

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127793 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) C01F 17/218 (2020.01)
C04B 35/486 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047908
- (22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-213271 2021年12月27日(27.12.2021) JP
- (71) 出願人: クラレノリタケデンタル株式会社(KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 丹羽 貴広(NIWA Takahiro); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 榎木 信介(KASHIKI Nobusuke); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 中野 貴理博(NAKANO Kirihito); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 承央(ITO Yoshihisa); 〒4700293 愛知県みよし市三好町東山300番地 クラレノリタケデンタル株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ZIRCONIA SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ジルコニア焼結体及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a zirconia sintered body that has both of high light permeability and high strength enough to be suitably used for a front tooth and a canine tooth (particularly a central incisor and a lateral incisor); and a method for producing the zirconia sintered body. The present invention relates to a zirconia sintered body comprising zirconia and a stabilizing agent capable of inhibiting the occurrence of phase transition of zirconia, in which crystal grains of the zirconia sintered body contain grains each having a grain diameter of 0.45 μm or more and less than 1 μm in a number-based grain diameter distribution at a proportion of 20 to 50%, and the grain diameter is a diameter that passes through the center of gravity of a grain.

(57) 要約: 本発明は、前歯及び犬歯(特に、中切歯、側中切歯)にも好適に使用できる高い透光性と、高い強度とを両立させたジルコニア焼結体及びその製造方法を提供する。本発明は、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体であって、前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μm 以上1 μm 未満である粒子を20~50%の割合で含み、前記粒子径が、粒子の重心を通る直径である、ジルコニア焼結体に関する。



WO 2023/127793 A1

明 細 書

発明の名称：ジルコニア焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニア焼結体及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）にも好適に使用できる高い透光性と、高い強度とを両立させたジルコニア焼結体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] セラミックの焼結とは、一般的に、系の自由エネルギーが減少する方向の物質移動現象である。セラミックス粉末を固相焼結する場合、粉末に含まれる一次粒子は、その粒子径と焼成温度に依存して、焼成時間とともに、表面積及び界面が減少しながら粒成長する。粒成長は粉末に含まれる粒子径が小さく、かつ物質移動先の粒径との差が大きいほど起きやすいことが知られている。

[0003] また、セラミックス焼結体は、一般的に、焼結体に含まれる粒径が小さいほど粒界面積が増加し高強度及び高靱性となる傾向にあることが知られている。さらに、セラミックス焼結体は、焼結体に含まれる粒径として可視光線の波長より十分に大きい粒子が多く含まれるほど、粒子による光の散乱が抑えられ、焼結体の透光性が高くなる傾向にあることも知られている。したがって、セラミックスの強度と透光性の両立には、焼結体に含まれる粒径が小さいものと、十分に大きい粒子とが、存在していることが求められている。

[0004] セラミックスとして、例えば、ジルコニアは、高強度、かつ高靱性を有するため、安定化剤としてイットリア（酸化イットリウム； Y_2O_3 ）を少量固溶させたジルコニア焼結体（以下、「部分安定化ジルコニア焼結体」と称する場合もある）が用いられている。

[0005] 部分安定化ジルコニア焼結体を歯科材料として使用する場合、高強度、及び高靱性という機械的特性の観点からのみならず、歯科用途特有の審美性の

観点から、透光性、色調等の光学的特性も求められている。これまでに、部分安定化ジルコニア焼結体において、焼結体の強度及び靱性が高く、天然歯の模倣を目的とした審美性を有するジルコニア焼結体に関する検討がなされてきた。

[0006] 例えば、特許文献1、2が挙げられる。特許文献1では、ジルコニア焼結体の断面写真において、各ジルコニア粒子の断面積を算出し、該断面積から、各ジルコニア粒子が円形であると仮定した場合の各ジルコニア粒子の換算粒径を算出し、ジルコニア粒子径を0.4 μm 未満、0.4 μm 以上0.76 μm 未満、及び0.76 μm 以上の3クラスに分類し、換算粒径が0.4 μm 未満のジルコニア粒子の断面積割合が4%以上35%以下、換算粒径が0.4 μm 以上0.76 μm 未満のジルコニア粒子の断面積割合が24%以上57%以下、換算粒径が0.76 μm 以上のジルコニア粒子の断面積割合が16%以上62%以下であるジルコニア焼結体が開示されている。さらに、前記ジルコニア焼結体は、高い曲げ強度及び破壊靱性を有し、適度な透明度を有することが開示されており、実施例1では透過率が30%であることが開示されている。

[0007] また、特許文献2では、4.0 mol%を超え6.5 mol%以下のイットリアと、0.1 wt%未満のアルミナを含有し、相対密度が99.82%以上であり、厚さ1.0 mmにおける600 nm波長の光に対する全光線透過率が37%以上40%未満であり、かつ曲げ強度が500 MPa以上である透光性ジルコニア焼結体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開2014/142080号
特許文献2：特開2015-143178号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らが確認したところ、特許文献1のジルコニア焼結体は、適度な透明度を有するものの、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）に要求される透光性も次第に高まっており、より高い透光性（例えば、中切歯などで求められる透過率は40%程度以上等）が必要になってきていることから、そのような要求を満たす前歯及び犬歯用の歯科用製品を製造するために、ジルコニア焼結体の透光性についてはさらなる改善の余地があった。

[0010] また、本発明者らが確認したところ、特許文献2のジルコニア焼結体は、2軸曲げ強さが低く、強度について、さらなる改善の余地があった。

[0011] 本発明は、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）にも好適に使用できる高い透光性と、高い強度とを両立させたジルコニア焼結体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μ m以上1 μ m未満である粒子を20～50%の割合で含むことによって、高い透光性と、高い強度とを両立できることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

[1] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体であって、

前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μ m以上1 μ m未満である粒子を20～50%の割合で含み、

前記粒子径が、粒子の重心を通る直径である、ジルコニア焼結体。

[2] 前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μ m未満である粒子を20～70%の割合で含む、[1]に記載のジルコニア焼結体。

[3] 前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において

、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である粒子を $6\sim 35\%$ の割合で含む、[1]又は[2]に記載のジルコニア焼結体。

[4] 前記ジルコニアの結晶系において、以下の式(1)で算出される、正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合が、 $0\sim 70\%$ である、[1]～[3]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

(式中、 $f_{t/(t+c)}$ はX線回折で測定されるジルコニア焼結体における正方晶系/(正方晶系+立方晶系)の比率を表し、 I_t は $2\theta = 30.2^\circ$ 付近のピーク(正方晶系に基づくピーク)の高さを表し、 I_c は $2\theta = 30.1^\circ$ 付近のピーク(立方晶系に基づくピーク)の高さを表す。)

[5] 前記正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合が、 $40\sim 65\%$ である、[4]に記載のジルコニア焼結体。

[6] JIS T 6526:2012に準拠して測定された2軸曲げ強さが、 550MPa 以上である、[1]～[5]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[7] 前記安定化剤が、イットリアである、[1]～[6]のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

[8] イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計 mol に対して、 $3.0\sim 7.5\text{mol}\%$ である、[7]に記載のジルコニア焼結体。

[9] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体の製造方法であって、

ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05\sim 0.40\ \mu\text{m}$ である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

[1]～[8]のいずれかに記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[10] 前記安定化剤粉末の体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である範囲におけるピークトップの頻度(A)と、粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の範囲におけるピークトップの頻度(B)との比率(A):(B)が $40:60 \sim 85:15$ である、[9]に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[11] 前記安定化剤が、イットリアである、[9]又は[10]に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[12] イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計 mol に対して、 $3.0 \sim 7.5 \text{ mol}\%$ である、[11]に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[13] 前記原料粉末を成形してジルコニア成形体を作製する、[9]～[12]のいずれかに記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[14] 前記ジルコニア成形体を仮焼してジルコニア仮焼体を作製する、[13]に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[15] 前記ジルコニア成形体又は前記ジルコニア仮焼体を焼成する、[13]又は[14]に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[16] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア仮焼体の製造方法であって、

ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

ジルコニア仮焼体の製造方法。

[17] 前記原料粉末を成形してジルコニア成形体を作製する、[16]に記載のジルコニア仮焼体の製造方法。

[18] 前記ジルコニア成形体を仮焼する、[17]に記載のジルコニア仮

焼体の製造方法。

[19] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア含有組成物の製造方法であって、

前記ジルコニアの原料を粉砕してジルコニア粉末を作製し、

前記安定化剤の原料を粉砕して安定化剤粉末を作製し、

前記ジルコニア粉末と、前記安定化剤粉末とを混合して原料粉末であるジルコニア組成物を作製し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

ジルコニア含有組成物の製造方法。

[20] 前記安定化剤の原料の粉砕時間が30時間以下である、[19]に記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

[21] 前記ジルコニアの原料の粉砕時間が20時間以上である、[19]又は[20]に記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

[22] 前記安定化剤が、イットリアである、[19]～[21]のいずれかに記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）にも好適に使用できる高い透光性と、高い強度とを両立させたジルコニア焼結体及びその製造方法を提供できる。また、本発明の製造方法によれば、短時間で焼成した場合においても、高い透光性と、高い強度とを両立させたジルコニア焼結体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例1～14の原料粉末に用いるイットリア粉末の粒子径分布（体積基準）を表す。

[図2]図2は、実施例5に係るジルコニア焼結体の電子顕微鏡による観察画像

を表す。

[図3]図3は、比較例1に係るジルコニア焼結体の電子顕微鏡による観察画像を表す。

[図4]図4は、比較例4に係るジルコニア焼結体の電子顕微鏡による観察画像を表す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体であって、前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が $0.45\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満である粒子を20～50%の割合で含む。また、前記粒子径は、粒子の重心を通る直径を意味する。個数基準の粒子径分布の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。測定部位は、特に限定されず、ジルコニア焼結体の表面であってもよく、ジルコニア焼結体の断面であってもよい。

[0017] なお、本明細書において、数値範囲（各成分の含有量、各成分から算出される値及び各物性等）の上限値及び下限値は適宜組み合わせ可能である。

[0018] 本発明において、粒子径分布としては、個数基準を用いる。例えば、特許文献1では、表2に示されるように、合計面積を算出し、面積の割合を選択する面積基準で粒子径分布が検討されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、個数基準で検討した際の粒子径が $0.45\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満である粒子（以下、「中粒子」とも称する。）が、安定化剤の影響との関係で、割合によっては、透光性と強度を低下させる方向に作用することが見出された。特許文献1では面積割合で算出しているため、粒子径が大きい粒子が1つ増えるだけで面積割合が大きく変わってしまう。それに対して、本発明では、粒子の個数割合を評価するため、各サイズの粒子の存在比に起因する透光性及び強度をより効率的に高めることができる。

[0019] 本発明のジルコニア焼結体では、結晶粒子は、個数基準の粒子径分布において、粒子径が $0.45\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満である粒子を20～50%の割合で含む。個数基準の粒子径分布において、中粒子の割合を所定の割合とす

ることで、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である粒子に主に起因する透光性をより高め、粒子径が $0.45\ \mu\text{m}$ 未満である粒子に主に起因する強度を高めることができる。

[0020] 中粒子の割合は、ジルコニア焼結体の透光性及び強度の点から、 21% 以上であることが好ましく、 22% 以上であることがより好ましく、 23% 以上であることがさらに好ましく、 24% 以上であることが特に好ましい。また、中粒子の割合は、ジルコニア焼結体の透光性及び強度の点から、 49% 以下であることが好ましく、 40% 以下であることがより好ましく、 36% 以下であることがさらに好ましく、 30% 以下であることが特に好ましい。中粒子の割合の好ましい範囲は、前記上限値及び下限値から適宜組み合わせ可能であり、例えば、 $21\sim 49\%$ であってもよく、 $22\sim 40\%$ であってもよく、 $23\sim 36\%$ であってもよい。

[0021] 中粒子の割合が、粒子径分布において、 50% を超えると、ジルコニア焼結体の強度と透光性が低下するため、好ましくない。また、中粒子の割合が、粒子径分布において、 20% 未満であると、粒子径が $0.45\ \mu\text{m}$ 未満である粒子（以下、「小粒子」とも称する。）と、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である粒子（以下、「大粒子」とも称する。）との屈折率差が大きくなることによって光が散乱し、全体の透光性が著しく低下するおそれがあるため、好ましくない。中粒子の割合が所定の割合で存在することで、屈折率差が緩衝され、光が小粒子から大粒子へ透過する際の光の散乱が抑制される。

[0022] また、本発明のジルコニア焼結体では、結晶粒子は、個数基準の粒子径分布において、粒子径が $0.45\ \mu\text{m}$ 未満である粒子を $20\sim 70\%$ の割合で含むことが好ましい。小粒子の割合は、ジルコニア焼結体の強度をより向上させる点から、 22% 以上であることがより好ましく、 30% 以上であることがさらに好ましく、 35% 以上であることが特に好ましい。また、小粒子の割合は、ジルコニア焼結体の強度をより向上させる点から、 69% 以下であることがより好ましく、 68.5% 以下であることがさらに好ましく、 68% 以下であることが特に好ましい。

[0023] また、本発明のジルコニア焼結体では、結晶粒子は、個数基準の粒子径分布において、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である粒子を6～35%の割合で含むことが好ましい。大粒子の割合は、ジルコニア焼結体の透光性をより向上させる点から、6.5%以上であることがより好ましく、7%以上であることがさらに好ましく、8%以上であることが特に好ましい。また、大粒子の割合は、ジルコニア焼結体の透光性をより向上させる点から、33%以下であることがより好ましく、30%以下であることがさらに好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

[0024] また、本発明のジルコニア焼結体では、透光性及び強度により優れる点から、上記中粒子、小粒子、及び大粒子の割合に加えて、各粒子の配合バランスを調整してもよい。本発明のジルコニア焼結体としては、透光性及び強度により優れる点から、個数基準の粒子径分布(%)において、小粒子の割合が3つの粒子で一番多いことが好ましく、小粒子の割合が中粒子の割合の1.5倍以上であることがより好ましい。また、本発明のジルコニア焼結体としては、透光性及び強度により優れる点から、大粒子の割合が一番少ないことが好ましく、大粒子の割合が中粒子の割合の0.8倍以下であることがより好ましい。

[0025] 本発明のジルコニア焼結体の主たる結晶系は、正方晶系及び立方晶系のいずれであってもよいが、ジルコニア焼結体の透光性及び強度の点から、正方晶系と立方晶系が一定の割合で混在していることが好ましい。主たる結晶系とは、ジルコニア中のすべての結晶系(単斜晶系、正方晶系及び立方晶系)の総量に対して、他の結晶系に比べて、一番割合が高い結晶系を意味する。

[0026] 当該ジルコニア焼結体において、正方晶系/(正方晶系+立方晶系)の比率(以下、「正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合」ともいう。)が80%未満であることが好ましく、ジルコニア焼結体の透光性及び強度がより優れる点から、70%以下であることがより好ましく、65%以下であることがさらに好ましく、50%以下であることが特に好ましい。また、0%以上であることが好ましく、ジルコニア焼結体の強度が優れる点から

、30%以上であることがより好ましく、ジルコニア焼結体の透光性及び強度がより優れる点から、40%以上であることがさらに好ましく、41%以上であることが特に好ましい。正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合の好ましい範囲は、前記上限値及び下限値から適宜組み合わせ可能であり、例えば、40%以上65%以下であってもよく、41%以上50%以下であってもよい。

[0027] 本発明のジルコニア焼結体では、ジルコニアが有する結晶系において、正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合は、以下の式(1)で算出される。

