

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523847

(P2014-523847A)

(43) 公表日 平成26年9月18日(2014.9.18)

(51) Int.Cl.

C03C 10/00 (2006.01)
C03C 10/02 (2006.01)
A61C 13/083 (2006.01)

F 1

C03C 10/00
C03C 10/02
A61C 13/083

テーマコード(参考)

4 C 0 5 9
4 G 0 6 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2014-518866 (P2014-518866)
(86) (22) 出願日 平成24年6月22日 (2012.6.22)
(85) 翻訳文提出日 平成26年1月17日 (2014.1.17)
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/043671
(87) 国際公開番号 WO2013/003213
(87) 国際公開日 平成25年1月3日 (2013.1.3)
(31) 優先権主張番号 61/502,172
(32) 優先日 平成23年6月28日 (2011.6.28)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162640
弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス-セラミックス及びこれを製造する方法

(57) 【要約】

A₁₂O₃ 及び希土類酸化物、酸化イットリウム、及び/又はアルカリ土類酸化物を含むガラス-セラミック。このガラス-セラミックの用途としては、歯科用物品、歯列矯正用装具、研磨剤粒子、切断工具、赤外窓、及びセラミックベアリングが挙げられる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガラス - セラミックであって、前記ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも 20 重量 % のアルミナ並びに合計で少なくとも 15 重量 % の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含むガラス - セラミックであり、前記希土類が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルカリ土類酸化物が、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルミナの前記希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比が、3.2までであり、並びに、前記ガラス - セラミックが 8 GPa ~ 12 GPa の範囲の平均硬度及び少なくとも 500 の平均曲げ強度を有する、ガラス - セラミック。

【請求項 2】

前記アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分が、前記ガラス - セラミックの総体積に基づいて、少なくとも 20 体積 % の ReAlO_3 として存在し、ここで、Re が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載のガラス - セラミック。

【請求項 3】

光学的に半透明性である、請求項 1 又は 2 に記載のガラス - セラミック。

【請求項 4】

前記ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも 5 重量 % のジルコニア又はハフニアの少なくとも 1 つを更に含み、アルミナの前記希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比が 3 までである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガラス - セラミック。

【請求項 5】

前記ガラス - セラミックが、歯科用物品である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス - セラミック。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の前記ガラス - セラミックを製造する方法であって、 T_x を有するガラスを加熱処理する工程を含み、前記ガラスが、前記ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも 20 重量 % のアルミナ並びに合計で少なくとも 15 重量 % の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含み、前記希土類が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルカリ土類酸化物が、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルミナの前記希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比が、3.2までであって前記ガラス - セラミックを提供する、方法。

【請求項 7】

ガラス - セラミックであって、前記ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも 20 重量 % のアルミナ及び少なくとも 15 重量 % の希土類酸化物を含み、前記希土類が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルミナの前記希土類酸化物に対するモル比が、3.2までであり、前記アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分が、少なくとも 30 体積 % の ReAlO_3 として存在し、ここで、Re が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記ガラス - セラミックが、少なくとも 1.5 GPa の平均曲げ強度を有する、ガラス - セラミック。

【請求項 8】

前記ガラス - セラミックが、8 GPa ~ 12 GPa の範囲の平均硬度を有する、請求項 7 に記載のガラス - セラミック。

【請求項 9】

前記ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも 5 重量 % のジルコニア

10

20

30

40

50

又はハフニアの少なくとも1つを更に含み、アルミナの前記希土類酸化物に対するモル比が、3までである、請求項7又は8のいずれか一項に記載のガラス-セラミック。

【請求項10】

前記ガラス-セラミックが、歯科用物品である、請求項7～9のいずれか一項に記載のガラスセラミック。

【請求項11】

T_x を有するガラスを加熱処理する工程を含み、前記ガラスが、前記ガラスの総重量に基づいて、少なくとも20重量%のアルミナ及び少なくとも15重量%の希土類酸化物を含み、前記希土類が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの前記希土類酸化物に対するモル比が、3.2までであり、前記アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分が、少なくとも30体積%の $ReAlO_3$ として存在し、ここで、Reが、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されて前記ガラス-セラミックを提供する、請求項7～9のいずれか一項に記載のガラス-セラミックを製造する、方法。10

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2011年6月28日に出願された米国特許仮出願第61/502172号の利益を主張するものであり、その開示の全体は本明細書に参照として組み込まれる。20

【0002】

[背景]

[0001] 性能及び耐久性は、歯科用交換品及び修復細工に非常に望ましい特性ではあるが、例えば、これらは、施術医及び患者にとって唯一の关心事ではない。美的価値、又は歯科用材料及び物品並びに歯列矯正用装具が口腔内でどのように見えるかは当然望まれるものである。

【0003】

[0002] 例えば、歯の交換品又は補綴物が、歯芽構造内又はその上に適応さるように特注される歯科補綴術及び歯科修復術においては、口が開いている場合、修復又は修理が近距離から見られる可能性がある。したがって、これらの場合には、歯科用材料は、隣接する歯芽構造からほとんど区別がつかないことが強く望まれる。30

【0004】

[0003] 補綴術及び歯科修復術は、例えば、修復剤、交換品、インレー、オンレー、合板、フル及び部分的クラウン、ブリッジ、インプラント、及びポストの作製及び据付けを包含する。歯科用補綴物を作製するために使用される従来の材料としては、金、セラミックス、アマルガム、磁器、及び複合材料が挙げられる。美的価値に関しては、磁器、複合材料、及びセラミックスがアマルガムよりも見た目が良いように感じられ、これは、これら非金属から作製された補綴物が、隣接する天然歯と色彩でより良好に適合又は調和するためである。

【0005】

[0004] 歯列矯正用装具（典型的には、曲がったアーチワイヤを保持するための小さな溝穴がついた本体であるブラケットと、締められたアタッチメントが使用される場合は、結合された歯用バンド）については、ステンレススチールが理想的な材料であり、なぜなら、これが強靭で、非吸収性、溶接可能であり、並びに成形及び機械加工が比較的容易であるためである。しかしながら、金属矯正装具の重大な欠点は、患者が笑う場合の見栄えに関するものである。歯列矯正治療を受ける成人又は高年齢の小児は、金属バンド及びブラケットの「メタリックスマイル」の外観によって、苦痛を感じる場合が多く、この問題は、近年における様々な改善に導いた。

【0006】

[0005] 改善の1つの分野は、非金属材料の使用に関するものである。プラスチッ40

10

20

30

40

50

ク及びセラミック材料の双方は、口内における改善された外観を提示し、唯一のかなり見える金属成分は、美的に許容可能な薄いアーチワイヤである場合が多い。プラスチックは、それが金属の構造強度を欠如し、着色又は他の問題に影響されやすいために、理想的な材料ではない。サファイア又は他の透明な結晶質材料等のセラミックスは、望ましくないプリズム効果を有する。更に、単結晶酸化アルミニウムの装具は、歯科矯正治療の過程で生じる負荷の下で分裂にさらされる。他のセラミックスは、大部分は不透明であることで、これらは歯の色彩に適合しないか又は着色が必要であるかのいずれかである。

【0007】

[0006] ガラス及びガラス - セラミックスもまた、歯科用交換品及び修復細工に使用されてきた。造形歯科用製品の作製に利用されるニケイ酸リチウムベースのガラス - セラミックスは既知である。例えば、いくつかの組成物は、 SiO_2 (57 ~ 80重量%) 及び Li_2O (11 ~ 19重量%) に基づき、微量の Al_2O_3 、 La_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 K_2O 、 P_2O_5 及び他の材料を含む。他の例としては、50 ~ 99重量部のアルミニウム及び / 又はジルコニア粉末並びに1 ~ 50重量部のガラス粉末を含有する成形可能なセラミック - ガラス組成物である。

10

【0008】

[0007] セラミックスのデジタル化機械加工 (C A D / C A M ミリングとして一般的に既知) は、有用な歯科造形品を作製するための1つの方法である。しかしながら、 Al_2O_3 及び ZrO_2 のような十分な高密度化された構造セラミックスの複雑な歯の幾可形状への機械加工は、急激な工具摩耗のために困難である。この理由のために、未焼成のセラミック本体の機械加工を含む方法が開発された (例えば、「LAVA」の商品名で、3 M Company, St. Paul, MN から入手可能である)。

20

【0009】

[概要]

[0008] 一態様では、本開示は、第1のガラス - セラミックを記載し、これは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも20重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量% ; いくつかの実施形態では、20 ~ 60重量%、25 ~ 60重量%、30 ~ 60重量%、35 ~ 60重量%、40 ~ 60重量%の範囲、又は更に25 ~ 45重量%の範囲) のアルミナ並びに合計で少なくとも15重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量% ; いくつかの実施形態では、15 ~ 60重量%、20 ~ 60重量%、25 ~ 60重量%、30 ~ 60重量%、35 ~ 60重量%、40 ~ 60重量%の範囲、又は更に40 ~ 50重量%の範囲) の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物 (いくつかの実施形態では、(a) 0重量%のアルカリ土類の酸化物並びに合計で少なくとも15重量%の希土類酸化物及び酸化イットリウム (いくつかの実施形態では、合計で少なくとも15重量%の希土類酸化物及び0重量%の酸化イットリウム並びに逆もまた同様であってもよいことを意味すると理解される) ; 若しくは(b) 合計で少なくとも15重量%のアルカリ土類酸化物及び0重量%の希土類酸化物及び酸化イットリウムを含む) を含み、この希土類は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルミナのアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比は、3.2までであり (いくつかの実施形態では、3.1、3.2、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで; いくつかの実施形態では、1 ~ 3.2、1.2 ~ 3.2、1.5 ~ 3.2、2 ~ 3の範囲で、又は更に2.3 ~ 2.9の範囲) であり、このガラス - セラミックは、8 GPa ~ 12 GPaの範囲の平均硬度 (いくつかの実施形態では、8 GPa ~ 11 GPa) 及び少なくとも500 MPaの平均曲げ強度 (いくつかの実施形態では、少なくとも550 MPa、600 MPa、650 MPa、700 MPa、750 MPa、1 GPa、1.25 GPa、1.5 GPa、1.75 GPa、2 GPa、2.25 GPaで、又は更

30

40

50

に少なくとも 2 . 5 G P a) を有する。いくつかの実施形態では、第 1 のガラス - セラミックについては、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分は、ガラス - セラミックの総体積に基づいて、少なくとも 2 0 体積% (いくつかの実施形態では、少なくとも 2 5 、 3 0 、 3 5 、 4 0 、 4 5 、 5 0 体積% 、又は少なくとも更に 5 5 重量% ; いくつかの実施形態では、 2 0 ~ 6 0 体積% 、 3 0 ~ 6 0 体積% の範囲で、又は少なくとも更に 4 0 ~ 6 0 体積% の範囲で) の R e A l O₃ として存在し、ここで、 R e が、 L a 、 C e 、 P r 、 N d 、 S m 、 E u 、 G d 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【 0 0 1 0 】

[0 0 0 9] 別の実施形態では、本開示は第 2 のガラス - セラミックを記載し、これは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも 2 0 重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも 2 5 、 3 0 、 3 5 、 4 0 、 4 5 、 5 0 重量% 、又は少なくとも更に 5 5 重量% ; いくつかの実施形態では、 2 0 ~ 6 0 重量% 、 2 5 ~ 6 0 重量% 、 3 0 ~ 6 0 重量% 、 3 5 ~ 6 0 重量% 、 4 0 ~ 6 0 重量% の範囲、又は更に 2 5 ~ 4 5 重量% の範囲) のアルミナ並びに少なくとも 1 5 重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも 2 0 、 2 5 、 3 0 、 3 5 、 4 0 、 4 5 、 5 0 重量% 、又は少なくとも更に 5 5 重量% ; いくつかの実施形態では、 1 5 ~ 6 0 重量% 、 2 0 ~ 6 0 重量% 、 2 5 ~ 6 0 重量% 、 3 0 ~ 6 0 重量% 、 3 5 ~ 6 0 重量% 、 4 0 ~ 6 0 重量% の範囲、又は更に 4 0 ~ 5 0 重量% の範囲) の希土類酸化物を含み、この希土類が、 L a 、 C e 、 P r 、 N d 、 S m 、 E u 、 G d 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物に対するモル比は、 3 . 2 まであり (いくつかの実施形態では、 3 . 1 、 3 . 2 . 9 、 2 . 8 、 2 . 7 、 2 . 6 、 2 . 5 、 2 . 4 まで、又は更に 2 . 3 まで ; いくつかの実施形態では、 2 ~ 3 . 2 、 2 ~ 3 の範囲で、又は更に 2 . 3 ~ 2 . 9 の範囲) であり、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分はガラス - セラミックの総体積に基づいて、少なくとも 3 0 体積% (いくつかの実施形態では、少なくとも 3 5 、 4 0 、 4 5 、 5 0 体積% 、又は少なくとも更に 5 5 重量% ; いくつかの実施形態では、 3 0 ~ 6 0 体積% 、 3 5 ~ 6 0 体積% の範囲で、又は少なくとも更に 4 0 ~ 6 0 体積% の範囲で) の R e A l O₃ として存在し、ここで、 R e が、 L a 、 C e 、 P r 、 N d 、 S m 、 E u 、 G d 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このガラス - セラミックは、少なくとも 1 . 5 G P a (少なくともいくつかの実施形態では、少なくとも 1 . 7 5 G P a 、 2 G P a 、 2 . 2 5 G P a 、又は少なくとも更に 2 . 5 G P a) の平均曲げ強度を有する。いくつかの実施形態では、第 2 のガラス - セラミックは、 8 G P a ~ 1 2 G P a の範囲で (いくつかの実施形態では、 8 G P a ~ 1 1 G P a) 平均硬度を有する。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックは、 B a O 、 C a O 、 S r O 、 M g O 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を、例えば、 1 5 重量% まで更に含む。

