

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6400748号
(P6400748)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 K 6/027 (2006.01) A 6 1 K 6/027

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-10345 (P2017-10345)	(73) 特許権者	503450678
(22) 出願日	平成29年1月24日(2017.1.24)		ヴィタ ツァーンファブリク ハー. ラウ
(62) 分割の表示	特願2014-516350 (P2014-516350) の分割		ター ゲーエムペーハー ウント コー.
原出願日	平成24年6月21日(2012.6.21)		カーゲー
(65) 公開番号	特開2017-95508 (P2017-95508A)		ドイツ国 797 バード セッキンゲン
(43) 公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)	(73) 特許権者	504013395
審査請求日	平成29年2月10日(2017.2.10)		デグデント・ゲーエムペーハー
(31) 優先権主張番号	61/499,843		ドイツ連邦共和国、63457 ハナウ、
(32) 優先日	平成23年6月22日(2011.6.22)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	11005104.2	(74) 代理人	100118902
(32) 優先日	平成23年6月22日(2011.6.22)		弁理士 山本 修
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用修復材、その製造方法およびインゴット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ酸リチウムガラスまたはガラスセラミックを含む歯科用修復材の製造方法であって、

(a) 非晶質ガラスをインゴットとして用意し、
(b) このインゴットを少なくとも1つの変形工程によって歯科用修復材に変形させ、ここで、変形工程はロストワックス法であり、その少なくとも1つの変形工程を行う間に、高い温度のために少なくとも部分的な結晶化が生じ、

非晶質ガラスは、

50～70重量%のSiO₂、

17～25重量%のLi₂O、

10～20重量%の、ZrO₂、および、ZrO₂とHfO₂との混合物、からなる群から選択される安定剤、

0～10重量%のAl₂O₃、

0～10重量%のK₂Oおよび/またはNa₂O、および

0～20重量%の添加剤、

という組成を有し、

歯科用修復材に含まれるケイ酸リチウムガラスまたはガラスセラミック中で、安定剤が本質的に非晶質状態で存在する、上記方法。

【請求項2】

非晶質ガラスが、下記の組成：

55～64重量%の SiO_2 、

17～22重量%の Li_2O 、

10～20重量%の、 ZrO_2 、および、 ZrO_2 と HfO_2 との混合物、からなる群から選択される安定剤、

0～10重量%の Al_2O_3 、

0～10重量%の K_2O および/または Na_2O 、

0～8重量%の P_2O_5 、および

0～20重量%の添加剤、

を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

変形工程を行う間に熱エネルギーがインゴットへ運ばれる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

変形工程に続いて、さらなる工程c)において、歯科用修復材が850 から1100 までの温度によって熱処理に供されることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

添加剤が、成核剤、蛍光剤、染料およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

20

【請求項6】

成核剤が、酸化リン、酸化チタン、酸化スズ、これらの混合物、および貴金属からなる群から選択される、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

蛍光剤が、ストロンチウム、ビスマスおよび希土類元素（例えば、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム）の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】

染料が、鉄、チタン、セリウム、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、セレン、銀、インジウム、金、バナジウムおよび希土類元素の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択されるガラス着色用酸化物、および/または、ドーブしたスピネルである有色顔料である、請求項5～7のいずれかに記載の方法。

30

【請求項9】

添加剤が、酸化ホウ素、フッ素、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ランタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

歯に適用する前に、歯科用修復材は仕上げ加工に供される、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ酸リチウムガラスまたはガラスセラミックを含む歯科用修復材を製造するための方法ならびに歯科用修復材そのものに関する。本発明はさらに、同じ組成を有して所定の強度を有するインゴット（鑄塊）に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化リチウム - 二酸化ケイ素の系において、二ケイ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)

50

($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ガラスセラミックは文献により周知であり、また幾つかの特許はこのガラスセラミック系に基づくものである。欧州特許 (EP) 0536479号 (B1) において、食卓用器具の製造のための自己施釉化 (self-glazed) ニケイ酸リチウムガラスセラミックの物体が記載されており、また欧州特許 0536572号 (B1) には、表面に微粒の着色ガラスを散布させた、建築用途のための外装要素として用いることのできるニケイ酸リチウムガラスセラミックが記載されている。

【0003】

ニケイ酸リチウムガラスセラミックについての刊行物の主な焦点は、歯科用途に当てられている。この点で、ニケイ酸リチウム系はCAD/CAM加工が可能なガラスセラミックの製造に非常に適している、それは、その結晶化がメタケイ酸リチウムの相を経て行われるためである (S. D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass (感光性ガラスの化学的機械加工)", Ind. Eng. Chem., 45, 115-118 (1993) および S. D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass (感光して不透明になるガラス)", (米国特許 (US-A) 2684911号 (1954)) を参照されたい)。

10

【0004】

これらのメタケイ酸リチウムガラスセラミックは、この中間段階において非常に低い強度を有しているため、CAD/CAMによって容易に加工することができる (M. -P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics (ニケイ酸リチウムガラスセラミックの強度と微細構造)", J. Am. Ceram. Soc., 58, No.9-10, 385-391 (1975) およびドイツ特許 (DE) 2451121号 (A1))。

