

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-255201

(P2004-255201A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.⁷

A61C 13/083

F I

A61C 13/083

テーマコード(参考)

4C059

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-109957 (P2004-109957)	(71) 出願人	595094600 トラスティーズ オブ ポストン ユニバーシティ
(22) 出願日	平成16年4月2日(2004.4.2)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(62) 分割の表示	特願平7-240127の分割	(74) 代理人	100071124 弁理士 今井 庄亮
原出願日	平成7年9月19日(1995.9.19)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(31) 優先権主張番号	307455	(74) 代理人	100075236 弁理士 栗田 忠彦
(32) 優先日	平成6年9月19日(1994.9.19)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

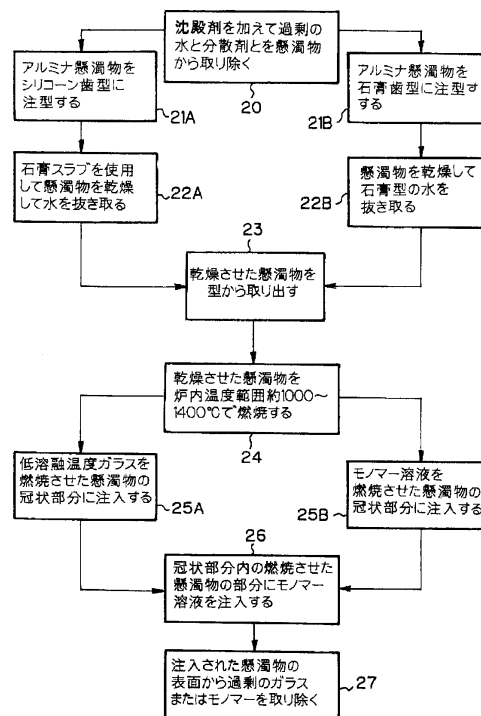
(54) 【発明の名称】 歯形および歯科用充填物を製造するための注入セラミック網状構造物を製造する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】天然歯の物理的および機械的性質により近い歯形を提供すること。

【解決手段】セラミック懸濁物を歯の形状の型に注型することによるセラミック網状構造物を製造するための方法に関する。懸濁物は、pH範囲約4~5を有し、ポリビニルアルコールの濃度範囲約0.5~1重量%を有する脱イオン水を含有する媒体に分散させたアルミナ粒子を含む。懸濁物を石膏歯型にスリップ注型し、成形された懸濁物を乾燥させて懸濁物より水を抜き取る。ついで、乾燥させた懸濁物を炉内温度範囲約1,000~1,400℃で燃焼させ、セラミック網状構造物を形成する。乾燥させた懸濁物を燃焼させた後、ランタンアルミノシリケートガラスをセラミック網状構造物の冠状部分に注入して、セラミック網状構造物内に厚さ範囲約1~2mmを有するガラス層を形成する。ついで、モノマー溶液をガラス層内のセラミック網状構造物の少なくとも一部に注入する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水および分散剤を含有する媒体中に分散されたセラミック粒子を含むセラミック懸濁物からセラミック網状構造物を製造するための方法であって、

前記懸濁物を型に注型し；

前記成形された懸濁物を乾燥して前記懸濁物から前記水を抜き取り；

前記乾燥した懸濁物を燃焼させてセラミック網状構造物を形成し；

前記セラミック網状構造物の少なくとも一部に金属合金を注入する；

各工程を含む方法。

【請求項 2】

水および分散剤を含有する媒体中に分散されたセラミック粒子を含むセラミック懸濁物からセラミック網状構造物を製造するための方法であって、

前記懸濁物を型に注型し；

前記成形された懸濁物を乾燥して前記懸濁物から前記水を抜き取り；

前記乾燥した懸濁物を燃焼させてセラミック網状構造物を形成し；

前記セラミック網状構造物の少なくとも一部に低溶融温度ガラスを注入する；各工程を含む方法。

【請求項 3】

水および分散剤を含有する媒体中に分散されたセラミック粒子を含むセラミック懸濁物からセラミック網状構造物を製造するための方法であって、

前記懸濁物を型に注型し；

前記成形された懸濁物を乾燥して前記懸濁物から前記水を抜き取り；

前記乾燥した懸濁物を燃焼させてセラミック網状構造物を形成し；

前記セラミック網状構造物の少なくとも一部にモノマーを注入し；前記型が、歯の形状であり；

低溶融温度ガラスを前記セラミック網状構造物の冠状部分に注入し；

前記セラミック網状構造物内に厚さ範囲 1 ~ 2 mm のガラス層を形成する工程を含み；前記部分が前記ガラス層内にある方法によって製造される歯形。

【請求項 4】

前記ガラス層が、硬度範囲 300 ~ 600 KHN と弾性モジュラス範囲 $1.056 \sim 1.76 \times 10^6$ kg/cm² ($15 \sim 25 \times 10^6$ psi) とを有する、請求項 3 に記載の歯形。

【請求項 5】

さらに、前記一部内に形成された中空部分を含む、請求項 3 に記載の歯形。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】

本発明は、天然歯の物理的および機械的性質を再現する歯形 (odontofoms) を製造するために使用されるセラミック網状構造物に関する。さらに、本発明は、歯科用充填物の製造方法、および、特に、修復物質として使用することのできる相互貫入網状構造物に関する。この修復物質は、マスターキャスト型 (mastercast molds) に遠心または圧力注型するか、あるいは、修復物質のブロックを機械加工することによって、充填物、例えば、インレー、オンレー、歯冠およびブリッジを製造するために使用される。

【従来の技術】

【0003】

図 1 を参照すると、天然歯エナメル質 10 は、歯冠 1 上の外側部分を覆う硬質で、かつ、ガラス様の物質である。成熟したエナメル質は、高度に無機質化しており、約 96 ~ 98 % の無機物質を含有する。その最も豊富な無機成分、すなわち、約 90 % は、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シアパタイト (hydroxyapatite) であり、これは、結晶質である。