【 0 0 1 1 】

[0 0 1 0] いくつかの実施形態では、本明細書に記載されるガラス - セミックは、光学的に半透明である。

【 0 0 1 2 】

[0 0 1 1] 本出願では、

[0 0 1 2] 「非晶質材料」は、 X 線回折によって測定されるいかなる長い結晶構造も含有せず、及び / 又は D T A (示差熱分析) によって測定される、すなわち「示差熱分析」という名称で本明細書に記述されている試験によって測定される、非晶質材料の結晶化に対応する発熱ピークを有する溶融相及び / 又は気相から得られた材料を指す。

【 0 0 1 3 】

[0 0 1 3] 「セラミックス」は、非晶質材料、ガラス、結晶性セラミックス、ガラス - セラミック、及びそれらの組み合わせを含む。

【 0 0 1 4 】

[0 0 1 4] 「錯体金属酸化物」とは、 2 つ又はそれ以上の異なる金属元素及び酸素を含む金属酸化物 (例えば、 C e A l_{1 1} O_{1 8} 及び D y₃ A l₅ O_{1 2} 、並びに Y₃ A l₅ O_{1 2}) を指す。

10

20

30

40

50

【0015】

【0015】 「錯体 Al_2O_3 · 金属酸化物」とは、理論上の酸化物ベースで、 Al_2O_3 及び Al 以外の 1 つ以上の金属元素を含む錯体金属酸化物（例えば、 $\text{CeAl}_1\text{O}_{1.8}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、及び MgAl_2O_4 ）を指す。

【0016】

【0016】 「錯体 Al_2O_3 · REO」とは、理論上の酸化物ベースで、 Al_2O_3 及び希土類酸化物を含む錯体金属酸化物（例えば、 $\text{CeAl}_{1.1}\text{O}_{1.8}$ 及び $\text{Dy}_3\text{Al}_{1.5}\text{O}_{1.2}$ ）を指す。

【0017】

【0017】 「歯科用物品」とは修復された歯列又はその一部分を指す。例としては、
修復剤、交換品、インレー、オンレー、合板、フル及び部分クラウン、ブリッジ、インプラント、インプラント支台、コーピング、前歯充填剤、臼歯充填剤、虫歯ライナー、シーラント、歯列、ポスト、及びブリッジフレームワークを含むが、これらに限定されない。
10

【0018】

【0018】 「歯科用材料」とは、硬化する場合、歯科用物品を成形するペースト等の歯科用組成物を指す。

【0019】

【0019】 「ガラス」とは、ガラス転移温度を呈する非晶質材料を指す。

【0020】

【0020】 「ガラス - セラミック」とは、非晶質材料を加熱処理することによって形成される結晶を含むセラミックスを指す。
20

【0021】

【0021】 「光学的に半透明」とは、実施例 1 に記載される通りに測定される場合、
 0.8 mm の厚さの試料を通過する少なくとも 20 % の総透過率を呈する材料を指す。

【0022】

【0022】 「歯列矯正用装具」とは、歯の上に取り付けるよう意図され、アーチワイヤ、ばね、弾性の又は他の力供給成分から矯正力を歯に伝えるよう使用される任意の装置である。例としては、ブラケット、頬側チューブ、クリート、及びボタンが挙げられる。

【0023】

【0023】 「補綴物」とは、クラウン、ブリッジ、インレー、オンレー、合板、コーピング、フレームワーク、及び支柱が挙げられる。
30

【0024】

【0024】 「希土類酸化物」とは、酸化セリウム（例えば、 CeO_2 ）、酸化ジスプロシウム（例えば、 Dy_2O_3 ）、酸化エルビウム（例えば、 Er_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（例えば、 Eu_2O_3 ）、ガドリニウム（例えば、 Gd_2O_3 ）、酸化ホルミウム（例えば、 Ho_2O_3 ）、酸化ランタン（例えば、 La_2O_3 ）、酸化ルテチウム（例えば、 Lu_2O_3 ）、酸化ネオジム（例えば、 Nd_2O_3 ）、酸化プラセオジウム（例えば、 Pr_6O_{11} ）、酸化サマリウム（例えば、 Sm_2O_3 ）、テルビウム（例えば、 Tb_2O_3 ）、酸化トリウム（例えば、 Th_4O_7 ）、ツリウム（例えば、 Tm_2O_3 ）、及び酸化イッテルビウム（例えば、 Yb_2O_3 ）、及びこれらの組み合わせを指す。
40

【0025】

【0025】 「REO」は、希土類酸化物を指す；

【0026】

【0026】 「修復剤」とは、合板、クラウン、インレー、オンレー、及びブリッジ構造が挙げられる。

【0027】

【0027】 「 T_g 」とは、「示差熱分析」と題された本明細書に記載される試験によって測定されるようなガラス転移温度を指し、並びに

【0028】

【0028】 「 T_x 」とは、「示差熱分析」と題された本明細書に記載される試験によ
50

って測定される結晶化温度を指す。

【0029】

[0029] 更に、金属酸化物（例えば、 Al_2O_3 、錯体 Al_2O_3 ・金属酸化物など）は、例えば、ガラス-セラミック中で結晶質である、との指定がない限り、それは、非晶質、結晶質、又は部分非晶質、及び部分結晶質であってもよいことが本明細書では理解される。例えば、ガラス-セラミックが Al_2O_3 及び ZrO_2 を含む場合、 Al_2O_3 及び ZrO_2 は、それぞれ非晶質状態、結晶質状態、又は非晶質状態部分、及び結晶質状態部分であってもよく、あるいは、更には別の金属酸化物（単数又は複数）との反応生成物であってもよい（例えば、 Al_2O_3 が、結晶質の Al_2O_3 又は Al_2O_3 の特定の結晶相（例えば、 Al_2O_3 ）として存在しているとの指定がない限り、それは結晶質の Al_2O_3 及び／又は1つ以上の結晶質の錯体 Al_2O_3 ・金属酸化物の部分として存在してもよい）。

10

【0030】

[0030] 更に、 T_g を呈さない非晶質材料を加熱することによって形成されるガラス-セラミックスは、実際にはガラスを含まないが、むしろ、結晶及び T_g を呈さない非晶質材料を含んでもよいことが理解される。

【0031】

[0031] 本明細書に記載のガラス-セラミックスの用途としては、歯科用物品（例えば、修復剤、交換品、インレー、オンレー、合板、フル及び部分的クラウン、ブリッジ、インプラント、インプラント支柱、コーピング、前歯充填剤、臼歯充填剤、虫歯ライナー、及びブリッジフレーム）又は歯列矯正用装具（例えば、ブラケット、頬側チューブ、クレート、及びボタン）、研磨剤粒子、切断工具、ビーズミルのための構成成分（例えば、ライナー、ピン等）、外装（透明及び不透明の双方）、赤外窓、及びセラミックベアリングであるものが挙げられる。ガラス-セラミックスはまた、例えば、硬化可能な樹脂及び本明細書に記載のガラス-セラミックスの混合物を含む歯科用材料（例えば、歯科修復剤、歯科接着剤、歯科充填剤、歯科用ミルブランク、歯科補綴物、歯科ケーシング材料、及び歯科コーティング）で使用され得る。

20

【0032】

【詳細な説明】

[0032] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス-セラミックスは、250nm、200nm、150nm未満の、又は更に100nm未満の平均結晶粒度を有する。

30

【0033】

[0033] いくつかの実施形態では、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部分を含む本明細書に記載のガラス-セラミックスは、ガラス-セラミックスの総体積に基づいて、少なくとも20体積%（いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、40、45、50体積%、又は更に少なくとも55体積%、いくつかの実施形態では20～60体積%、30～60体積%、又は更に40～60体積%）の ReAlO_3 として存在し、ここで、 Re が、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

40

【0034】

[0034] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス-セラミックスは、ガラス-セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも5重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも10重量%）のジルコニア及びハフニア（いくつかの実施形態では少なくとも5重量%のジルコニアであってもよく逆もまた同様であることを意味すると理解される）を更に含み、ここで、アルミナの希土類酸化物酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比は（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）は、3までである。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス-セラミックスは、ガラス-セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも80%（いくつかの実施形態では、少なくとも85%、又は更に少なくとも90%）のアルミナ、希土類酸化物

50

及び酸化イットリウム、並びに BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物、更にジルコニア及びハフニアの少なくとも 1 つを含む（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）。

【0035】

[0035] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス - セラミックスは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも 60%（いくつかの実施形態では、少なくとも 65%、又は更に少なくとも 70%）のアルミナ、希土類酸化物及び酸化イットリウム、並びに BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物を含む（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）。

10

【0036】

[0036] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス - セラミックスは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で僅か 20 重量%（いくつかの実施形態では、15、10 重量%以下、又は更に 5 重量%以下）のボリア（B₂O₃）、酸化ゲルマニウム（GeO₂）、酸化リン（P₂O₅）、シリカ（SiO₂）、酸化テルリウム（TeO₂）及び酸化バナジウム（V₂O₅）を含有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス - セラミックスは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、僅か 20 重量%（いくつかの実施形態では、15、10 重量%以下、更に 5 重量%以下）のシリカを含有する。

20

【0037】

[0037] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス - セラミックスは、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、又は酸化ナトリウムの少なくとも 1 つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 5、10、15 重量%まで、又は更に 20 重量%までの酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、及び酸化ナトリウム（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて））。

30

【0038】

[0038] いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス - セラミックスは、酸化イットルビウム又は酸化エルビウムの少なくとも 1 つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 5、10、15 重量%まで、更に 20 重量%まで（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて））。

【0039】

[0039] 本明細書に記載のガラスセラミックスを歯科及び歯列矯正用途に使用するいくつかの利点としては、構造セラミックス（例えば、Al₂O₃ 及び ZrO₂）に似ている優れた材料特性と組み合わされた複雑な形状の物品の改善された処理加工能力が挙げられる。これら有用な歯科用形状は、ガラスに似た粘稠な流れによって又は非晶質状態又は部分的に結晶質状態におけるブランクを機械加工することによってのいずれかによって生成され得る。

【0040】

[0040] 本明細書のガラス - セラミックスの実施形態は、ガラス - セラミックスについて本明細書で記載された様々な組成のいずれかを有する非晶質（ガラスを含む）を加熱処理することによって製造される。

40

【0041】

[0041] 非晶質材料（例えば、ガラス）、非晶質材料を含むセラミックス、非晶質材料を含む粒子等は、例えば、適切な金属酸化物源を加熱すること（例えば、炎の中で）によって溶解物、望ましくは均質の溶解物を形成し、次いで溶解物を急激に冷却して、非晶質材料をもたらすことによって製造され得る。この金属酸化物源及び他の添加剤は、ガラス又はガラス - セラミックスを製造するよう使用されるプロセス及び装置に好適な任意の形態であることができる。望ましい冷却速度には、10 K / 秒以上の速度が挙げられる。非晶質材料の実施形態は、例えば、任意の好適な炉（例えば、誘導加熱炉、ガス燃焼炉

50

、又は電気炉)内で、若しくは、例えば、プラズマ内で、金属酸化物供給源を溶融することによって製造することができる。生じた溶融物は冷却される(例えば、溶融物を冷却媒体(例えば、高速のエアジェット、液体、金属プレート(冷却した金属ロールなど)、金属ロール(冷却した金属ロール)、金属ボール(冷却した金属ボール)、及びこれらに類するもの)の中に注ぐ)。

【0042】

[0042] 更に、溶融物及びガラスを製造するための他の技術、並びに別な方法で非晶質材料を形成する技術として、蒸気相急冷法、溶融引出法、プラズマ溶射法、及びガス又は遠心噴霧化法が挙げられる。プラズマ溶射に関する更なる詳細については、例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれる米国特許第7,179,526号(Rosenflanzらによる)を参照されたい。10

【0043】

[0043] ガス噴霧法は、供給粒子を溶融して、それらを溶融物に変換することを必要とする。このような溶融物の細い流れは、破裂的な空気ジェットに接触して霧状になる(すなわち、細い流れは微細な液滴に分割される)。生じた実質的に分離性の、粒子(例えば、ビーズ)を含む一般的に橢円状の非晶質材料は、次いで回収される。ビーズサイズの例は、約5マイクロメートル~約3mmの範囲で直径を有するものを含む。溶融注出法は、例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれる米国特許第5,605,870号(Strom-Olsenによる)で開示されるように実行され得る。例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,482,758号(Webberらによる)で開示されるようなレーザービーム加熱を利用する無容器ガラス形成技術はまた、ガラス、ガラス-セラミックス及び非晶質材料を製造する上で有用な場合がある。20