$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

(式中、 $f_{t/(t+c)}$ はX線回折で測定されるジルコニア焼結体における正方晶系/(正方晶系+立方晶系)の比率を表し、 I_t は $2\theta = 30.2^\circ$ 付近のピーク(正方晶系に基づくピーク)の高さを表し、 I_c は $2\theta = 30.1^\circ$ 付近のピーク(立方晶系に基づくピーク)の高さを表す。)

[0028] 前記正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合は、X線回折(XRD; X-Ray Diffraction)測定を行い、測定結果を用いて式(1)で算出することができる。

[0029] 本発明のジルコニア焼結体の2軸曲げ強さは、550MPa以上であることが好ましく、600MPa以上であることがより好ましく、650MPa以上であることがさらに好ましく、700MPa以上であることが特に好ましい。2軸曲げ強さは、JIS T 6526:2012に準拠して測定できる。具体的には、後記する実施例に記載の方法で測定できる。

[0030] 本発明のジルコニア焼結体の透光性($\Delta L^*(W-B)$)は、天然歯のうち、特に前歯及び犬歯(例えば、中切歯、側中切歯)に近い色調を有する補綴物を作製する観点から、13以上であることが好ましく、特に前歯により近い色調を有する補綴物を作製しやすい点から、14であることがより好ましく、15であることがさらに好ましい。

透光性($\Delta L^*(W-B)$)は、オリンパス株式会社製の分光測色計(商品

名「クリスタルアイ」)を用いて、測定モード：7band LED光源で、白背景にて色度を測定した場合の明度 (L_w^*)と、同じ試料を用いて、同じ測定装置、測定モード、光源で黒背景にて色度を測定した場合の明度 (L_B^*)を測定し、両者の差 ($\Delta L^* = (L_w^*) - (L_B^*)$)として算出される。試験片のサイズ等、測定条件は後記する実施例に記載のとおりである。

[0031] ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤(以下、単に「安定化剤」とも称する。)は、部分安定化ジルコニアを形成可能なものが好ましい。該安定化剤としては、例えば、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、イットリア(酸化イットリウム; Y_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化エルビウム(Er_2O_3)、酸化プラセオジム(Pr_6O_{11} 、 Pr_2O_3)、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)及び酸化ツリウム(Tm_2O_3)等の酸化物が挙げられ、イットリアが好ましい。安定化剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 本発明のジルコニア焼結体中の安定化剤の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP; Inductively Coupled Plasma)発光分光分析、蛍光X線分析等によって測定することができる。

[0033] 本発明のジルコニア焼結体において、該安定化剤の含有率は、ジルコニアと安定化剤の合計molに対して、0.1~18mol%が好ましく、1~15mol%がより好ましく、1.5~10mol%がさらに好ましい。

[0034] 本発明のジルコニア焼結体において、安定化剤がイットリアである場合、イットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計molに対して、ジルコニア焼結体の透光性及び強度の点から、3.0mol%以上であることが好ましく、4.5mol%以上であることがより好ましく、ジルコニア焼結体の透光性及び強度により優れる点から、5.0mol%以上であることがさらに好ましい。

また、イットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計molに対

して、ジルコニア焼結体の透光性及び強度の点から、7.5mol%以下であることが好ましく、7.0mol%以下であることがより好ましく、6.5mol%以下であることがさらに好ましい。イットリアの含有率の好ましい範囲は、前記上限値及び下限値の範囲内から適宜組み合わせ可能であり、例えば、3.0mol%以上7.5mol%以下であってもよく、4.5mol%以上6.5mol%以下であってもよい。ある実施形態においては、イットリアの含有率は、4.0mol%以上であってもよい。

[0035] また、本発明の他の実施形態としては、ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05~0.40 μ mである範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μ m以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、ジルコニア焼結体の製造方法が挙げられる。

[0036] 体積基準の粒子径分布は、例えば、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「ParticLA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定することができる。

[0037] ジルコニア焼結体の製造方法におけるジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤については、ジルコニア焼結体で説明した種類及び含有率と同様である。

[0038] 焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られることから、前記安定化剤粉末は、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05~0.40 μ mである範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μ m以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む。例えば、後記する実施例の結果（図1）のような粒子径分布が好ましい。

ある好適な実施形態としては、焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られやすい点から、ジルコニ

ア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05~0.40 μmである範囲に1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μm以上である範囲に1つのピークトップを有する粉末を含む、ジルコニア焼結体の製造方法が挙げられる。

[0039] 前記安定化剤粉末の粒子径分布において、粒子径0.05~0.40 μmの範囲におけるピークトップの頻度(A)と、粒子径0.5 μm以上の範囲におけるピークトップの頻度(B)との比率(A):(B)は、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られることから、40:60~85:15であることが好ましく、45:55~82:18であることがより好ましく、50:50~80:20であることがさらに好ましい。前記比率(A):(B)は、以下の2つの式から算出される。

比率(A) = ピークトップの頻度(A) / (ピークトップの頻度(A) + ピークトップの頻度(B)) × 100

比率(B) = ピークトップの頻度(B) / (ピークトップの頻度(A) + ピークトップの頻度(B)) × 100

(式中、ピークトップの頻度(A)は、粒子径0.05~0.40 μmの範囲におけるピークトップの頻度(%)を表し、ピークトップの頻度(B)は、粒子径0.5 μm以上の範囲におけるピークトップの頻度(%)を表す。)

ピークトップの頻度(A)及びピークトップの頻度(B)は、例えば、図1では、ピークの高さとしてそれぞれ確認できる。

また、前記したいずれの実施形態においても、粒子径の範囲を0.1~0.40 μmの範囲としてもよい。例えば、他のある好適な実施形態としては、ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.1~0.40 μmである範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μm以上である範囲に少なくとも1つのピークトッ

プを有する粉末を含む、ジルコニア焼結体の製造方法が挙げられる。

[0040] また、前記ジルコニア焼結体の製造方法は、原料粉末を成形してジルコニア成形体を作製する工程を含むことが好ましい。成形方法は特に限定されず、公知の方法（例えば、プレス成形等）を用いて、目的とする所望の形状（ブロック状、円盤状等）に成形することができる。

[0041] ジルコニア成形体は、取り扱い性の観点などから、2軸曲げ強さが、2～10MPaの範囲内であることが好ましく、5～8MPaの範囲内であることがより好ましい。なお、ジルコニア成形体の2軸曲げ強さは、JIS T 6526：2012に準拠して測定することができる。

[0042] また、前記ジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニア成形体を仮焼してジルコニア仮焼体を作製する工程を含むことが好ましい。

[0043] 本明細書において、ジルコニア仮焼体とは、ジルコニア粒子（粉末）がネッキング（固着）し、完全には焼結していない状態でブロック化した半焼結体である。

[0044] 本発明のジルコニア仮焼体の密度は、ジルコニア焼結体の透光性及び強度を高める観点から、 2.75 g/cm^3 以上が好ましく、 2.85 g/cm^3 以上がより好ましく、 2.95 g/cm^3 以上がさらに好ましい。

[0045] 本発明のジルコニア仮焼体の曲げ強さは、機械加工を可能にする強度を確保するために、15MPa以上が好ましい。また、仮焼体の曲げ強さは、機械加工を容易にするために、70MPa以下が好ましく、60MPa以下がより好ましい。

[0046] 前記曲げ強さは、ISO 6872：2015 (Dentistry-Ceramic materials) に準拠して測定することができるが、試験片の大きさの条件のみを変えて、 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさの試験片を用いて測定を行う。該試験片の面及びC面（試験片の角を 45° の角度で面取りした面）は、600番のサンドペーパーで長手方向に面仕上げする。該試験片は、最も広い面が鉛直方向（荷重方向）を向くように配置する。3点曲げ試験測定において、支点間距離（スパン）は30mm、クロスヘッドスピードは0.5mm

