

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7128540号  
(P7128540)

(45)発行日 令和4年8月31日(2022.8.31)

(24)登録日 令和4年8月23日(2022.8.23)

(51)国際特許分類		F I	
A 6 1 K	6/833(2020.01)	A 6 1 K	6/833
A 6 1 C	5/70 (2017.01)	A 6 1 C	5/70
A 6 1 C	13/083(2006.01)	A 6 1 C	13/083
A 6 1 K	6/17 (2020.01)	A 6 1 K	6/17
A 6 1 K	6/77 (2020.01)	A 6 1 K	6/77

請求項の数 15 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-187423(P2020-187423)	(73)特許権者	516371391 ハス カンパニー リミテッド HASS CO., LTD 大韓民国、25452 カンウォン - ド カンルン - シ クァハクダンジ - ロ、7 7 - 14 77 - 14, Gwahakdanji - ro Gangneung - si Gan gwon - do 25452, Repu blic of Korea
(22)出願日	令和2年11月10日(2020.11.10)	(74)代理人	100130111 弁理士 新保 斉
(65)公開番号	特開2022-55274(P2022-55274A)	(72)発明者	イム、ヒョン ボン 大韓民国、キョンギ - ド、アンサン - シ 、サンロク - グ、コンゴン 8 - ギル、 最終頁に続く
(43)公開日	令和4年4月7日(2022.4.7)		
審査請求日	令和2年11月10日(2020.11.10)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0125746		
(32)優先日	令和2年9月28日(2020.9.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 切削加工のための歯科用バルクブロック及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を含むガラスセラミックブロックであって、  
結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウム (lithium disilicate) であり、追加結晶相がリシア輝石 (Spodumene) 及びバージライト (Virgilite) の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、

深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料であり、

歯科用バルクブロックは、単一のガラス組成物から得られたものであり、

前記ガラス組成物は、 $SiO_2$  65.0 ~ 73.0 重量%、 $Li_2O$  12.0 ~ 14.0 重量%、 $Al_2O_3$  3.3 ~ 8.2 重量%、 $ZnO$  0.12 ~ 0.22 重量%、 $K_2O$  2.8 ~ 3.5 重量%、 $Na_2O$  0.12 ~ 0.22 重量%及び $P_2O_5$  2.0 ~ 6.0 重量%を含み、 $Al_2O_3 / (K_2O + ZnO)$  のモル比が 1.3 ~ 2.0 を満足する

ことを特徴とする切削加工のための歯科用バルクブロック。

【請求項2】

主結晶相サイズの傾斜度は、その平均粒径が 0.05  $\mu m$  ~ 1.5  $\mu m$  の範囲内にある請求項1に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

【請求項3】

深さに対して光透過度の傾斜度を有する

請求項1に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

## 【請求項 4】

光透過度の傾斜度は、550 nmの波長を基準に20～80%の範囲内にある  
請求項 3 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

## 【請求項 5】

深さに対して色差分析に基づく  $L^*$ 、 $a^*$  及び  $b^*$  値の傾斜度を有し、深さに対して 0.31 mmの範囲内でも色偏差 ( $E$ ) の値が変化する  
請求項 1 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

## 【請求項 6】

結晶化度が35～70%である  
請求項 1 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

10

## 【請求項 7】

深さに対して曲げ強度の傾斜度を有する  
請求項 1 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

## 【請求項 8】

曲げ強度の傾斜度は220 MPa～450 MPaの範囲内にある  
請求項 7 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロック。

## 【請求項 9】

$SiO_2$  65.0～73.0重量%、 $Li_2O$  12.0～14.0重量%、 $Al_2O_3$  3.3～8.2重量%、 $ZnO$  0.12～0.22重量%、 $K_2O$  2.8～3.5重量%、 $Na_2O$  0.12～0.22重量%及び $P_2O_5$  2.0～6.0重量%を含み、 $Al_2O_3 / (K_2O + ZnO)$  のモル比が1.3～2.0を満足するガラス組成物から所定の形状のブロックを製作するステップと、

20

前記ブロックを760～880 の温度範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に対して温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む

ことを特徴とする切削加工のための歯科用バルクブロックの製造方法。

## 【請求項 10】

前記熱処理するステップは、ブロックの上層部は840～880 の温度範囲、ブロックの下層部は760～800 の温度範囲で印加されるように行われる  
請求項 9 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロックの製造方法。

## 【請求項 11】

前記熱処理するステップは、勾配熱処理炉 ( furnace ) 内で作動温度900～1100 の下で1分～40分間行われる  
請求項 9 または 10 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロックの製造方法。

30

## 【請求項 12】

請求項 1 に記載の切削加工のための歯科用バルクブロックを加工機械を用いて加工して所定の歯修復物を製造するステップと、

研磨 ( polishing ) またはグレージング ( glazing ) するステップと、を含む

ことを特徴とする歯修復物の製造方法。

## 【請求項 13】

前記グレージングは730～820 で30秒～10分間行われる  
請求項 12 に記載の歯修復物の製造方法。

40

## 【請求項 14】

前記グレージングは、少なくとも825 の熱処理を介して、加工された歯修復物の透光性を調節するための用途である

請求項 12 に記載の歯修復物の製造方法。

## 【請求項 15】

前記グレージングは少なくとも825 の温度で1分～20分間行われる  
請求項 14 に記載の歯修復物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、天然歯の構造的特性に類似した人工歯素材を製造するのに有用である、切削加工のための歯科用バルクブロック及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

クラウン材料は、破損した歯の象牙質とエナメル質に該当する部分を修復する補綴材料を意味し、適用部位によってインレー、アンレー、ベニア、クラウンなどに区分される。クラウン材料が修復される位置は、歯の外側表面であるため、審美的特性が大きく要求され、対合歯との摩耗やチッピング (chipping) などの破折のため、高い強度が要求される。従来クラウン材料として使用される素材は、リューサイト結晶化ガラス (leucite glass-ceramics) や強化ポーセリン、フッ化アパタイト (fluorapatite、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) 結晶化ガラスなどがあり、これらは、審美特性に優れるものの、強度が80~120MPaと低いため破折する可能性が高いという欠点がある。このため、現在、様々な素材の高強度クラウン素材を開発しようとする研究が進めている。