【0044】

[0044] 非晶質材料の実施形態は、例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,254,981号(Castleによる)で開示されるような炎融を利用して製造され得る。この方法では、金属酸化物供給源を(例えば、時に「供給粒子(feed particles)」とも称される粒子の形態で)バーナー(例えば、メタン・エアバーナー、アセチレン・酸素バーナー、水素・酸素バーナー及びこれらに類するもの)に直接供給し、次いで、例えば、水、冷却油、空気、又はこれらに類するもので急冷する。供給粒子は、例えば、金属酸化物供給源を研削、凝集(例えば、粉霧乾燥)、溶融、又は焼結することによって形成することができる。炎に送り込まれる供給粒子の寸法は、一般的に、粒子を含む生じた非晶質材料の寸法を決定する。30

【0045】

[0045] 非晶質材料の実施形態はまた、例えば、自由落下冷却を用いるレーザスピンドル溶融法、テイラーワイヤ法(Talor wire technique)、プラズマトロン法、ハンマー・アンビル法(hammer and anvil technique)、遠心急冷法、エアガンス・プラット冷却法、シングルローラー及びツインローラー急冷法(single roller and twin roller quenching)、ローラープレート急冷法(roller-plate quenching)、及びペンドントドロップ溶融引出法(pendant drop melt extraction)などの、他の技術によって得ることもできる(例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれる、「Rapid Solidification of Ceramics」、Brockwayら著、(金属及びセラミック情報センター(Metals And Ceramics Information Center)、国防総省情報分析センター(A Department of Defense Information Analysis Center)、オハイオ州コロンバス、1984年1月)を参考されたい)。非晶質材料の施形態はまた、好適な前駆体の加熱式(火炎又はレーザー又はプラズマ支援など)高温分解、金属前駆体の物理蒸着合成法(PVPS)、及びメカノケミカル処理などの、他の技術によって得てもよい。40

【0046】

[0046] 冷却速度は、急冷された非晶質材料の特性に影響を及ぼすと考えられる。例えば、ガラス転移温度、ガラスの密度、及び他の特性は、通常、冷却速度によって変化する。50

【0047】

【0047】 また、急速な冷却を還元性、中性、又は酸化性環境などの制御雰囲気下で実施して、冷却中に、望ましい酸化状態などを維持及び／又は操作してもよい。また、雰囲気は過冷却液体から結晶化動力学に影響を与えることによって、非晶質材料形成に影響を与えることができる。例えば、空気中の事例と比較して、アルゴン雰囲気中の結晶化工程を除いたアルミナ溶融物のより大規模な過冷却の事例が報告されている。

【0048】

【0048】 非晶質材料はまた、ゾル・ゲル法によって製造することができる。ゾル・ゲル法は、水性又は有機液体媒質中の分散物、ゾル、又は溶液の形態で、前駆体組成物を形成するステップを含む。前駆体組成物は、コーティング、フィルム、粉末、ゲル、エアロゲル、高密度バルク形状、ファイバ、フレーク、及び顆粒を含む多様な有用な形態に処理され得る。これらプロセスの更なる詳細は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、C. Jeffrey Brinker 及び George Wによる「Sol-Gel Science」, Scherer (Academic Press, 1990) で見ることができる。粉末を製造する別の方法は、揮発性有機溶媒中に溶解された1つ以上のグリコラートポリメタロオキサンを含有する前駆体の噴霧熱分解によるもので、このプロセスについての詳細は、その開示を参照により本明細書に組み込む、米国特許第5,958,361号 (Laineらによる) で見ることができる。

10

【0049】

【0049】 有用な非晶質材料調合物は、共晶組成物（複数可）にあるもの又はそれに近いもの（例えば、二相又は三相共晶組成物）を含む。本明細書に開示された組成物に加えて、四相及び他のそれより高次相の共晶組成物を含む他の組成物は、本開示を査読後に当業者には明らかになるであろう。

20

【0050】

【0050】 (理論上の酸化物ベースでの) Al₂O₃ の市販の供給源を含む供給源には、ボーキサイト（天然に生じるボーキサイトと合成的に製造されたボーキサイトの両方を含む）、焼成ボーキサイト、水和アルミナ（例えば、ベーマイトとギブサイト）、アルミニウム、バイエル (Bayer) 法アルミナ、アルミニウム鉱石、ガンマアルミナ、アルファアルミナ、アルミニウム塩、硝酸アルミニウム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。アルミナ供給源は、アルミナからなるか、又はこれだけを供給してもよい。あるいは、アルミナ供給源は、Al₂O₃、並びにアルミナ以外の1つ以上の金属酸化物（錯体 Al₂O₃・金属酸化物（例えば、Dy₃Al₅O₁₂、Y₃Al₅O₁₂、CeAl₁₁O₁₈など）からなるか又はこれを供給してもよい。

30

【0051】

【0051】 希土類酸化物の、市販の供給源などの供給源には、希土類酸化物粉末、希土類金属、希土類含有鉱石（例えばバストネサイト及びモナザイト）、希土類塩、希土類硝酸塩、及び希土類炭酸塩が挙げられる。希土類酸化物（単数又は複数）の供給源は、希土類酸化物（単数又は複数）を含有してもよく、又は供給のみ行ってもよい。あるいは、希土類酸化物（単数又は複数）の供給源は、希土類酸化物（単数又は複数）、並びに、希土類酸化物（単数又は複数）以外の1つ以上の金属酸化物（錯体希土類酸化物又は他の金属酸化物（例えば、Dy₃Al₅O₁₂、CeAl₁₁O₁₈など））を含有又は供給してもよい。

40

【0052】

【0052】 (理論上の酸化物ベースでの) アルカリ土類酸化物の市販の供給源を含む供給源として、アルカリ塩、アルカリ硝酸塩、及びアルカリ端酸塩が挙げられる。

【0053】

【0053】 (理論上の酸化物ベースでの) 酸化イットリウム (Y₂O₃) の市販の供給源を含む供給源としては、酸化イットリウム粉末、イットリウム、イットリウム含有鉱石、及びイットリウム塩（例えば、炭酸イットリウム、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、水酸化イットリウム、及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。酸化イットリウム

50

供給源は、酸化イットリウムからなるか、又はこれだけを供給してもよい。あるいは、酸化イットリウム供給源は、酸化イットリウム、並びに酸化イットリウム以外の1つ以上の金属酸化物（錯体 Y_2O_3 金属酸化物（例えば、 $Y_3Al_5O_{12}$ ））を含有又は供給してもよい。

【0054】

[0054] (理論上の酸化物ベースでの)ジルコニア(ZrO_2)の、市販の供給源を含む供給源には、酸化ジルコニウム粉末、ジルコンサンド、ジルコニウム、ジルコニウム含有鉱石、及びジルコニウム塩（例えば、炭酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。それに加えて又はそれに代わって、ジルコニア供給源はジルコニアを含有又は供給してもよく、並びに、ハフニアなどの他の金属酸化物を含有又は供給してもよい。（理論上の酸化物ベースでの）ハフニア(HfO_2)の、市販の供給源などの供給源には、酸化ハフニウム粉末、ハフニウム、ハフニウム含有鉱石、及びハフニウム塩が挙げられる。それに加えて又はそれに代わって、ハフニア供給源はハフニアを含有又は供給してもよく、並びに、ジルコニアなどの他の金属酸化物を含有又は供給してもよい。

10

【0055】

[0055] 市販の供給源などの他の有用な金属酸化物の供給源として、これら自体の酸化物、錯体酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物等が挙げられる。

20

【0056】

[0056] セラミックスを製造するための金属酸化物供給源及び他の添加剤の特定の選択は、典型的には、例えば、生じるセラミックスの所望される組成及びミクロ構造、結晶化度の所望される程度、もしあれば、生じるセラミックスの所望される物理的特性（例えば、硬さ若しくは強靭性）、望ましくない不純物の存在の防止若しくは最小化、生じるセラミックスの所望される性質、並びに／又はセラミックスを調製するために使用されている特定の方法（設備、並びに、溶融及び／若しくは凝固の前及び／若しくは後での原料の任意の精製などを含む）を考慮に入れる。

20

【0057】

[0057] 場合によっては、ボリア、酸化ゲルマニウム、酸化リン、シリカ、酸化テルリウム、及び酸化バナジウム、並びにこれらの組み合わせから成る群から選択される、制限された量の金属酸化物を組み込むことが好ましいことがある。市販の供給源などの供給源には、酸化物それ自体、錯体酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物などが挙げられる。これらの金属酸化物を、例えば、生じる粒子の物理的特性を改変するために、及び／又は加工を改善するために、添加してもよい。これらの金属酸化物は、使用時に、典型的には、例えば、所望される特性に応じて、0重量%超～20重量%、好ましくは0重量%超～5重量%、より好ましくは0重量%超～2重量%の、ガラス-セラミックから添加される。

30

【0058】

[0058] 特定の金属酸化物の添加は、ガラス-セラミックスの特性及び／又は結晶構造若しくはミクロ構造、並びにセラミックを製造する際の原材料及び中間体の加工を変化させることがある。例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、及び酸化ナトリウムなどの酸化物の添加が、非晶質材料の T_g （ガラスに関する）及び T_x （ここで、 T_x は結晶化温度である）の双方を変化させることが観察されている。理論に束縛されるものではないが、このような添加物がガラス構成に影響を与えると考えられている。例えば、このような酸化物添加物は、系全体の溶融温度を低下させ（すなわち、系をより融点の低い共晶に近いものにし）、非晶質材料の形成を容易にできる。多成分系（四元など）の中の錯体共晶によって、より良好な非晶質材料形成能を生じることができる。液体溶融物の粘度及びその「加工」範囲におけるガラスの粘度はまた、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、及び酸化ナトリウムなどの特定の金属酸化物の添加によって影響を受ける場合がある。ハロゲン（例えば、フッ素及び塩素）の少な

40

50

くとも 1 つ、又はカルコゲナイト（例えば、硫化物、セレン化物、及びテルル化物）を非晶質材料及びこれらから製造されたガラス - セラミックスに組み込むことは、本開示の範囲内である。

【 0 0 5 9 】

[0 0 5 9] 非晶質材料及びこの非晶質材料を含むセラミックの結晶化もまた、特定の材料の添加によって影響を受ける場合がある。例えば、特定の金属、金属酸化物（例えば、チタネート及びジルコネート）及びフルオライドは、例えば、核生成剤として作用することができ、結晶の有益な不均質核形生成をもたらす。また、いくつかの酸化物の添加は、再加熱の際に非晶質材料から失透する準安定相の性質を変えることができる。別の態様では、結晶質 ZrO_2 を含むセラミックスについては、ジルコニアの正方晶系 / 立方晶形を安定化するとして既知である金属酸化物（例えば、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化カルシウム、及び酸化マグネシウム）を添加することが望ましい場合もある。

【 0 0 6 0 】

[0 0 6 1] 材料のミクロ構造又は相組成（ガラス質 / 非晶質 / 結晶質）は、多くの方法で求めることができる。例えば、光学顕微鏡法、電子顕微鏡法、示差熱解析（DTA）、及びX線回析（XRD）を使用して、種々のタイプの情報を得ることができる。

【 0 0 6 1 】

[0 0 6 1] 光学顕微鏡を使用して、非晶質材料は、典型的には、結晶粒界などの光散乱中心の欠如のために、優勢的に透明であるが、一方結晶質材料は、結晶構造を示し、透明、半透明又は不透明であり、後者 2 つの場合は光散乱によるものである。

【 0 0 6 2 】

[0 0 6 2] DTA を使用して、対応する材料の DTA トレースが発熱性の結晶化現象 (T_x) を含む場合、その材料を非晶質として分類する。また、同じトレースに T_x より低い温度における吸熱現象 (T_g) が含まれる場合、その材料はガラス相からなると考えられている。材料の DTA トレースがそのような現象を含んでいない場合、その材料は、結晶相を含んでいるとみなされる。

【 0 0 6 3 】

[0 0 6 3] 示差熱分析法（DTA）は、以下の方法を使用して実施することができる。DTA 試験は、（ドイツ、ゼルブ（Selb）のネットツインツルメンツ社（Netzsch Instruments）から商品名「ネットツ（NETZSCH）DSC - 404 - F1」として入手されるものなどの計器を使用して）、約 180 マイクロメートル開口径と 60 マイクロメートルの開口径スクリーンとの間で回収される分画をもたらすようメッシュ寸法分画を使用して、実行することができる。スクリーニングされた試料（通常、約 150 ミリグラム（mg））の総量を、Pt 試料ホルダーに置く。各試料を、室温（約 25 ）から約 1400 まで、20 / 分の率で流動するアルゴン内で加熱する。