【0004】

エナメル質10は、より柔らかい下層の象牙質12のための保護カバーを与えるので、硬度が重要なエナメル質の性質である。エナメル質10は、また、食物を粉碎、磨砕および咀嚼する咀嚼表面として機能する。特に、硬度は、歯のエナメル質が切れ込み (indentation) またはこすり (scraping) 等による変形に耐える能力の尺度であり、成熟したエナメル質は、クヌープの硬度数 [Knoop hardness number (KHN, すなわち、 Kg/mm^2 で表される所定の負荷対切れ込み面積の比)] 約200 ~ 500 KHNを示す。歯のエナメル質のマイクロ硬度 (microhardness) の測定は、咀嚼力についてのそのプラスチック性を評価するのみならず、また、修復物の選択を考えるうえで貴重である。

10

【0005】

一般に、エナメル質10の密度は、その表面から象牙エナメル境11へと小さくなる。さらに、エナメル質10の厚さは、歯の種々の領域にわたって変動し、歯のタイプによっても互いに異なる。例えば、大白歯の咬頭にわたって、エナメル質は、平均厚さ約2.6 mmであり；小白歯の咬頭にわたって、それは、約2.3 mmであり；切歯の切端にわたって、それは、約2 mmの厚さである。エナメル質10は、歯頸領域に向かって、次第に薄くなり、その厚さは、セメントエナメル境13に向かって、さらに薄くなる。エナメル質の及ぶ範囲は、通常、セメントエナメル境13で終わる。

【0006】

エナメル質は、半透明であるので、エナメル質の色は、一部、その厚さに依存する。このために、エナメル質は、その下にある構造物の種々の色を呈する。かくして、エナメル質が厚くなり、したがって、より不透明となる時、それは、その固有の色を反映し、灰色または青みがかった色を呈する。しかし、エナメル質が比較的薄い時、それは、その下のほぼ黄色の象牙質を反映し、黄白色の外観となる。

20

【0007】

その厚さまたは色にかかわらず、エナメル質は、咀嚼表面として適切に機能するために、硬質であり、その硬度のみでは、咀嚼中に各歯にかかる圧力にエナメル質を耐えさせるに十分ではない。対照的に、エナメル質の硬度は、その脆性によって示されるように、構造的な弱さを示す。事実、天然のエナメル質は、開裂および破損することが立証されている。しかし、大部分、エナメル質は、咀嚼圧に耐え、これは、一部、その下の象牙質のクッション効果によるものである。エナメル質は、比較的高い弾性モジュラス、例えば、約 1.9×10^6 psi を有し、これは、それが極めて脆いことを示唆し、比較的低い引っ張り強さ、例えば、約 11,000 psi は、それが硬質の構造を有することを示唆する。象牙質12は、他方、圧縮強さ約 40,000 psi を有する高度に圧縮性の組織であり、その上のエナメル質に対してクッションとして機能する。かくして、上記考察した性質に加えて、歯の咀嚼力に耐える能力は、エナメル質10と象牙質12との間の物理的および機械的相関に関係づけられる。

30

【0008】

図1に示したように、象牙質12は、歯の構造の最も大きい単一の構成部分を構成し、ほとんど歯の全長にわたって伸びている。象牙質12は、歯冠1上をエナメル質10によって覆われ、歯根2上をセメント質14によって覆われている。象牙質12の内部表面は、主として髄質組織18を含有する髄質空洞16の壁を形成する。さらに、髄質空洞16の壁は、象牙質12の外部表面の輪郭に緊密に符合する。

40

【0009】

象牙質および骨は、一般に、天然のセラミック複合体である。化学的には、象牙質12は、有機物質および無機物質によって構成されている。上記したように、無機物質としては、ヒドロキシアパタイト [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] 形態のリン酸カルシウムが挙げられる。有機物質は、主として、コラーゲン状の物質である。ヒドロキシアパタイト粒子は、セラミックであり、コラーゲン状の物質、有機ポリマーによって互いに結合されている。

50

【 0 0 1 0 】

象牙質 1 2 の硬度は、エナメル質の硬度よりも低い、一般に、セメント質または他の骨よりも高い。さらに、マイクロ硬度値は、象牙質 1 2 の種々の層（図示せず）において変動する。無傷の象牙質 1 2 の最も高いマイクロ硬度値は、一般に、象牙質エナメル境 1 1 より約 4 5 0 μm の領域で生じ、平均 K H M 約 7 0 を有する。最も低いマイクロ硬度値は、例えば、約 2 0 K H M であり、髄質から約 1 0 0 μm の距離の象牙質の最深部層で見られる。さらに、年齢が進むにつれて、象牙質 1 2 のマイクロ硬度は、高くなる傾向がある。象牙質、エナメル質および修復物質の代表的なマイクロ硬度値を比較すると、表 I のようになる。

[表 I]

10

【 0 0 1 1 】

表 Iマイクロ硬度値の比較

物質	K H M
象牙質	6 5
エナメル質	3 0 0
シリケートセメント	7 0
金（純金）	3 2
アマルガム	9 0

20

【 0 0 1 2 】

象牙質は、硬質の構造物と考えられるが、それは、また、上記したように、比較的脆性で、かつ、非弾性のエナメル質を支えるのに重要な弾性を有する。象牙質は、弾性モジュラス約 $1.67 \times 10^6 \text{psi}$ を有する。さらに、象牙質の引っ張り強さは、例えば、約 6, 0 0 0 psi であり、緻密質のそれよりも小さい。