10

## 【0003】

ケイ酸リチウム結晶化ガラスは、1973年に Marcus P. Borom と Anna M. Turkalo (非特許文献1) によって紹介された。

## 【0004】

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスを用いて、様々な結晶核形成と成長熱処理条件別に結晶相と強度について研究した。低温のメタケイ酸リチウム乃至高温の二ケイ酸リチウム結晶相を示すときに30~35KPSの強度を見せた。これは、基地ガラス、母ガラス、 $\text{Li}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 相の熱膨張係数の差に起因した残留応力のためであった。

20

## 【0005】

二ケイ酸リチウム結晶を含むガラスを用いて人工歯を製作する素材及び方法 (モノリシック歯冠 (monolithic dental crown)) は、既に多数の特許に公知になっている。しかし、公知の技術は、結晶相サイズが粗大であってそのまま機械加工することは困難であり、加工のためには1次的にメタケイ酸リチウム結晶相 (machinable crystalline) を形成して加工を行った後、2次的に熱処理を施して高強度の二ケイ酸リチウム結晶相を形成させる方法を取る。この方法は、熱処理工程による収縮により寸法の精度に劣り、熱処理工程が追加される煩わしさがある。一般に、CAD/CAM加工は、病院で直接加工して患者に最大限迅速に試適しなければならないので (one-day appointment)、熱処理工程による時間遅延は、患者及びユーザに経済的な困難を付加させる。

30

## 【0006】

また、従来二ケイ酸リチウム結晶化ガラス素材は、粗大な結晶相により、天然歯に類似した高い光透過率や乳白光 (opalescence) を実現するには限界がある。

## 【0007】

特に、従来二ケイ酸リチウム結晶化ガラス素材は、加工のために、1次的に加工性の良いメタケイ酸リチウム (lithium metasilicate) 結晶化ガラスを作り、加工後に2次結晶化熱処理を介して二ケイ酸リチウムを形成させて強度を増進させ、この時、結晶相のサイズが約3 $\mu\text{m}$ 以上であり、この状態では、加工性が著しく低下し、強度的な部分だけを実現することができた。

40

## 【0008】

かかる問題点を解決するために、本出願人は、1次熱処理温度の変化によって結晶サイズを調節して加工性に優れた二ケイ酸リチウム結晶相とケイ酸塩結晶相を含む結晶化ガラスの製造方法を提案し、既に特許を受けたことがある (韓国特許第10-1975548号)。具体的には、ここでは、 $\text{SiO}_2$ 60~83重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$ 10~15重量%、

50

核形成剤の役割を果たす  $P_2O_5$  2 ~ 6 重量%、ガラス転移温度及び軟化点を増加させ且つガラスの化学的耐久性を増進させる  $Al_2O_3$  1 ~ 5 重量%、ガラスの軟化点を増加させる  $SrO$  0.1 ~ 3 重量%、 $ZnO$  0.1 ~ 2 重量%、調色剤 (colorant) 1 ~ 5 重量%、及びガラスの熱膨張係数を増加させるアルカリ金属酸化物である  $Na_2O + K_2O$  2.5 ~ 6 重量%を含むガラス組成物を 400 ~ 850 で1次熱処理するステップと、前記1次熱処理後に780 ~ 880 で2次熱処理を行うステップと、を含み、前記1次熱処理によってナノサイズ5 nm ~ 2000 nmの二ケイ酸リチウム結晶相及びシリカ結晶相が生成され、前記2次熱処理温度によって透光性が調節されることを特徴とする、シリカ結晶相を含む歯用結晶化ガラスの製造方法を開示した。

#### 【0009】

一方、人間の生活水準が向上するにつれて、歯医学分野でも審美に対する要求が増加しており、患者の審美的欲求がますます高まるにつれて、様々な材料を用いた審美補綴修復に関する多くの研究が行われている。

#### 【0010】

現在、主に用いられている審美修復材料として陶材修復物の審美性に影響を及ぼす要素としては歯の外形、表面状態、透明度、色調などがあり、これらの中で、特に透明度は成功的な修復物製作のための重要な要素であるといえる。このような審美補綴のための陶材の機械的、物理的特性に対しては多くの研究と発展が行われてきたが、色調の調和に対してはまだ多くの問題を内包しており、臨床的、技術的な面で修復物の色調選択、特に透明度に対しては多くの困難がある。

#### 【0011】

審美補綴学において歯修復の際に審美性に影響を及ぼす要因としては、色調 (Color)、歯の形態と大きさ、歯の配列状態と比率関係、光線、透過性、修復物のデザイン (Design) などがある。実際に人間の目に敏感に現れるのは色と形態であるといえる。

#### 【0012】

天然歯は、歯の首の部分から切端まで色の同じ箇所が一箇所もない。

#### 【0013】

このような点を反映して、近年では、いわゆるビルドアップ方式を用いて天然歯の深い色を模倣することができる人工歯を製造する方法も知られている。

#### 【0014】

ビルドアップ (Build-Up) 方式とは、ポーセリンやジルコニアなどの粉末を層状に積み上げて色調を与えた人工歯を成形した後、これを熱処理して、天然歯に類似した色を実現する方法であって、たとえ天然歯の色をかなり類似に模倣することはできるが、これは、全的に歯科技工士の熟練した機能によって人工歯の審美感が決定される方式であって、再現性に劣るうえ、即時的な方法で製造が不可能であって患者に有利でなく、CAD/CAMなどの切削加工方法では実現することが難しいという問題点がある。

#### 【0015】

一方、従来のバルクブロックを用いてCAD/CAMなどの切削加工法によって人工歯を製作する場合、バルクブロック自体が均一な物性を示す物質で構成されているので、得られた人工歯は、天然歯とは異なり、単一の色調を帯びる形であるしかない。特に、このような方法による人工歯の場合は、前歯などへの適用時に審美的に異質な感じを与えて自然さに劣るといった問題点があるしかない。

#### 【0016】

上述した本出願人による特許文献1に記載された結晶化ガラスの製造方法によっても、たとえ2次熱処理工程によって透明性と加工性の調節が可能ではあるが、得られた結晶化ガラスも一つのブロック自体が同じ物性を有するものであって、これを用いて天然歯と同様の深い色相を実現するためには、複数の結果物を組み合わせる方法を適用することが必要である。言い換えれば、バルクブロック自体を活用してCAD/CAMなどの切削加工に直接適用することにより、自然色相の歯を即時的に実現することが容易ではなかった。