20

【0005】

この原理は、二段階の結晶化プロセスにおいて、最初にガラスセラミックを製造し、続いてこれを第二の結晶化段階において加工することによって歯科用ガラスセラミックを形成するために利用され、最初のガラスセラミックは、例えばCAD/CAM加工によって機械的に容易に加工することができる。この方法は、いわゆるチェアーサイド法に従って歯科用修復材を使用することを可能にするのに適している。この方法においては、個々に製作される歯冠、アンレー (上張り) またはインレー (詰め物) が、最初の結晶化段階の後にCAD/CAMによってガラスセラミックのブロックから削り出され、これが歯科医院において特殊なオープンの中で第二の結晶化段階に供され、そして患者にとっての最初で一回だけの歯科医院への訪問において直接用いられる (DE 10 2005 028637号)。

30

【0006】

最初の工程において、CAMを用いて機械加工することのできるガラスセラミックが製造される。そのガラスセラミックを機械加工した後、それは最終的に結晶化され、それにより高い強度を有する材料が得られる。CAMによる機械加工が可能なガラスセラミックへの前段の結晶化は、三つの理由により必要なものである。

【0007】

第一に、出発材のガラスは、その均質な非晶質系の故に、破壊の広がりによってフレーキング (剥離) と破壊が生じる場合があるために、直接CAM加工することができない。第二に、最後の結晶化は極めて短い時間で行う必要があるが、それは前段の結晶化を行うことによるのみ可能となる。第三に、ガラスを用いることによって、最後の結晶化を行う間の必要な輪郭の精度を達成することはできない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】EP 0536479 B1

【特許文献2】EP 0536572 B1

【特許文献3】US - A 2684911

【特許文献4】DE 2451121 A1

50

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】S. D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", *Ind. Eng. Chem.*, 45, 115-118 (1993)

【非特許文献2】M. -P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, No.9-10, 385-391 (1975)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ここで、本発明の目的は、改善された強度の値を有し、また改善された半透明性と耐薬品性も有するガラスセラミックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的は、請求項1の特徴を有する歯科修復材を製造するための方法、請求項12の特徴を有するインゴット、および請求項14の歯科修復材によって達成される。さらなる従属請求項は、有利な実施態様を明らかにしている。

【0012】

本発明の範囲内で、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ を基本的な系とするガラス組成物が開発されたが、これは唯一の結晶相または主要な結晶相(>50%)としてメタケイ酸リチウムを有する。

【0013】

驚くべきことに、特定のメタケイ酸リチウム組成物を使用することによって、フレーキングと破壊を何ら生じさせることなく通常のCAD/CAM装置を用いて直接に機械加工することが可能であることが見いだされた。さらに、これらのガラスを極めて短い時間で非常に高い強度を有するガラスセラミックに変形させることができる。さらなる利点は、本発明のガラスセラミックは極めて良好な輪郭の精度を有することである。

【0014】

本発明によれば、歯科用修復材を製造する間に時間と費用を消耗する加工工程の全体を、材料のその後の性質に望ましくない影響を何ら及ぼすことなく省くことができる。

本発明の方法はオープンを必要とせず、従って、購入費用と補修管理費用を低減させることができる。さらに、加工時間を2時間まで短くすることができる。

【0015】

本発明のさらなる利点は、歯科用修復材をCAMによって製造できるだけでなく、圧粉体をプレス(加圧)または鋳造することによって成形品にすることもできる、という事実にある。本発明のプロセスは、先行技術において用いられる予備的な熱処理を行うことなく、ガラスを直接にプレスすることを可能にする。さらに、歯科用修復材を製造するための他の方法について使用可能な組成を変更する必要がない。

【0016】

ガラスセラミックにおける小さな微結晶サイズにより、高い半透明性が得られる。さらに、ガラス相における高い酸化ジルコニウムの割合によって良好な化学的安定性が保証される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、予備結晶化を行った後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図2】図2は、950の温度においてプレスした後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図3】図3は、970の温度においてプレスした後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明によれば、ケイ酸リチウムガラスまたはガラスセラミックを含む歯科用修復材を製造するための方法が提供され、この方法は下記の工程を有する：

a) 下記の組成：

50～70重量%の SiO_2 、

10～25重量%の Li_2O 、

8～20重量%の、 Zr 、 Hf 、 Ge 、 La 、 Y 、 Ce 、 Ti 、 Zn の酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される安定剤、

0～10重量%の Al_2O_3 、

0～10重量%の K_2O および/または Na_2O 、および

0～20重量%の添加剤、

を有する非晶質ガラスをインゴット（鋳塊）として用意すること、および

b) このインゴットを少なくとも1つの変形工程によって歯科用修復材に変形させること、ここで、その少なくとも1つの変形工程を行う間に、高い温度のために少なくとも部分的な結晶化が生じる。