【 0 0 6 4 】

[0 0 6 4] 粉末 X 線回折法、XRD を使用すると（1.54050 オングストロームの銅の K_{α} 線を用いた、ニュージャージー州モーウォー（Mahwah）のフィリップス社（Philips）から商品名「PHILLIPS XRG 3100」として入手されるものなどの X 線回折計を使用して）、材料内に存在する相は、結晶化した材料の XRD トレース内に存在するピークを、国際回折データセンター（International Center for Diffraction Data）によって公開されている JCPDS（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）データベースに定められた結晶相の XRD パターンと比較することによって判定することができる。更に、XRD は相の種類を判定するために定性的に使用することができる。広い拡散強度ピークの存在は、材料の非晶質性の表れとしてみなされる。広いピークと明確なピークの両方の存在は、非晶質マトリックス内に結晶質物質が存在することの表れとしてみなされる。

【 0 0 6 5 】

[0 0 6 5] 最初に形成された非晶質材料又はセラミック（結晶化前のガラスを含む）は、所望のものよりも寸法が大きいことがある。非晶質材料又はセラミックは、ロール粉

10

20

30

40

50

碎、カナリーミリング、ジョー粉碎、ハンマーミリング、ボールミリング、ジェットミリング、衝撃粉碎、及びこれらに類するものなどの、当該技術分野で既知の粉碎及び／又は細かく粉碎する技術を使用することによって、より小さい片に変換することができる。セラミックの形状（結晶化前のガラスを含む）は、例えば、セラミックの組成及び／又はミクロ構造、セラミックを冷却された幾何学的形状、並びにセラミックを粉碎する様式（すなわち、使用する粉碎法）に依存することがある。一般に、「がっしりとした」形状が好ましい場合、より多くのエネルギーが、この形状を達成するのに用いられることがある。逆に、「とがった」形状が好ましい場合、より少ないエネルギーが、この形状を達成するのに用いられることがある。また、粉碎法は、様々な望ましい形状を達成するために変更してもよい。生じた粒子は、1：1～5：1の、典型的には1.25：1～3：1の、好ましくは1.5：1～2.5：1の範囲の平均アスペクト比を有することができる。10

【0066】

【0066】 例えば、セラミック（結晶化前のガラスを含む）から望ましい形状で直接にこのようにすることは、本開示の範囲内でもある。例えば、セラミック（結晶化前のガラスを含む）は、鋳型に溶融物を注入又は成形することによって成形（鋳造を含む）されてもよい。

【0067】

【0067】 例えば、凝集によってセラミック（結晶化前のガラスを含む）を組み立てることも本開示の範囲内である。この凝集ステップは、本質的に、2つ又はそれ以上のより小さな粒子からより大きな寸法の本体を形成する。例えば、（例えば粉碎によって得られた）粒子（ビーズ及びミクロスフィアなど）を含む、ファイバ等を含む非晶質材料が、物品に成形されてもよい。例えば、セラミック（結晶化前のガラスを含む）はまた、例えば、非晶質材料を含む粒子、及び／又はファイバ等を、粒子等が凝結して形状を形成するように T_g よりも高い温度に加熱し、凝結した形状を冷却することによってもたらされてもよい。凝集のために使用される温度及び圧力は、例えば、非晶質材料の組成及び生じる材料の密度に依存する場合がある。この温度は、望ましくは、ガラス結晶化温度より低く、ガラスについてはガラス転移温度を超えるべきである。いくつかの実施形態では、凝集において使用される温度は、ガラス結晶化温度を超えてよい。特定の実施形態では、加熱は、約800～約1050の範囲の温度で（一部の実施形態では、好ましくは850～1000）実行される。典型的には、非晶質材料は、非晶質材料の凝集を補助するために、凝集中に圧力（例えば、0超～1GPa以上）下にある。20

【0068】

【0068】 一実施形態では、粒子等の装入がダイに配置され、ホットプレス処理がガラス転移よりも高い温度で実施され、ここでガラスの粘稠な流れが比較的大きな部品への凝集へと導く。典型的凝集技術の例としては、ホットプレス法、熱間等方圧プレス法、ホット押出し法等が挙げられる。この凝集ステップの間に、好適なダイ構造を選択することによって、複雑な形状が得られることができる。典型的には、更なる加熱処理の前に、生じた凝結された本体を冷却することが一般的には好ましい。

【0069】

【0069】 別の実施形態では、ガラスを含む凝結実施物が、ダイに配置され、この凝結実施物を流すような熱及び圧力の作用の下で有用な形状に成形される。予備成形物は、ガラス質であっても部分的に結晶質であってもよい。予備成形物は、理論上密度の50～100の密度の範囲を有してもよい。

【0070】

【0070】 材料の望ましい性質を更に改善するために、更なる加熱処理を実行することは、本開示の範囲内でもある。例えば、残留物の多孔性を取り除き、材料の密度を増加させるために、熱間等方圧プレス法が実行されてもよい（例えば、約900～約1400の温度で）。必要に応じて、生じる凝結された物品は、ガラス・セラミックスをもたらすよう加熱処理され得る。40

【0071】

10

20

30

40

50

[0071] 非晶質材料（例えば、粒子）の融合はまた、無圧又は加圧焼結（例えば、焼結、プラズマアシスト焼結、ホットプレス法、熱間静水圧成形、熱間鍛造、ホット押し出し等）を含む多様な方法によって達成され得る。非晶質材料の融合又は既に凝結された本体の造形は、必要とされる温度及び熱を供給することができる好適な歯科用プレスの使用で達成されてもよい。このプロセスの一実施形態は、耐火埋没材を成形するステップ、この材料を鋳型に装入するステップと、この材料を加熱し、これに圧力を加えることで、この材料が鋳型キャビティを満たし、所望の形状に成形するステップとを含む。かかるプロセスの例は、本明細書に参照として組み込んだ、米国特許第6,465,106号（Petricrewによる）に報告されている。かかるプレスの市販の例は、商品名「INTRA-TECH PRESS 100」でWhip-Mix Inc., Farmington, KYから入手可能である。10

【0072】

[0072] 別の実施形態では、本開示の材料は、ミルブランクに成形され、所望の形状の製品に機械加工され得る。機械加工ステップは、ガラス質、結晶質、又は中間体段階で達成され得る。デジタル化CAD/CAM機械加工が、このタスクのために使用されることができる。かかるシステムの例としては、商品名「CEREC」でSirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Germanyから入手可能なものの、並びに商品名「LAVA」で3M Company, St, Paul, MNから入手可能なものが挙げられる。驚くべきことに、この材料の高強度の性質にもかかわらず、これは全く機械加工可能であることが見出された。20

【0073】

[0073] 加熱処理は、ガラスを加熱処理してガラス-セラミックスを供給するために当該技術分野において既知である方法などの種々の方法のいずれかで行うことができる。例えば、加熱処理は、数回に分けて、例えば、抵抗加熱、誘導加熱、又はガス加熱炉を使用して行うことができる。あるいは、例えば、加熱処理は、例えば回転窯、流動床炉、又は振り子式窯を使用して、連続的に行うことができる。回転窯又は振り子式窯の場合、材料は、高温で動作する窯の中に直接供給される。高温にある時間は、数秒間（いくつかの実施形態においては5秒未満）から、数分間、数時間の範囲に及び得る。温度は、どこでも非晶質材料のT_gから1050、800～975、又は820～950の範囲であり得る。30

【0074】

[0074] ガラスが加熱処理され、非晶質材料を少なくとも部分的に結晶化し、ガラス-セラミックをもたらす。ガラス-セラミックスを形成するための特定のガラスの加熱処理は当該技術分野において周知である。加熱条件は、一般的には、核形成し結晶を成長させて所望のミクロ構造をもたらすよう注意深く制御される。当業者であれば、当該技術分野において既知の技法を使用して、ガラスの温度時間変態（TTT）を検討することにより、適当な条件を求めることができる。当業者であれば、本開示の開示を読み取った後に、ガラスに関するTTT曲線を提供し、適切な核形成及び/又は結晶成長条件を求めて、ガラスセラミックスをもたらすことができるべきであろう。

【0075】

[0075] 本開示のいくつかの実施形態では、ガラス又はガラスを含むセラミックスは、加熱処理前にアニールしてもよい。かかる場合には、アニーリングは、典型的には、ガラスのT_x未満の温度で、数秒間から数時間又は更に数日間までの時間で行われる。典型的には、アニーリングは、3時間未満の時間、又は1時間未満の時間でも行われる。必要に応じて、アニーリングはまた、空気以外の雰囲気中で実行されてもよい。40

【0076】

[0076] 加熱処理は、例えば、材料を高温の炉に直接供給することによって発生させてもよい。あるいは、例えば、材料を、はるかに低い温度（例えば、室温）の炉の中に送り込み、次に、所定の加熱速度で所定の温度まで加熱することができる。空気以外の雰囲気の中で加熱処理を行うことは、本開示の範囲の中である。いくつかの場合、還元性雰50

囲気中で加熱処理することが、一層望ましいことがある。更に、例えば、気体の圧力下、例えば高温静水圧プレス内、又は気体圧力炉内などで加熱処理することが望ましい場合がある。理論によって束縛されたくないが、本出願によるガラスの T_g 及び T_x 、並びに $T_x - T_g$ は、加熱処理の間に使用される雰囲気に依存してシフトし得ると考えられる。雰囲気の選択が、ガラス及びガラス-セラミックスのいくつかの成分の酸化状態に影響を及ぼす場合があることも考えられる。酸化状態におけるかかる変動は、ガラス及びガラス-セラミックスの異なる色合いをもたらし得る。これに加えて、核形成及び結晶化ステップは、雰囲気によって影響を受ける可能性がある（例えば、雰囲気はガラスの一部の種の原子の移動度に影響を及ぼす場合がある）。

【0077】

[0077] 典型的には、ガラス-セラミックスは、これが形成される非晶質材料よりも強い。したがって、材料の強度を、例えば、非晶質材料が結晶質セラミック相（複数可）に転化される程度によって調節してもよい。驚くべきことに、800 ~ 1000 の範囲で加熱処理された組成物の強度値は、比較的高い。それに代わって又はそれに加えて、材料の強度はまた、例えば、生成された核生成域の数によっても影響を受けることがあり、この核生成域の数は、順に結晶相（単数又は複数）の結晶の数に、次いで順にその結晶の寸法に影響を与えるために使用することができる。ガラス-セラミックスの形成についての更なる詳細に関しては、例えば、「ガラス-セラミックス（Glass-Ceramics）」（P.W. マクミラン（P.W. McMillan））、Academic Press, Inc.、第2版、1979年（その開示は、参照により本明細書に組み込まれる）を参照されたい。

10

【0078】

[0078] 多くの他のタイプのセラミック処理（例えば、高密度の焼結セラミック材料へのか焼材料の焼結）と比較するとき、ガラス-セラミックを形成するためのガラスの結晶化の間に、相対的に少量の収縮だけが存在する（典型的には、30体積%未満、いくつかの実施形態では、20%未満、10%未満、5%未満、又は更に3体積%未満）。収縮の実際量は、例えば、ガラスの組成、加熱処理時間、加熱処理時間、加熱処理圧、結晶化されるガラスの密度、形成される結晶質相の相対量（複数可）に依存する。収縮の量は、膨張率測定法、アルキメデスの方法、又は加熱処理の前後に材料の寸法を測定するなど、当該技術分野で既知の従来の技法によって測定され得る。場合によっては、加熱処理中に揮発性種の一部の発生があり得る。

20

【0079】

[0079] 例えば、 ZrO_2 を含有するいくつかの例示的非晶質材料の加熱処理中に ($La_2Zr_2O_7$ などの相の本開示によるガラス-セラミックスを製造するための)、面心立方晶構造を有する (Zr 、M) O_2 固溶体（ここで、M = 安定化カチオン）、立方晶 / 正方晶系 ZrO_2 、場合によってはモノクリニック ZrO_2 が、約 900 以上で観察された。理論によって束縛されたくないが、ジルコニア関連相は、非晶質材料から核形成するための最初の相であると考えられる。 Al_2O_3 、 $ReAlO_3$ （ここで、Re は少なくとも 1 つの希土類カチオン）、 $ReAl_{11}O_{18}$ 、 $Re_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 等の ZrO_2 フォーメーションをほとんど含有しない又は全く含有しない非晶質材料では、相は、約 850 以上の温度で起こる。驚くべきことに、ガラスからの $ReAlO_3$ 相の初期沈殿は、非常に高い強度特性を生じることができる。かかる高強度を得るために加熱処理条件は、典型的にはこれらガラスを最高硬度の状態に完全に結晶化するのに必要とされるものよりも低い。結果的に、非常に高い機械的強度と中間の硬度値（例えば、8 ~ 12 GPa）を併せ持つ特徴的な特性セットを得ることができる。この組合せは、例えば、セラミック修復物の非常に高い硬度が、対向する歯のエナメル質の過剰な摩耗にしばしば関連し、これが望ましくない歯科用途に有用である。

30

【0080】

[0080] 典型的には、この核生成工程の間の結晶子寸法は、ナノメートルのオーダーであることができる。例えば、10ナノメートル ~ 15ナノメートルほどの小さな結晶