30

【 0 0 1 3 】

修復物質は、一般に、3つの判定基準：十分な硬度、適切な適合性および許容可能な美観、例えば、色の符合について試験される。しかし、これら3つのうち、美観が、修復物質の選択の決定因子となることが多い。複合樹脂およびセラミックスは、一部、それらが患者の天然歯の色に符合することができるという理由により、広範に使用されている。複合樹脂は、ポリマーマトリックス中のガラスによって構成することができる。しかし、この組み合わせは、軟質のポリマーが失われるので、充填物の早い摩耗を生じ、ガラス充填物が、残るポリマーより飛び出す。早い摩耗速度ゆえに、修復物の強度が早く失われることとなる。修復セラミックスも、また、問題である。比較的高い硬度にもかかわらず、セラミック物質は、また、一般に、脆く、それらは、微小な変形にも耐えることができず、破損する。かくして、現在の複合樹脂物質の摩耗性およびセラミック充填物の大きな亀裂は、現在使用可能な修復物質を著しく限定させている。

40

【 0 0 1 4 】

歯学部 of 学生は、一般に、患者の歯を治療する前に、実験室で、歯を修復することを学習する。しかし、抜き取った歯には、供給上の制限があり、そこで、学生は、学習のために歯形を使用することが多い。さらに、研究目的用の適当な患者が少ないので、学生は、卒業および免許のために、一部、修復用の歯形を切断し製造する能力について試験を受ける。現在の歯形は、成形された白色のプラスチックからなる。しかし、このようなプラスチックの歯は、機械的性質、例えば、硬度または弾性モジュラス、あるいは、物理的性質、例えば、歯科用ハンドピースをダイヤモンドバーで切開する時の歯構造物の感触の点で

50

、ほとんどまたは全く天然歯に類似していない。かくして、現在使用されている歯形は、教育または研究の目的に対し、天然歯の構造を表現し、教示するのに不適切である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

かくして、学生に患者についての歯科治療を適切に勉強させ、このような学生の歯科医としての資質を高めるための広範に研究に使用するのに、天然歯の物理的および機械的性質により近い歯形の必要性が生じている。さらに、ポリマー類の優れた修復性をセラミックスの修復性と組み合わせ、ポリマー類の欠点を回避する修復物質の必要性が生じている。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の一実施態様は、セラミック懸濁物よりセラミック網状構造物を製造するための方法である。懸濁物としては、水と分散剤とを含有する媒体中の分散されたセラミック粒子が挙げられる。本方法は、懸濁物を型に注型し、成形された懸濁物を乾燥して、懸濁物から水を抜き取る工程を含む。ついで、乾燥された懸濁物は、燃焼されて、セラミック網状構造物を生成し、モノマーが、セラミック網状構造物の少なくとも一部に注入される。これとは別に、金属、例えば、セラミックよりも少なくとも約50 低い融点を有する金属合金または低熔融温度ガラスを、セラミック網状構造物の少なくとも一部に注入してもよい。適当なガラスは、約900 未満、例えば、約450~900 の範囲の熔融温度を有する。本発明のもう一つの実施態様は、セラミック懸濁物を歯の形状の型に注型することによって、セラミック懸濁物からセラミック網状構造物を製造するための方法である。懸濁物としては、pH範囲約4~5を有する脱イオン水と分散剤、例えば、濃度範囲約0.5~2重量%のポリビニルアルコールとを含有する媒体中に分散された粒子が挙げられる。本方法は、懸濁物を型に注型し、成形された懸濁物を乾燥して、懸濁物から水を抜き取る各工程を含む。ついで、乾燥された懸濁物は、炉内、温度範囲約1,000~1,400 で燃焼して、セラミック網状構造物を生成させる。燃焼が完了した後、過剰の水とポリビニルアルコールとは、セラミック網状構造物より取り除かれ、低熔融温度ガラス、例えば、ランタンアルミノシリケートガラスが、燃焼した懸濁物の冠状部分に注入され、燃焼した懸濁物内に厚さ範囲約1~2mmのガラス層を形成する。ついで、モノマーが、ガラス層内のセラミック網状構造の少なくとも一部に注入される。

20

30

【0017】

本発明のさらにもう一つの実施態様は、セラミック懸濁物を型内に注型して、修復物質のブロックを形成することによって、セラミック懸濁物からセラミック網状構造物を製造するための方法である。懸濁物としては、径範囲約0.1~10 μm を有し、pH範囲約2~6およびpH範囲約8~11からなる群より選択されるpHを有する脱イオン水と、分散剤、例えば、濃度範囲約0.1~2重量%のポリビニルアルコールとを含有する媒体中に分散されたセラミック粒子が挙げられる。本方法は、懸濁物を型に注型し、成形された懸濁物を乾燥して懸濁物から水を抜き取る各工程を含む。ついで、乾燥された懸濁物は、炉内、温度範囲約600~1,400 で燃焼して、セラミック網状構造物を生成させる。例えば、分散されるセラミック粒子が金属酸化物である場合、懸濁物は、炉内、温度範囲約1,000~1,400 で燃焼される。しかし、分散されるセラミック粒子が長石を含むガラスである場合、代わりに、懸濁物は、炉内、温度範囲約600~1,200 で燃焼される。ついで、セラミック網状構造の少なくとも一部に、モノマーが注入される。注入されるモノマーは、1つ以上のモノマー類を含む溶液であってもよい。また、懸濁物を型に注型する前または後に、沈殿剤、例えば、アセトンまたはクエン酸を懸濁物に加えて、過剰の水と分散剤とを取り除く。