／分とする。

[0047] 本発明のジルコニア仮焼体は、本発明の効果を奏する限り、ジルコニア及び安定化剤以外の添加物を含有してもよい。該添加物としては、例えば、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、バインダ、分散剤、消泡剤、可塑剤、アルミナ（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）等が挙げられる。添加物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] 顔料としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Sn、Sb、Bi、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb及びErの群から選択される少なくとも1つの元素の酸化物（具体的には、NiO、 Cr_2O_3 等）が挙げられる。

複合顔料としては、例えば、 $(Zr, V)O_2$ 、 $Fe(Fe, Cr)_2O_4$ 、 $(Ni, Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$ 、 $(Co, Zn)Al_2O_4$ 等の複合酸化物が挙げられる。

蛍光剤としては、例えば、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 等が挙げられる。

[0049] バインダとしては、例えば、有機バインダが挙げられる。有機バインダとしては、例えば、アクリル系バインダ、パラフィン系バインダ、脂肪酸系バインダ、ポリビニルアルコール系バインダ等が挙げられる。

分散剤としては、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム（クエン酸三アンモニウム等）、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル共重合体樹脂、アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸、ベントナイト、カルボキシメチルセルロース、アニオン系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等）、非イオン系界面活性剤、オレイングリセリド、アミン塩型界面活性剤、オリゴ糖アルコール、ステアリン酸などが挙げられる。

消泡剤としては、例えば、アルコール、ポリエーテル、シリコーン、ワッ

クスなどが挙げられる。

可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジブチルフタル酸等が挙げられる。

[0050] 仮焼温度は、ブロック化を確実にするため、例えば、800℃以上が好ましく、900℃以上がより好ましく、950℃以上がさらに好ましい。また、仮焼温度は、寸法精度を高めるため、例えば、1200℃以下が好ましく、1150℃以下がより好ましく、1100℃以下がさらに好ましい。ジルコニア仮焼体の製造方法としては、800℃～1200℃であることが好ましい。このような焼成温度であれば、安定化剤の固溶は進行しないと考えられる。仮焼には、特に限定されず、公知の焼成炉を使用することができる。

[0051] 本発明のジルコニア仮焼体は切削加工して切削加工体を作製することができる。切削加工方法は特定の方法に限定されず、目的に応じて適宜好適な方法を選択することができる。例えば、ジルコニア仮焼体がディスクの形状である場合、当該ディスクをCAD/CAMシステムで歯科用製品（例えば歯冠形状の補綴物）の形状に切削加工して切削加工体を作製することができる。歯科用製品としては、例えば、コーピング、フレームワーク、クラウン、クラウンブリッジ、アバットメント、インプラント、インプラントスクリュー、インプラントフィクスチャー、インプラントブリッジ、インプラントバー、ブラケット、義歯床、インレー、オンレー、矯正用ワイヤー、ラミネートベニア等が挙げられる。

[0052] また、前記ジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニア成形体又はジルコニア仮焼体を焼成する工程を含むことが好ましい。ジルコニア焼結体は、ジルコニア粒子が焼結に至る温度でジルコニア成形体又はジルコニア仮焼体を焼成して作製することができる（焼結工程）。

[0053] 焼成温度（最高焼成温度）は、ジルコニア成形体又は前記ジルコニア仮焼体の成分等に応じて適宜変更でき、特に限定されないが、1350℃以上が好ましく、1450℃以上がより好ましく、1500℃以上がさらに好ましい。焼成温度の上限は、特に限定されないが、例えば1700℃以下が好ま

しく、1650℃以下がより好ましく、1600℃以下がさらに好ましい。焼成には、特に限定されず、公知の焼成炉を使用することができる。

[0054] 焼結工程において、焼結可能温度（最高焼成温度）における保持時間は、120分以下が好ましく、90分以下がより好ましく、75分以下がさらに好ましく、60分以下がよりさらに好ましく、45分以下が特に好ましく、30分以下が最も好ましい。さらに、該保持時間は、より短時間の焼成とする場合、25分以下、20分以下、又は15分以下とすることもできる。また、該保持時間は1分以上が好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上がさらに好ましい。本発明によれば、このような短い焼成時間であっても、作製されるジルコニア焼結体の透光性の低下を抑制することができ、高い強度も維持できる。また、焼成時間を短縮することにより、生産効率を高めるとともに、エネルギーコストを低減させることができる。

[0055] 焼結工程における昇温速度及び降温速度は、焼結工程に要する時間が短くなるように設定することが好ましく、特に限定されない。

[0056] また、本発明の他の実施形態としては、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア仮焼体の製造方法であって、ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05~0.40 μm である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μm 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、ジルコニア仮焼体の製造方法が挙げられる。

[0057] ジルコニア仮焼体の製造方法におけるジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤については、ジルコニア焼結体で説明した種類及び含有率と同様である。また、安定化剤粉末のピークトップ、粒子径が0.05~0.40 μm である範囲におけるピークトップの頻度（A）と、粒子径0.5 μm 以上の範囲におけるピークトップの頻度（B）との比率（A）：（B）については、ジルコニア焼結体の製造方法におけるものと同様である。

[0058] また、前記ジルコニア仮焼体の製造方法は、原料粉末を成形してジルコニ

ア成形体を作製する工程を含むことが好ましい。形方法は特に限定されず、公知の方法（例えば、プレス成形等）を用いて、目的とする所望の形状（ブロック状、円盤状等）に成形することができる。

[0059] また、前記ジルコニア仮焼体の製造方法は、ジルコニア成形体を仮焼してジルコニア仮焼体を作製する工程を含むことが好ましい。

[0060] ジルコニア仮焼体の製造方法における仮焼については、ジルコニア焼結体の製造方法における仮焼温度及び焼成炉と同様である。

[0061] さらに、本発明の他の実施形態としては、ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア含有組成物の製造方法であって、前記ジルコニアの原料を粉砕してジルコニア粉末を作製し、前記安定化剤の原料を粉砕して安定化剤粉末を作製し、前記ジルコニア粉末と、前記安定化剤粉末とを混合して原料粉末であるジルコニア組成物を作製し、前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、ジルコニア含有組成物の製造方法が挙げられる。

[0062] ジルコニア含有組成物の製造方法におけるジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤については、ジルコニア焼結体で説明した種類及び含有率と同様である。

[0063] 安定化剤がイットリアである場合を例に挙げて、以下に説明する。

[0064] イットリア原料を、公知の方法（例えば、ボールミル）で粉砕し、イットリア原料の粉砕時間が30時間以下であることが好ましく、20時間以下であることがより好ましく、15時間以下がさらに好ましく、10時間以下が特に好ましい。

また、イットリア原料の粉砕時間は、1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、5時間以上がさらに好ましい。このような粉砕処理によって、安定化剤粉末は、体積基準の粒子径分布で、粒子径が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0

． 5 μm 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含むものが得られる。

粉砕時間は、前記した所望のピークトップを有するイットリア粉末が得られるように、適宜調整できる。

ジルコニア含有組成物が前記安定化剤粉末を含むことによって、焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られる。

[0065] また、イットリア原料とは別に、ジルコニアの原料を粉砕してジルコニア粉末を作製する。

イットリア原料の粉砕とジルコニアの原料の粉砕とを別々にする理由は、イットリア原料を所望のピークトップを有するイットリア粉末とするために、イットリア原料とジルコニアの原料について、原料の粒子の大きさが異なるものを使用する、粉砕時間を分ける等の粉砕条件を区別したほうが好ましいためである。

[0066] 粉砕後に所望の粒子径分布を有するイットリア粉末を得るためのイットリア原料の平均粒子径（平均一次粒子径）は、イットリア粉末とジルコニア粉末を混合した原料粉末を用いることで焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られることから、1.0 μm 以上であることが好ましく、2.0 μm 以上であることがより好ましい。また、イットリア原料の平均粒子径は、イットリア粉末とジルコニア粉末を混合した原料粉末を用いることで焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られることから、10 μm 未満であることが好ましく、8 μm 以下であることがより好ましい。前記平均粒子径は、例えば、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Partic LA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定することができる。