40

50

が観測されている。生じる結晶の寸法は、典型的には、少なくとも一部は核形成及び／又は結晶化時間及び／又は温度によって制御され得る。小さい結晶を有する（例えば、マイクロメートル以下のオーダーで、又は更に100ナノメートル以下で）ことが一般的には好ましいが、ガラス・セラミックスは、より大きな結晶サイズ（例えば、少なくとも1～10マイクロメートル、少なくとも10～25マイクロメートル、少なくとも50～100マイクロメートル、又は100マイクロメートルを超えて）を有するよう製造されてもよい。理論によって束縛されたくはないが、結晶の寸法が微細になるにつれて（同一の密度に関して）セラミックの機械的特性（例えば、強度）がより高くなることが、当該技術分野では一般的に考えられている。加えて、非常に微細な結晶は、ガラス・セラミックスにおいて摩擦計数を減少させることで有益であり得、摩擦係数の減少は、ガラス・セラミックとスライドする相手の双方の摩耗の低下に相当する。有用な結晶寸法は、典型的には、0.5マイクロメートル以下、又は更に0.2マイクロメートル以下である。これら特性は、例えば、歯科用修復物、歯列矯正用装具、セラミック補綴物（例えば、股関節及び膝関節）、セラミックベアリング、ミリング媒体、及びミリング装置構成成分（例えば、ライナー、ピン等）などの用途で有用である。加熱処理の間に針状、ウィスカ－状又は板状晶形態を有する結晶が形成する様式などで結晶化を実行することも本開示の範囲内である。かかる結晶は、生じるガラス・セラミックの破壊靱性、可削性、及び他の特性に好ましく影響を及ぼすことができる。

10

【0081】

[0081] ガラス・セラミックスの実施形態で存在し得る結晶質相の例としては、
 Al_2O_3 （例えば、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又は遷移型 Al_2O_3 ）、 Y_2O_3 、 REO 、 HfO_2 、 ZrO_2 （例えば、立方晶 ZrO_2 及び正方晶系 ZrO_2 ）、「錯体金属酸化物」（錯体 Al_2O_3 ・金属酸化物（例えば、錯体 Al_2O_3 ・ REO （例えば、 ReAl_1O_3 （例えば、 GdAl_1O_3 、 LaAl_1O_3 ）、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ （例えば、 $\text{LaAl}_1\text{O}_{18}$ ）、及び $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （例えば、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ））、錯体 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 （例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）、及び錯体 ZrO_2 ・ REO （例えば、 $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （例えば、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ）など）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0082】

[0082] 平均結晶寸法は、ASTM標準E 112-96「平均粒径を決定するための標準試験法」に従って線切片法によって決定され得る。典型的には、直径が約2.5cmで高さが約1.9cmの樹脂の円筒内の取付用樹脂（Buehler Ltd., Lake Bluff, ILから商品名「TRASOPTIC POWDER」で入手可能なもののなど）に試料を搭載する。搭載部分を、ポリッシャ（商品名「ECOMET 3」でBuehler Ltd., Lake Bluff, ILから入手可能なもののなど）を使用して、従来の研磨技法を用いて調製する。試料をダイヤモンドホイールで約3分間研磨し、続いてそれぞれ45、30、15、9、3、及び1マイクロメートルのスラリーで5分間の研磨を行う。搭載され研磨された試料を、金・パラジウムの薄層でスペッターし、走査電子顕微鏡（JEOL SEM Model JSM 840 Aなど）を使用して検視する。試料中で見出されたミクロ構造の典型的後方散乱電子（BSE）マイクログラフを使用して、以下のように平均結晶寸法を決定する。マイクログラフ全体で引かれるランダムな直線の単位長（NL）当たりの交差する結晶の数を計数する。平均結晶寸法を、以下の等式を使用して、この数から決定する。

30

40

【数1】

$$\text{平均結晶寸法} = \frac{1.5}{N_L M}$$

ここで、 N_L は単位長当たりの交差する結晶の数であり、 M はマイクログラフの倍率である。

50

【0083】

[0083] 本明細書に記載のガラス - セラミックスのいくつかの実施形態は、150ナノメートル以下の平均結晶寸法の少なくとも1つを有する結晶を含む。

【0084】

[0084] 本開示のいくつかの実施形態は、結晶を含むガラス - セラミックスを包含し、ここでは、かかる部分内に存在する結晶の数の少なくとも90%（いくつかの実施形態では、95%、又は更に100%）が、200ナノメートル以下の結晶サイズを有する。

【0085】

[0085] 本明細書に記載のガラス - セラミックスのいくつかの実施形態は、 Al_2O_3 、第1の錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、及び必要に応じて結晶性 ZrO_2 を含み、ここでは Al_2O_3 、任意の結晶性 ZrO_2 、又は第1の錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ の少なくとも1つは、150ナノメートル以下の平均結晶寸法を有する。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、第2の異なる錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ を含むことが好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ を更に含むことが好ましい。

10

【0086】

[0086] 本明細書に記載のガラス - セラミックスのいくつかの実施形態は、第1の錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第2の異なる錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、及び必要に応じて、結晶質 ZrO_2 を含み、ここで第1の錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第2の錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、又は任意の結晶質 ZrO_2 については、その結晶寸法の数で、少なくとも90%（いくつかの実施形態では、好ましくは95%、又は更に100%）が、200ナノメートル以下である。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、錯体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ を更に含む。

20

【0087】

[0087] いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、少なくとも75、80、85、90、95、97、98、99、又は更に100体積%の結晶子を含み、この結晶子は、1マイクロメートル未満の平均寸法を有する。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、少なくとも75、80、85、90、95、97、98、99、又は更に100体積%の結晶子を含み、この結晶子は、0.5マイクロメートル以下の平均寸法を有する。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、少なくとも75、80、85、90、95、97、98、99、又は更に100体積%の結晶子を含み、この結晶子は、0.3マイクロメートル以下の平均寸法を有する。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックスは、少なくとも75、80、85、90、95、97、98、99、又は更に100体積%の結晶子を含み、この結晶子は、0.15マイクロメートル以下の平均寸法を有する。

30

【0088】

[0088] 非晶質を加熱処理しガラス - セラミックの実施形態をもたらすことによって形成された結晶は、例えば、等軸状、柱状、又は平坦な薄板状であってもよい。ウィスカ - 針状、又は板状晶様結晶のアスペクト比及び外形寸法は、特性を改善するために必要に応じて制御されてもよい。

40

【0089】

[0089] ガラス - セラミックスは、バルク材料の形態であってもよいが、ガラス - セラミックを含む複合物を提供することもまた本開示の範囲内である。かかる複合物は、例えば、本明細書に記載のガラス - セラミック内に分散した相又はファイバ（連続的又は非連続的）又は粒子（ウィスカ - 針状等）（例えば、金属酸化物粒子、ホウ化物粒子、炭化物粒子、窒化物粒子、ダイヤモンド粒子、金属粒子、ガラス粒子、及びこれらの組み合わせ）、又は層状の複合構造（例えば、ガラス - セラミックを製造するために使用された非晶質材料へのガラス - セラミックのグラディエント及び / 又はガラス - セラミックスの異なる組成の層）を含んでもよい。

50

【0090】

[0090] 典型的には、セラミックスの比重と呼ばれる場合がある（真）密度は、典型的には、理論上の密度の少なくとも70%である。より望ましくは、本発明によるセラミックの（真）密度は、理論上の密度の少なくとも75%、80%、85%、90%、92%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、又は更に100%である。

【0091】

[0091] 本明細書に記載のガラス - セラミックスの平均硬度は、以下の通りに決定され得る。典型的には、直径が約2.5cmで高さが約1.9cmの樹脂の円筒内の取付用樹脂（Buehler Ltd., Lake Bluff, ILから商品名「TRAS OPTIC POWDER」で入手可能なものなど）に材料の部分を搭載する。搭載部分を、ポリッシャ（商品名「ECOMET 3」でBuehler Ltd., Lake Bluff, ILから入手可能なものなど）を使用して、従来の研磨技法を用いて調製する。試料をダイヤモンドホイールで約3分間研磨し、続いてそれぞれ45、30、15、9、3、及び1マイクロメートルのスラリーで5分間の研磨を行う。ミクロ硬度測定は、100グラムのインデント負荷を使用するヴィックカース圧子で固定した従来のミクロ硬度試験器（ミツトヨ（株）、東京、日本から商品名「MITUTOYO MVK-VL」として入手されるものなど）を用いて実行される。ミクロ硬度測定は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、ASTM試験方法E384「Test Methods for Microhardness of Materials」(1991)に記載されるガイドラインに従って実行される。

10

20

30

40

【0092】

[0092] 本明細書に記載のガラス - セラミックスの平均曲げ強度は、以下の実施例において記載される平均曲げ強度試験に記載されるとおりに決定され得る。

【0093】

[0093] 歯科用又は歯列矯正用材料のミルブランクは、当該技術分野で既知であるような円筒形、棒、立方形、多面体、卵形、及び板形状などの所望の形状又は寸法で製造されてもよい。プレス成形、及び機械加工などのブランクを任意の所望の形状に成形及び造形するための多様な方法が使用され得る。

【0094】

[0094] ミルブランクをミリングする多様な手段が使用され、所望の形状及び形態を有するカスタムフィットの歯科用補綴物を作製することができる。本明細書で使用するとき、用語「ミリング」とは、研磨、磨き、制御蒸発、放電加工ミリング（EDM）、ウォータージェット若しくはレーザーによる切断、又は材料を切断、除去、成形若しくはカービングするその他のいずれかの方法を意味する。手持ち式の工具又は器具を使用して手でブランクをミリングすることは可能であるが、補綴物は、コンピュータ制御ミリング装置などの機械によりミリングされることが好ましい。しかしながら、補綴物を作製し、ガラス - セラミックの十分な利点を達成するための好ましい装置は、「SIRONA CEREC 2」の商品名で、Sirona, Bensheim, Germanyから入手可能なものなどのブランクをミリングすることが可能なCAD/CAM装置を使用することである。CAD/CAMミリング装置を使用することで、補綴物は、効率的かつ正確に組み立てられ得る。ミリングの間に、接触区域が乾燥されても、又は潤滑剤で洗い流されてもよい。あるいは、これが空気又はガス流で洗い流されてもよい。好適な潤滑剤は、当該技術分野で周知であり、水、油、グリセリン、エチレンギリコール、及びシリコーンが挙げられる。機械ミリング後に、口腔内へのカスタムフィット及び/又は美的外観を得るために、ある程度の仕上げ加工、研磨、及び調整が必要な場合がある。

【0095】

[0095] 本明細書に記載のガラス - セラミックスは、本明細書に記載されるようなガラス - セラミックスを含む歯科用物品及び歯列矯正用装具を作製する上で有用である。本明細書に記載のガラス - セラミックスは、歯科用物品及び歯列矯正用装具に例えば成形

50

され、鋳造され、造形され、プレス等される。

【0096】

[0096] 一実施形態では、歯科用物品又は歯列矯正用装具を作製する方法は、必要に応じて歯科用物品又は歯列矯正用装具を設計することと、該任意の設計に基づいて歯科用物品又は歯列矯正用装具をカービング処理することと、とを含み、ここでは、歯科用ミルブランクは、本明細書に記載のガラス又はガラス・セラミックスを含む。カービング処理されたミルブロックが所望のガラス・セラミック形状ではない場合、カービング処理されたブロックは、いくつかの実施形態では、カービングの前にガラスを部分的に加熱処理するなど、希望通りに加熱処理ができる。

【0097】

[0097] 別の実施形態では、歯科用物品又は歯列矯正用装具を作製する方法は、必要に応じて歯科用物品又は歯列矯正用装具を設計することと、ガラスが凝結し（又は、実行の場合には成形し）、該任意の設計に基づいた形状を有する歯科用物品又は歯列矯正用装具を成形するように、ガラスの T_g 以上でガラスを加熱することと、凝結した物品を冷却することとを含み、この中で、このガラスは、本明細書に記載のガラスの少なくとも1つを含む。凝結した物品は、更に加熱処理され、本明細書に記載のガラス・セラミックを含む物品に成形されてもよい。このガラスは、粒子、粉末、ファイバ、フレーク、ウィスカ―、ブロック、ブランク、又はビーズの少なくとも1つの形態であってもよい。

【0098】

[0098] 別の実施形態では、歯科用物品又は歯列矯正用装具を作製する方法は、必要に応じて歯科用物品又は歯列矯正装置を設計することと、セラミック、ガラス、又はガラス・セラミックを硬化可能な樹脂と組み合わせて混合物を形成することと、該任意の設計に基づいた形状に歯科用物品又は歯列矯正用装具を成形することと、該混合物を硬化させて歯科用物品又は歯列矯正用装具を成形することと、を含み、この中で、該セラミックは、本明細書に記載のガラス、又ガラス・セラミックスの少なくとも1つを含む。

【0099】

[0099] 別の実施形態では、本開示は、歯科用物品又は歯列矯正用装具を作製する方法を提供し、方法は、金属酸化物を含む粒子を、この粒子が凝結し造形された物品を形成するように、好適な基材状に熱的に噴霧することと、必要に応じて、造形された物品又は装置を基材から分離することと、を含み、この中で造形された物品は、本明細書で記載されたガラスの少なくとも1つを含む。有用な基材としては、シリカ、炭化ケイ素、リン酸ーアンモニウム、ジルコン又は酸化アルミニウムの混ぜ合わせを含む耐火材料が挙げられる。場合によっては、金属基材も使用され得る。