40

【0018】

燃焼した懸濁物、すなわち、セラミック網状構造物へのモノマー、ガラスもしくは金属注入、または、一部ガラス注入したセラミック網状構造物へのモノマー注入を基体とした

50

修復物質は、耐摩耗性および強度の点で、現在使用可能な充填物、例えば、複合樹脂およびセラミック充填物に優る利点を示す。このような修復物質が、従来の複合樹脂およびセラミックスに較べて、耐摩耗性および可撓性が改良されているのは、技術的な利点である。本発明に従い製造される修復物質において、咀嚼表面、例えば、冠状部分にガラス注入すると、硬質で、耐摩耗性の充填物を与えるという技術的な利点が存在する。例えば、ガラス層は、硬度範囲約300～600 KHNと弾性モジュラス範囲約15～25×10⁶ psiとを有する。また、それは、曲げ強さ約240 MPaを有し、モノマーを注入された内部は、曲げ強さ約80 MPaを有する。例えば、本発明に従い製造されるモノマー注入修復物質より製造されるインレー、オンレー、歯冠またはブリッジは、天然歯または金属充填支持構造物に樹脂セメントで固着させることができる。さらに、金属合金注入修復物質より製造される充填物は、硬質であるが、また、柔軟であり、容易に機械加工することができる。

10

【0019】

本発明が、厚さ約1.5 mm、例えば、約1～2 mmを有するガラス層を冠状部分に形成し、これが天然歯のエナメル質に類似している歯形を生成するは技術的な利点である。冠状部分の注入ガラス層の深さが天然エナメル質の深さに近似し、歯形の充填物調製が天然歯のこのような充填物の調製に非常に類似しているというのもう一つの技術的な利点である。また、研究目的に対しては、このような歯形は、現在の歯形、例えば、プラスチックの歯よりも調製および修復の評価について、より現実的な対象を提供する。ガラス注入した冠状部分をエッチングまたは機械加工することによって、天然歯に存在する虫歯を本発明の歯形でシミュレーションできることも技術的な利点である。これは、歯形に対してさらに現実感を加える。

20

【0020】

他の目的、利点および特徴は、本発明の以下の詳細な記載および図面を参考とすることによって明らかとなるであろう。

本発明およびその技術的な利点をより完全に理解しやすくするために、添付の図面を参照しつつ、以下、説明する。図面において、

図1は、天然歯の断面図である。

図2は、本発明の方法の実施態様の各工程を表すフローチャートである。

図3は、本発明の方法によって製造される歯形の断面図である。

図4は、本発明の方法のもう一つの実施態様の各工程を表すフローチャートである。

30

【発明の実施の形態】**【0021】**

第1の実施態様において、本発明は、耐摩耗性を改良されたセラミック、ガラスおよびモノマーの相互貫入網状構造物を生成させることを含む。図2を参照すると、本方法の実施態様は、セラミック粒子懸濁物の型へのコロイドでの注型を含む。この方法は、物質のコロイド処理に基づく。コロイド処理は、2つの物質の緻密な混合を含み、その一つは、分散相またはコロイドと称され、例えば、セラミック粒子であり、これは、第2の物質全体に、微細に分散された状態で均一に分布している。第2の物質は、分散媒と称され、例えば、脱イオン水である。分散媒は、コロイド懸濁物として公知の物質の固体、液体もしくは気体、および、混合物である。

40

【0022】

懸濁物のセラミック粒子は、金属酸化物、例えば、アルミナおよびジルコニア、または、長石を含むガラス類、例えば、ナトリウムおよびカリウム長石ならびにあられ石ガラス類等である。懸濁物の機械的性質は、色と同様に、セラミック粒子の選択によって変わる。アルミナ懸濁物は、pH範囲約2～6、例えば、約4～5を有する脱イオン水中で生成する。酸、例えば、硝酸またはクエン酸を脱イオン水に加えて、pHを低くすることもできる。

【0023】

分散剤を脱イオン水に加えて、懸濁物全体へのセラミック粒子の実質的に均一な分散を

50

促進することもできる。適当な分散剤としては、酸、例えば、安息香酸およびアクリル酸；アルコール類、例えば、ポリビニルアルコール；有機ポリマー類、例えば、ポリビニルピロリドンおよびセルロース、例えば、セルロースエステル；シリケート類、例えば、ナトリウムシリケート；および、これらの誘導体が挙げられる。安息香酸としては、さらに、*p*-ヒドロキシ安息香酸および *p*-アミノ安息香酸が挙げられ、アクリル酸としては、メタクリル酸が挙げられる。分散剤がポリビニルアルコールである場合、それは、濃度約 0.5 ~ 2 重量%の水溶液であってもよい。懸濁物は、セラミック粒子の分散をさらに促進するために混合、例えば、音波粉碎される。例えば、超音波発生器、具体的には、ヒートシステムズウルトラソニケータ (Heat Systems Ultrasonicator) を使用することができ、懸濁物は、25%パワーレベルで約 5 ~ 20 分間、音波粉碎される。図 2 の工程 20 において、沈殿剤を懸濁物に加え、注型する前に、過剰の水および分散剤を除去する。例えば、分散剤がポリビニルアルコールである場合、非溶剤、例えば、アセトンを加えて、より高濃度のセラミック懸濁物を沈殿させる。これとは別に、注型後、沈殿剤を懸濁物に加えることもできる。にもかかわらず、沈殿剤を懸濁物に加える時、沈殿物は、コアサベート (coacervate)、すなわち、静電引力によって互いに結合されたコロイド状液滴の凝集物となる。

10

【0024】

アルミナ懸濁物 (コロイド) は、工程 21A に記載したように、歯のゴム型に注型される。ゴム型は、シリコン、ポリスルフィドまたはポリマー基体ゴム製である。ゴム型は、それらが容易に変形して乾燥した懸濁物を取り出すことができるので、望ましい。このような歯型の基部が露見し、硫酸カルシウム半水和物基体の物質のスラブ、例えば、石膏スラブが懸濁物と接触した型に固化される。工程 22A に従い、硫酸カルシウム物質は、懸濁物より水を抜き取り、懸濁物を乾燥させ、それにより、アルミナ物質を固化する。好ましくは、懸濁物は、このようにして、型より取り出される前に、約 24 時間乾燥される。