【0019】

上記の高い温度とは、ガラスの変形温度、すなわち、一般に少なくとも800よりも少なくとも50高い温度、好ましくは少なくとも300高い温度である。

好ましい態様において、非晶質ガラスは下記の組成を有する：

50～70重量%の SiO_2 、

10～25重量%の Li_2O 、

8～20重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0～10重量%の Al_2O_3 、

0～10重量%の K_2O および/または Na_2O 、および

0～20重量%の添加剤。

【0020】

さらに好ましい態様において、非晶質ガラスは下記の組成を有する：

55～64重量%の SiO_2 、

15～22重量%の Li_2O 、

8～20重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0.1～8重量%の Al_2O_3 、

0～8重量%の K_2O および/または Na_2O 、および

0～10重量%の添加剤。

【0021】

さらに好ましくは、非晶質ガラスは下記の組成を有する：

55～64重量%の SiO_2 、

17～20重量%の Li_2O 、

8～20重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0.1～5重量%の Al_2O_3 、

0.1～5重量%の K_2O および/または Na_2O 、

2～8重量%の P_2O_5 、および

0～10重量%の添加剤。

【0022】

好ましくは、変形の工程を行う間に熱エネルギーがインゴットへ運ばれ、これは好ましくは、インゴットを850と1100の間の温度に加熱することによって行われる。この熱処理は好ましくは、10分から120分までの時間にわたって行われる。

【 0 0 2 3 】

変形の工程に続いて、さらなる工程 c) において、歯科用修復材は 8 5 0 から 1 1 0 0 までの温度を用いる第二の熱処理に供されるのが好ましい。

安定剤は、好ましくは ZrO_2 および / または HfO_2 である。好ましくは、安定剤は本質的に非晶質状態で存在する。

【 0 0 2 4 】

ガラスまたはガラスセラミックの中に、添加剤として成核剤、蛍光剤、染料（特にガラス着色用酸化物、有色顔料）およびこれらの混合物からなる群から選択される成分が含まれていてもよい。

【 0 0 2 5 】

成核剤は、好ましくは酸化リン、酸化チタン、酸化スズ、これらの混合物、および貴金属からなる群から選択され、好ましくは 1 ~ 10 重量%、より好ましくは 2 ~ 8 重量%、最も好ましくは 4 ~ 8 重量%の量で含まれる。

【 0 0 2 6 】

蛍光剤は、好ましくはストロンチウム、ビスマスおよび希土類元素（例えば、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、エルビウムおよびユーロピウム）の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量%、より好ましくは 0 . 5 ~ 4 重量%、そして最も好ましくは 1 ~ 3 重量%の量で含まれる。

【 0 0 2 7 】

ガラス着色用酸化物は、好ましくは鉄、チタン、セリウム、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、セレン、銀、インジウム、金、バナジウムおよび希土類元素（例えば、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イットリウム）の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは 0 . 1 ~ 6 重量%、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量%、そして最も好ましくは 1 ~ 4 重量%の量で含まれる。

【 0 0 2 8 】

有色顔料はドーブしたスピネルであってよく、これらは好ましくは 0 . 1 ~ 6 重量%、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量%、そして最も好ましくは 1 ~ 4 重量%の量で含まれる。

さらなる添加剤は、好ましくは酸化ホウ素、酸化リン、フッ素、酸化ナトリウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ランタンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、これらは好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量%の量で含まれる。

【 0 0 2 9 】

変形工程は好ましくはロストワックス法であり、例えば塑造 (molding)、鑄造、プレス成形 (加圧成形) またはこれらの組み合わせである。

さらに好ましい態様において、この歯科用修復材は、歯に適用する前に仕上げ加工に供される。そのような仕上げ加工は、磨き仕上げ、釉掛け、封止、コーティングおよびベニヤリング用セラミックまたは釉薬を用いるベニヤリング (veneering) とすることができる。

【 0 0 3 0 】

歯科用修復材は好ましくは、インレー、上張り、ブリッジ、支台歯、面材、被覆冠 (ベニヤリング)、咬合小面、歯冠、一部金冠、下部構造またはコーピングである。

本発明によれば、下記の組成を有するインゴット (すなわち、プレスペレット) も提供される :

5 5 ~ 7 0 重量%の SiO_2 、

1 0 ~ 2 5 重量%の Li_2O 、

8 ~ 2 0 重量%の、 Zr 、 Hf 、 Ge 、 La 、 Y 、 Ce 、 Ti 、 Zn の酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される安定剤、

0 ~ 1 0 重量%の Al_2O_3 、

0 ~ 1 0 重量%の K_2O および / または Na_2O 、および

10

20

30

40

50

0 ~ 20 重量%の添加剤。

【0031】

より好ましくは、インゴットは下記の組成を有する：

50 ~ 70 重量%の SiO_2 、

10 ~ 25 重量%の Li_2O 、

8 ~ 20 重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0 ~ 10 重量%の Al_2O_3 、

0 ~ 10 重量%の K_2O および / または Na_2O 、および

0 ~ 20 重量%の添加剤。

10

【0032】

より好ましくは、インゴットは下記の組成を有する：

55 ~ 64 重量%の SiO_2 、

15 ~ 22 重量%の Li_2O 、

8 ~ 20 重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0.1 ~ 8 重量%の Al_2O_3 、