[0067] また、粉砕後にジルコニア粉末を得るためのジルコニアの原料の平均粒子

径（平均一次粒子径）は、イットリア粉末とジルコニア粉末を混合した原料粉末を用いることで焼成後のジルコニア焼結体において、上記した所望の中粒子、大粒子、小粒子の割合が得られることから、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、ジルコニアの原料の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。ジルコニアの原料の平均粒子径は、イットリア原料の平均粒子径と同様の方法で測定できる。

[0068] ジルコニアの原料としては、短時間で焼成した場合にも、強度を維持しつつ、透光性に優れる点から、単斜晶系を含むことが好ましい。ジルコニアの原料における単斜晶系の割合 f_m は、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系の総量に対して60%以上であることが好ましく、短時間で焼成した場合にも透光性により優れる点から、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることがよりさらに好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

[0069] 単斜晶系の割合 f_m は、以下の式（2）で算出される。

$$f_m = I_m / (I_m + I_t + I_c) \times 100 \quad (2)$$

（式中、 f_m はジルコニアの原料の単斜晶系の割合（%）を表し、XRD測定において、 I_m は $2\theta = 28^\circ$ 付近の単斜晶系のピーク強度を表し、 I_t は $2\theta = 30.2^\circ$ 付近の正方晶系のピーク強度を表し、 I_c は $2\theta = 30.1^\circ$ 付近の立方晶系のピーク強度を表す。）

[0070] ジルコニアの原料の単斜晶系の割合 f_m が前記割合であることで、得られるジルコニア成形体、ジルコニア仮焼体でも同様の単斜晶系の割合 f_m が得られる。

[0071] 本発明のジルコニア含有組成物は、本発明の効果を奏する限り、ジルコニア及び安定化剤以外の添加物を含有してもよい。該添加物としては、例えば、着色剤（顔料、複合顔料及び蛍光剤を含む）、バインダ、分散剤、消泡剤、アルミナ（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）等が

挙げられる。添加物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0072] 本発明のジルコニア含有組成物は、乾燥した状態であってもよいし、液体を含む状態又は液体に含まれる状態であってもよい。例えば、ジルコニア含有組成物は、パウダー状、ペースト状、スラリー状等の形態を採ることができる。

[0073] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的思想の範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた実施形態を含む。

実施例

[0074] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの変形が当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0075] [原料]

ジルコニアの原料、及びイットリア原料としては、以下の原料1、2、3を使用した。

原料1は、単斜晶系が99%以上であって、平均一次粒子径が100nmであり、平均粒子径が11 μ mの二次粒子であるジルコニア粉末を使用した。

原料2は、平均粒子径が約3200nmのイットリア粉末を使用した。

原料3は、東ソー株式会社製のジルコニア粉末「Zpex Smile（登録商標）」を使用した。

[0076] [実施例1～14]

<ジルコニアスラリーの作製>

ジルコニアの原料（原料1）を水に投入した。これとジルコニア製ビーズとを回転型の容器に入れて、ボールミル粉碎により、原料を、スラリーに含まれる粒子が所望の平均粒子径（約100nm）になるように粉碎処理（解砕処理）した。粒子径は、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「ParticLA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら

体積基準で測定した。ボールミル処理時間が約20時間で所望のジルコニアスラリーを得た。

[0077] <イットリアスラリーの作製>

次に、イットリア原料（原料2）を水に投入した。これとジルコニア製ビーズとを回転型の容器に入れて、ボールミル粉碎により、原料を、スラリーに含まれる粒子が所望の粒子径（0.05～0.40 μmの範囲でのピークトップ頻度（A）と0.50 μm以上の範囲でのピークトップ頻度（B）と比率（A）：（B）が50：50～79：21）になるように粉碎処理した。粒子径は、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「PARTICULA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定した。ボールミル処理時間が約6～20時間で所望のイットリアスラリーを得た。

[0078] 続いて、得られたジルコニアスラリーと得られたイットリアスラリーを混合し、有機バインダを添加し、回転翼で攪拌した。攪拌後のスラリーを、スプレードライヤで乾燥造粒して粉末を得た。粉末の平均粒子径は40 μmであった。この粉末を、柱状の金型に流し込み、33 MPaの圧力で一軸加圧プレスした後、170 MPaでさらにCIP処理して成形体を得た。成形体を電気炉に入れて、室温から10℃/分にて昇温して500℃で2時間係留して有機成分を脱脂し、1000℃で2時間保持し、-0.4℃/分にて徐冷してジルコニア仮焼体を得た。得られたジルコニア仮焼体を、表1に記載の焼成温度（最高焼成温度）まで10℃/分で昇温して表1に記載の時間係留してジルコニア焼結体を得た。

[0079] [比較例1～3]

ジルコニアの原料（原料1）とイットリア原料（原料2）を水に投入した。これらとジルコニア製ビーズとを回転型の容器に入れて、ボールミルで粉碎した。このとき、ボールミル処理の時間を調整して、平均粒子径の大きい大粒径粉末（平均粒子径0.4 μm）と、平均粒子径の小さい小粒径粉末（

0.08 μm) と、を作製した。粒子径は、株式会社堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（商品名「Partica LA-950」）を用い、水で希釈したスラリーを30分間超音波照射して、その後、超音波を当てながら体積基準で測定した。

[0080] 続いて、大粒径粉末と小粒径粉末とを混合した。大粒径粉末と小粒径粉末の混合比を1：2～2：1とした。得られたスラリーに酸化チタン、酸化アルミニウム、有機バインダを添加し、回転翼で攪拌した。攪拌後のスラリーを、スプレードライヤで乾燥造粒して粉末を得た。粉末の平均粒子径は40 μm であった。この粉末を、柱状の金型に流し込み、33 MPaの圧力で一軸加圧プレスした後、170 MPaでさらにCIP処理して成形体を得た。成形体を電気炉に入れて、室温から10℃/分にて昇温して500℃で2時間係留して有機成分を脱脂し、1000℃で2時間保持し、-0.4℃/分にて徐冷してジルコニア仮焼体を得た。得られたジルコニア仮焼体を、表1に記載の焼成温度（最高焼成温度）まで10℃/分で昇温して表1に記載の時間係留してジルコニア焼結体を得た。

[0081] [比較例4]

東ソー株式会社製のジルコニア粉末「Zpex Smile（登録商標）」（原料3）を、柱状の金型に流し込み、33 MPaの圧力で一軸加圧プレスした後、170 MPaでさらにCIP処理して成形体を得た。成形体を電気炉に入れて、室温から10℃/分にて昇温して500℃で2時間係留して有機成分を脱脂し、1000℃で2時間保持し、-0.4℃/分にて徐冷してジルコニア仮焼体を得た。得られたジルコニア仮焼体を、表1に記載の焼成温度（最高焼成温度）まで10℃/分で昇温して表1に記載の時間係留してジルコニア焼結体を得た。

[0082] 各実施例及び比較例で製造されたジルコニア焼結体について、以下の方法で各特性を測定した。

[0083] <粒子径個数割合の測定方法>

各実施例、又は比較例で得られた焼結体において、走査電子顕微鏡（商品

名「VE-9800」、株式会社キーエンス製）にて表面の撮像（SEM像）を得た。

得られた像に各結晶粒子の粒界を記載した後、画像解析にて結晶粒径を算出した。

粒子径の計測には画像解析ソフトウェア（商品名「Image-Pro Plus ver. 7.0.1」、伯東株式会社製）を用い、取り込んだSEM像を二値化して、粒界が鮮明となるように輝度範囲を調節し、視野（領域）から粒子を認識させた。

Image-Pro Plusで得られる粒子径とは、粒子の重心を通る直径であり、粒子径は、粒子の外形線から求まる重心を通る外形線同士を結んだ線分の長さを、重心を中心として2度刻みに測定して、測定した数値（180個）を平均化したものである。