20

【0025】

これとは別に、懸濁物は、工程 21B に記載したように、石膏型に注型、すなわち、スリップキャスト (slip cast) することもできる。硫酸カルシウム半水和物基体の物質、例えば、石膏は、このような型を製造するのに使用される石膏の共通の成分であり、工程 22B に従い、懸濁物より石膏内に水を抜き取る。乾燥された懸濁物を抜き取るために、このような石膏型を破壊することが必要であることもある。にもかかわらず、このような型は、安価であり、容易に製造することができ、石膏は、再使用することもでき、廃棄することもできる。

30

【0026】

工程 23 に示したように、型から乾燥した懸濁物を取り出した後、乾燥したアルミナ懸濁物は、工程 24 に従い、炉内、温度範囲約 1,000 ~ 1,400 で燃焼される。熱的なショックを回避するために、乾燥させた懸濁物は、冷たい炉に置かれ、徐々に、燃焼温度に加熱される。例えば、炉の温度は、速度約 2 ~ 15 /分、で、所望の燃焼温度に到達するまで上昇させる。

【0027】

工程 25A を参照すると、ついで、燃焼した懸濁物の冠状部分に、ガラス、例えば、ランタンアルミノシリケートガラスまたはポロシリケートガラスあるいはこれらの組み合わせを注入し、約 1,100 で約 0.5 ~ 1 時間加熱する。これは、ガラス層の深さ約 1 ~ 2 mm を達成する。これとは別に、工程 25B に示したように、燃焼した懸濁物の冠状部分にモノマー、例えば、光硬化もしくは熱硬化されるモノマーを注入することもできる。このようなモノマー類、例えば、トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDM A) および 2,2-ビス[4(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ-プロピルオキシ)-フェニル]プロパン (BIS-GMA) の混合物は、硬度範囲約 40 ~ 少なくとも約 60 KHN と曲げ強さ範囲約 50 ~ 80 MPa とを有する。例えば、熱硬化されるモノマーは、低温加熱炉内で、約 40 ~ 75 の温度範囲で約 24 時間硬化させられる。さら

40

50

に、カンファーロキノンおよび過酸化ベンゾイルをモノマーに加えて、光硬化を行うこともできる。このような光硬化モノマーは、可視青色スペクトルの光で約15分間硬化することができる。

【0028】

適当なモノマー類としては、アクリル系モノマー類、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、TEGDMAおよびBIS-GMAが挙げられる。他の適当なモノマー類としては、ウレタンジメタクリレート (UDM)、ビフェニルジメタクリレート (BPDM)、n-トリグリシン-グリシジルメタクリレート (NTGE)、および、ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEG-DMA)が挙げられる。このようなモノマー類は、単独でも使用することができ、あるいは、2つ以上のモノマー類を組み合わせ10
て使用することもできる。さらに、コロイドシリカをモノマーに加えて、その屈折率を変えることもできる。モノマーの屈折率を変えることによって、歯形または充填物の色を調整することもできる。さらに、個々のモノマー類 (またはモノマー溶液) にアセトンを加えて、それらの粘度を変えたり、注入速度を制御することもできる。

【0029】

セラミック網状構造物に金属合金を加えて、金属合金層を形成することもできる。適当な金属合金は、セラミック網状構造物よりも少なくとも約50 低い融点を有する。例えば、セラミック網状構造物がアルミナを含む場合、金属合金は、少なくとも約60重量%の金と少なくとも約5~10重量%のパラジウムもしくは白金またはこの両者を含む。この10
のような金注入セラミックは、非常に延性であり、セラミック網状構造物の適当な調整は、注入された金属の多くの性質を保持する金属-セラミック物質を生ずる。これら性質としては、屈曲および光沢の増大ならびに亀裂抵抗性の増大が挙げられる。

【0030】

工程26に記載したように、燃焼した懸濁物は、少なくとも一部、ガラスもしくはモノマー (または金属合金) 層内にあり、光硬化もしくは熱硬化されるモノマーまたはこの両者15
を注入することができる。上記考察したように、注入に使用されるモノマーは、それが注入される部分の機械的性質を変化させるように選択される。さらに、モノマーのタイプは、冠状部分が硬質となるように、例えば、硬度約40~少なくとも約60KHMとなり、内部部分は、より軟質となるように、変更される。これとは別に、燃焼した懸濁物が歯科用充填剤の一部として使用される場合には、燃焼した懸濁物の全体にモノマーまたは金20
属合金が注入される。

【0031】

過剰のガラス、モノマーまたは金属合金は、工程27に記載したように、例えば、空気摩擦または研削を使用することによって、注入した懸濁物の表面から取り除かれる。空気摩擦を使用して、アルミナ粒子を含有する燃焼した懸濁物からガラスまたはモノマーを取り除く場合には、平均径約50 μmを有するアルミナ粒子が、耐摩耗剤として好ましい。この25
ようなアルミナ粒子は、それらが、燃焼または注入した懸濁物の夾雑を最小とするので、耐摩耗剤として好ましい。

【0032】

図3を参照すると、本発明に従い製造される歯形30の断面図が示されている。歯形30は、歯の形状をした型 (図示せず) に注型される。上記考察したように、型は、ゴム、30
例えば、シリコン; 石膏; または、スプリット金属型であってもよい。ガラス層32は、歯形30の冠状部分に注入され、これは、健康な歯肉上に露出し、歯冠31の表面下の深さ約1~2mmに伸びる天然歯の部分に相当する。適当なガラス類としては、ランタンアルミノシリケートガラス、ポロシリケートガラスまたはこれらガラス類の組み合わせ、あるいは、他の低溶融温度ガラス類が挙げられる。ガラス層32は、深さ約1~2mmを有し、歯形30の冠状部分全体に均一に注入される。これとは別に、上記考察したように、モノマーを歯形30の冠状部分に注入することもできる。このようなモノマーは、冠状部分の硬度を達成し硬度を増大するように選択されるが、ガラス層で達成されるものよりも硬度が低い。40