#### 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0017】

【文献】韓国特許第10-1975548号

## 【非特許文献】

【0018】

【文献】The Pacific Coast Regional Meeting, The American Ceramic Society, San Francisco, CA, October 31, 1973(Glassdivision, No.3-G-73P)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、CAD/CAMなどの切削加工を介して他の工程の追加なしでも繰り返し再現性を持つように、天然歯に類似したマルチグラデーション(Multi-gradation)透過性ないし物性を発現する人工歯修復材料の製造に使用できる、切削加工のための歯科用バルクブロックを提供しようとする。

10

【0020】

また、本発明は、人工歯補綴物を製作する時間と工程を短縮させることができるだけでなく、機械的物性の傾斜機能化により力の分散側面で構造的な安定性が増加した効果をもたらすことができる、切削加工のための歯科用バルクブロックを提供しようとする。

【0021】

また、本発明は、天然歯に類似したマルチグラデーション(Multi-gradation)透過性ないし物性を発現する人工歯修復材料の製造に使用できる切削加工のための歯科用バルクブロックを簡易に製造することができる方法を提供しようとする。

20

【0022】

また、本発明は、このような歯科用バルクブロックを加工機械を用いて容易に歯修復物に製造する方法を提供しようとする。

## 【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明の一実施形態は、非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を含むガラスセラミックブロックであって、結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石(Spodumene)及びバージライト(Virgilite)の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料である、切削加工のための歯科用バルクブロックを提供する。

30

【0024】

本発明の好適な一実施形態において、主結晶相サイズの傾斜度は、その平均粒径が0.05 $\mu$ m~1.5 $\mu$ mの範囲内にあってもよい。

【0025】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、また、深さに対して光透過度の傾斜度を有してもよい。

【0026】

好適な一実施形態において、光透過度の傾斜度は、550nmの波長を基準に20~80%の範囲内にあってもよい。

40

【0027】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、また、深さに対して色差分析に基づくL\*、a\*及びb\*値の傾斜度を有し、深さに対して0.31mmの範囲内でも色偏差(E)の値が変化してもよい。

【0028】

好適な一実施形態による歯科用バルクブロックは、結晶化度が35~70%であってもよい。

【0029】

50

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、また、深さに対して曲げ強度の傾斜度を有してもよい。

【0030】

好適な一実施形態において、曲げ強度の傾斜度は、 $220\text{MPa} \sim 450\text{MPa}$ の範囲内にあってもよい。

【0031】

本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、単一のガラス組成物から得られたものであってもよい。

【0032】

好適な一実施形態において、ガラス組成物は、 $\text{SiO}_2$  65.0 ~ 73.0 重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  12.0 ~ 14.0 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.3 ~ 8.2 重量%、 $\text{ZnO}$  0.12 ~ 0.22 重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.8 ~ 3.5 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.12 ~ 0.22 重量% 及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0 ~ 6.0 重量% を含み、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{K}_2\text{O} + \text{ZnO})$  のモル比が 1.3 ~ 2.0 を満足するものであってもよい。

10

【0033】

本発明の他の一実施形態では、 $\text{SiO}_2$  65.0 ~ 73.0 重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  12.0 ~ 14.0 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.3 ~ 8.2 重量%、 $\text{ZnO}$  0.12 ~ 0.22 重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.8 ~ 3.5 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.12 ~ 0.22 重量% 及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0 ~ 6.0 重量% を含み、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{K}_2\text{O} + \text{ZnO})$  のモル比が 1.3 ~ 2.0 を満足するガラス組成物から所定の形状のブロックを製作するステップと、

20

前記ブロックを  $760 \sim 880$  の温度範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に対して温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む、切削加工のための歯科用バルクブロックの製造方法を提供する。

【0034】

好適な一実施形態による歯科用バルクブロックの製造方法において、熱処理するステップは、ブロックの上層部は  $840 \sim 880$  の温度範囲、ブロックの下層部は  $760 \sim 800$  の温度範囲で印加されるように行われてもよい。

【0035】

好適な一実施形態において、前記熱処理するステップは、勾配熱処理炉 (furnace) 内で作動温度  $900 \sim 1100$  の下で 1分 ~ 40分間行われてもよい。

30

【0036】

本発明の一実施形態は、また、前記一実施形態の切削加工のための歯科用バルクブロックを加工機械を用いて加工して所定の歯修復物を製造するステップと、研磨 (polishing) またはグレージング (glazing) するステップと、を含む、歯修復物の製造方法を提供する。

【0037】

好適な一実施形態による歯修復物の製造方法において、グレージングは  $730 \sim 820$  で 30秒 ~ 10分間行われてもよい。

【0038】

他の一実施形態による歯修復物の製造方法において、グレージングは、少なくとも  $825$  の熱処理を介して、加工された歯修復物の透光性を調節するための用途に使用できる。この時、好ましくは、グレージングは、少なくとも  $825$  の温度で 1分 ~ 20分間行われてもよい。

40

【発明の効果】

【0039】

本発明による歯科用バルクブロックは、CAD/CAMなどの切削加工を介して他の工程の追加なしでも繰り返し再現性よく、天然歯に類似したマルチグラデーション (Multi-gradation) 透光性ないし物性を有する人工歯修復材料の製造に容易に使用でき、人工歯補綴物を製作する時間と工程を短縮させることができるだけでなく、機械的物性の傾斜機能化により力の分散側面で構造的な安定性が増加した効果をもたらすこと

50

ができ、このような歯科用バルクブロックは、特定の組成を有する単一のガラス組成物を用いて勾配熱処理する簡易な方法によって製造できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明のバルクブロックのX線回折分析(X-Ray Diffraction)結果を示すグラフである。

【図2】本発明のバルクブロックの深さ別微細構造及び結晶相サイズを示す走査電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図3】本発明のバルクブロックに対する切削抵抗性(cutting resistance)の比較グラフである。

10

【図4】一例として、本発明の歯科用バルクブロックを製造する方法を示す模式図である。

【図5】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別主結晶相の粒子サイズを示すグラフである。

【図6】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別透過度の変化を示すグラフである。

【図7】本発明の一実施形態によって得られたバルクブロックの深さ別曲げ強度の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0041】

