一又は複数のマーキング剤は、以下の量で存在してもよい。

下限：少なくとも0.001重量%、又は少なくとも0.01重量%、又は少なくとも0.1重量%、

上限：最大2重量%、又は最大1重量%、又は最大0.5重量%、

範囲：0.001重量%～2重量%、又は0.1重量%～0.5重量%。

【0279】

一又は複数の添加剤は、以下の量で存在してもよい。

下限：少なくとも0.001重量%、又は少なくとも0.01重量%、又は少なくとも0.1重量%、

40

上限：最大5重量%又は最大2重量%又は最大1重量%、

範囲：0.001重量%～5重量%、又は0.1重量%～1重量%。

【0280】

別途定義されない限り、重量%は着色溶液全体の量に基づく。

【0281】

着色剤について与えられる重量%は、着色剤中に含まれる一又は複数の金属イオンの量に基づく。

【0282】

したがって、本明細書に記載の溶液中に含まれる構成成分は、以下の量で存在し得る。

50

一又は複数の溶媒：約 15 重量% ~ 99 重量%、又は 30 重量% ~ 90 重量%、
 一又は複数の着色剤：0.05 重量% ~ 10 重量%、又は 0.5 重量% ~ 5 重量%（金属イオンに対するものとして計算）、

一又は複数の錯化剤：0.2 重量% ~ 35 重量%、又は 2 重量% ~ 15 重量%、
 一又は複数の増粘剤：1 重量% ~ 20 重量%、又は 3 重量% ~ 10 重量%、
 一又は複数のマーキング剤：0.001 重量% ~ 2 重量%、又は 0.1 重量% ~ 0.5 重量%、
 一又は複数の添加剤：0.001 重量% ~ 5 重量%、又は 0.1 重量% ~ 1 重量%。

【0283】

本明細書に記載の着色溶液は、典型的には、容器 (receptacle)、例えば、液体を入れる容器 (vessel)、ボトル又はフラスコ、に入れられる。 10

【0284】

特定の実施形態によると、容器はペンの形状であってもよく、このペンは、ハウジング、ブラシチップ、取り外し可能なキャップ及び本明細書に記載の溶液を保存するためのリザーバを有する。

【0285】

ブラシチップは、典型的にはハウジングの前端に取り付けられ、又は固定される。リザーバは、典型的にはハウジングの後端に固定され、又は取り付けられる。取り外し可能なキャップは、典型的には保存中にブラシチップを保護するために使用される。

【0286】

ペンの使用により、着色溶液の塗布を容易にでき、従業者が時間を節約するのに役立つであろう。 20

【0287】

現在、着色溶液は通常ボトルで提供され、別個のブラシで、又は着色溶液中にセラミック全体を浸漬することにより、多孔質セラミックに塗布される。これには、大量の着色溶液の廃棄を伴うことが多い。ペンの使用により、着色溶液の廃棄は本質的に生じない。

【0288】

更に、キャップ付きのペンは、非使用時にペンが乾燥するのを防ぐ。

【0289】

個々のペンに個々の溶液を供給することにより、一又は複数の多孔質歯科用セラミックの表面への組成物の塗布が、更に容易になり得る。これまでには、通常 1 つのブラシのみを使用し、更なる溶液を塗布する前に、そのブラシを十分に洗浄しなければならなかった。 30

【0290】

しかし、1 色につき 1 本のペンが提供されると、塗布プロセス中の色の切り替えが、歯科技工士にとって非常に容易かつ更に手間を省くものとなり、セラミック表面に異なる色を後から塗布することにより、この種の装置を使用して異なる色を混合することも可能となる。

【0291】

リザーバの容量は、約 1 mL ~ 約 10 mL、又は約 2 mL ~ 約 5 mL の範囲にあってもよい。リザーバは取り外し可能であってもよく、又はペンのハウジングに固定されてもよい。 40

【0292】

一実施形態によると、リザーバは交換可能である。交換可能なリザーバは、カートリッジ又はピュレットの形状であってもよい。

【0293】

ブラシチップは、典型的には剛毛を含む。剛毛の材料は、人工材料又は天然材料から選択できる。人工材料としては、ポリアミド（ナイロン）、ポリエステル及びこれらの混合物が挙げられる。天然材料としては通常、異なる種類の動物の毛が挙げられる。ブラシチップも、取り外し可能又は交換可能であってもよい。

【0294】

20

30

40

50

ペンから伸長するブラシチップの長さは、典型的には約5～約20mm、又は約8～約15mmである。剛毛が短すぎると、歯科修復物の内側への溶液の塗布が困難となることがある。一方、剛毛が長すぎると、ブラシ自体の取り扱いが歯科用途には実用的でなくなることがある。

