

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成30年1月18日 (2018.1.18)

【公表番号】特表2017-511292(P2017-511292A)

【公表日】平成29年4月20日 (2017.4.20)

【年通号数】公開・登録公報2017-016

【出願番号】特願2016-559594(P2016-559594)

【国際特許分類】

C 0 3 B 32/02 (2006.01)

C 0 3 C 3/083 (2006.01)

C 0 3 C 3/085 (2006.01)

C 0 3 C 3/087 (2006.01)

C 0 3 C 3/093 (2006.01)

C 0 3 C 3/097 (2006.01)

A 6 1 C 13/083 (2006.01)

A 6 1 C 5/77 (2017.01)

【 F I 】

C 0 3 B 32/02

C 0 3 C 3/083

C 0 3 C 3/085

C 0 3 C 3/087

C 0 3 C 3/093

C 0 3 C 3/097

A 6 1 C 13/083

A 6 1 C 5/10

【手続補正書】

【提出日】平成29年11月30日 (2017.11.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ZrO₂、HfO₂またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスブランクを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 d₅₀ = x、0.3 μm < x < 1.5 μmを有する工程と、

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

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

を含む方法。

【請求項 2】

ZrO₂、HfO₂またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラスブラン

クを製造する方法であって、

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 < Y < 350$ および $T_{AU} > 1400$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程とを含む方法。

【請求項 3】

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A 、 $5 K / 秒 < A < 100 K / 秒$ で、温度 T_M 、 $T_M > 600$ 、特に $600 < T_M < 650$ まで行う工程とを含む方法。

【請求項 4】

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 < T_{AU} < 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H > 1$ 時間にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程とを含む方法。

【請求項 5】

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 < T_{AU} < 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H > 1$ 時間にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 < Y < 350$ および $T_{AU} > 1400$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A 、 $5 K / 秒 < A < 100 K / 秒$ で、温度 T_M 、 $T_M > 600$ 、特に $600 < T_M < 650$ まで行う工程とを含む方法。

【請求項 6】

前記溶融物を容器から流出温度 T_{AB} 、 $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 < Y < 350$

で流出させることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記原材料の熔融を温度 T_{AB} 、 $1450 \leq T_{AU} \leq 1600$ で行うことを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の方法。

【請求項 8】

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

【請求項 9】

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

【請求項 10】

前記原材料またはこの原材料の溶融物を、前記容器において、熔融温度 T_{AU} で、時間 t_H 、 $t_H \geq 1$ 時間、特に 2 時間 $t_H \leq 7$ 時間にわたって保持することを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶融物を前記容器内において対流によって均質化し、必要ならば、均質化の間に前記容器内の前記溶融物を冷却することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記容器内の前記溶融物を、その流出領域において、温度 T_{AB} 、特に $1200 \leq T_{AB} \leq 1300$ に冷却することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記安定剤は、90 重量%超の ZrO_2 、特に 95 重量%超の ZrO_2 、好ましくは 97.5 重量%超の ZrO_2 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記原材料を前記容器内で熔融し、その中で特に対流によって均質化した後、前記溶融物を直ちに前記受器に充填することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

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

【請求項 16】

前記ブランクの組成は重量%で、

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

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

少なくとも 1 種の添加剤 $0.0 \sim 4.0$

を含み、

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

化物であり、

合計が 100 重量%であり、

前記ブランクの組成は重量%で、

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

を含み、

合計が 100 重量%である

ことを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項によって製造されたケイ酸リチウムガラスブランクを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックブランクを製造する方法であって、前記受器に充填してその中で冷却した後、前記溶融物に第 1 の熱処理 W_1 を、熱処理温度 T_{W_1} で熱処理時間 t_{W_1} にわたって、 $620 \leq T_{W_1} \leq 800$ 、特に $650 \leq T_{W_1} \leq 750$ で、および / または 1 分 $\leq t_{W_1} \leq 200$ 分、好ましくは 10 分 $\leq t_{W_1} \leq 60$ 分にわたって施し、

特に、前記第 1 の熱処理 W_1 を 2 つの段階で行い、特に、第 1 の段階において温度 $T_{S_{t_1}}$ を $630 \leq T_{S_{t_1}} \leq 690$ に設定し、および / または第 2 の段階において温度 $T_{S_{t_2}}$ を $720 \leq T_{S_{t_2}} \leq 780$ に設定し、

好ましくは、前記第 1 の熱処理 W_1 の後、ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクに第 2 の熱処理 W_2 を、熱処理温度 T_{W_2} で熱処理時間 t_{W_2} にわたって、 $800 \leq T_{W_2} \leq 1040$ 、好ましくは $800 \leq T_{W_2} \leq 900$ で、および / または 5 分 $\leq t_{W_2} \leq 200$ 分、好ましくは 5 分 $\leq t_{W_2} \leq 30$ 分にわたって施すことを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 17 に記載のケイ酸リチウムガラスセラミックブランクの歯科材料または歯科材料の成分としての使用。