前述した、そして追加的な本発明の様相は、添付図面を参照して説明される好適な実施形態によってさらに明らかになるだろう。以下では、本発明のこのような実施形態によって当業者が容易に理解及び再現することができるように詳細に説明する。

20

【0042】

本発明の切削加工のための歯科用バルクブロックは、非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を含むガラスセラミックブロックであって、結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石(Spodumene)及びバージライト(Virgilite)の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料である。

【0043】

30

上記及び以下の記載において、主結晶相という用語は、全体結晶相中の少なくとも50重量%を占める結晶相と定義され、追加結晶相という用語は、全体結晶相中の主結晶相ではない残りの結晶相と定義され得る。

【0044】

結晶相の含有量は、X線回折分析によって算出できるが、例えば、2つの多形相aとbからなっている試験片における結晶相aの比率 $F_a$ は、定量的に下記式1で表される。

【0045】

【数1】

$$F_a = \frac{1}{1 + K\left(\frac{I_b}{I_a}\right)} \quad \dots < \text{式1} >$$

40

【0046】

この値は、二つの結晶相の強度比の測定と整数Kを得ることにより求めることができる。Kは、2つの純粋な多形相の絶対強度比 $I_{0a} / I_{0b}$ であり、標準物質を測定して求める。

50

## 【0047】

上記及び以下の記載において、主結晶相という用語は、このような方法によって算出された含有量を基準として設定されたものと定義できる。

## 【0048】

また、「深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有する」とは、バルクブロックの深さによる主結晶相サイズをグラフ化する場合、主結晶相サイズの変化の傾きが存在することを意味する。すなわち、バルクブロックの深さに対して主結晶相サイズがグラデーション (gradation) された形態で表されることを意味する。

## 【0049】

また、「主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点」とは、バルクブロックの深さによる主結晶相サイズをグラフ化する場合、主結晶相サイズの変化の傾き値が実質的に変動する地点を意味する。ここで、「実質的に変動」という意味は、単一の数値であって変化を意味することができるが、その値の分布に照らして実質的な変化があるものまでを含むことができる。

10

## 【0050】

また、「主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない」とは、主結晶相サイズの傾斜度値の変化を示すバルクブロックの深さ地点において、層間分離を示す有意な境界面が存在しないものと解釈できる。すなわち、バルクブロックは、深さによる界面なしに連続する形態で主結晶相サイズの傾斜度を有することを意味する。

## 【0051】

一方、「傾斜機能材料 (Functionally Gradient Material、FGM)」は、通常、ある一面から他の面へと構成材料の性質が連続的に変化する材料をいうので、本発明においては、実質的に界面が存在しないが、構成材料の性質が連続的に変化する観点から傾斜機能材料という表現を借用したものである。

20

## 【0052】

本発明によるバルクブロックは、結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石 (Spodumene) 及びバージライト (Virgilite) の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなるものである。

## 【0053】

好適な一実施形態によるバルクブロックに対するXRD分析結果のグラフは、図1に示されているとおりである。

30

## 【0054】

図1において、本発明の一実施形態による歯科用バルクブロックは、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相として  $2\theta = 22.18, 22.9$  (degree) で主要ピークが現れるが、これは、リン酸リチウム (lithium phosphate、JCPDS # 15 - 0760、 $2\theta = 22.3, 23.1$ における主要ピーク) と定義することができる。また、 $2\theta = 26.0$  (degree) で主要ピークが現れるが、これは、リシア輝石 (JCPDS # 35 - 0794、35 - 0797、 $2\theta = 25.8$  (degree)) またはバージライト (JCPDS # 21 - 053、 $2\theta = 25.9$  (degree)) と定義することができる。このような観点から、本発明の歯科用バルクブロックにおいて、追加結晶相としてはリシア輝石及びバージライト (Virgilite) の中から選ばれた少なくとも一つを含むものに限定したが、これは、リシア輝石及びバージライト (Virgilite) のそれぞれ単独またはこれらの混合物を全て含むことができる。

40

## 【0055】

上記及び以下の記載において、XRD分析は、X線回折分析器 (D/MAX - 2500、リガク社製、日本；CuK $\alpha$  (40kV、60mA)、走査速度：6°/分、 $2\theta$ ：10~70 (degree)、リガク社製、日本) を用いて分析した結果として理解されるだろう。

## 【0056】

50



このような結晶相は、微結晶への形成が可能であり、これが温度に応じてさまざまなサイズ及びサイズ分布を示しながら、機械的物性と光透過性を多様に実現することができるという特性を有する。

【0057】

また、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有することにより、バルクブロックは、深さに対してグラデーションされた透光性及び機械的物性を実現することができる。さらに主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しないので、層間接合を用いた加工が必要とされず、かつ切削加工の途中で層分離が発生する問題を解消することができる。また、このような傾斜機能化により力の分散側面で構造的安定性が増加した人工歯補綴物を提供することができる。

10

【0058】

このような本発明のバルクブロックにおいて、主結晶相サイズの傾斜度は、平均粒径  $0.05 \mu\text{m} \sim 4.5 \mu\text{m}$  の範囲内で実現できる。

【0059】

一例として、図2には本発明の歯科用バルクブロックに対する走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示したが、図2の(a)乃至(e)の写真は、本発明による単一のバルクブロックを深さに対して5等分して各層の微細構造を分析したものであり、微細構造(a)から(e)に行くほど透明性は減少する結果を示す。

【0060】

このように得られたSEM写真から結晶相粒子の平均サイズを導き出すことができるが、具体的には、SEM写真に対角線またはランダムな直線を引いて、直線が通過する結晶相の数を直線の長さで割って倍率を考慮して *linear intercept method* に基づいて求めることができる。

20

【0061】

上記及び以下の記載から、結晶相のサイズは、このような方法に基づいて算出されたものと理解されるだろう。

【0062】

本発明のバルクブロックは、傾斜機能材料である。このような傾斜機能材料が同じ加工条件によって切削加工、例えばCAD/CAM加工など適用されることにより、機械加工性を考慮し、人工歯修復材料など、臨床で使用可能な透過性を発現することができる観点から、主結晶相サイズの傾斜度は、平均粒径  $0.05 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

30

【0063】

本発明の歯科用バルクブロックは、上述したように主結晶相サイズの傾斜度を有することにより、深さに対して光透過度の傾斜度を有する。

【0064】

特に、上述した結晶質サイズの傾斜度において平均粒径の範囲を考慮するとき、光透過度の傾斜度は、 $550 \text{nm}$  の波長を基準として  $20 \sim 80\%$  の範囲内にあり得る。