【0295】

基部におけるブラシチップの厚さは、典型的には約0.3～約5mm、又は約1～約4mmの範囲である。チップが広すぎると、歯科修復物の内側への溶液の塗布が困難となることがある。一方、チップが狭すぎると、ブラシ自体の取り扱いが、歯科用途には実用的でなくなることがある。

【0296】

更に、ブラシチップの長さ及び厚さが余りに不足していたり、又は過剰であったりすると、適切に溶液を塗布することが困難となる。すなわち、溶液の塗布量が少なすぎるか、又は多すぎることになる。いずれも、正確に着色した歯科用セラミックを得るうえで、有害となることがある。

【0297】

ブラシチップの形状は先細とし、所望により、圧力が加えられた際に扇形に広がるものとすべきである。したがって、ブラシチップは、多少の柔軟性を有するべきである。これらの特性を有するブラシチップは、細い線を引くために、及び、より広い範囲に塗布するために使用できる。

【0298】

約8～約15mmの長さの剛毛を含むブラシチップと、約200mPa^{*}sを上回る、又は約500mPa^{*}sを上回る粘度(23で測定)の、本明細書に記載の溶液との組合せが有益であることが判明した。このような組合せにより、一又は複数の多孔質歯科用セラミックの表面への溶液の正確な塗布が容易になる。

【0299】

溶液は、その構成成分の混合により製造できる。これは、室温で、又は加熱して、及び/又は攪拌しながら行うことができる。

【0300】

加熱及び/又は攪拌は、溶媒への着色剤の溶解プロセスを加速するために、有益である。組成物は、典型的には、一又は複数の着色剤のカチオンが完全に溶媒に溶解するまで攪拌される。所望により、添加剤(上記のようなもの)を加えることができる。望ましくない沈殿物は、濾過によって除去することができる。

【0301】

本明細書に記載のパーツキットは、下記の構成成分のいずれか又は全てを更に含んでもよい。

使用説明書、

着色溶液を歯科用ミルブランクのジルコニア材料に塗布するのに有用な一又は複数の塗布装置、

歯科用ミルブランクを機械加工装置に取り外し可能に固定又は取り付けるための手段又は保持装置。

【0302】

使用説明書は、典型的に、適用される機械加工プロセス及びパラメータ、並びにまた、機械加工された物品を、本明細書に記載のように最終密度まで焼結するうえで有用な焼結条件に関する情報を含んでいる。

【0303】

本明細書に記載のパーツキットに含むことができる塗布装置又は器具の例としては、ブラシ、スポンジ、(中空)針、ペン、及び混合器が挙げられる。

【0304】

混合器の例としては、混合ウェル(wells)、トレイ、プレート及びスライドが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0305】

パーティキットはまた、多孔質ジルコニア歯科用物品への溶液の塗布方法、及びまた、所望により、任意に、着色したジルコニア歯科用物品を最終密度に焼結する方法を、従業者に対して指示する使用説明書を含んでもよい。

【0306】

機械加工装置、特にこのような装置の一又は複数のクランプ器具への歯科用ミルプランクの取り付け又は固定は、プランクにそのための好適な手段を提供することによって行うこともできる。

【0307】

好適な手段としては、一又は複数のフレーム、一又は複数のノッチ、一又は複数の刻印及びこれらの組合せが挙げられる。 10

【0308】

他の一実施形態において、歯科用ミルプランクは、保持装置に固定されるか保持装置内に収容される。歯科用ミルプランクを収容する保持装置は、次いで、プランクを機械加工装置に取り付けるための手段として機能することができる。

【0309】

ミルプランクの保持装置への固定は、クランピング、接着、ねじ込み及びこれらの組合せによって行うことができる。

【0310】

有用な保持装置としては、フレーム（開閉式）又はスタンプ（stumps）が挙げられる。 20
保持装置を使用することは、機械加工装置による歯科用物品の製造を容易にすることができます。

【0311】

有用な保持装置の例は、米国特許第8,141,217(B2)号(Gublerら)、国際公開第02/45614(A1)号(ETH Zurich)、独国特許第20316004(U1)号(Stuehrenberg)、米国特許第7,985,119(B2)号(Baslerら)又は国際公開第01/13862号(3M)に記載されている。保持装置の説明に関するこれら文献の内容は、参照により本明細書に援用される。

【0312】

本発明はまた、歯科修復物の製造プロセスも対象とする。このようなプロセスは、典型的には、下記の工程を含む。 30

本明細書に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルプランクを提供する工程と、多孔質ジルコニア材料から、歯科修復物の形状を有し、外表面及び内表面を有する、本明細書に記載の物品を機械加工する工程と、