0 ~ 8 重量%の K_2O および / または Na_2O 、および

0 ~ 10 重量%の添加剤。

【0033】

さらに好ましい態様において、インゴットは下記の組成を有する。

55 ~ 64 重量%の SiO_2 、

17 ~ 20 重量%の Li_2O 、

8 ~ 20 重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0.1 ~ 5 重量%の Al_2O_3 、

0.1 ~ 5 重量%の K_2O および / または Na_2O 、

2 ~ 8 重量%の P_2O_5 、および

0 ~ 10 重量%の添加剤。

20

【0034】

さらに、本発明によれば、上述した方法によって製造することのできる歯科用修復材が提供される。

この歯科用修復材は少なくとも5%、好ましくは少なくとも50%の結晶化度を有する。

。

【0035】

この歯科用修復材は (DIN ISO 6872 に従って測定して) 少なくとも200 MPa、好ましくは250 MPa の強度を有するのがさらに好ましい。

この歯科用修復材は仕上げ加工されていてもよい。そのような仕上げ加工は好ましくは、磨き仕上げ、釉掛け、封止、コーティング、およびベニヤリング用セラミックまたは釉薬を用いるベニヤリングである。そのような仕上げ加工した歯科用修復材は、好ましくは (DIN ISO 6872 に従って測定して) 少なくとも250 MPa、好ましくは300 MPa の強度を有する。

30

40

【0036】

下記の組成を有する歯科用修復材は、本発明のさらなる態様である。

【0037】

【化 1 - 1】

組成 1

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 2

SiO ₂	50 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 3

SiO ₂	55 ~ 60 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 4

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	15 ~ 22 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 5

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	17 ~ 20 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 6

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 7

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	10 ~ 15 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 8

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0,1 ~ 5 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

10

20

30

【 0 0 3 8 】

【化 1 - 2】

組成 9

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	1 ~ 3 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 10

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0,1 ~ 5 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 11

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	1 ~ 3 重量%
添加剤	0 ~ 15 重量%

組成 12

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	1 ~ 10 重量%

組成 13

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	2 ~ 8 重量%

組成 14

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	4 ~ 6 重量%

組成 15

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 16

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	2 ~ 8 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 7 重量%

組成 17

SiO ₂	50 ~ 75 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	4 ~ 6 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 9 重量%

組成 18

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 19

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	15 ~ 22 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

10

20

30

40

【化 1 - 3】

組成 20

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	17 ~ 20 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 24

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	1 ~ 3 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 21

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 25

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0,1 ~ 5 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

10

組成 22

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 15 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

組成 26

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0 ~ 8 重量%
K ₂ O	1 ~ 3 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

20

組成 23

SiO ₂	55 ~ 64 重量%
Li ₂ O	10 ~ 25 重量%
ZrO ₂	8 ~ 20 重量%
P ₂ O ₅	1 ~ 10 重量%
Al ₂ O ₃	0,1 ~ 5 重量%
K ₂ O	0 ~ 8 重量%
添加剤	0 ~ 5 重量%

30

【実施例】

【0040】

本願に係る主題を図面と実施例を参照してさらに詳しく説明するが、その主題はこれらの改変例に限定されるものではない。

図1は予備結晶化を行った後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【0041】

図2は950の温度においてプレスした後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

図3は970の温度においてプレスした後の本発明に係るガラスの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【0042】

実施例1

様々な安定剤を例示する特定の組成を表1に挙げるが、これらの組成によって、安定剤の含有量の高いメタケイ酸ガラスセラミックを歯科用に製造することができる。

【0043】

40

【表 1】

表 1

	重量%
SiO ₂	60.0
Li ₂ O	19.0
P ₂ O ₅	6.0
Al ₂ O ₃	2.0
K ₂ O	2.0
CeO ₂	1.0
安定剤 SX*	10.0

* SX : 安定剤 S1~S5 の組成物である (表 2 参照)

10

【 0 0 4 4 】

表 2 は、表 1 の組成に関して歯科用に用いられる安定剤を例として示す。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2

安定剤 SX	
S1	酸化ジルコニウム: 10 %
S2	酸化ゲルマニウム: 10 %
S3	酸化ランタン: 10 %
S4	酸化イットリウム: 10 %
S5	酸化ジルコニウム: 6 % 酸化チタン: 4 %

20

30

【 0 0 4 6 】

ガラスを 1500 で溶解し、金属の型に注ぎ込み、これによりブロックを形成した。ブロックについて炉中で 560 において応力除去処理を行い、そしてゆっくり冷却した。様々な特徴づけのための加工処理のために、ガラスのブロックを分割し、そして最初の結晶化処理に供した。この目的のために、ガラスを 600 ~ 750 において 10 ~ 120 分にわたって保管した。この結果、150 MPa ~ 220 MPa の強度の値を有するガラスセラミックが製造された。これにより、結晶相としてもっぱらメタケイ酸リチウムが形成された。この状態において、CAD / CAM 法による加工を極めて容易に行うことができる。