【0065】

上記及び以下の記載において、光透過度は、UV-visible分光器 (UV-2401PC、島津製作所製、日本) を用いて測定したものである。

40

【0066】

本発明の歯科用バルクブロックは、shadeにおいても傾斜度を有するので、具体的に深さに対して色差分析に基づく  $L^*$ 、 $a^*$ 、及び  $b^*$  値の傾斜度を有する。上述したように、本発明の歯科用バルクブロックは、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しないので、このような観点から、深さに対して  $0.31 \text{mm}$  の範囲内においても色偏差 (E) の値が変化することを確認することができる。

【0067】

色彩の正確な測定、伝達及び再現のための色彩標準化が必要とされた。このため、表色系 (color system) を考案した。多くの表色系が提案されている。その中で

50

も、現在までに最も広く使われるものが、1976年に国際照明委員会(CIE、Commission International de l'Éclairage)で定めたCIE L\*a\*b\*色空間(CIELAB color space)である。ここで、L\*は明るさ(lightness)を示し、a\*とb\*は色度座標(chromaticity coordinates)を示す。座標において、L\*は、値が増加するほど明るい色を示し、値が減少するほど暗い色を示し、+a\*は赤色、-a\*は緑色、+b\*は黄色、-b\*は青色を意味する。

【0068】

本発明による歯科用バルクブロックに対して勾配位置別に色を測定するために、透明度が減少する深さ方向に約0.31mmに切断した後、試験片の表面をエタノールを用いてきれいに拭き取り、UV-visible分光器(UV-2401PC、島津製作所製、日本)を用いて分析した。このとき、側定波長範囲は380~780nmとし、スリット幅は2.0nmとした。基準サンプルを用いて基準線(baseline)を設定した後、試験片に対して反射率を側定してL\*a\*b\*表色系を求めた。側定したL\*a\*b\*値は、誤差を減らすために、3回を繰り返した後の平均値を使用した。この3つの値を用いて色の差を示すEを用いて求めた。二つの試験片のE値が0であれば、色の差がないことを意味し、0~2に該当する値は、非常にわずかの色差(very slight difference)があることを意味する。2~4の値は、色差が目立つほど(noticeable)に区分されることを意味し、4~6の値は、容易に(appreciable)色差が区分されることを意味する。6~12の値は、色差が大きい(much)ことを意味し、12以上の値は、色差が非常に大きい(very much)ことを意味する。

10

20

【0069】

図1及び図2に示されているような非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を含むガラスセラミックブロックであって、結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石(Spodumene)及びバージライト(Virgilite)の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料である歯科用バルクブロックに対して、厚さ0.31mmのスライス試験片の深さに対して4.1~6.1の色偏差(E)を示すことを下記表1の結果から確認することができる。このような結果は、深さに対して0.31mmの範囲内においても色偏差(E)の値が変化するということが、すなわち、このような厚さでも色の異なるグラディエントシェーディング(gradient shade)が現れることを意味すると考えられる。これは、他のある観点から、本発明の歯科用バルクブロックが傾斜機能材料であることを明らかに示す結果であるといえる。

30

【0070】

【表1】

試験片No.	深さ(mm)	L*	a*	b*	ΔE
1	0.31	67.23	0.72	12.52	—
2	0.62	71.55	-0.22	13.89	4.4
3	0.93	73.25	-0.24	14.12	6.1
4	1.24	75.54	-0.21	14.81	4.1
5	1.55	78.25	0.02	15.23	5.1

40

【0071】

また、本発明の歯科用バルクブロックは、深さに応じて曲げ強度の傾斜度を有する。特に、上述した結晶質サイズの傾斜度において平均粒径の範囲を考慮すると、曲げ強度の傾斜度は、220MPa~450MPaの範囲内にあり得る。

50

## 【0072】

一方、本発明の歯科用バルクブロックは、上述したさまざまな物性の機能的傾斜度を実現することができる側面及び加工性を考慮すると、好ましくは、結晶化度が35～70%であり得る。

## 【0073】

上記及び以下の記載において、「結晶化度」は、非晶質のガラスマトリックスに対する結晶相の比率と定義できるが、これは、様々な方法によって求めることができるので、本発明の一実施形態では、X線回折分析器を介して自動計算された値である。

## 【0074】

このような本発明の歯科用バルクブロックは、単一のガラス組成物から製造されることにより、非晶質のガラスマトリックス内に結晶相が析出したガラスセラミックであって、結晶相は、主結晶相がニケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石及びバージライト(Virgilite)の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料を得ることができる。

10

## 【0075】

好ましいガラス組成物は、具体的には、 $\text{SiO}_2$  65.0～73.0重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  12.0～14.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.3～8.2重量%、 $\text{ZnO}$  0.12～0.22重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.8～3.5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.12～0.22重量%及び $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0～6.0重量%を含み、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{K}_2\text{O} + \text{ZnO})$ のモル比が1.3～2.0を満足する、ガラス組成物であり得る。

20

## 【0076】

ガラス組成物は、結晶化生成のために結晶核生成と結晶成長熱処理を経て非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を析出させるが、上述したガラス組成物から結晶核が生成し且つ結晶が成長する温度は760～880に該当する。つまり、最小760から結晶核が形成され始め、昇温しながら結晶成長が行われ、この結晶成長は、最大880で人工歯として使用する上で最も低い光透過性を示す。つまり、結晶が成長する温度から最大880まで透光性が次第に低くなるので、このような結晶成長に着目するとき、これを一つのバルクブロックで実現すると、これは天然歯のマルチグラデーション(multigradation)を模倣することができる。

30

## 【0077】

天然歯は、一つの歯そのものだけでなく、すべての歯がさまざまな透光性を持っており、このような熱処理温度による透光性の変化を一つのバルクブロックに具体化することができる場合であれば、十分に天然歯のマルチグラデーションを実現することができる。

## 【0078】

このような観点から、本発明は、 $\text{SiO}_2$  65.0～73.0重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  12.0～14.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.3～8.2重量%、 $\text{ZnO}$  0.12～0.22重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.8～3.5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.12～0.22重量%及び $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0～6.0重量%を含み、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{K}_2\text{O} + \text{ZnO})$ のモル比が1.3～2.0を満足するガラス組成物から所定の形状のブロックを製作するステップと、前記ブロックを760～880の温度範囲で熱処理するが、ブロックの深さ方向に対して温度勾配を与えて熱処理するステップと、を含む、切削加工のための歯科用バルクブロックの製造方法を提供する。