【0100】

[0100] 本出願に開示される歯科用材料及びガラス・セラミックスは、例えば、人工クラウン、ミルブランク、歯列矯正用装具、歯科用物品、修復剤、及び補綴等に使用され得る。例えば、これらは口の外側で補綴物に組立てられ、引き続いて口の内側で適所に接着されてもよい。

【0101】

[0101] 歯科用物品又は歯列矯正用装具は、従来のセメント又は接着剤で若しくはガラスアイオノマー、樹脂セメント、リン酸亜鉛、亜鉛ポリカーボネート、コンポマー、又は樹脂修飾ガラスなどの他の適切な手段で歯又は骨構造に取り付けられ得る。加えて、材料が、修復、矯正、又は美粧性の強化等の多様な目的に、必要に応じてミリングされた物品又は装具に添加されることができる。添加材料は、1つ以上の異なる色相剤又は着色剤であり得る。添加される材料は、複合材料、セラミック、又は金属であってもよい。歯科用陶器又は光硬化複合材料が好ましい。

【0102】

[0102] 歯科用物品又は歯列矯正用装具の美的品質は、いくらか主観的な特性であるが（歯科産業ではそれでも十分に理解されている）は、以下の実施例で記載されるような Macbeth 値を測定することによって好ましく定量化され得、この中で、より低

10

20

30

40

50

いMacBeth値は、より低い視覚的不透明度を示す。視覚的不透明度は、歯科用物品の又は歯列矯正用装具の半透明性のレベルを示す。歯科用材料が実物のような光沢を有するように、低い視覚的不透明度が望ましい。

【0103】

[00103] 歯科用物品又は歯列矯正用装具の高い半透明性は、美的性質及び材料の品質に寄与する。かかる物品及び装具の光沢を出せる能力もまた、美的性質及び材料の品質に寄与する。研磨の際のつやつやした仕上げ及び実物のような輝きを有する歯科物品及び装具の性能が極めて望ましい。更により大きな利点は、歯磨きのような反復的研磨剤接触後に、かかる物品及び装具のそれらの光沢を保持する能力である。驚くべきことに、本出願で開示された歯科用物品及び歯列矯正用装具のいくつかの実施形態は、反復的歯磨きの後に高い光沢を出せる能力を有し、輝き及び光沢を保持することができる事が見出された。

10

【0104】

[00104] 本明細書に記載の歯科用材料、歯科用物品、及び歯列矯正用装具は、キットに組み込まれることができ、この中で、物品又は装具の少なくとも1つは、歯科用材料、歯科用物品又は歯列矯正用装具である。このキットは、歯科用ミルブランク、結合剤、ミリング潤滑剤、経口環境での使用に好適な色彩整合組成物、印象材、器具、歯科用複合材料、ペースト、歯科用磁器、装具位置決め工具、これら成分を単独で又は任意の他の成分と組み合わせて使用する場合の使用説明書、並びにこれらの組み合わせなどの1つ以上の他の成分も含んでもよい。

20

【0105】

[00105] 本明細書に記載のガラス - セラミックスの他の用途は、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,938,990B1号(Silverbrookらによる)で報告されたフレーム溶射によって塗布される歯科用修復剤のための材料など; 参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,342,458B1号(Schweigerらによる)で記載されるような成形法におけるもの; 参照による本明細書に組み込まれる、米国特許第6,394,880号(Baslerらによる)で記載されるような歯科用ミルブランクなど; 参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第5,910,273号(Thielらによる)及び同第5,250,352号(Tyszblat)で記載されるようなガラス湿润のための多孔質材料などである。

30

【0106】

[例示的な実施形態]

1. ガラス - セラミックであって、これは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも20重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量% ; いくつかの実施形態では、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%の範囲、又は更に25~45重量%の範囲) のアルミナ並びに合計で少なくとも15重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量% ; いくつかの実施形態では、15~60重量%、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%の範囲、又は更に40~50重量%の範囲) の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物 (いくつかの実施形態では、(a) 0重量%のアルカリ土類の酸化物並びに合計で少なくとも15重量%の希土類酸化物及び酸化イットリウム (いくつかの実施形態では、少なくとも15重量%の希土類酸化物及び0重量%の酸化イットリウム並びに逆もまた同様であってもよいことを意味すると理解される) ; 若しくは(b) 合計で少なくとも15重量%のアルカリ土類酸化物及び0重量%の希土類酸化物及び酸化イットリウムを含む) を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物に対するモル比は、3.2まで

40

50

であり（いくつかの実施形態では、3.1、3、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで；いくつかの実施形態では、1~3.2、1.2~3.2、1.5~3.2、2~3の範囲で、又は更に2.3~2.9の範囲）であり、このガラス・セラミックは、8 GPa~12 GPaの範囲の平均硬度（いくつかの実施形態では、8 GPa~11 GPa）及び少なくとも500 MPaの平均曲げ強さ（いくつかの実施形態では、少なくとも550 MPa、600 MPa、650 MPa、700 MPa、750 MPa、1 GPa、1.25 GPa、1.5 GPa、1.75 GPa、2 GPa、2.25 GPaで、又は更に少なくとも2.5 GPa）を有する、ガラス・セラミック。

2. 実施形態1に記載のガラス・セラミックが、合計で少なくとも15重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は更に少なくとも55重量%、いくつかの実施形態では、15~60重量%、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%、又は更に40~50重量%の範囲で）の希土類酸化物及び酸化イットリウムを含む（いくつかの実施形態では、少なくとも15重量%の希土類酸化物及び0重量%の酸化イットリウムがあり得ること、並びに逆もまた同様であることを意味すると理解される）ガラス・セラミック。

3. 実施形態1に記載のガラス・セラミックが、少なくとも15重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は更に少なくとも55重量%、いくつかの実施形態では、15~60重量%、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%、又は更に40~50重量%の範囲で）のアルカリ土類酸化物を含む、ガラス・セラミック。

4. 実施形態1~3のいずれか一項に記載のガラス・セラミックにおいて、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部が、ガラス・セラミックの総体積に基づいて、少なくとも20体積%（いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50体積%、又は更に少なくとも55体積%、いくつかの実施形態では、20~60体積%、30~60体積%、又は更に40~60体積%）のReAl₃として存在し、ここで、Reが、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ガラス・セラミック。

5. 光学的に半透明である、実施形態1~4のいずれか一つに記載のガラス・セラミック。

6. 実施形態1~5のいずれか一つに記載のガラス・セラミックが、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも5重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも10重量%）のジルコニア及びハフニア（いくつかの実施形態では少なくとも5重量%のジルコニアであってもよく逆もまた同様であることを意味すると理解される）を更に含み、ここで、アルミナの希土類酸化物酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物の合計に対するモル比は（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）は、3までである、ガラス・セラミック。

7. 実施形態1~6のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックは、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも80%（いくつかの実施形態では、少なくとも85%、又は更に少なくとも90%）のアルミナ、希土類酸化物及び酸化イットリウム、並びにBaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物、更にジルコニア及びハフニアの少なくとも1つを含む（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）、ガラス・セラミック。

8. 実施形態1~7のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックが、250 nm未満の平均粒径を有する（いくつかの実施形態では、200 nm未満、150 nm未満、更に100 nm未満）ガラス・セラミック。

9. 実施形態1~8のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックは、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも60%（いくつかの実施形態では、少なくとも65%、又は更に少なくとも70%）のアルミナ、希

10

20

30

40

50

土類酸化物及び酸化イットリウム、並びに BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルカリ土類酸化物、更にジルコニア及びハフニアの少なくとも 1 つを含む（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて）、ガラス - セラミック。

10 . 実施形態 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックが、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、又は酸化ナトリウムの少なくとも 1 つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 5、10、15 重量 %まで、又は更に 20 重量 %までの酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、及び酸化ナトリウム（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて））、ガラス - セラミック。

11 . 実施形態 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックが、酸化イッテルビウム又は酸化エルビウムの少なくとも 1 つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 5、10、15 重量 %まで、更に 20 重量 %まで）、ガラス - セラミック。

12 . 実施形態 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックにおいて、ガラス - セラミックが、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 20 重量 %以下（いくつかの実施形態では、15 重量 %以下、10 重量 %以下、又は更に 5 重量 %以下）のボリア、酸化ゲルマニウム、酸化リン、シリカ、酸化テルリウム、及び酸化バナジウムを含有する、ガラス - セラミック。

13 . 実施形態 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックにおいて、ガラス - セラミックが、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で 20 重量 %以下（いくつかの実施形態では、15 重量 %以下、10 重量 %以下、又は更に 5 重量 %以下）のシリカを含有する、ガラス - セラミック。

14 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックにおいて、ガラス - セラミックが、歯科用物品である、ガラス - セラミック。

15 . 実施形態 14 に記載の歯科用物品において、歯科用物品が、修復剤、交換品、インレー、オンレー、合板、フルクラウン及び部分クラウン、ブリッジ、インプラント、インプラント支台、コーピング、前歯充填剤、臼歯充填剤、虫歯ライナー、並びにブリッジフレームワークからなる群から選択される、歯科用物品。

16 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックにおいて、ガラス - セラミックが、歯列矯正用装具である、ガラス - セラミック。

17 . 実施形態 16 に記載の歯列矯正用装具において、歯列矯正装具が、ブラケット、頬側チューブ、及びボタンである、歯列矯正用装具。

18 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを含む、研磨剤粒子。

19 . 結合剤と実施形態 18 に記載の研磨剤粒子とを含む研磨物品。

20 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを含む切断工具。

21 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを含む赤外窓。

22 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを含むセラミックペアリング。

23 . 実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを製造する方法であって、方法は、T_x を有するガラスを加熱処理し、ガラス - セラミックをもたらす工程を含み、このガラスは、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも 20 重量 %（いくつかの実施形態では、少なくとも 25、30、35、40、45、50 重量 %、又は少なくとも更に 55 重量 %；いくつかの実施形態では、20 ~ 60 重量 %、25 ~ 60 重量 %、30 ~ 60 重量 %、35 ~ 60 重量 %、40 ~ 60 重量 % の範囲、又は更に 25 ~ 45 重量 % の範囲）のアルミナ並びに合計で少なくとも 15 重量 %（いくつかの実施形態では、少なくとも 20、25、30、35、40、45、50 重量 %、又は少なくとも更に 55 重量 %；いくつかの実施形態では、15 ~ 60 重量 %、20 ~ 60 重量 %、25 ~ 60 重量 %、30 ~ 60 重量 %、35 ~ 60 重量 %、40 ~ 60 重量 % の範囲、

10

20

30

40

50

又は更に40～50重量%の範囲)の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物に対するモル比は、3.2まであり(いくつかの実施形態では、3.1、3.2、3.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで;いくつかの実施形態では、1～3.2、1.2～3.2、1.5～3.2、2～3の範囲で、又は更に2.3～2.9の範囲)を有する、方法。

24. 歯科用物品又は歯列矯正用装具の1つを作製する方法であって、

方法は、 T_g 及び T_x を有するガラスを準備する工程(このガラスは、ガラス-セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも20重量%(いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%;いくつかの実施形態では、20～60重量%、25～60重量%、30～60重量%、35～60重量%、40～60重量%の範囲、又は更に25～45重量%の範囲)のアルミナ並びに合計で少なくとも15重量%(いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%;いくつかの実施形態では、15～60重量%、20～60重量%、25～60重量%、30～60重量%、35～60重量%、40～60重量%の範囲、又は更に40～50重量%の範囲)の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物に対するモル比は、3.2まであり(いくつかの実施形態では、3.1、3.2、3.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで;いくつかの実施形態では、1～3.2、1.2～3.2、1.5～3.2、2～3の範囲で、又は更に2.3～2.9の範囲)を有する)と、

このガラスが変形し、形状を有する歯科用物品又は歯列矯正用装具の1つを成形するように、ガラスを T_g 以上で加熱する工程と、

必要に応じて、造形されたガラス物品を冷却する工程と、

このガラス物品を800～1050で加熱処理し、ガラス物品の少なくとも一部を実施例1～13のいずれか一つに記載のガラス-セラミックに転化する工程と、を含む、方法。

25. 実施形態24に記載の方法において、このガラスが、ファイバ、フレーク、ウィスカ、ビーズ、又はブロックの少なくとも1つの形態である、方法。

26. 歯科用物品又は歯列矯正用装具の1つを作製する方法であって、

T_g 及び T_x を有するガラスを含む歯科用ミルプランク又は歯列矯正用ミルプランクの1つを準備する工程(このガラスは、ガラス-セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも20重量%(いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%;いくつかの実施形態では、20～60、25～60重量%、30～60重量%、35～60重量%、40～60重量%の範囲、又は更に25～45重量%の範囲)のアルミナ並びに合計で少なくとも15重量%(いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%;いくつかの実施形態では、15～60重量%、20～60重量%、25～60重量%、30～60重量%、35～60重量%、40～60重量%の範囲、又は更に40～50重量%の範囲)の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物に対するモル比は、3.2まであり(いくつかの実施形態では、3.1、3.2、3.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで;いくつかの実施形態では、1～3.2、1.2～3.2、1.5～3.2、2～3の範囲で、又は更に2.3～2.9の範囲)を有する)と、