40

【 0 0 4 7 】

表 3 に組成が例示されているが、これらの組成によって、酸化ジルコニウムの含有量の高いメタケイ酸塩ガラスセラミックを歯科の分野のために製造することができる。

【 0 0 4 8 】

【表 3】

表 3

	G1*	G2*	G3*	G4*	G5*	G6*
SiO ₂	63.5	63.5	59.0	59.0	63.5	63.5
Li ₂ O	12.9	13.9	18.0	19.0	12.9	12.9
ZrO ₂	10.0	9.0	12.0	12.0	12.3	11.0
Al ₂ O ₃	4.7	5.1	4.5	4.5	3.9	4.4
P ₂ O ₅	4.5	4.5	3.5	3.5	3.7	4.2
K ₂ O	4.4	4.0	3.0	2.0	3.6	4.0

* (重量%でのデータ)

【 0 0 4 9 】

ガラスを 1 5 0 0 で溶解し、金属の型に注ぎ込み、これによりブロックを形成した。ブロックについて炉中で 5 6 0 において応力除去処理を行い、そしてゆっくり冷却した。様々な特徴づけのための加工処理のために、ガラスのブロックを分割し、そして最初の結晶化処理に供した。この目的のために、ガラスを 6 0 0 ~ 7 5 0 において 1 0 ~ 1 2 0 分にわたって保管した。この結果、1 5 0 M P a ~ 2 2 0 M P a の強度の値を有するガラスセラミックが製造された。これにより、結晶相としてもっぱらメタケイ酸リチウムが形成された。この状態において、C A D / C A M 法による加工を極めて容易に行うことができる。

【 0 0 5 0 】

実施例 2

本発明の歯科用修復材を下記の加工工程に従って製造した：

- 1 . 構成成分の均質な液体ガラスへの溶融
- 2 . ガラスのブランク (素材片) の成形
- 3 . ガラスのブランクの中の応力の除去
- 4 . 選択的工程：ガラスのブランクの予備結晶化 (高強度のプレスが得られた場合は不要な工程)

ガラスのブランクを焼成トレイ (例えば、ガラス繊維からなるもの) の上に置く。熱処理：5 5 0 ~ 7 0 0 、滞留時間：1 0 ~ 6 0 分、昇温速度：1 0 ~ 1 0 0 / 分および最終温度：8 0 0 ~ 8 5 0 、滞留時間：大気中で 8 ~ 3 0 分。

【 0 0 5 1 】

微細構造は 5 μ m 未満の結晶を有する多結晶状態を示す (図 1 を参照) 。

X R D 分析によれば、ケイ酸リチウム (L i ₂ S i O ₃) とリン酸リチウム (L i ₃ P O ₄) の相を示す。

【 0 0 5 2 】

- 5 . ワックスでの望ましい義歯の原模型化

義歯の完全な解剖ワックス原模型を残留物自由燃焼 (residue free burning) ワックスから製作する。ワックスの原模型の最小厚さは咬合側で 0 . 4 m m 未満であってはならず、また 2 . 0 m m を超えてはならない。ワックスのスプルー (湯口) を、5 ~ 6 m m の長さで 3 ~ 4 m m の厚さを有するように原模型に付け加える。

【 0 0 5 3 】

- 6 . ワックスの原模型のインベストメント (焼流し)

インベストメント素材を攪拌し、そして振動をかけながら泡が生じない状態でマッフルの中に注ぎ込み、ワックスの原模型がインベストメント素材で完全に覆われたときにワックスの原模型が固定される。この後、振動をかけずにマッフルを完全に満たす。次に、液体のインベストメント素材を伴ったマッフルを貯蔵して硬化工程に供する。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

7. マッフルの加熱およびワックスの原模型の焼飛ばし

インベストメント素材が固まった後、全ての補助的なプラスチック部分を取り去り、そして表面（上面と底面）を磨いて平坦な表面を得る。

【0055】

マッフルを予備加熱炉の中に置く。基礎温度は用いられるインベストメント素材の種類に依存する。デントプライ（Dentsply）インベストメント素材を用いることによって、15分間硬化させた後に、850 に予熱した炉の中にマッフルを直接置くことができる。

【0056】

8. 修復材のプレス

次いで、マッフルを15分かけて700 まで冷却する。プレス工程の出発温度は600 である。高強度のTW4のプレスペレットをマッフルの中に置く。次に、アルミナまたはインベストメント素材から成る加熱していないプレスロッドをプレスペレットの上に置く。次に、ペレットとプレスロッドを伴ったマッフルをすぐにプレス炉の中に置き、以下のパラメーターを用いるプレスプログラムを開始する：予備加熱温度：600～850、昇温速度：30～100 /分、プレス温度：890～995、一時停止時間：10～35分、プレス時間：1～20分。プレスが完了した後、マッフルを炉から取り出し、そして室温で冷却する。