本明細書に記載の着色溶液を提供する工程と、

着色溶液を、歯科修復物の形状を有する物品の外表面の少なくとも部分に塗布する工程と、

任意に、物品を乾燥させる工程と、

任意に、物品を焼結し、本明細書に記載の焼結歯科修復物を得る工程。

【0313】

機械加工工程は、典型的には、ミリング装置又は研削装置により、又はこれらを使用して行われる。これらの装置は、例えば、3M ESPA(LAVA(商標)Form)又はSirona(CEREC(商標)inLab CAD/CAM)から市販されている。

【0314】

機械加工工程は、ミリング加工、ドリル加工、切断、カービング、又は研削の装置によって行うことができる。

【0315】

有用なミリングのパラメータとしては下記が挙げられる。

ミリングツールの回転速度：5,000～40,000回転/分、

50

供給速度：20～5,000 mm/分、

ミリングカッター径：0.8～4 mm。

【0316】

ジルコニア歯科用物品の製造プロセスは、多孔質ジルコニア歯科用ミルプランクを機械加工することによって得られる物品を焼結する工程を更に含むことができる。

【0317】

焼結により、結晶質金属酸化物物品と称されることもある、ジルコニア歯科用物品がもたらされる。

【0318】

実施される場合、焼成又は焼結工程は、許容し得る歯に似た色（例えば、Vita（商標）shade guideに適合する色）を有する歯科用セラミック物品をもたらす条件下で行われなくてはならない。

【0319】

有用な焼結条件は、下記のパラメータの1つ以上を特徴とすることができます。

温度：900～1500、又は1000～1400、又は1100～1350、又は1200～1400、又は1300～1400、又は1320～約1400、又は1340～1350、

雰囲気：空気又は不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン）、

持続時間：材料の最終密度の約95%、又は約98%、又は約99～約100%の密度に到達するまで、

滞留時間：1～24時間、又は2～12時間、

圧力：周囲気圧。

【0320】

使用できる加熱炉は、市販のLAVA（商標）Therm（3M ESP）である。

【0321】

焼成プロセス中に、多孔質歯科用物品は、その最終形状まで焼結され、これによって、寸法、密度、硬度、曲げ強度及び/又は粒度に関して変化が起きる。

【0322】

滞留時間（すなわち、物品がその温度で保持される間の時間）は、さほど重要ではない。滞留時間は0である場合もある。しかし、滞留時間はまた、0～24時間、又は0.1～5時間の範囲であり得る。

【0323】

焼成温度及び滞留時間（すなわち、特定の温度が保持される間の時間）には、典型的には、相関性が認められる。典型的には、より高い温度は、短い滞留時間のみを必要とする。したがって、滞留時間は、0（例えば、焼成温度が1550の場合）～10時間（例えば、焼成温度が1100の場合）又は約0.1～約8時間続いてもよい。

【0324】

概して、焼結又は焼成条件は、焼結された歯科用セラミック物品が、理論的に達成可能な密度に比べて、約98%以上の密度を有するように調整される。

【0325】

一実施形態によると、着色溶液は、歯科修復物の形状を有する物品の外表面の部分のみに選択的に塗布するために使用される。すなわち、溶液は物品の表面の部分にのみ塗布され、表面全体には塗布されない。

【0326】

他の一実施形態によると、溶液は、歯科修復物の形状を有する物品の表面全体に塗布される。これは、例えば、物品を溶液中に浸漬することによって達成できる。

【0327】

着色溶液が塗布される多孔質ジルコニア物品は、予備焼結された段階にある。このような物品は、通常、開気孔を有するため、吸収体として記述できる。

【0328】

10

20

30

40

50

溶液を多孔質ジルコニア物品の表面に選択的に塗布することは、通常、例えばブラシを使用した塗布により達成される。しかし、溶液は、スポンジ、布、ブラシペンの使用又はスプレー、上記で詳細に記載される装置によっても塗布できる。

【0329】

ジルコニア物品は通常、室温（約23℃）で約0.5～約5分間、好ましくは約1～約3分間にわたって、溶液で処理される。好ましくは、圧力は使用されない。

【0330】

溶液の物品内への浸透深度は、約5mmで十分であると考えられる。所望により、浸透深度は下記のようにして測定することができる。

【0331】

一定量の着色剤（例えば、100ppmのローダミンB）を含む着色溶液で満たされた平坦なカップの中に、プラスチックメッシュ（メッシュサイズ500μm）を配置する。直径=約24mm、高さ=30mmのサイズを有する予備焼結されたジルコニア材料（LAVA（商標）Frame、3M E S P E）の試験片をプラスチックメッシュ上に配置し、着色溶液に2分間、浸漬深さ5mmで浸す。ジルコニア材料を溶液から取り出し、薄切りにする。切断端を仕上げ加工し、セラミック内への溶液の浸透を蛍光顕微鏡で分析する。添加された着色剤が、小さな境界領域（約2mm）においてだけでなく、浸漬深さの全範囲で検出できる場合には、溶液の浸透作用は従業者の要求を満たすと考えられる。