画像端にかかっていない粒子を計測の対象とした。「画像端にかかっていない粒子」とは、SEM写真像の画面内に、外形線が入りきらない粒子（上下左右の境界線上で外形線が途切れる粒子）を除いた粒子を意味する。

画像端にかかっていない粒子全ての結晶粒径は、Image-Pro Plusにおいて、すべての境界線上の粒子を除外するオプションで選択した。

各実施例及び比較例の1つのサンプルについて3視野の各粒子の粒子径を得た。

図2は、実施例5のジルコニア焼結体のSEM像を示す。図3は比較例1のジルコニア焼結体のSEM像を示し、図4は、比較例4のジルコニア焼結体のSEM像を示す。

[0084] 各実施例、比較例ごとにそれぞれ得られた各粒子の粒子径データを0.45 μm 未満、0.45 μm 以上1.0 μm 未満、1.0 μm 以上の3クラスに分類し、それぞれ全データ数を100%とした際、それぞれの粒子径範囲のデータ数の個数割合を算出した。

[0085] <焼結体の透光性の測定方法>

得られたジルコニア焼結体について、厚み1.20mmの平板試料に研磨加工した。当該試料について、オリンパス株式会社製の分光測色計（商品名「クリスタルアイ」）を用いて、測定モード：7band LED光源で、白背景にて色度を測定した場合の明度（ L_w^* ）と、同じ試料で、同じ測定装置、測定モード、光源で黒背景にて色度を測定した場合の明度（ L_b^* ）を測定し、両者の差（ $\Delta L^* = (L_w^*) - (L_b^*)$ ）を透光性（ $\Delta L^* (W-B)$ ）とした（ $n=3$ ）。

[0086] 測定値の平均値を表1に示す。透光性 $\Delta L^* (W-B)$ は、15以上を「○」、13以上15未満を「△」、13未満を「×」として評価した。天然歯（特に前歯及び犬歯）に近い色調を有する補綴物を作製する観点から、 $\Delta L^* (W-B)$ が13以上であることが好ましく、14以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましい。

[0087] <焼結体の2軸曲げ強さの測定方法>

得られたジルコニア焼結体について、直径15mm、厚さ1.2mmの試料を得た。得られた試料の焼結体を、JIS T 6526:2012に準拠して、島津製作所株式会社製の万能精密試験機オートグラフ（商品名「AG-1 100kN」）を用いて、クロスヘッドスピード1.0mm/分にて、2軸曲げ強さを測定した（ $n=5$ ）。2軸曲げ強さは、550MPa以上を「○」、550MPa未満を「×」として評価した。

[0088] <正方晶系/立方晶系の結晶系比の測定方法>

ジルコニア焼結体の表面を鏡面加工し、X線回折（XRD；X-Ray Diffraction）測定を行い、以下の式により求めた。

$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

ここで、 $f_{t/(t+c)}$ はジルコニア焼結体における正方晶系/（正方晶系+立方晶系）の比率を表し、 I_t は $2\theta = 30.2^\circ$ 付近のピーク（正方晶系に基づくピーク）の高さを表し、 I_c は $2\theta = 30.1^\circ$ 付近のピーク（立方晶系に基づくピーク）の高さを表す。

[0089]

[表1]

	イットリア粉末				焼成条件				ジルコニア結晶				透光性 $\angle L^*$	
	イットリア含有率 (mol%)	粒子径分布のピークトップ頻度 (%)		比率 (A) : (B)	焼成温度 (°C)	保持時間 (分)	個数基準の粒子径分布 (%)		結晶系比 (正方晶系 / (正方晶系 + 立方晶系) (%))	2軸曲げ強さ (MPa)				
		0.05~0.40 μ mの範囲 (A)	0.50 μ m以上の範囲 (B)				0.45 μ m未満	1.0 μ m以上						
											1.0 μ m未満			
実施例1	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	7	63.0	24.7	12.3	45	923	○	14.3	△
実施例2	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	30	55.4	26.2	18.4	44	895	○	14.2	△
実施例3	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	60	35.6	36.2	28.2	45	887	○	14.0	△
実施例4	5.5	5.58	5.65	50 : 50	1550	120	28.8	42.3	28.9	44	832	○	14.4	△
実施例5	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	7	64.1	27.0	8.9	43	920	○	15.8	○
実施例6	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	30	49.2	27.9	22.9	42	877	○	15.6	○
実施例7	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	60	48.4	31.0	20.6	43	857	○	15.5	○
実施例8	5.5	6.96	4.35	62 : 38	1550	120	24.4	44.2	31.4	42	803	○	16.1	○
実施例9	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	7	67.1	25.0	7.9	42	859	○	15.1	○
実施例10	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	30	61.7	28.3	10.0	41	827	○	15.9	○
実施例11	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	60	41.5	30.7	27.8	42	810	○	15.7	○
実施例12	5.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	120	22.7	45.6	31.7	42	801	○	15.7	○
実施例13	4.5	9.27	2.44	79 : 21	1550	120	28.7	49.1	22.2	70	936	○	13.8	△
実施例14	6.0	9.27	2.44	79 : 21	1550	60	33.7	36.0	30.3	0	708	○	16.1	○
比較例1	4.0		測定不可		1500	120	45.3	52.0	2.7	82	972	○	7.8	×
比較例2	4.0		測定不可		1500	120	20.1	62.7	17.2	78	943	○	8.4	×
比較例3	4.0		測定不可		1500	120	42.9	51.0	6.1	80	961	○	8.4	×
比較例4	5.5		固溶原料		1450	120	34.0	52.0	14.0	39	494	×	14.2	△

表中、イットリアの含有率は、ジルコニアとイットリアの合計molに対する含有率を表す。

[0090] 上記結果から、本発明のジルコニア焼結体は、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）にも好適に使用できる高い透光性と、高い強度とを両立できることが確認できた。また、短時間で焼成するにもかかわらず、透光性に優れ、通常の焼成（最高焼成温度にて120分保持する焼成）に比べて、強度が高くなり、短時間焼成においても、高い透光性と強度を両立することが確認された。

[0091] これに対して、比較例1～3では、実施例のような中粒子の割合が得られなかった。そのため、比較例1～3では実施例のような中粒子の割合が得られず、高い透光性が得られなかった。また、特許文献2に相当する比較例4では、原料として、イットリア原料を分けていないため、イットリアがジルコニアに固溶しており、実施例のような中粒子の割合が得られず、高い強度が得られなかった。

[0092] 上記比較例1～3は、下記表2に示すとおり、それぞれ特許文献1（国際公開2014/142080号）の実施例24、26及び1に相当する。

[0093] [表2]

	特許文献1	個数基準の粒子径分布(%)			特許文献1の方法での粒子径分布（面積割合） ※括弧内は特許文献1の表5に記載の値		
		0.45 μm未満	0.45 μm以上 1.0 μm未満	1.0 μm以上	0.4 μm未満	0.4 μm以上 0.76 μm未満	0.76 μm以上
比較例1	実施例24	45.3%	52.0%	2.3%	26% (28%)	26% (25%)	48% (47%)
比較例2	実施例26	20.1%	62.7%	17.2%	17% (15%)	26% (25%)	57% (60%)
比較例3	実施例1	42.9%	51.0%	6.1%	14% (11%)	39% (42%)	46% (47%)