【0057】

プレスを行った後、図2において多結晶組織が認められる。

プレス温度の変化により、結晶サイズは変化しうる。プレス温度が950～970 であるとき、結晶サイズは1500nm～3000nm（中央値）となる（図3を参照）。

【0058】

DIN EN ISO 6872：2008に従う三点曲げ試験によって370MPaの曲げ強さが示され、また25～400 における熱膨張率は10.6～10.9 $\mu\text{m}/\text{mK}$ 、25～500 においては11.0～11.3 $\mu\text{m}/\text{mK}$ 、そして25～600 においては11.4～11.8 $\mu\text{m}/\text{mK}$ である。

【0059】

XRDによれば、ケイ酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）とリン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）の相を示す。プレス温度が異なっても、著しく相違する結晶相は示されない。

9. プレスした修復材の取り出し

インベストメント素材を、50 μm の直径を有するガラスビーズを用いて2～4パールの圧力でブラッシングするか、あるいはアルミナ（直径110 μm 、0.5～2パール）を用いてサンドブラッシングすることによって除去する。

【0060】

10. プレスした修復材の反応層の除去

反応層の残留部分を、超音波浴の中で溶媒を含むフッ化水素酸を用いて30分にわたって30 において除去する。

【0061】

11. 修復材からのスプルー（湯口）の切断

水冷したダイヤモンドのこぎりを用いてスプルーを切断し、そして清浄にする。ベニヤリング（veneyring）または釉掛けをする表面を、110 μm の中央値の直径を有するアルミナと0.5～1.5パールの圧力を用いてサンドブラッシングする。

【0062】

12. 釉薬または着色剤およびベニヤリング法のそれぞれを用いる色直し

プレスした修復材を、釉薬と着色剤のいずれかを用いて2～3回の焼成サイクルを用いて美的に個性化するか、あるいはベニヤリング用セラミックを用いてカットバック法を用いて仕上げする。

【0063】

実施例3

10

20

30

40

50

本発明の歯科用修復材を下記の加工工程に従って製造した：

- 1．構成成分の均質な液体ガラスへの溶解
- 2．ガラスのブランク（素材片）の成形
- 3．ガラスのブランクの中の応力の除去
- 4．選択的工程：ガラスのブランクの予備結晶化（高強度のプレスが得られた場合は不要な工程）

5．ワックスでの望ましい義歯の原模型化

義歯の完全な解剖ワックス原模型を残留物自由燃焼（residue free burning）ワックスから製作する。ワックスの原模型の最小厚さは咬合側で0．4 mm未満であってはならず、また2．0 mmを超えてはならない。ワックスのスプルー（湯口）を、5～6 mmの長さ

10

【0064】

6．ワックスの原模型のインベストメント（焼流し）

インベストメント素材（石膏またはリン酸塩を主成分とするもの）を攪拌し、そして振動をかけながら泡が生じない状態でマッフルの中に注ぎ込み、ワックスの原模型がインベストメント素材で完全に覆われたときにワックスの原模型が固定される。この後、振動をかけずにマッフルを完全に満たす。次に、液体のインベストメント素材を伴ったマッフルを貯蔵して硬化工程に供する。

【0065】

7．マッフルの加熱およびワックスの原模型の焼飛ばし

石膏のインベストメントを用いる場合は、約700 の最大温度を考慮しなければならない。

20

【0066】

インベストメント素材が固まった後、全ての補助的なプラスチック部分を取り去り、そして表面（上面と底面）を磨いて平坦な表面を得る。

マッフルを予備加熱炉の中に置く。基礎温度は用いられるインベストメント素材の種類に依存する。デンツプライ（Dentsply）インベストメント素材を用いることによって、15分間硬化させた後に、850 に予熱した炉の中にマッフルを直接置くことができる。

【0067】

8．修復材の鋳造

次いで、マッフルを15分かけて700 まで冷却する。鋳造のために、適当な鋳造機械（例えば、DeguDentからのPrestomat）を用いる。前述したようにして製造したTW4のブランク（素材片）またはペレットを1150 の温度まで加熱し、次いで、すでに予熱したマッフル（700 ）の中に注ぎ込む。鋳造が完了した後、鋳造装置からマッフルを取り出し、そして核生成させる目的で、予備加熱炉の中に660 で40分間入れる。この後、マッフルを結晶化温度まで加熱し（例えば、850 、5分）、あるいは、マッフルを室温で冷却し、取り出した後に最終的な結晶化を起こさせる。

30

【0068】

核生成と最終結晶化温度の変化により、結晶サイズは変化しうる。600 ～850 における核生成と750 ～850 における最終結晶化の温度を変えることによって、結晶サイズは100 nm～3000 nm（中央値）となる。

40

【0069】

DIN EN ISO 6872：2008に従う三点曲げ試験によって370 MPaの曲げ強さが示され、また25～400 における熱膨張率は10．6～10．9 $\mu\text{m}/\text{mK}$ 、25～500 においては11．0～11．3 $\mu\text{m}/\text{mK}$ 、そして25～600 においては11．4～11．8 $\mu\text{m}/\text{mK}$ である。

【0070】

XRDによれば、ケイ酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）とリン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）の相を示す。プレス温度が異なっても、著しく相違する結晶相は示されない。