【0332】

処理されたジルコニア材料の乾燥は必要不可欠というわけではないが、焼成に必要とされる時間を短縮するため及び望ましくない不均質な色効果を防止するために、好ましいことがある。乾燥は、周囲条件下で数時間（約1～約3時間）、表面上で物品を単に保存することにより、実施できる。

【0333】

本発明はまた、本明細書に記載のプロセスによって得ることが可能な、又は得られた歯科用物品、特に歯科修復物を対象とする。

【0334】

歯科用物品は、クラウン、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯科矯正装置（例えば、ブラケット、頬面管、クリート及びボタン）、並びにこれらの部品の形状を有し得る。

【0335】

本明細書に記載のパーツキットに含まれる歯科用ミルブランクは、特にモノリシックな歯科修復物の製造のために使用することができる。

【0336】

焼結工程後のセラミック歯科用物品は、通常、下記の特徴の少なくとも1つ以上を特徴とすることができます。

密度：理論密度の少なくとも約98.5（実施形態によっては、約99.99.5、99.9、又は更には少なくとも約99.99%）の完全焼結密度、

ビッカース硬度：450MPa～2200MPa、又は500MPa～1800MPa・HV（2）、

相含量正方晶相：1～100重量%、又は10～100重量%、立方晶相：30～100重量%、又は50～90重量%、

2軸曲げ強度：450MPa～2,200MPa、又は500MPa～2,000MPa。

【0337】

本明細書に記載のパーツキットの好ましい実施形態は、下記を特徴とすることができます。

下記を特徴とする歯科用ミルブランク：

・立方形、円筒形又は円盤形の形状を有すること、

10

20

30

40

50

・歯科用ミルプランクを機械加工装置に装着するための手段を含むこと、
下記を特徴とする多孔質ジルコニア材料：

- ・B E T 表面：2 ~ 20 m² / g、
- ・2軸曲げ強度：8 ~ 80 MPa、
- ・x、y、z寸法：少なくとも19 mm、
- ・密度：理論密度の30 ~ 95 %、
- ・収縮拳動：等方性、

多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として、下記を含む多孔質ジルコニア材料：

- ・ZrO₂として計算される酸化ジルコニウム：80 ~ 97重量%、
- ・Al₂O₃として計算される酸化アルミニウム：0 ~ 0.15重量%、
- ・Y₂O₃として計算される酸化イットリウム：1 ~ 10重量%、
- ・Bi₂O₃として計算される酸化ビスマス：0.01 ~ 0.20重量%、

下記を含まない多孔質ジルコニア材料：

- ・0.01重量%を上回る量の、Fe₂O₃として計算される酸化鉄、
- ・0.01重量%を上回る量の、Tb₂O₃として計算される酸化テルビウム、
- ・0.01重量%を上回る量の、Er₂O₃として計算される酸化エルビウム、
- ・0.01重量%を上回る量の、MnO₂として計算される酸化マンガン、
- ・ガラス、ガラスセラミック、又は二ケイ酸リチウム材料、

下記を特徴とする着色溶液：

- ・溶媒として水を20 ~ 95重量%の量で含むこと、
- ・金属イオンの重量に対して計算される、Tb、Er、Mn又はこれらの組合せのイオンを0.2 ~ 8重量%の量で含む又は複数の着色剤を含むこと、
- ・溶液が、溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを0.01重量%を上回る量では含まないこと、
- ・溶液が、Biイオンを0.01重量%を上回る量では含まないこと、
- ・溶液が、Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo又はこれらの組合せから選択されるイオンを、約0.01重量%を上回る量では含まないこと、
- ・着色溶液が0 ~ 9の範囲のpH値を有すること、
- ・着色溶液が、23において、1 ~ 2, 000 mPa^{*}sの範囲の粘度を有すること。

【0338】

本発明の歯科用組成物に使用される全ての構成成分は、十分に生体適合性でなくてはならず、つまり、本組成物は、生体組織内において有毒反応、有害反応、又は免疫反応を引き起こしてはならない。

【0339】

本明細書に記載の歯科用物品は、典型的に、本発明によって達成することを意図する目的に弊害のある構成成分又は添加剤を含有しない。したがって、歯の色に着色されていない歯科用物品を最終的にもたらす量で加えられる構成成分又は添加剤は、通常、この歯科用物品には含まれない。典型的には、当業者に既知であるVita(商標)カラーコードシステムの色にその物品を割り当てることができない場合には、物品は歯の色に着色されていないとみなされる。更に、機械的損傷が起こる程度まで歯科修復物の機械的強度を低下させることになる構成成分もまた、通常、歯科用物品には含まれない。