【0033】

また、歯形30の少なくとも第1の部分34は、ガラス層32内に第2の部分36を含み、モノマーを注入され、第1の部分34がガラス層のそれらとは異なる物理的および機械的性質を有し、一般に、天然の象牙質のそれらと類似している。例えば、ガラス層は、硬度範囲約300~600KHN、弾性モジュラス範囲約15~25×10⁶psiを有する。また、ガラス層は、曲げ強さ約240MPaを有する。さらに、髄質空洞（図示せず）は、第1および第2の部分34および36中で中空であってもよい。例えば、髄質空洞は、髄質の物理的および機械的性質ならびに色にそれが類似しているため、選択されるゲル、アクリル系、または、もう一つの物質で満たされる。また、ガラスもしくはモノマーまたは金属合金層を酸エッチングまたは機械加工することによって、天然歯に見られる虫歯をこのような歯形でシミュレーションすることができる。

10

【0034】

第2の実施態様において、本発明は、懸濁物にモノマーを注入させて、歯科用充填物、例えば、歯科用オンレー、インレー、歯冠およびブリッジの製造に使用するのに適当な物質を製造するための方法を含む。適当な修復物質は、機械的性質、例えば、弾性モジュラスを備えた構造を有し、天然歯の象牙質の機械的性質に類似した構造を有する。現在、充填用および充填物、例えば、セラミック歯冠を試験するために、支持構造物として、アクリル系および金属が使用されている。しかし、これら物質の機械的性質は、天然の象牙質の機械的性質とはるかに異なり、かくして、劣った結果を与える。

【0035】

この第2の実施態様は、また、セラミック粒子のコロイド処理を含む。セラミック粒子は、再度、金属酸化物および長石を含むガラス類を含んでもよい。粒子は、平均粒子寸法約0.1~10mmを有する。図4を参照すると、物質のコロイド処理は、セラミック粒子を使用して懸濁物を生成させることによって達成される。工程40を参照。セラミック粒子が金属酸化物、例えば、アルミナまたはジルコニアである場合には、工程41に記載したように、濃度約0.15~5重量%のドーパントをセラミック粒子と混合し、焼結温度を変化、すなわち、増減し、粒子の成長およびセラミック懸濁物の緻密化を制御する。ドーパントは、金属酸化物の物質移動を行う。焼結温度、粒子の成長、緻密化は、選択されるドーパントおよびその性質とともに変動する。これらドーパントは、CaO、SiO₂、TiO₂、Fe₂O₃、Cr₂O₃、MgO、ZnO、Li₂O、Na₂O、K₂OおよびPbOからなる群より選択される。さらに、工程40の懸濁物は、単一タイプのセラミック粒子を含有してもよく、数タイプのセラミック粒子の組み合わせを含有してもよい。

20

30

【0036】

適当な懸濁物においては、約100gのセラミック粒子を約150mlの脱イオン水に加え、混合、例えば、超音波発生器で音波粉碎する。ヒートシステムズウルトラソニケータを使用する場合、懸濁物は、約25%パワーで約10分間音波粉碎される。約0.1~2重量%のポリビニルアルコールを含有する約150mlの溶液をセラミック懸濁物に加える。ついで、懸濁物のpHを調整して、懸濁物を酸性または塩基性とする。酸性である場合には、pHは、約2~6の範囲、例えば、約4~5の範囲に低下させる。酸、例えば、硝酸またはクエン酸を脱イオン水に加えて、pHを低下させる。塩基性である場合には、pHは、約8~11、例えば、約9~10に高める。水酸化物、例えば、水酸化ナトリウムを脱イオン水に加えて、pHを高める。

40

【0037】

pHの調整後、懸濁物を再度超音波粉碎する。ヒートシステムズウルトラソニケータを使用する場合には、懸濁物は、約25%のパワーで約15分間音波粉碎される。懸濁物の混合が完了した後、工程42に記載したように、非溶剤、例えば、アセトンまたはクエン酸を使用して、濃縮させたセラミック懸濁物を生じさせる、すなわち、沈殿させる。これら非溶剤は、ポリビニルアルコールを水に不溶性とする。

【0038】

ついで、懸濁物（またはコアサベート）を、ゴム、石膏またはスプリット金属型に遠心

50

注型または圧力注型する。遠心注型は、約 3,000 rpm で約 0.25 ~ 2 時間行う。これとは別に、圧力成形または濾過注型を使用することもできる。圧力成形においては、型は、ダイ中に置き、ついで、懸濁物をダイの頂部に置く。ついで、例えば、ピストンを使用するかまたは圧縮空気によって、懸濁物に圧力を加えて、懸濁物を型内に押し込む。加えられる圧力は、約 500 ~ 25,000 psi の範囲である。

【0039】

再度、図 4 を参照すると、工程 43A に示したように、懸濁物は、ゴム型に注型される。型の基部を開放して、懸濁物を露出させ、硫酸カルシウム半水和物基体の物質のスラブ、例えば、石膏スラブを懸濁物に直接接触させて置く。工程 44A に従い、このような硫酸カルシウム物質は、懸濁物より水を抜き取る。これとは別に、工程 43B に従い、懸濁物を石膏型に注型、すなわち、スリップ注型することもできる。型から取り出す前に、懸濁物を乾燥させ、残留分散剤を燃焼させて除くために炉内に置く。工程 44B 参照。例えば、ポリビニルアルコールを燃焼して除くためには、懸濁物は、約 600 に加熱される。