、2.4まで、又は更に2.3まで；いくつかの実施形態では、1~3.2、1.2~3.2、1.5~3.2、2~3の範囲で、又は更に2.3~2.9の範囲）を有する）と

、歯科用ミルブランク又は歯列矯正用ミルブランクをカービングする工程と、このガラスを800~950で加熱処理し、ガラスの少なくとも一部を実施例1~13のいずれか一つに記載のガラス-セラミックに転化する工程と、を含む、方法であり、必要に応じて、このガラスは、カービングの前に部分的に加熱処理される、方法。

27. 歯科修復の実行方法であって、

修復される歯部位を準備する工程と、

実施形態1~13のいずれか一つに記載のガラス-セラックを含む修復剤を加えることと、を含む、方法。

28. 実施形態29に記載の方法において、修復剤が、合板、クラウン、インレー、オンレー、ブリッジ構造、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、方法。

29. ガラス-セラミックの総重量に基づいて、少なくとも20重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%；いくつかの実施形態では、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%の範囲、又は更に25~45重量%の範囲）のアルミナ並びに少なくとも15重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、50重量%、又は少なくとも更に55重量%；いくつかの実施形態では、15~60重量%、20~60重量%、25~60重量%、30~60重量%、35~60重量%、40~60重量%の範囲、又は更に40~50重量%の範囲）の希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このアルカリ土類酸化物は、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物、酸化イットリウム、及びアルカリ土類酸化物に対するモル比は、3.2までであり（いくつかの実施形態では、3.1、3.2、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4まで、又は更に2.3まで；いくつかの実施形態では、1~3.2、1.2~3.2、1.5~3.2、2~3の範囲で、又は更に2.3~2.9の範囲）、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部は、少なくとも30体積%（いくつかの実施形態では、少なくとも35、40、45、50体積%、又は更に少なくとも55体積%；いくつかの実施形態では、30~60体積%、35~60体積%、又は更に40~60体積%）のReA1₃として存在し、ここで、Reが、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、このガラス-セラミックが少なくとも1.5GPa（いくつかの実施形態では、少なくとも1.75GPa、2GPa、2.25GPa、又は更に少なくとも2.5GPa）の平均曲げ強度を有するガラス-セラミック。

30. 実施形態29に記載のガラス-セラミックにおいて、このガラス-セラミックが8GPa~12GPaの範囲の平均硬度を有する（いくつかの実施形態では、8GPa~11GPa）、ガラス-セラミック。

31. 光学的に半透明である、実施形態29又は30いずれか一つに記載のガラス-セラミック。

32. 実施形態29~31のいずれか一つに記載のガラス-セラミックが、ガラス-セラミックの総重量に基づいて、合計で少なくとも5重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも10重量%）のジルコニア及びハフニアの少なくとも1つを更に含み、ここで、アルミナの希土類酸化物の合計に対するモル比が3までである、ガラス-セラミック。

33. 実施形態29~32のいずれか一つに記載のガラス-セラミックにおいて、このガラスセラミックが、ガラスセラミックの総重量に基づいて、少なくとも80重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも85重量%、又は更に少なくとも90重量%）のアルミナ、希土類酸化物、及びジルコニア又はハフニアの少なくとも1つを含む、ガラスセラミック。

10

20

30

40

50

34. 実施形態29～33のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラスセラミックが、250nm未満の平均粒径を有する（いくつかの実施形態では、200nm未満、150nm未満、更に100nm未満）、ガラス・セラミック。

35. 実施形態30～34のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラスセラミックが、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、少なくとも60重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも65重量%、又は更に少なくとも70重量%）のアルミナ及び希土類酸化物を含む、ガラス・セラミック。

36. 実施形態29～35のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラスセラミックが、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、又は酸化ナトリウムの少なくとも1つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で5、10、15重量%まで、又は更に20重量%までの酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化リチウム、酸化カリウム、及び酸化ナトリウム（かかる酸化物が存在する範囲で考えられる限りにおいて））、ガラス・セラミック。

37. 実施形態29～36のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラスセラミックが、酸化イッテルビウム又は酸化エルビウムの少なくとも1つを更に含む（いくつかの実施形態では、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で5、10、15重量%まで、更に20重量%まで）、ガラス・セラミック。

38. 実施形態29～37のいずれか一つに記載のガラス・セラミックが、BaO、CaO、SrO、MgO、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ガラス・セラミック。

39. 実施形態29～38のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックが、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で20重量%以下（いくつかの実施形態では、15重量%以下、10重量%以下、又は更に5重量%以下）のボリア、酸化ゲルマニウム、酸化リン、シリカ、酸化テルリウム、及び酸化バナジウムを含有する、ガラス・セラミック。

40. 実施形態29～38のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックが、ガラス・セラミックの総重量に基づいて、合計で20重量%以下（いくつかの実施形態では、15重量%以下、10重量%以下、又は更に5重量%以下）のシリカを含有する、ガラス・セラミック。

41. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、このガラス・セラミックが、歯科用物品である、ガラス・セラミック。

42. 実施形態41に記載の歯科用物品が、修復剤、交換品、インレー、オンレー、合板、フルクラウン及び部分クラウン、ブリッジ、インプラント、インプラント支台、コーピング、前歯充填剤、臼歯充填剤、虫歯ライナー、並びにブリッジフレームワークからなる群から選択される、歯科用物品。

43. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックにおいて、ガラスセラミックが、歯列矯正用装具である、ガラス・セラミック。

44. 実施形態43に記載の歯列矯正用装具において、この歯列矯正装具が、ブラケット、頬側チューブ、クリート、及びボタンからなる群から選択される、歯列矯正用装具。

45. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックを含む研磨剤粒子。

46. 結合剤と実施形態45に記載の研磨剤粒子とを含む研磨物品。

47. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックを含む切断工具。

48. 実施例29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックを含む赤外窓。

49. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラックを含むセラミックビーズ。

50. 実施形態29～40のいずれか一つに記載のガラス・セラミックを製造する方法であって、この方法が、 T_x を有するガラスを加熱処理して、ガラス・セラミックをもた

らす工程を含み、このガラスが、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも 20 重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも 25、30、35、40、45、50 重量%、又は少なくとも更に 55 重量%；いくつかの実施形態では、20～60 重量%、25～60 重量%、30～60 重量%、35～60 重量%、40～60 重量% の範囲、又は更に 25～45 重量% の範囲）のアルミナ並びに少なくとも 15 重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも 20、25、30、35、40、45、50 重量%、又は少なくとも更に 55 重量%；いくつかの実施形態では、15～60 重量%、20～60 重量%、25～60 重量%、30～60 重量%、35～60 重量%、40～60 重量% の範囲、又は更に 40～50 重量% の範囲）の希土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物に対するモル比は、3.2 までであり（いくつかの実施形態では、3.1、3.2、3.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4 まで、又は更に 2.3 まで；いくつかの実施形態では、1～3.2、1.2～3.2、1.5～3.2、2～3 の範囲で、又は更に 2.3～2.9 の範囲）、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部は、少なくとも 30 体積%（いくつかの実施形態では、少なくとも 35、40、45、50 体積%、又は更に少なくとも 55 体積%；いくつかの実施形態では、30～60 体積%、35～60 体積%、又は更に 40～60 体積%）の ReA1₃ として存在し、ここで、Re が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、方法。

51. 歯科用物品又は歯列矯正用装具の 1 つの作製する方法であって、この方法が、
 T_g 及び T_x を有するガラスを準備する工程（このガラスが、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも 20 重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも 25、30、35、40、45、50 重量%、又は少なくとも更に 55 重量%；いくつかの実施形態では、20～60 重量%、25～60 重量%、30～60 重量%、35～60 重量%、40～60 重量% の範囲、又は更に 25～45 重量% の範囲）のアルミナ並びに少なくとも 15 重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも 20、25、30、35、40、45、50 重量%、又は少くとも更に 55 重量%；いくつかの実施形態では、15～60 重量%、20～60 重量%、25～60 重量%、30～60 重量%、35～60 重量%、40～60 重量% の範囲、又は更に 40～50 重量% の範囲）の希土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物に対するモル比は、3.2 までであり（いくつかの実施形態では、3.1、3.2、3.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4 まで、又は更に 2.3 まで；いくつかの実施形態では、1～3.2、1.2～3.2、1.5～3.2、2～3 の範囲で、又は更に 2.3～2.9 の範囲）、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部は、少なくとも 30 体積%（いくつかの実施形態では、少なくとも 35、40、45、50 体積%、又は更に少なくとも 55 体積%；いくつかの実施形態では、30～60 体積%、35～60 体積%、又は更に 40～60 体積%）の ReA1₃ として存在し、ここで、Re が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される）と、

ガラスが変形して、形状を有する歯科用物品又は歯列矯正要素装具の 1 つを成形するように、 T_g 以上でガラスを加熱する工程と、

必要に応じて、造形されたガラス物品を冷却する工程と、

ガラス物品を 800～1050 の範囲で加熱処理して、ガラスの少なくとも一部を実施形態 29～40 のいずれか一つに記載のガラス - セラックに転化する工程と、を含む、方法。

52. 実施形態 51 に記載の方法において、このガラスが、ファイバ、ウィスカ、ビーズ、又はブロックの少なくとも 1 つの形態である、方法。

53. 歯科用物品又は歯列矯正用装具の 1 つの作製する方法であって、方法が、

T_g 及び T_x を有するガラスを含む示化用ミルプランク又は歯列矯正用ミルプランクの 1 つを準備する工程（このガラスが、ガラス - セラミックの総重量に基づいて、少なくとも

10

20

30

40

50

も 20 重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも 25、30、35、40、45、50 重量%、又は少なくとも更に 55 重量% ; いくつかの実施形態では、20 ~ 60 重量%、25 ~ 60 重量%、30 ~ 60 重量%、35 ~ 60 重量%、40 ~ 60 重量% の範囲、又は更に 25 ~ 45 重量% の範囲) のアルミナ並びに少なくとも 15 重量% (いくつかの実施形態では、少なくとも 20、25、30、35、40、45、50 重量%、又は少なくとも更に 55 重量% ; いくつかの実施形態では、15 ~ 60 重量%、20 ~ 60 重量%、25 ~ 60 重量%、30 ~ 60 重量%、35 ~ 60 重量%、40 ~ 60 重量% の範囲、又は更に 40 ~ 50 重量% の範囲) の希土類酸化物を含み、この希土類は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、アルミナの希土類酸化物に対するモル比は、3.2 まであり (いくつかの実施形態では、3.1、3.3、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4 まで、又は更に 2.3 まで ; いくつかの実施形態では、1 ~ 3.2、1.2 ~ 3.2、1.5 ~ 3.2、2 ~ 3 の範囲で、又は更に 2.3 ~ 2.9 の範囲) 、アルミナ及び希土類酸化物の少なくとも一部は、少なくとも 30 体積% (いくつかの実施形態では、少なくとも 35、40、45、50 体積%、又は更に少なくとも 55 体積% ; いくつかの実施形態では、30 ~ 60 体積%、35 ~ 60 体積%、又は更に 40 ~ 60 体積%) の ReAl_3 として存在し、ここで、Re が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 及びこれらの組み合わせからなる群から選択される) と、

歯科用ミルブランク又は歯列矯正用ミルブランクをカービング加工し、歯科用物品又は歯列矯正用装具をもたらす工程と、

ガラスを 800 ~ 1050 の範囲で加熱処理して、ガラスの少なくとも一部を実施形態 30 ~ 41 のいずれか一つに記載のガラス - セラックに転化する工程と、を含む、方法。必要に応じて、カービング加工前にガラスは部分的に加熱処理される。

54. 歯科修復の実行方法であって、

修復される歯部位を準備する工程と、

実施形態 29 ~ 40 のいずれか一つに記載のガラス - セラミックを含む修復剤材料を適用する工程と、を含む、方法。

【0107】

【00106】 本発明の利点及び実施形態は、以下の実施例により更に例示されるが、これらの実施例に列挙したその特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定すると解釈されるべきではない。全ての部及びパーセンテージは、特に記載されていない限り、重量に基づく。

【実施例】

【0108】

(実施例 1)

【00107】 4.77 グラムの酸化ランタン粒子 (Molycoorp, Inc., Greenwood Village, CO から入手)、3.66 グラムのアルミナ粒子 (商品名「Al6SG」で Alcoa Industrial Chemicals, Bauxite, AR)、1.57 グラムの酸化ジルコニア粒子 (Z-Tech Inc., Bow, NH から入手) 及び 100 グラムのアルミニミリング媒体 (円筒形、高さ及び直径の両者が 0.635 cm; 99.9% のアルミナ; CoorsTek, Golden, CO から入手) でプラスチックボトルを装填することによって、実施例 1 を準備した。

【0109】

【00108】 プラスチックボトルの内容物を、1 時間にわたって、60 回転毎分 (rpm) でミル処理した。ミリング後に、ミリング媒体を除去し、粉末混合物をオープン内で 110 度乾燥させた。その開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 6,482,758 号 (Weber らによる) で記載されるような空気力学的浮揚が一体化したレーザー融解を使用して、乾燥させた混合物を融解しあつ冷却した。直径が約 3 ~ 5 mm の透明なガラスゴブの形成を観察した。