【0340】

本明細書に記載の歯科用ミルプランクのジルコニア材料は、ガラス、ガラスセラミック材料、二ケイ酸リチウムセラミック材料、又はこれらの組合せを含まない。

【0341】

更に、本明細書に記載のジルコニア材料の製造はまた、熱間静水圧圧縮成形工程(HIP)の適用を、典型的には必要としない。

【0342】

10

20

30

40

50

本明細書に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示内容は、それぞれが個々に組み込まれたのと同様に、それら全体が参照により援用される。本発明の範囲及び趣旨を逸脱することなく、本発明の様々な修正及び改変が当業者には明らかとなるであろう。上記明細書、実施例及びデータが、本発明の組成物及び方法の製造及び使用について、説明を提供する。本発明は、本明細書に開示される実施形態に限定されない。当業者であれば、本発明の多くの代替的実施形態が、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく実施できることを理解するであろう。

【0343】

下記の実施例は例示のために与えられるが、本発明の範囲を限定するものではない。特に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量基準である。

10

【実施例】

【0344】

特に指示がない限り、全ての割合及びパーセントは重量基準であり、全ての水は脱イオン水であり、全ての分子量は重量平均分子量である。更に、特に指示がない限り、全ての実験は、周囲条件 (23、1013 mbar (0.1013 MPa)) において実施した。

【0345】

測定法

イオン濃度

所望により、イオンの濃度は、蛍光X線分光法 (XRF) により測定できる。XRF装置のなかには、例えば日本のリガク製ZSX PRIMUS IIのように、液体溶液中のイオン濃度を直接測定可能なものがある。

20

【0346】

蛍光

蛍光特性は、下記の部品を含む光学的装置（鋭い発光バンドに特に適している）を使用して測定することができる：光源として、波長約409 nmの光を照射するGC America G-Lightと、ウルブリヒト球と、光伝導体としてTop sensor Systemsより販売の光ファイバーと、A/Dコンバータ。円盤形状（直径 > 10 mm、厚さ 1.0 mm）を有する試料を使用して、ウルブリヒト球の開口部を覆うことができる。励起放射線 (excitation radiation) (紫光) によって試料を透照する間に、試料の発光スペクトルを測定することができる。より短波長の励起放射線も、蛍光測定に適する。

30

【0347】

別の選択肢は、試料のレミッシュョンスペクトルを、例えば分光光度計（例えば、Color i7、X-Rite）で測定することである。典型的には、2つの測定が行われる。例えば、UV域を含むD65光源の照射を使用する1つのレミッシュョンスペクトルと、例えば、UV域を除くD65光源を照射する1つのレミッシュョンスペクトルと、である。その後、両方のスペクトルを互いに差し引いて得られる曲線は、一又は複数の蛍光効果を示す。410 nm ~ 540 nmの領域は、蛍光の領域として規定されるのに対し、550 nm ~ 710 nmの領域は、バックグラウンドとして規定される。バックグラウンド領域の信号強度を、蛍光領域の信号強度から差し引き、相対蛍光強度を得る。

40

【0348】

この測定方法の選択により、試料についての色情報（すなわち、L* a* b* 値）も得られるため、この方法の選択が好ましいことがある。

【0349】

あるいは、例えば薄層クロマトグラフィー板の検査に使用されるUV光の箱の中に、試料を置いてもよい。所望により、蛍光は、黒色の背景に対し、試料の発光として人の目によって検出できる。

【0350】

平均粒度

50

所望により、平均粒度は、直線切片分析を用いて測定することができる。

【0351】

70,000倍の倍率を有するFESEM顕微鏡写真が、粒度測定に使用される。焼結体の異なる区域から撮られた3枚又は4枚の顕微鏡写真を、各試料について使用する。各顕微鏡写真の高さに対してほぼ等しい間隔で離れて配置される10本の水平線を引く。各直線上で観察した粒界切片の数を計数し、これを用いて切片間の平均距離を算定する。各直線についての平均距離に1.56を乗じて粒度を求め、この値を各試料の全ての顕微鏡写真の全ての直線にわたって平均する。

【0352】

密度

所望により、焼結された材料の密度は、アルキメデス技法により測定することができる。この測定は、密度測定キット(Mettler Instrument Corp.から「ME 33360」の名称)を用いて、精密天びん(Mettler Instrument Corp., Hightstown, NJから「AE 160」の名称)上で行われる。この手法で、まずは試料を空気中で計量し(A)、次に水に浸漬する(B)。水を蒸留し、脱イオン化させる。1滴の湿潤剤(Dow Chemical Co., Danbury, CTから商品名「TERGITOL-TMN-6」として入手)を水250mLに加える。密度は、式 $= (A / (A - B)) \cdot 0$ を用いて算出される(式中、0は水の密度である)。相対密度は、材料の理論密度(t)を参照することにより、算出することができる($r_e = (/ t) \cdot 100$)。