【請求項 19】

請求項 17 に記載のケイ酸リチウムガラスセラミックブランクからなる歯科製品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

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

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも 8 重量%、好ましくは 9 ~ 20 重量%の安定剤の初期組成をもつケイ酸リチウムガラ

スブランクを製造する方法であって、

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

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 、 $150 < Y < 350$ および $T_{AU} < 1400$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程とを含む方法。

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A 、 $5 K / 秒 < A < 100 K / 秒$ で、温度 T_M 、 $T_M < 600$ 、特に $600 > T_M > 650$ まで行う工程とを含む方法。

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 < T_{AU} < 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H < 1$ 時間にわたって保持する工程と、
- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 T_{AB} を $T_{AU} - T_{AB}$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を冷却速度 A で行う工程とを含む方法。

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

- 粉末形態にある安定剤を含む原材料を混合する工程であって、前記粉末は粒径 $d_{50} = x$ 、 $0.3 \mu m < x < 1.5 \mu m$ を有する工程と、
- 前記原材料を容器内において温度 T_{AU} 、 $1450 < T_{AU} < 1600$ で溶融させ、溶融物を容器内で時間 t_H 、 $t_H < 1$ 時間にわたって保持する工程と、

- 均質化した前記溶融物を受器に充填する工程であって、前記容器からの流出温度 $T_{A/B}$ を $T_{A/U} - Y = T_{A/B} - 150$ $Y = 350$ および $T_{A/U} = 1400$ とし、前記受器への充填および前記受器内における前記溶融物の成形を、冷却速度 A 、 5 K/秒 $A = 100\text{ K/秒}$ で、温度 T_M 、 $T_M = 600$ 、特に 600 $T_M = 650$ まで行う工程と

を含む方法。

[6] 前記溶融物を容器から流出温度 $T_{A/B}$ 、 $T_{A/U} - Y = T_{A/B} - 150$ $Y = 350$ で流出させることを特徴とする [1]、[2] または [3] に記載の方法。

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

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

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

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

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

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

[13] 前記安定剤は、 90 重量%超の ZrO_2 、特に 95 重量%超の ZrO_2 、好ましくは 97.5 重量%超の ZrO_2 を含むことを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載の方法。

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

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

[16] 前記ブランクの組成は重量%で、

SiO_2 $46.0 \sim 72.0$

Li_2O $10.0 \sim 25.0$

ZrO_2 $8.0 \sim 20.0$

Al_2O_3 $0.1 \sim 8.0$

K_2O $0.1 \sim 5.0$

CeO_2 $0.0 \sim 4.0$

B_2O_3 $0.0 \sim 4.0$

Na_2O $0.0 \sim 4.0$

Tb_4O_7 $0.0 \sim 2.5$

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

少なくとも 1 種の添加剤 $0.0 \sim 4.0$

を含み、

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

合計が 100 重量%である

ことを特徴とする [1] ~ [15] のいずれかに記載の方法。

[17] 前記ブランクの組成は重量%で、

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

を含み、

合計が 100 重量%である

ことを特徴とする [1] ~ [16] のいずれかに記載の方法。

[18] [1] ~ [5] のいずれかによって製造されたケイ酸リチウムガラスブランクを用いてケイ酸リチウムガラスセラミックブランクを製造する方法であって、前記受器に充填してその中で冷却した後、前記溶融物に第 1 の熱処理 W1 を、熱処理温度 T_{W1} で熱処理時間 t_{W1} にわたって、620 T_{W1} 800、特に 650 T_{W1} 750 で、および / または 1 分 t_{W1} 200 分、好ましくは 10 分 t_{W1} 60 分にわたって施す方法。

[19] 前記第 1 の熱処理 W1 を 2 つの段階で行い、特に、第 1 の段階において温度 T_{S+1} を 630 T_{S+1} 690 に設定し、および / または第 2 の段階において温度 T_{S+2} を 720 T_{S+2} 780 に設定することを特徴とする [18] に記載の方法。

[20] 前記第 1 の熱処理 W1 の後、ケイ酸リチウムガラスセラミックブランクに第 2 の熱処理 W2 を、熱処理温度 T_{W2} で熱処理時間 t_{W2} にわたって、800 T_{W2} 1040、好ましくは 800 T_{W2} 900 で、および / または 5 分 t_{W2} 200 分、好ましくは 5 分 t_{W2} 30 分にわたって施すことを特徴とする [18] または [19] に記載の方法。

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

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