40

## 【0079】

上述したように、ガラス組成物は、熱処理の温度範囲に応じて材料の光透光性が異なる特性を発現することができるので、熱処理が全体ブロックに一定に加わると、一定の透光性を示すが、熱処理が温度勾配を与えてブロックに加わると、一つのブロックで物性または透光性のマルチグラデーション(multigradation)を発現することができる。

## 【0080】

50

バルク形態のブロックは、CAD/CAM加工用ワーク(work piece)として使用されるが、本発明の製造方法は、このブロックを熱処理するとき、深さ方向に対して温度勾配を与えて熱を加えることにより、透光性と強度がマルチグラデーション(multi-gradation)されたバルクブロックに製造することができる。

【0081】

従来の結晶化ガラスは、一般的に結晶サイズが粗大であって透光性の調節が困難であり、強度も強くて加工が困難である。これに対し、本発明で採用したガラス組成物は、微結晶が形成可能であり、これが温度に応じてさまざまなサイズ及びサイズ分布を示しながら、それぞれ物性と光透過性が多様に現れるので、この点を反映して一つのガラス組成からブロックを製作した後、これを温度勾配を与えて熱処理する方法によって、一つのバルク

10

【0082】

この時、「ブロックの深さ方向に対して温度勾配を与えて熱処理するステップ」の意味は、ブロックの深さ方向に対して下端から上端に至るまで順次上昇した温度勾配を与えることができるのはもとより、部分的に温度の差を与える方式の温度勾配も容認することができる。このような温度勾配方式の選別は、人工歯補綴物を必要とする患者の天然歯の特性に応じて変化することができるか、或いはその補綴物を必要とする歯の部位が持つ固有の特性に応じて可変的であり得る。

【0083】

しかし、通常の天然歯を考慮すると、好ましい熱処理温度勾配は、ブロックの深さに対して下端から上端にわたって次第に温度が上昇する方式で温度勾配を与えて熱処理することが好ましい。

20

【0084】

好ましい一例として熱処理するステップは、ブロックの上層部は840~880の温度範囲、ブロックの下層部は760~800の温度範囲で印加されるように行われる。このような温度勾配のために実質的に熱処理するステップは、勾配熱処理炉(furnace)内で作動温度900~1100の下で1分~40分間行われることが好ましい。

【0085】

上述したガラス組成物を用いて上述の本発明の熱処理方法を用いる場合、天然歯の構造が歯茎側(cervical)は透光性が低く、切端(incisal)側に行くほど透光性が高くなる特徴を模倣することができる。これにより、従来の方式でのように補綴物の製作時に別に特徴づける(characterizing)必要がないため、経済的に非常に利得になれる。

30

【0086】

また、天然歯の物性は、表面層であるエナメル質は曲げ強度が高く、その内部の象牙質は強度が低いため、外部の力を吸収し分散させる役割を果たすが、本発明の熱処理深さに応じて微細構造の差異により機械的物性、特に曲げ強度が傾斜度を有する傾斜機能材料が可能なので、天然歯の物性的観点とも非常に同様に再現することができるのが特徴である。

【0087】

本発明によって得られた歯科用バルクブロックを用いて歯修復物を製造することは、加工性の観点から顕著な向上を期待することができるが、具体的な一例として、本発明の一実施形態では、上述した歯科用バルクブロックを加工機械を用いて加工して所定の歯修復物を製造するステップと、研磨(polishing)またはグレージング(glazing)するステップと、を含む、歯修復物の製造方法を提供する。

40

【0088】

ここで、グレージングは、730~820で30秒~10分間行われ得るが、この場合は、熱処理による透光性の変化が殆どない通常の仕上げ熱処理ステップであり得る。グレージングは、通常、バルクブロック固有の透光性を変化させない範囲内で行われ、グレージング熱処理の際には、表面の微細亀裂が緩和しながら(surface heal

50

ng)強度が50%以上増加しうる。

【0089】

しかし、特異的な一実施形態において、本発明によるバルクブロックを使用する歯修復物の製造方法において、グレージングは、少なくとも825の熱処理を介して、加工された歯修復物の透光性を調節するための用途に使用できる。つまり、バルクブロックを加工して歯修復物に製造した後、最後の仕上げ段階で透光性を減少させて明度を調節することができる用途にグレージングを活用することができる。

【0090】

バルクブロックを用いて加工者または使用者側で機械加工して歯修復物を製造する上で、意図せずに透光性が高く変化する場合が発生しうるが、このような場合、通常のエイ 10  
酸リチウム系バルクブロックは、加工された当該バルクブロックを廃棄し、さらにバルクブロックから所定の熱処理を経て目的の透光性を満足させるバルクブロックを再加工した後、これを歯修復物に加工する過程を再び経なければならない。しかし、本発明によるバルクブロックの場合は、微細な結晶相を有する特異的なバルクブロックであって、熱処理温度に応じて透光性が調節される特性を発現することができるため、再加工を必要とせず、歯修復物に加工された加工物を最終仕上げするステップで所定の条件でグレージングする工程を経ることにより、簡易に透光性を再度調節することができる。これにより、グレー 20  
ジングを介して歯修復物に加工する途中で発生した変色歯 (colored tooth) を簡易な方法で遮蔽することもできる。

【0091】

このような用途としてのグレージングは、好ましくは少なくとも825の温度で1分 20  
~20分間行われる。

【0092】

特徴的に、本発明によって得られた歯科用バルクブロックの場合は、加工機械を用いて加工する上で、加工中に工具に発生する抵抗性を著しく下げることができるが、具体的な一例として、図1及び図2に示されている非晶質のガラスマトリックス内に結晶相を含むガラスセラミックブロックであって、結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石 (Spodumene) 及びバージライト (Virgilite) の中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、深さに対して主結晶相サイズの傾斜度を有し、主結晶相サイズの傾斜度値の変化地点に界面が存在しない傾斜機能材料である歯科用バルクブロック (this invention) に対して、サイズ12 30  
x14x18mmにして低速切断機 (ISOMET low speed saw、Buehler製、ドイツ) とdiamond electroplated wheel (2514485H17、Norton製、米国) で250RPMにて回転させながら切断時間を測定した。同じ方法で、最も一般的な二ケイ酸リチウム系ブロック (conventional lithium disilicate) (Rosetta SM、HASS Corp社製)、ジルコニア強化二ケイ酸リチウム系バルクブロック (Zirconia reinforced lithium disilicate) (Celtra DUO、Dentsply Sirona社製) 及びアルミノケイ酸リチウム強化二ケイ酸リチウムバルクブロック (LAS reinforced lithium disilicate) 40  
(NICE、Straumann社製) に対して、切断時間を測定した。