10

20

【0353】

ビッカース硬度

所望により、ビッカース硬度は、以下の修正を加えて、ISO 843-4に従って測定することができる。試料の表面を、炭化ケイ素研磨紙(P400及びP1200)を使用して研削する。試験荷重を、試料の硬度レベルに調整する。使用された試験荷重は0.2kg~2kg(2N~20N)であり、それぞれの凹部に15秒間適用した。最低10個の凹部を測定し、平均ビッカース硬度を求める。試験は、硬度計Leco M-400-G(Leco Instrumente GmbH)で実施することができる。

【0354】

2軸曲げ強度

30

所望により、2軸曲げ強度は、ISO 6872(2008)に準拠し、下記の修正を加えて測定することができる。乾式カットソーを使用して試料を1~2mmの厚さのウェハに切断する。試料の直径は12~20mmでなくてはならない。各ウェハを、直径14mmの鋼球3個の支持体上の中央に置く。ウェハと接触しているパンチの直径は3.6mmである。パンチを毎分0.1mmの速度で、ウェハに押し付ける。最低6個の試料を測定し、平均強度を求める。この試験は、Instron 5566万能試験機(Instron Deutschland GmbH)で実施することができる。

【0355】

参照試料1(全蛍光)

脱イオン水(166.74g)、酢酸ビスマス(16.63g)及びエチレンジアミン四酢酸二アンモニウム(16.63g)を含む組成物を調製した。

40

【0356】

結合剤を添加したZrO₂(Y-TZP)(60.0g)を、調製した組成物(0.8g)と水(20.0g)との混液に浸漬した。続いて混液を60で乾燥し、得られた粉末をふるい分けした。

【0357】

粉末をディスク状に圧縮成形した。ディスクから結合剤を除去し、ディスクを予備焼結し、次いで1450で最大密度まで焼結した。

【0358】

参照試料2(無蛍光)

50

結合剤を添加したZrO₂(TZP)をディスク状に圧縮成形した。ディスクから結合剤を除去し、ディスクを予備焼結し、次いで1450で最大の密度まで焼結した。

【0359】

本発明の実施例1

脱イオン水9.040g、PEG(平均分子量35000)0.800g、酢酸テルビウム水和物0.060g及びクエン酸トリアンモニウム0.100gを含む組成物を調製した。

【0360】

予備焼結された参照試料1のディスクを、この組成物で2分間浸潤させた後、3時間放置して乾燥させた。乾燥したディスクを1450で最大密度まで焼結した。

10

【0361】

本発明の実施例2

脱イオン水9.054g、PEG(平均分子量35000)0.800g、酢酸プラセオジム水和物0.046g及びクエン酸トリアンモニウム0.100gを含む組成物を調製した。

【0362】

予備焼結された参照試料1のディスクを、この組成物で2分間浸潤させた後、3時間放置して乾燥させた。乾燥したディスクを1450で最大密度まで焼結した。

【0363】

比較実施例

20

脱イオン水9.156g、PEG(平均分子量35000)0.800g及びクエン酸鉄アンモニウム0.044gを含む組成物を調製した。

【0364】

予備焼結された参照試料1のディスクを、この組成物で2分間浸潤させた後、3時間放置して乾燥させた。乾燥したディスクを1450で最大密度まで焼結し、得られたセラミックの蛍光特性を、紫外線下で他の試料とともに測定した。

【0365】

結果

参照試料1：強い青色蛍光。

参照試料2：白色試料上のUVランプからの紫色の反射。

30

本発明の実施例1：強い緑色蛍光。

本発明の実施例2：強い緑色/黄色蛍光。

比較実施例：非常に弱い蛍光。

【0366】

ビスマスイオンを添加したジルコニア材料のみが、ビスマスを添加していない同じ材料と比較して、強い蛍光を示す。これは、ビスマスイオンの添加により、蛍光性ジルコニア材料が得られることを示している(参照試料1及び2を参照)。

【0367】

ビスマスイオンを添加し、鉄イオン系の着色溶液で着色したジルコニア材料は、鉄の濃度がVita(商標)Classical ScaleでA1の歯の色と同等又はそれを上回るレベル(例えばA3、B3)であるとき、歯科用途に十分な蛍光性ではなかった(比較実施例を参照)。

40

【0368】

これと比較すると、テルビウムイオン系の着色溶液をビスマスを添加したジルコニア材料と組合せて使用することにより、より暗い色(例えば、Vita(商標)Classical ScaleでB3の歯の色)をもたらし、高度な蛍光性を維持した(本発明の実施例1を参照)。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1]-[12]に記載する。