9．鋳造した修復材の取り出し

50

インベストメント素材を、50 μmの直径を有するガラスビーズを用いて2～4パールの圧力でブラッシングするか、あるいはアルミナ（直径110 μm、0.5～2パール）を用いてサンドブラッシングするか、あるいは石膏のインベストメント素材を用いた場合には、これを室温で水タンクの中で溶解させることによって、除去する。

【0071】

10．修復材からのスプルー（湯口）の切断

水冷したダイヤモンドのこぎりを用いてスプルーを切断し、そして清浄にする。ベニヤリング（veneering）または釉掛けをする表面を、110 μmの中央値の直径を有するアルミナと0.5～1.5パールの圧力を用いてサンドブラッシングする。鑄造の利点は、反応層が著しく少なくなるか、あるいは反応層が全く無いことである。従って、微細な表面の細部の再現性（例えば、薄い縁の再現性）が優れていて、特に石膏のインベストメントを用いる場合に優れている（取り出すのが容易である）。

10

【0072】

11．釉薬または着色剤およびベニヤリング法のそれぞれを用いる色直し

プレスした修復材を、釉薬と着色剤のいずれかを用いて2～3回の焼成サイクルを用いて美的に個性化するか、あるいはベニヤリング用セラミックを用いてカットバック法を用いて仕上げする。

（1）ケイ酸リチウムガラスまたはガラスセラミックを含む歯科用修復材の製造方法であって、（a）下記の組成：50～70重量%の SiO_2 、10～25重量%の Li_2O 、8～20重量%の、Zr、Hf、Ge、La、Y、Ce、Ti、Znの酸化物またはこれらの混合物からなる群から選択される安定剤、0～10重量%の Al_2O_3 、0～10重量%の K_2O および/または Na_2O 、および、0～20重量%の添加剤、を有する非晶質ガラスをインゴットとして用意し、（b）このインゴットを少なくとも1つの変形工程によって歯科用修復材に変形させ、ここで、その少なくとも1つの変形工程を行う間に、高い温度のために少なくとも部分的な結晶化が生じる、上記方法。

20

（2）非晶質ガラスが、下記の組成：55～64重量%の SiO_2 、15～22重量%、好ましくは17～20重量%の Li_2O 、8～20重量%、好ましくは10～15重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、0～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、そしてより好ましくは1～5重量%の Al_2O_3 、0～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の K_2O および/または Na_2O 、0～8重量%の P_2O_5 、および、0～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の添加剤、を有することを特徴とする、（1）に記載の方法。

30

（3）変形工程を行う間に熱エネルギーがインゴットへ運ばれ、これは好ましくは少なくとも800の温度で、より好ましくは850から1100までの温度で、好ましくは10分から120分までの時間にわたって行われることを特徴とする、（1）または（2）に記載の方法。

（4）変形工程に続いて、さらなる工程c）において、歯科用修復材が850から1100までの温度によって熱処理に供されることを特徴とする、（1）から（3）のいずれかに記載の方法。

（5）添加剤が、成核剤、蛍光剤、染料（好ましくは、ガラス着色用酸化物および有色顔料）およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、（1）から（4）のいずれかに記載の方法。

40

（6）成核剤が、酸化リン、酸化チタン、酸化スズ、これらの混合物、および貴金属からなる群から選択され、好ましくは1～10重量%、より好ましくは2～8重量%、そして最も好ましくは4～8重量%の量で含まれることを特徴とする、（5）に記載の方法。

（7）蛍光剤が、ストロンチウム、ビスマスおよび希土類元素（例えば、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム）の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.5～4重量%、そして最も好ましくは1～3重量%の量で含まれることを特徴とする、（5）または（6）に記載の方法。

50

(8) ガラス着色用酸化物が、鉄、チタン、セリウム、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、セレン、銀、インジウム、金、バナジウムおよび希土類元素（例えば、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イットリウム）の酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは 0.1 ~ 6 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量%、そして最も好ましくは 1 ~ 4 重量%の量で含まれていて、および/または、有色顔料はドーブしたスピネルであり、これらは好ましくは 0.1 ~ 6 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量%、そして最も好ましくは 1 ~ 4 重量%の量で含まれることを特徴とする、(5) から (7) のいずれかに記載の方法。

(9) 添加剤が、酸化ホウ素、フッ素、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ランタンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%の量で含まれることを特徴とする、(1) から (8) のいずれかに記載の方法。

10

(10) 変形工程がロストワックス法であり、好ましくは塑造、鋳造、プレス成形またはこれらの組み合わせであることを特徴とする、(1) から (9) のいずれかに記載の方法。

(11) 歯に適用する前に、歯科用修復材は仕上げ加工に供され、好ましくは磨き仕上げ、釉掛け、封止、コーティングおよびベニヤリング用セラミックまたは釉薬を用いるベニヤリングに供されることを特徴とする、(1) から (10) のいずれかに記載の方法。

20

(12) 下記の組成：55 ~ 70 重量%の SiO_2 、10 ~ 25 重量%の Li_2O 、8 ~ 20 重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、

0 ~ 10 重量%の Al_2O_3 、0 ~ 10 重量%の K_2O および/または Na_2O 、および、0 ~ 20 重量%の添加剤、を有するインゴット。