産業上の利用可能性

[0094] 本発明のジルコニア焼結体は、歯科用途に好適に使用できる。特に、本発明のジルコニア焼結体は、前歯及び犬歯（特に、中切歯、側中切歯）の歯科用補綴物として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体であって、
前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μm以上1 μm未満である粒子を20～50%の割合で含み、
前記粒子径が、粒子の重心を通る直径である、ジルコニア焼結体。
- [請求項2] 前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が0.45 μm未満である粒子を20～70%の割合で含む、請求項1に記載のジルコニア焼結体。
- [請求項3] 前記ジルコニア焼結体の結晶粒子が、個数基準の粒子径分布において、粒子径が1 μm以上である粒子を6～35%の割合で含む、請求項1又は2に記載のジルコニア焼結体。
- [請求項4] 前記ジルコニアの結晶系において、以下の式(1)で算出される、正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合が、0～70%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のジルコニア焼結体。
$$f_{t/(t+c)} = 100 \times I_t / (I_t + I_c) \quad (1)$$

(式中、 $f_{t/(t+c)}$ はX線回折で測定されるジルコニア焼結体における正方晶系/(正方晶系+立方晶系)の比率を表し、 I_t は $2\theta = 30.2^\circ$ 付近のピーク(正方晶系に基づくピーク)の高さを表し、 I_c は $2\theta = 30.1^\circ$ 付近のピーク(立方晶系に基づくピーク)の高さを表す。)
- [請求項5] 前記正方晶系と立方晶系の合計に対する正方晶系の割合が、40～65%である、請求項4に記載のジルコニア焼結体。
- [請求項6] JIS T 6526:2012に準拠して測定された2軸曲げ強さが、550 MPa以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載のジルコニア焼結体。
- [請求項7] 前記安定化剤が、イットリアである、請求項1～6のいずれか1項

に記載のジルコニア焼結体。

[請求項8] イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計m o lに対して、3.0～7.5 m o l %である、請求項7に記載のジルコニア焼結体。

[請求項9] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア焼結体の製造方法であって、

ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05～0.40 μ mである範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μ m以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

請求項1～8のいずれか1項に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項10] 前記安定化剤粉末の体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05～0.40 μ mである範囲におけるピークトップの頻度(A)と、粒子径0.5 μ m以上の範囲におけるピークトップの頻度(B)との比率(A) : (B)が40 : 60～85 : 15である、請求項9に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項11] 前記安定化剤が、イットリアである、請求項9又は10に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項12] イットリアの含有率が、ジルコニアとイットリアの合計m o lに対して、3.0～7.5 m o l %である、請求項11に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記原料粉末を成形してジルコニア成形体を作製する、請求項9～12のいずれか1項に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項14] 前記ジルコニア成形体を仮焼してジルコニア仮焼体を作製する、請求項13に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項15] 前記ジルコニア成形体又は前記ジルコニア仮焼体を焼成する、請求

項 1 3 又は 1 4 に記載のジルコニア焼結体の製造方法。

[請求項16] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア仮焼体の製造方法であって、

ジルコニア粉末と、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤粉末とを含む原料粉末を使用し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05～0.40 μm である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μm 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

ジルコニア仮焼体の製造方法。

[請求項17] 前記原料粉末を成形してジルコニア成形体を作製する、請求項 1 6 に記載のジルコニア仮焼体の製造方法。

[請求項18] 前記ジルコニア成形体を仮焼する、請求項 1 7 に記載のジルコニア仮焼体の製造方法。

[請求項19] ジルコニアと、ジルコニアの相転移を抑制可能な安定化剤とを含むジルコニア含有組成物の製造方法であって、

前記ジルコニアの原料を粉砕してジルコニア粉末を作製し、

前記安定化剤の原料を粉砕して安定化剤粉末を作製し、

前記ジルコニア粉末と、前記安定化剤粉末とを混合して原料粉末であるジルコニア組成物を作製し、

前記安定化剤粉末が、体積基準の粒子径分布で、粒子径が0.05～0.40 μm である範囲に少なくとも1つのピークトップを有し、かつ粒子径が0.5 μm 以上である範囲に少なくとも1つのピークトップを有する粉末を含む、

ジルコニア含有組成物の製造方法。

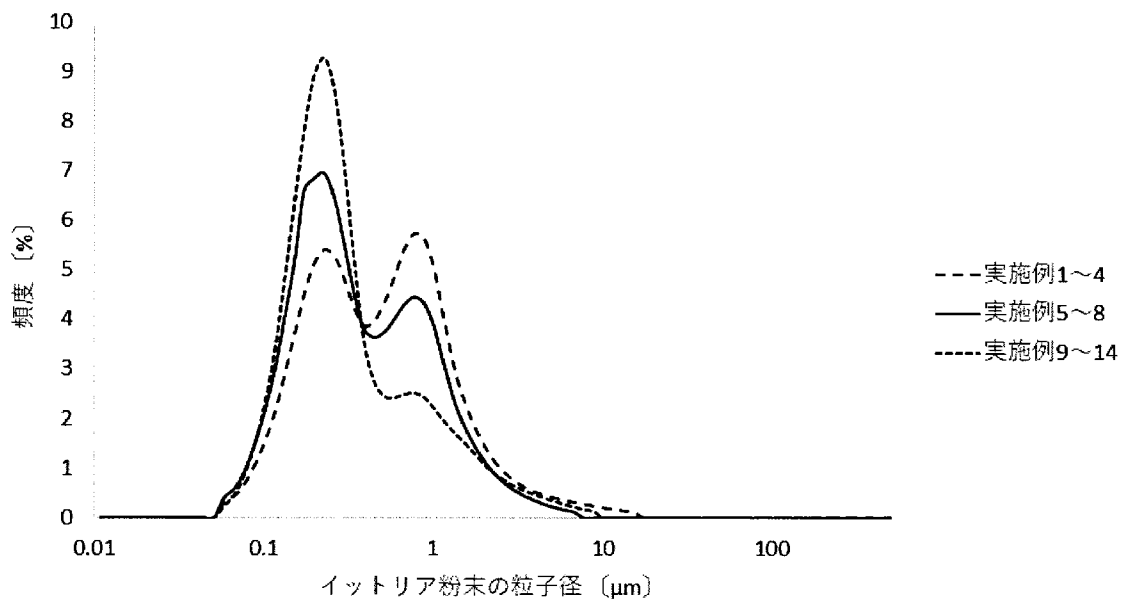
[請求項20] 前記安定化剤の原料の粉砕時間が30時間以下である、請求項 1 9 に記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

[請求項21] 前記ジルコニアの原料の粉砕時間が20時間以上である、請求項 1

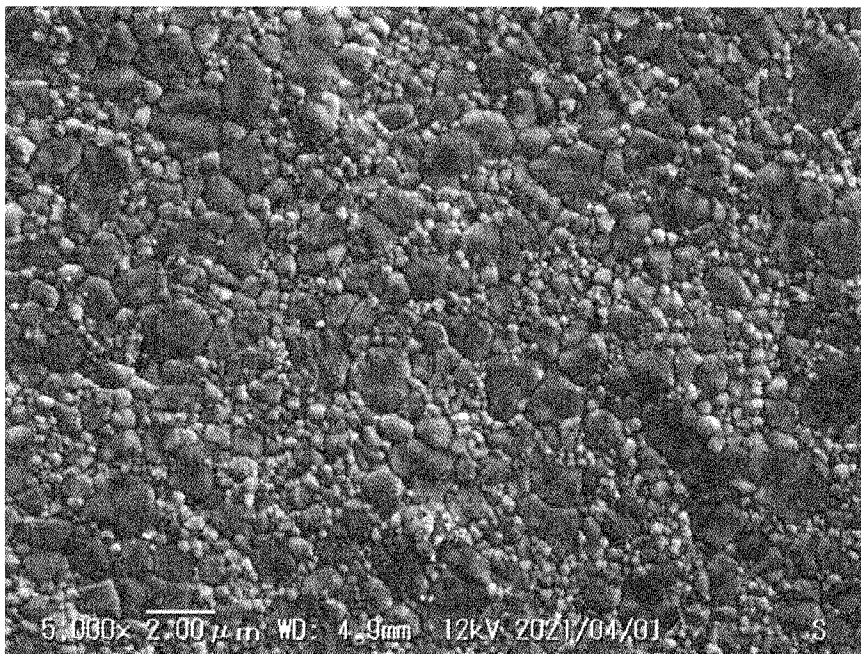
9又は20に記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