[1]

パーツキットであって、

多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルブランクと、

50

前記多孔質ジルコニア材料を着色するための着色溶液とを含み、

前記多孔質ジルコニア材料は、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として

ZrO_3 として計算される酸化ジルコニウム80~97重量%と、

Al_2O_3 として計算される酸化アルミニウム0~0.15重量%と、

Y_2O_3 として計算される酸化イットリウム1~10重量%と、

Bi_2O_3 として計算される酸化ビスマス0.01~0.2重量%とを含み、

前記多孔質ジルコニア材料は、 Fe_2O_3 として計算されるFeを0.01重量%を上回る量では含まず、

前記着色溶液は、

10

一又は複数の溶媒と、

Tb 、 Er 、 Pr 、 Mn 又はこれらの組合せから選択される金属イオンを含む一又は複数の着色剤とを含み、

前記溶液は、前記着色溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを0.01重量%を上回る量では含まず、

前記溶液は、 Bi イオンを0.01重量%を上回る量では含まない、パーティキット。

[2]

前記パーティキットが、前記多孔質ジルコニア材料から機械加工された、歯科修復物の形状を有する物品の表面の少なくとも部分に、前記着色溶液を塗布する処理ステップを含む使用説明書を更に含む、項目1に記載のパーティキット。

20

[3]

前記着色溶液が、

前記溶液の重量に対するものとして、それぞれが0.01重量%を上回る量の、 Dy 、 Sm 、 Eu 、 Cr 、 Cu 、 V 、 Mo 及びこれらの組合せから選択されるイオンと、

SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_3 及びこれらの混合物から選択される非可溶性粒子と、のうち、少なくとも1つを含まない、項目1又は2に記載のパーティキット。

[4]

前記着色溶液が、下記の構成成分、

一又は複数の錯化剤、

一又は複数の増粘剤、

30

一又は複数のマーカー物質、

一又は複数の添加剤、

及びこれらの混合物のうち、少なくとも1つを更に含む、項目1~3のいずれかに記載のパーティキット。

[5]

前記着色溶液が、下記の特徴、

前記溶液が水を含む場合、pH値が0~9であることと、

粘度が23で1~2,000mPa*sであることと、

透明であることと、

着色されていることと、

40

保存安定性であることと、のうち、少なくとも1つを特徴とする、項目1~4のいずれかに記載のパーティキット。

[6]

前記多孔質ジルコニア材料が、下記の構成成分、

Tb 、 Er 、 Pr 、 Mn 、 Cu 、 Cr 、 V 、 Mo 、 Co から選択され、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対するものとして0.01重量%を上回る量の、一又は複数の着色イオン、

ガラス、

ガラスセラミック、

(二)ケイ酸リチウムセラミック、

50

又はこれらの組合せのうち、少なくとも1つを含まない、項目1～5のいずれかに記載のパーティット。

[7]

前記多孔質ジルコニア材料が、下記のパラメータ、

(a) ヒステリシスループを伴うN₂吸着及び/又は脱着等温線を示さないことと、
(b) 平均粒度が約100nm未満又は約80nm未満又は約60nm未満であることと、

(c) BET表面が2～20m²/gであることと、

(d) 2軸曲げ強度が8～80MPaであることと、

(e) ピッカース硬度が25(HV 0.5)～150(HV 1)であることとのうち、少なくとも1つ又は全てを満たす、項目1～6のいずれかに記載のパーティット。

10

[8]

前記多孔質ジルコニア材料が、下記のパラメータ、

(a) ヒステリシスループを伴うN₂吸着及び/又は脱着等温線を示すことと、

(b) IUPAC分類によるIV型の等温線のN₂吸着及び脱着、並びにヒステリシスループを示すことと、

(c) IUPAC分類によるH1型のヒステリシスループを伴うIV型のN₂吸着及び脱着等温線を示すことと、

(d) 0.70～0.95のp/p₀の範囲で、IUPAC分類によるH1型のヒステリシスループを伴うIV型のN₂吸着及び脱着等温線を示すことと、

20

(e) 平均連結孔径が10～100nmであることと、

(f) 平均粒度が約100nm未満であることと、

(g) BET表面が10～200m²/gであることと、

(h) 2軸曲げ強度が10～70MPaであることと、

(i) ピッカース硬度が25(HV 0.5)～150(HV 1)であることとのうち、少なくとも1つ又は全てを満たす、項目1～6のいずれかに記載のパーティット。

20

[9]

前記歯科用ミルブランクが、下記の特徴、

形状が立方形又は円筒形又は円盤形であることと、

サイズが、立方形の形状では19mmを上回るx、y及びzの寸法であり、円筒形の形状では19mmを上回る直径、19mmを上回る長さであることと、

30

前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、のうち、少なくとも1つを特徴とする、項目1～8のいずれかに記載のパーティット。