10

【0040】

乾燥された懸濁物を型から取り出し、炉内に置き、収縮が約 1% 未満となるように、燃焼、例えば、焼結する。工程 45 および 46 参照。燃焼温度は、懸濁物に含まれる特定のセラミック粒子に従い、変動する。長石を含むガラスの場合には、例えば、燃焼温度は、約 600 ~ 1,200 の範囲内である。しかし、セラミック粒子が金属酸化物である場合には、この温度は、約 1,000 ~ 1,400 の範囲内である。上記考察したように、熱的なショックを回避するために、乾燥した懸濁物は、冷たい炉内に置かれ、徐々に燃焼温度に加熱される。例えば、炉の温度は、速度約 2 ~ 15 / 分で、所望の燃焼温度に到達するまで高められる。

20

【0041】

工程 47 を参照すると、懸濁物、すなわち、セラミック網状構造物にコーティング剤、例えば、シラン、および、セラミックの屈折率に近い屈折率を有するモノマーが注入され、半透明の物質を生成させる。適当なモノマー類は、光硬化または熱硬化されるモノマーあるいはこの両者からなる。例えば、上記考察したように、熱硬化されるモノマー類は、低温加熱炉内、約 40 ~ 75 の温度で、約 24 時間硬化され、他方、光硬化されるモノマーは、可視青色スペクトルの光で、約 15 分間硬化される。

30

【0042】

再度、適当なモノマー類としては、アクリル系モノマー類、例えば、HEMA、TEGDMA および BIS-GMA が挙げられる。他の適当なモノマー類としては、UDM、BPDM、NTGE および PEG-DMA が挙げられる。再度、これらモノマー類は、単独で使用されてもよく、2 つ以上のモノマー類を組み合わせて使用されてもよい。さらに、上記考察したように、コロイド状のシリカをモノマーに加えて、その屈折率を変化させてもよい。モノマーの屈折率を変化させることによって、充填物または修復物質の色を調整することができる。このようなモノマー類の注入は、それらの粘度に依存するが、約 1 ~ 24 時間かかる。個々のモノマー類（またはモノマー溶液）にアセトンを加えて、それらの粘度を変化させ、それにより、注入速度を制御することもできる。

40

【実施例】

【0043】

本発明は、以下の実施例を検討することによってさらに明瞭となるが、これら実施例は、ただ単に、本発明の使用を例示することを意図したものである。セラミック懸濁物は、脱イオン水と濃度範囲約 0.5 ~ 2 重量% のポリビニルアルコールとを含有する媒体中に長石を含むガラスセラミック粒子を分散させることによって製造した。懸濁物は、黄銅の型に濾過注型されて、円板を形成し、成形された懸濁物円板は、乾燥した。さらに、円板は、少なくとも約 600 に加熱され、ポリビニルアルコールを燃焼させて除いた。

【0044】

乾燥した懸濁物円板は、ついで、燃焼、例えば、1,000、1,050、および

50

1, 100 で焼結させて、セラミック網状構造物を形成し、セラミック網状構造物の最小収縮を生じさせ、これを変化させた。燃焼後、円板をTEGDMA、BIS-GMAおよびHEMAを含む十分な量のモノマー溶液を含有するガラス円板内に置き、セラミック網状構造物に注入した。モノマー注入された円板は、ついで、上記考察したように、熱および光硬化した。寸法1.5mm×2.0mm×2.5mmのバーを円板より機械加工し、平均粒子寸法15μmを有するダイヤモンドパストで研磨した。バーの曲げ強さは、以下の表IIのようにして、決定した。

[表II]

【0045】

表II

10

燃焼温度	屈曲強さ
1,000℃	25.34±3.68MPa
1,050℃	81.25±11.96MPa
1,100℃	90.15±13.65MPa

【0046】

第4の円板を1,050 で燃焼し、モノマー溶液を注入する前に、シランコーティング剤を注入した。この円板より機械加工されるバーの曲げ強さは、117.70±15.07MPaと決定された。シラン注入されたセラミック網状構造物を除いて、各網状構造物は、注入されたセラミックよりも低い曲げ強さを有していた。

20

【0047】

従来の歯科用複合樹脂は、セラミック充填剤のわずか60体積%を有する修復物質を生成する。しかし、本発明の方法は、セラミック充填剤の約65~90体積%の範囲内の修復物質を生成することができる。金属支持構造物上に形成される修復は、咬合を改良しすぎないで、咬合表面と内部表面とをわずかに調整するだけで、さらなる改良なくして、使用することができる。かくして、本方法は、歯科用充填物を直接製造するために使用することができる。しかし、懸濁物をブロックに成形、例えば、圧力成形した時、セラミック機械加工システムは、オンレー、インレー、歯冠およびブリッジを製造するために使用することができる。燃焼および注入された懸濁物のブロックは、歯科学および医学用の移植片を製造するために使用することができる。歯の代替用の歯科学的移植片および骨または関節代替用の医学的移植片は、モノマー（または金属合金あるいはガラス）を注入された懸濁物のブロックより製造することができる。このような物質は、特に、コンピュータ補助設計-コンピュータ補助機械加工(CAD-CAM)システムおよびコピー磨砕システム、例えば、Mikrona Corporationの登録商標セレイ(Celay)コピー磨砕システムに有効である。

30

【0048】

本発明の方法は、乾燥したセラミック懸濁物にモノマー、ガラスまたは金属合金を注入することによって修復物質を製造することができる。従来の複合材料は、網状構造に分散されたばらばらの孤立した相を有する。相互貫入網状構造を有する物質は、2つの異なるタイプの物質の絡み合いを含む。この絡み合った網状構造は、機械的性質の改良された単一の物質を生成する。本物質は、一つの物質の開放気孔網状構造の孔を第2の物質で満たすことによって製造することができる。第1の物質の孔が全体に連続している時、毛管現象を利用して、第2の物質を孔に引き込み、相互貫入網状構造を生成させることができる。