【0110】

10

20

30

40

50

[00109] 約30個のガラスゴブ(それぞれ3~4mmの直径)を、2枚のグラファイト板の間に配置し、915に加熱し、5MPaの一軸方向から加えられた圧力を使用して、厚さが0.5mm~0.8mm及び直径が5~7mmのガラスディスクに平板化した。引き続いて、ガラスディスクを、真空炉(「PRO PRESS 100」の商品名でWhip Mix, Louisville KYから入手)内で、各温度において30分の保持で(各加熱温度条件毎に7つのディスク)10間隔を使用して、890から950まで上昇する温度で加熱処理した。

【0111】

[00110] 次いで、全ての寸法が標準のものの半分であった新しい備品が利用されたこと以外は、ISO 6872標準(2008年)に従って、平均2軸方向強度を得た(「平均2軸方向強度試験」)。いずれの追加的研磨なしに、このように準備された表面上で強度を測定した。910で30分間加熱処理された材料は、250MPaの平均2軸強度を有したが、一方920で30分間加熱処理されたような材料は2050MPaの平均2軸強度を有した。X線回折分析によって、材料が、910での加熱処理後には、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相のみを含有し、920での加熱処理後には、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相及び LaAlO_3 相の双方を含有することを決定した。後者の相の体積分率は、約35%であった(X線回折分析によって決定されたように)。

10

【0112】

[00111] ガラスディスクの光学的半透明性を、光学デンシトメーター(「MAC BETH TD504」の商品名でMacbeth Inc.から入手)の使用で測定した。試料の光学的半透明性は、第1の加熱処理後には55%であり、第2の加熱処理後には18%であった。

20

【0113】

(実施例2~33)

[00112] 実施例2~5は、出発組成物及び加熱処理温度が、以下の表1に示す通り(全てモル%で表示)であること以外は、実施例1に記載のように準備した。

【0114】

【表1】

表1

実施例	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	CeO ₂	Gd ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	HfO ₂	BaO	CaO
2	62.33	22.67	15.00								
3	62.77	22.28	15.00								
4	53.57	21.43	25.00								
5	53.87	21.13	25.00								
6	62.49	25.51	12.00								
7	60.36	24.64	15.00								
8	62.49	25.51							12.00		
9	65.34	26.66	8.00								
10	53.55	21.45	25.00		1.00						
11	62.49	25.51	7.00					5.00			
12	62.49		12.00			25.51					
13	56.81	23.18	20.00								
14	62.49	25.51	7.00				5.00				
15	58.90	21.16	11.88	8.06							
16	55.61	21.39	18.00	5.00							
17	52.30	21.64	24.12	1.94							
18	56.63	23.44	11.88	8.06							
19	55.61	2139	18.00	5.00							
20	63.41	22.78	11.88	1.94							
21	60.96	25.23	11.88	1.94							
22	59.22	22.78	18.00	0.00							
23	53.67	23.33	18.00	5.00							
24	62.83	24.17	8.00	5.00							
25	56.58	20.42	20.00	3.00							
26	53.83	14.57	19.03	2.85					9.72		
27	51.33	9.27	18.53	2.72					18.53		
28	49.06	4.43	17.34	2.6					26.57		
29	46.98		16.61	2.49					33.92		
30	53.83	14.57	19.03	2.85						9.72	
31	51.33	9.27	18.53	2.72						18.53	
32	49.06	4.43	17.34	2.6						26.57	
33	46.98		16.61	2.49						33.92	

【0115】

[00113] 加熱処理後の実施例2～33の材料の2軸方向強度及び光学的特性を、上記実施例1に記載の通りに決定した。表2(以下)は、実施例2～33の試料に使用された加熱処理温度並びに指示された加熱処理後これら試料に関する対応する2軸方向強度、硬度、及び光透過の%データを概説する。

【0116】

10

20

30

【表2】

表2

実施例	加熱処理温度、°C、 (各温度で30分間の保持)	2軸方向強度、MPa (7試料の平均)	硬度、GPa	光透過、% (0.8mmの厚さのディスク)	
2	905/920	2100	9.4	54	
3	905/920	1090	9.3	64	
4	905/920	1150	9.5	67	
5	905/920	1050	9.2	71	
6	905/920	2150	9.9	30	
7	905/920	1970	9.7	37	10
8	905/920	2180	9.8	44	
9	905/920	2560	10.1	27	
10	905/920	1100	9.6	66	
11	905/920	1290	9.7	38	
12	905/920/940	680	11.8	65	
13	905/920	1980	9.4	44	
14	905/920	1470	9.3	48	
15	890/910	520	9.4	32	
16	890/910	514	9.5	64	
17	890/910	944	9.7	71	20
18	890/910	527	9.8	37	
19	890/910	505	9.2	63	
20	890/910	567	9.1	68	
21	890/910	1591	9.0	21	
22	890/910	1004		63	
23	890/910	773.0		16	
24	890/910	1078		32	
25	890/910	532		61	
26	890/910			71	30
27	890/910	1051		69	
28	890/910			72	
29	890/910			73	
30	890/910			64	
31	890/910	1158		69	
32	890/910			72	
33	890/910			73	

【0117】

(実施例34)

[00114] 43グラムのイソプロピルアルコール、1グラムの分散剤(「SOLS PERSE 20000」の商品名で、Lubrizol Corporation, Wickliffe, OHから入手)、及び3グラムのポリビニルピロロドンでプラスチックボトルを装填した。次いで以下の酸化物粉末を加えた：36.75グラムのAl₂O₃、31.5グラムのLa₂O₃、1.6グラムのGd₂O₃、及び30.16グラムのHfO₂。約1000グラムのアルミナミリング媒体をボトルに加え、内容物を120rpmで24時間にわたってミル処理した。ミリング後に、数滴の脱イオン水を加え、これが、ゲル様稠度へのスラリーの厚化に導いた。次いで、このゼラチン様物質をガラストレイに移し、オープン内で121℃で乾燥させた。

【0118】

[00115] モータ及び乳棒による研削後に、乾燥させた粉末の一部分を水素／酸素

トーチ炎に送り込み、融解したガラスビーズを生成した。これによって融解したガラスビーズが生成する粒子を融解するために使用したトーチは、水素及びサイン粗を以下の速度で供給するベンチバーナ（「PM2D : Model B」の商品名でBethlehem Apparatus Co., Hellertown, PAから入手）であった。内レースについては、水素流量は88標準リットル毎分（SLPM）、及び酸素流量は3SLPMであった。外レースについては、水素流量は23（SLPM）、及び酸素流量は9.8SLPMであった。

【0119】

[00116] 生じた溶融しかつ焼入れした粒子をパン内に回収し、110で乾燥させた。この粒子は、形状が球形であり、寸法が数十マイクロメートルから250マイクロメートルまでの範囲であった。63マイクロメートルから125マイクロメートルの寸法測定するビーズの一部からは、光学顕微鏡で調べる場合、95%を超えるものが透明であった。

10

【0120】

[00117] 寸法が90マイクロメートルから125マイクロメートルのビーズ3グラムをグラファイトのダイ（直径10mm）に配置し、10MPaの加圧を使用して、915でガラスディスクに熱プレスした。次いで、ガラスディスクを、約6mmの直径の0.7mmの厚さのディスクに機械加工し、次いでこれを光学的に滑らかな表面に研磨した。処理を繰り返すことによって、複数のディスクを調製した。続いて、数枚のディスクを真空炉（「PRO PRESS 100」）内で915で30分間にわたって加熱処理し、その後920での追加的温度を30分間加えた。

20

【0121】

[00118] 上記の手順に従って、加熱処理の前後でビッカース押込み実験をガラスディスクで実行した。加熱処理後に、ビッカースクラックの長さが大幅に低減することを観察し、このことは、この材料の著しい強靭化を示唆している。

30

【0122】

[00119] 930及び940で加熱処理された2軸方向曲げ材料強度を、ガラス-セラミックディスクが、本実施例の強化マイクロビーズガラスディスクから調製されたこと以外は、上記実施例1に記載の通りに測定し、それぞれ715MPa及び610MPaであることを実測した。

【0123】

[00120] 930で加熱処理された材料の光学的半透明性を、実施例1に記載の通りに測定し、85%であることを実測した。

【0124】

[00121] 本開示の範囲及び趣旨から外れることなく、本発明の予測可能な修正及び変更が当業者には自明であろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される各実施形態に限定されるべきものではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/043671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C10/02 A61K6/027 C03C4/00 ADD.
--

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C A61K
--

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

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

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 179 526 B2 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 20 February 2007 (2007-02-20) cited in the application example 1 -----	1-11
X	US 2003/126803 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US]) 10 July 2003 (2003-07-10) example 7 -----	1-11
X	WO 2007/136995 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 29 November 2007 (2007-11-29) example 1 -----	1-11
X	US 2010/255978 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07) example 1 ----- -/-	1-11

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
--

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report
--

13 September 2012

20/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Flügel, Alexander

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/043671

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/256454 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 8 November 2007 (2007-11-08) example 2 -----	1-11
X	US 2005/065013 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) example 26 -----	1-11
X	US 2007/135290 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US]) 14 June 2007 (2007-06-14) example 2 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members					International application No PCT/US2012/043671
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 7179526	B2	20-02-2007	AU	2003237338 A1	03-03-2004
			BR	0305724 A	08-09-2004
			CA	2494543 A1	26-02-2004
			CN	1688735 A	26-10-2005
			EP	1525331 A1	27-04-2005
			JP	2005534814 A	17-11-2005
			KR	20050039841 A	29-04-2005
			US	2004023078 A1	05-02-2004
			US	2007084244 A1	19-04-2007
			WO	2004016821 A2	26-02-2004
<hr/>					
US 2003126803	A1	10-07-2003	BR	0211577 A	13-07-2004
			CA	2454068 A1	13-02-2003
			CN	1537085 A	13-10-2004
			EP	1430003 A2	23-06-2004
			JP	2004536766 A	09-12-2004
			US	2003126803 A1	10-07-2003
			US	2007249482 A1	25-10-2007
			US	2010261003 A1	14-10-2010
			US	2012035046 A1	09-02-2012
			WO	03011781 A2	13-02-2003
<hr/>					
WO 2007136995	A1	29-11-2007	EP	2024292 A1	18-02-2009
			JP	2009537352 A	29-10-2009
			WO	2007136995 A1	29-11-2007
<hr/>					
US 2010255978	A1	07-10-2010	CN	101965317 A	02-02-2011
			EP	2152640 A1	17-02-2010
			JP	2011502089 A	20-01-2011
			US	2010255978 A1	07-10-2010
			WO	2008141188 A1	20-11-2008
<hr/>					
US 2007256454	A1	08-11-2007	EP	2021293 A1	11-02-2009
			JP	2009535293 A	01-10-2009
			US	2007256454 A1	08-11-2007
			WO	2007130853 A1	15-11-2007
<hr/>					
US 2005065013	A1	24-03-2005	CN	1852869 A	25-10-2006
			EP	1663889 A2	07-06-2006
			JP	2007505815 A	15-03-2007
			US	2005065013 A1	24-03-2005
			US	2007079631 A1	12-04-2007
			WO	2005061401 A2	07-07-2005
<hr/>					
US 2007135290	A1	14-06-2007	AT	378293 T	15-11-2007
			BR	0211576 A	29-06-2004
			CA	2455953 A1	13-02-2003
			CN	1714052 A	28-12-2005
			CN	101417860 A	29-04-2009
			CN	101538114 A	23-09-2009
			CN	101538119 A	23-09-2009
			CN	101538120 A	23-09-2009
			CN	101538121 A	23-09-2009
			DE	60223550 T2	23-10-2008
			EP	1412295 A1	28-04-2004
			ES	2295396 T3	16-04-2008
			JP	2004536762 A	09-12-2004
			JP	2009013062 A	22-01-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2012/043671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	JP 2009179558 A		13-08-2009
	JP 2009179559 A		13-08-2009
	JP 2009190967 A		27-08-2009
	JP 2009221099 A		01-10-2009
	KR 20080086542 A		25-09-2008
	US 2007135290 A1		14-06-2007
	WO 03011776 A1		13-02-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(72)発明者 ローゼンフランツ, アナトリー ゼット.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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

(72)発明者 タンジェマン, ジーン エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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

F ターム(参考) 4C059 GG04 GG11 SS01

4G062	AA11	BB01	BB07	CC09	CC10	DA01	DA02	DA03	DB05	DB06
DC01	DD01	DE01	DF01	EA01	EB01	EC01	ED01	EE01	EE02	
EE03	EE04	EE05	EF01	EG01	EG02	EG03	EG04	EG05	FA01	
FB01	FB02	FB03	FC01	FC02	FC03	FC04	FD01	FE01	FF01	
FG01	FG02	FG03	FH01	FJ01	FK01	FL01	FL02	GA01	GB01	
GC01	GD01	GE01	HH01	HH03	HH05	HH07	HH09	HH11	HH13	
HH15	HH17	JJ01	JJ03	JJ05	JJ07	KK01	KK04	KK05	KK07	
MM20	NN33	NN34	QQ20							