【0093】

このように得られたそれぞれの切断時間値から切削抵抗性 (cutting resistance、%) を算出したところ、具体的には、一般的な二ケイ酸リチウムブロックに対して得られた切断時間を100%とし、これに対する相対的百分率で切断時間を換算して、これをそれぞれの切削抵抗性値として算出した。

【0094】

その結果を図3に示した。

【0095】

図3の結果から、一般的な二ケイ酸リチウムブロックの切削抵抗性が最も高く、その次に 50

L A S ( l i t h i u m a l u m i n o s i l i c a t e ) 結晶化ガラス、ジルコニア強化結晶化ガラスの切削抵抗性が高く、本発明によるブロックの切削抵抗性が最も低いことを確認した。このような結果から、本発明のガラスセラミックブロックが最も機械加工可能 ( m a c h i n a b l e ) であることを確認することができる。

【 0 0 9 6 】

本発明の具体的な一実施形態は、まず、 $S i O_2$  65.0 ~ 73.0 重量%、 $L i_2 O$  12.0 ~ 14.0 重量%、 $A l_2 O_3$  3.3 ~ 8.2 重量%、 $Z n O$  0.12 ~ 0.22 重量%、 $K_2 O$  2.8 ~ 3.5 重量%、 $N a_2 O$  0.12 ~ 0.22 重量%、及び  $P_2 O_5$  2.0 ~ 6.0 重量% を含み、 $A l_2 O_3 / ( K_2 O + Z n O )$  のモル比が 1.3 ~ 2.0 を満たすガラス組成物を秤量して混合する。

10

【 0 0 9 7 】

この時、 $A l_2 O_3$  は、ケイ酸塩ガラスに添加すると、4面体位置 ( t e t r a h e d r a l s i t e ) に入ってガラス形成剤 ( g l a s s f o r m e r ) の役割を果たし、これよりさらに過量に入れると、ガラス修復剤 ( g l a s s m o d i f i e r ) として作用することができるガラス中間体 ( g l a s s i n t e r m e d i a t e ) である。二ケイ酸リチウム ( L i t h i u m d i s i l i c a t e ) の形成に寄与した  $S i O_2$ 、 $L i O_2$  がガラスマトリックス ( m a t r i x ) に残っている場合、過量に入ったガラス中間体  $A l_2 O_3$  と互いに反応してアルミノケイ酸リチウム系結晶相であるリシア輝石またはバージライト ( V i r g i l i t e ) 結晶相を析出させる。

【 0 0 9 8 】

一方、 $L i_2 O$  の代わりに  $L i_2 C O_3$  を添加することもでき、 $L i_2 C O_3$  の炭素 ( C ) 成分である二酸化炭素 (  $C O_2$  ) は、ガラスの溶融工程でガスとして排出されて抜け出す。また、アルカリ酸化物において  $K_2 O$  及び  $N a_2 O$  の代わりにそれぞれ  $K_2 C O_3$ 、 $N a_2 C O_3$  を添加することもでき、 $K_2 C O_3$ 、 $N a_2 C O_3$  の炭素 ( C ) 成分である二酸化炭素 (  $C O_2$  ) は、ガラスの溶融工程でガスとして排出されて抜け出す。

20

【 0 0 9 9 】

混合は、乾式混合工程を利用し、乾式混合工程としては、ボールミル ( b a l l m i l l i n g ) 工程などを使用することができる。ボールミル工程について具体的に考察すると、出発原料をボールミル機 ( b a l l m i l l i n g m a c h i n e ) に装入し、ボールミル機を一定の速度で回転させて出発原料を機械的に粉碎し、均一に混合する。ボールミル機に使用されるボールは、ジルコニアやアルミナなどのセラミック材質からなるボールを使用することができ、すべて同じサイズまたは少なくとも2つのサイズを有するボールを使用することができる。目標の粒子サイズを考慮して、ボールのサイズ、ミル時間、ボールミル機の方あたりの回転速度などを調節する。一例として、粒子サイズを考慮して、ボールのサイズは 1 mm ~ 30 mm 程度の範囲に設定し、ボールミル機の回転速度は 50 ~ 500 rpm 程度の範囲に設定することができる。ボールミルは、目標の粒子サイズなどを考慮して、1 ~ 48 時間行うことが好ましい。ボールミルによって、出発原料は微細なサイズの粒子に粉碎され、均一な粒子サイズを有し、同時に均一に混合される。

30

【 0 1 0 0 】

混合された出発原料を溶融炉に込め、出発原料入りの溶融炉を加熱して出発原料を溶融する。ここで、溶融とは、出発原料が固体状態ではなく、液体状態の粘性を有する物質状態に変化することを意味する。溶融炉は、高融点を有しながら強度が大きく、溶融物がくっつく現象を抑制するために接触角が低い物質で製造されることが好ましく、このために、白金 ( P t )、D L C ( d i a m o n d - l i k e - c a r b o n )、シャモット ( c h a m o t t e ) などの物質で製造された、或いは白金 ( P t ) または D L C ( d i a m o n d - l i k e - c a r b o n ) などの物質で表面がコートされた溶融炉であることが好ましい。

40

【 0 1 0 1 】

溶融は、1,400 ~ 2,000 で常圧にて 1 ~ 12 時間行うことが好ましい。溶融温度が 1400 未満の場合には、出発原料がまだ溶融されないことがあり、前記溶融温