40

【0049】

注入された懸濁物は、セラミック粒子が相互に連続し、モノマー（もしくは金属合金またはガラス）で絡み合っているため、充填剤が抜け落ちない改良された修復物質を生成す

50

る。充填剤の含量が高く、モノマーおよびセラミック充填剤の相互貫入網状構造ゆえに、摩耗は、減少する。本物質は、また、モノマー（もしくは金属合金）の可撓性ゆえに、全てセラミックの充填物よりも屈曲力に耐えることができる。

【0050】

本発明の他の実施態様は、本明細書の考察または本明細書に開示された発明の実施により当業者には明らかとなるであろう。本発明の実施の形態および実施例を上記したが、これらは、例を示すものであり、本発明の範囲は、これらによって、何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した請求項によってのみ、本発明の範囲が決定されることを理解する必要がある。

【図面の簡単な説明】

10

【0051】

【図1】天然歯の断面図である。

【図2】本発明の方法の実施態様の各工程を表すフローチャートである。

【図3】本発明の方法によって製造される歯形の断面図である。

【図4】本発明の方法のもう一つの実施態様の各工程を表すフローチャートである。

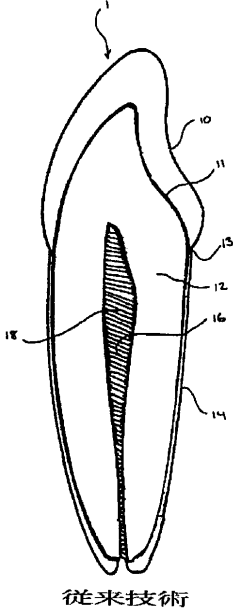
【符号の説明】

【0052】

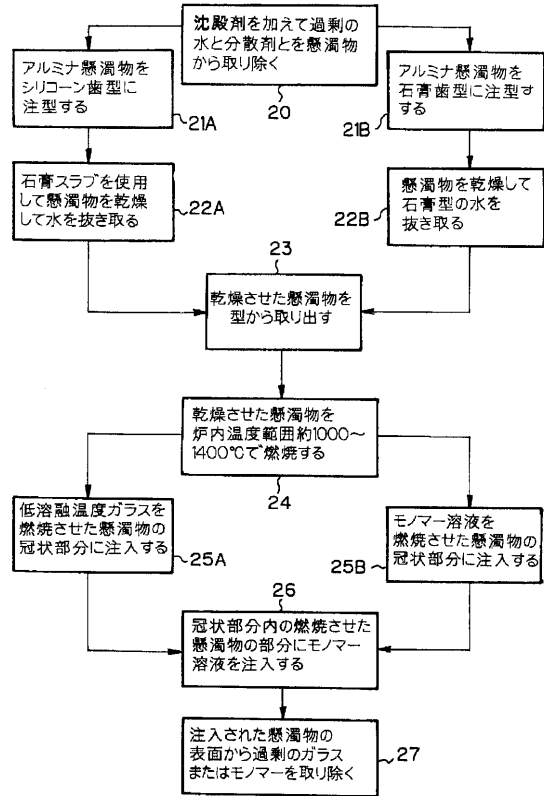
- 1 歯冠
- 10 エナメル質
- 11 象牙エナメル境
- 12 象牙質
- 13 セメントエナメル境
- 14 セメント質
- 16 髄質空洞
- 18 髄質組織
- 30 歯形
- 32 ガラス層
- 34 第1の部分
- 36 第2の部分

20

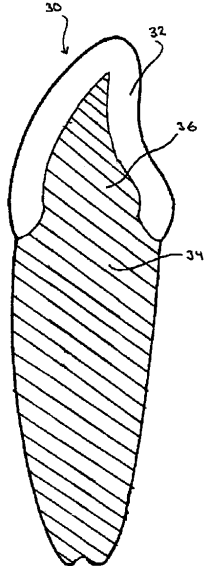
【図1】



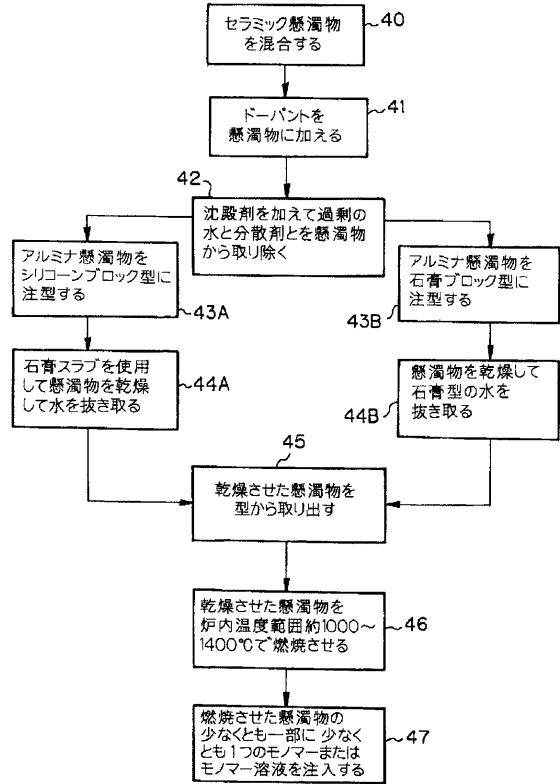
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ラッセル・エイ・ジョーダーノ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 7 7 6 , サンベリ , エヴァーグリーン・ロード 4 6

Fターム(参考) 4C059 GG04 GG08 GG13 GG15