[請求項22] 前記安定化剤が、イットリアである、請求項19～21のいずれか
1項に記載のジルコニア含有組成物の製造方法。

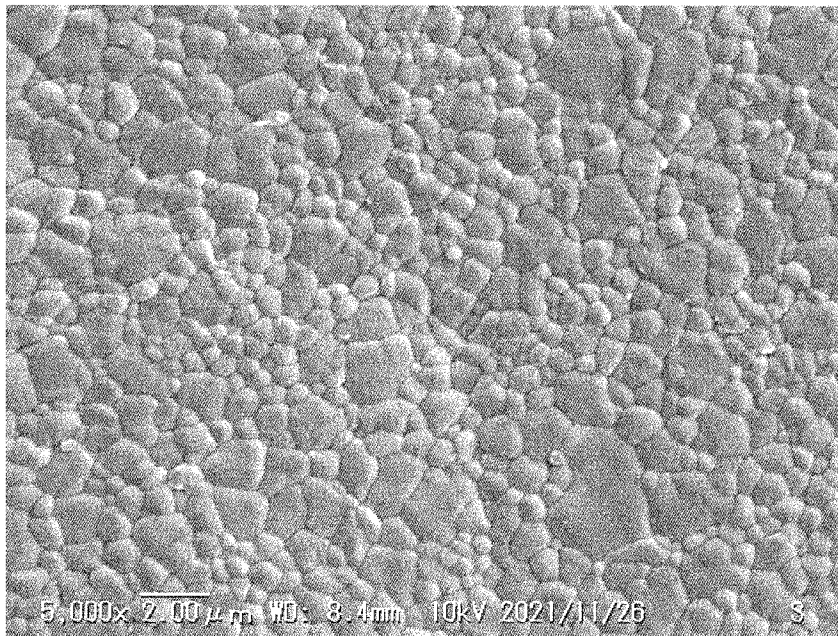
[図1]



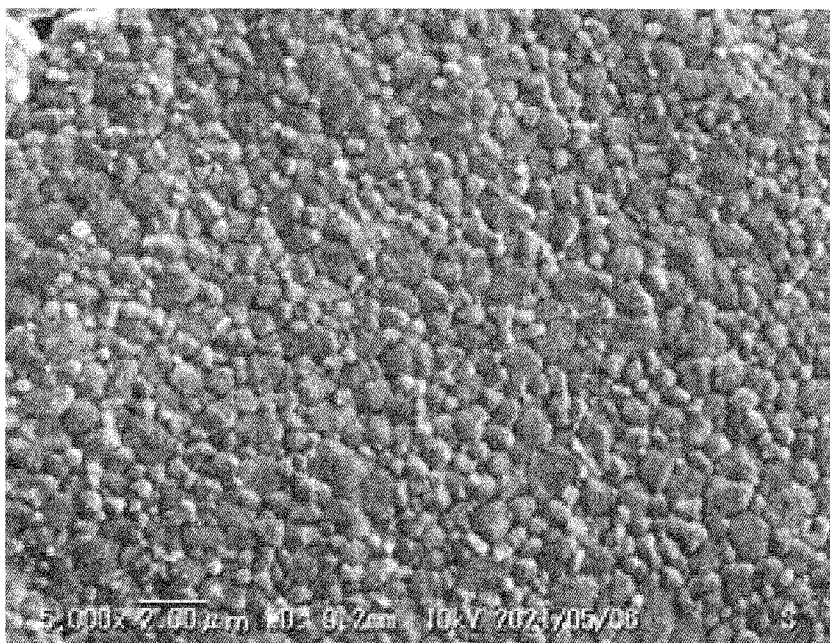
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 25/02</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/486</i> (2006.01)i; <i>C01F 17/218</i> (2020.01)i FI: C04B35/486; C01G25/02; C01F17/218		
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) C01G25/02; C04B35/486; C01F17/218		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-143178 A (TOSOH CORP.) 06 August 2015 (2015-08-06) entire text	1-22
A	JP 2011-73907 A (WORLD LAB KK) 14 April 2011 (2011-04-14) entire text, all drawings	1-22
A	JP 2009-269812 A (TOSOH CORP.) 19 November 2009 (2009-11-19) entire text, all drawings	1-22
A	JP 2010-514665 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 06 May 2010 (2010-05-06) entire text, all drawings	1-22
A	WO 2014/142080 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 18 September 2014 (2014-09-18) entire text, all drawings	1-22
A	WO 2018/056330 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 29 March 2018 (2018-03-29) entire text, all drawings	1-22
<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 10 February 2023		Date of mailing of the international search report 21 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047908

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-143178	A	06 August 2015	US 2016/0310245 A1 whole document WO 2015/098765 A1 EP 3088373 A1 KR 10-2016-0100914 A CN 105829264 A	
JP	2011-73907	A	14 April 2011	(Family: none)	
JP	2009-269812	A	19 November 2009	US 2011/0027742 A1 whole document, all drawings WO 2009/125793 A1 EP 2263988 A1 CA 2719340 A1 CN 101998939 A	
JP	2010-514665	A	06 May 2010	US 2010/0041542 A1 whole document, all drawings WO 2008/083282 A2 EP 2104654 A1 CN 101573308 A	
WO	2014/142080	A1	18 September 2014	US 2016/0016853 A1 whole document, all drawings EP 2975011 A1 CN 105026337 A KR 10-2015-0124969 A	
WO	2018/056330	A1	29 March 2018	US 2020/0317581 A1 whole document, all drawings EP 3517518 A1 CN 109689593 A KR 10-2019-0047701 A	
WO	2022/138881	A1	30 June 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 25/02(2006.01)i; C04B 35/486(2006.01)i; C01F 17/218(2020.01)i FI: C04B35/486; C01G25/02; C01F17/218		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G25/02; C04B35/486; C01F17/218 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-143178 A（東ソー株式会社）06.08.2015（2015-08-06） 全文	1-22
A	JP 2011-73907 A（株式会社ワールドラボ）14.04.2011（2011-04-14） 全文,全図	1-22
A	JP 2009-269812 A（東ソー株式会社）19.11.2009（2009-11-19） 全文,全図	1-22
A	JP 2010-514665 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 06.05.2010（2010-05-06） 全文,全図	1-22
A	WO 2014/142080 A1（クラレノリタケデンタル株式会社）18.09.2014（2014-09-18） 全文,全図	1-22
A	WO 2018/056330 A1（クラレノリタケデンタル株式会社）29.03.2018（2018-03-29） 全文,全図	1-22
P, A	WO 2022/138881 A1（クラレノリタケデンタル株式会社）30.06.2022（2022-06-30） 全文,全図	1-22
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.02.2023	国際調査報告の発送日 21.02.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田中 永一 4T 9539 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047908

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-143178 A	06.08.2015	US 2016/0310245 A1 whole document WO 2015/098765 A1 EP 3088373 A1 KR 10-2016-0100914 A CN 105829264 A	
JP 2011-73907 A	14.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2009-269812 A	19.11.2009	US 2011/0027742 A1 whole document, whole drawing WO 2009/125793 A1 EP 2263988 A1 CA 2719340 A1 CN 101998939 A	
JP 2010-514665 A	06.05.2010	US 2010/0041542 A1 whole document, whole drawing WO 2008/083282 A2 EP 2104654 A1 CN 101573308 A	
WO 2014/142080 A1	18.09.2014	US 2016/0016853 A1 whole document, whole drawing EP 2975011 A1 CN 105026337 A KR 10-2015-0124969 A	
WO 2018/056330 A1	29.03.2018	US 2020/0317581 A1 whole document, whole drawing EP 3517518 A1 CN 109689593 A KR 10-2019-0047701 A	
WO 2022/138881 A1	30.06.2022	(ファミリーなし)	