[10]

前記歯科用ミルブランクが、

立方形、円筒形又は円盤形の形状を有することと、

前記歯科用ミルブランクを機械加工装置に装着するための手段を含むことと、を特徴とし、

前記多孔質ジルコニア材料が、

x、y、zの寸法が少なくとも19mmであることと、

40

密度が理論密度の30～95%であることと、

収縮拳動が等方性であることと、を特徴とし、

前記多孔質ジルコニア材料が、前記多孔質ジルコニア材料の重量に対する重量%として、

ZrO₂として計算される酸化ジルコニウム80～97重量%と、

Al₂O₃として計算される酸化アルミニウム0～0.15重量%と、

Y₂O₃として計算される酸化イットリウム1～10重量%と、

Bi₂O₃として計算される酸化ビスマス0.01～0.20重量%と、を含み、

前記多孔質ジルコニア材料が、

0.01重量%を上回る量の、Fe₂O₃として計算される酸化鉄、

50

0.01重量%を上回る量の、Tb₂O₃として計算される酸化テルビウム、
0.01重量%を上回る量の、Er₂O₃として計算される酸化エルビウム、
0.01重量%を上回る量の、MnO₂として計算される酸化マンガン、
ガラス、ガラスセラミック、又はニケイ酸リチウム材料を含まないことを特徴とし、
前記着色溶液が、
溶媒として水を20~95重量%の量で含むことと、
前記金属イオンの重量に対するものとして計算される、Tb、Er、Mn又はこれらの組合せのイオンを0.2~8重量%の量で含む又は複数の着色剤を含むことと、
前記溶液が、前記溶液の重量に対する重量%として、Feイオンを0.01重量%を上回る量では含まないことと、
前記溶液が、Biイオンを0.01重量%を上回る量では含まないことと、
前記溶液が、Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo又はこれらの組合せから選択されるイオンを、約0.01重量%を上回る量では含まないことと、
前記着色溶液が0~9の範囲のpH値を有することと、
前記着色溶液が、23において、1~2,000mPa*sの範囲の粘度を有することと、を特徴とする、項目1~9のいずれかに記載のパーツキット。

[11]

歯科修復物の製造方法であって、前記方法は、以下の工程
請求項1~10のいずれか一項に記載の多孔質ジルコニア材料を含む歯科用ミルプランクを提供することと、
前記多孔質ジルコニア材料から、歯科修復物の形状を有し、外表面及び内表面を有する物品を機械加工することと、
項目1~10のいずれかに記載の着色溶液を提供することと、
前記着色溶液を、歯科修復物の形状を有する前記物品の前記外表面の少なくとも部分に塗布することと、
任意に、前記物品を乾燥させることと、
任意に、前記物品を焼結し、焼結歯科修復物を得ることと、を含む、方法。

[12]

前記歯科修復物が、クラウン、ブリッジ、インレー、オンレー、ベニア、前装、コーピング、クラウン及びブリッジフレームワーク、インプラント、アバットメント、歯科矯正装置又はこれらの一部の形状を有する、項目11に記載の方法。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
A 6 1 K	6/833	(2020.01)	A 6 1 K	6/833
A 6 1 K	6/15	(2020.01)	A 6 1 K	6/15
A 6 1 C	5/77	(2017.01)	A 6 1 C	5/77
A 6 1 C	5/20	(2017.01)	A 6 1 C	5/20
A 6 1 C	7/00	(2006.01)	A 6 1 C	7/00
A 6 1 C	7/08	(2006.01)	A 6 1 C	7/08
A 6 1 C	8/00	(2006.01)	A 6 1 C	8/00
A 6 1 C	13/003	(2006.01)	A 6 1 C	13/003
A 6 1 C	13/08	(2006.01)	A 6 1 C	13/08
				Z

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ミヒヤエル ヤーンス

ドイツ連邦共和国, 8 2 2 2 9 ゼーフェルト, エスペ プラツ

(72)発明者 ハンス エル. シュナグル

ドイツ連邦共和国, 8 2 2 2 9 ゼーフェルト, エスペ プラツ

審査官 鶴見 秀紀

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 3 4 1 8 1 2 (U S, A 1)

仏国特許出願公開第0 2 7 8 1 3 6 6 (F R, A 1)

欧州特許出願公開第0 2 6 9 2 3 1 1 (E P, A 1)

米国特許出願公開第2 0 0 2 / 0 1 5 6 1 5 2 (U S, A 1)

特開2 0 1 1 - 1 7 8 8 0 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 9 0

A 6 1 C 7 / 0 0 - 7 / 3 6

A 6 1 C 8 / 0 0 - 8 / 0 2

A 6 1 C 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 8

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)