(13) 下記の組成：55 ~ 64 重量%の SiO_2 、15 ~ 22 重量%、好ましくは 17 ~ 20 重量%の Li_2O 、8 ~ 20 重量%、好ましくは 10 ~ 15 重量%の、 ZrO_2 、 HfO_2 またはこれらの混合物から選択される群からの安定剤、0 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 8 重量%、そしてより好ましくは 1 ~ 5 重量%の Al_2O_3 、0 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%の K_2O および/または Na_2O 、0 ~ 8 重量%の P_2O_5 、および、0 ~ 20 重量%、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%の添加剤、を有する、(12) に記載のインゴット。

30

(14) (1) から (11) のいずれかに記載の方法によって製造することのできる歯科用修復材。

(15) 歯科用修復材が、少なくとも 5 %、好ましくは少なくとも 50 % の結晶化度を有し、そして/または、歯科用修復材は (DINISO 6872 に従って測定して) 少なくとも 200 MPa、好ましくは少なくとも 250 MPa の強度を有することを特徴とする、(14) に記載の歯科用修復材。

(16) 歯科用修復材が仕上げ加工されていて、仕上げ加工は好ましくは、磨き仕上げ、釉掛け、封止、コーティング、またはベニヤリング用セラミックまたは釉薬を用いるベニヤリングであり、その仕上げ加工した歯科用修復材は、少なくとも 250 MPa、好ましくは 300 MPa の強度 (DINISO 6872 に従って測定) を有することを特徴とする、(14) または (15) に記載の歯科用修復材。

40

(17) 歯科用修復材が、インレー、上張り、ブリッジ、支台歯、面材、ベニヤリング、咬合小面、歯冠、一部金冠、下部構造またはコーピングであることを特徴とする、(14) から (16) のいずれかに記載の歯科用修復材。

【 1】

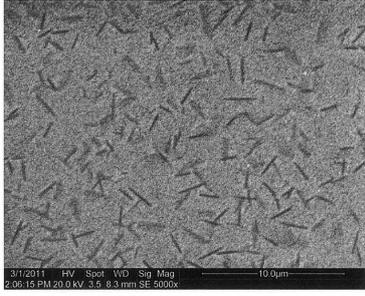


Fig. 1

【 3】

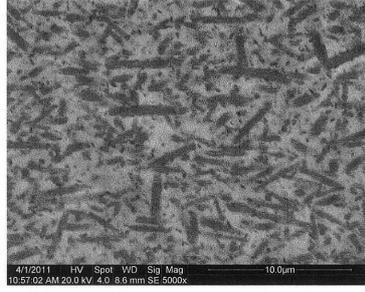


Fig. 3

【 2】

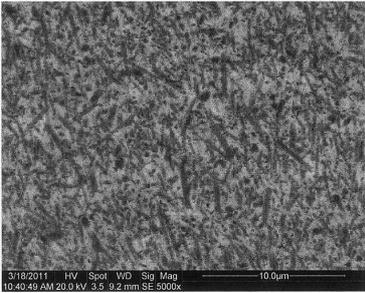


Fig. 2

フロントページの続き

- (74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹
- (74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴
- (74)代理人 100126985
弁理士 中村 充利
- (72)発明者 ドゥルシャング, ベルンハルト
ドイツ国 9 7 2 2 8 ロッテンドルフ, パーンホフシュトラッセ 1 1
- (72)発明者 プローブスト, イェルン
ドイツ国 9 7 2 7 3 キュルナッハ, アルイエズルシュトラッセ 1 8 アー
- (72)発明者 ティール, ノルベルト
ドイツ国 7 9 7 1 3 パート ゼッキンゲン, シュピタルガッセ 3, ケア/オブ ヴィタ ツ
ァーンファブリク ハー. ラウター ゲーエムベーハー ウント コー. カーゲー
- (72)発明者 ゲディカー, ミヒャエル
ドイツ国 7 9 7 1 3 パート ゼッキンゲン, シュピタルガッセ 3, ケア/オブ ヴィタ ツ
ァーンファブリク ハー. ラウター ゲーエムベーハー ウント コー. カーゲー
- (72)発明者 フォルマン, マルクス
ドイツ国 6 3 5 7 1 ゲルンハウゼン, ウンターレ・レーデ 3 9
- (72)発明者 シュッサー, ウド
ドイツ国 6 3 7 5 5 アルツェナウ, レーンシュトラッセ 1 2
- (72)発明者 ハックナー, ミヒャエル
ドイツ国 6 1 3 5 2 パート・ホンブルク, モーゼルシュトラッセ 1 1

審査官 石井 裕美子

- (56)参考文献 特開平11-314938(JP, A)
特開2005-053776(JP, A)
特開2007-190087(JP, A)
特開平11-217239(JP, A)
国際公開第2012/059143(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 6 / 0 0 - 6 / 1 0
A 6 1 C 5 / 0 8 - 5 / 1 2
A 6 1 C 8 / 0 0 - 1 3 / 3 8
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)