50

度が2,000を超える場合には、過剰なエネルギーの消費が必要であって経済的でないため、上述した範囲の温度で溶融することが好ましい。また、溶融時間があまり短い場合には、出発原料が十分に溶融されないことがあり、溶融時間があまり長い場合には、過剰なエネルギーの消費が必要であって経済的ではない。溶融炉の昇温速度は5~50/min程度であることが好ましいが、溶融炉の昇温速度があまりにも遅い場合には、時間が長くかかって生産性が悪く、溶融炉の昇温速度があまりにも速い場合には、急激な温度上昇により出発原料の揮発量が多くなって結晶化ガラスの物性が良くないことがあるので、上述した範囲の昇温速度で溶融炉の温度を上げることが好ましい。溶融は、酸素(O<sub>2</sub>)や空気(air)などの酸化雰囲気中で行うことが好ましい。

#### 【0102】

溶融物を所望の形態及びサイズの歯用結晶化ガラスを得るために、定められた成型型に注ぐ。成型型は、高融点を有しながら強度が大きく、ガラス溶融物がくっつく現象を抑制するために接触角が低い物質で製造されたことが好ましく、このために、グラファイト(graphite)やカーボン(carbon)などの物質で製造され、熱衝撃を防止するために200~300で予熱を行い、溶融物を成型型に注ぐことが好ましい。

#### 【0103】

成型型に入った溶融物が成形及び冷却され、450~480で20分~2時間アニーリング(annealing)するステップを経ることができる。

#### 【0104】

これを結晶化熱処理焼成炉に移してガラスを核形成及び結晶成長させることにより、結晶化ガラスに製造される。

#### 【0105】

図4には、本発明によって温度勾配を与えて結晶化熱処理を行う方法を模式化して示したが、ブロックタイプまたはインゴットタイプのバルクブロックを結晶化熱処理する上で深さ方向に沿って上端は高温の熱処理(High temperature)を行い、下端は低温の熱処理(Low temperature)を行うように温度勾配を与えて熱処理する。

#### 【0106】

上記及び以下の記載において、温度勾配を与えて熱処理するステップは、特定の装置及び方法に制限されるものではないが、例えば勾配熱処理炉(furnace)内で行われ得る。熱処理温度を考慮すると、作動温度は900~1,100の下で行われることが好ましい。

#### 【0107】

このような温度勾配を与えた熱処理によって高温部分から低温部分へと、光透過率は高透過率(high transmittance)で傾斜度を有し、曲げ強度は低強度(low flexural strength)で傾斜度を有する様相を示す。これは、結晶化ガラスの結晶サイズが温度に応じて調節できるためである。温度勾配を有する熱処理後に生成される結晶相は、主結晶相が二ケイ酸リチウムであり、追加結晶相がリシア輝石(Spodumene)及びバージライトの中から選ばれた少なくとも一つとリン酸リチウムからなり、760~880の温度勾配で0.05µm~1.5µmの主結晶相サイズの傾斜度を有するように生成できる。

#### 【0108】

一方、本発明によって得られたバルクブロックに対して深さに対する結晶質の粒子サイズを分析し、これを図5に示した。

#### 【0109】

また、本発明によって得られたバルクブロックに対して深さに対する透過度の変化を測定し、これを図6に示した。

#### 【0110】

また、本発明によって得られたバルクブロックに対して深さに対する曲げ強度の変化を測定し、これを図7に示した。

10

20

30

40

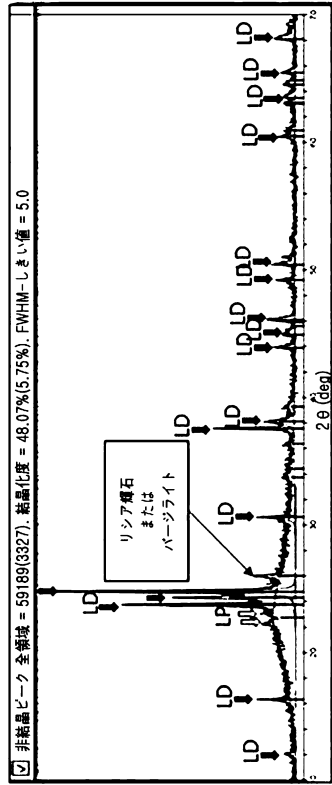
50

【 0 1 1 1 】

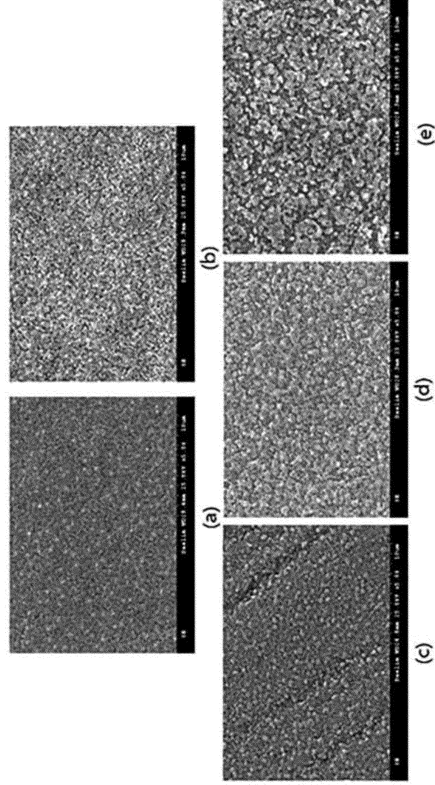
本発明は、図面に示された一実施形態を参照して説明されたが、これらの実施形態は例示的なものに過ぎない。本技術分野の通常の知識を有する者であれば、これらの実施形態から様々な変形や均等な他の実施が可能である。

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

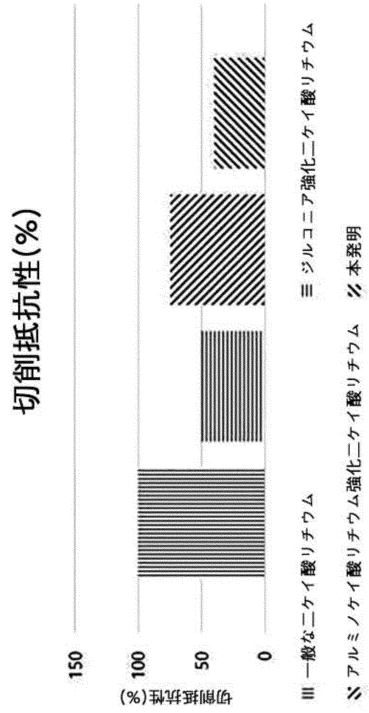
30

40

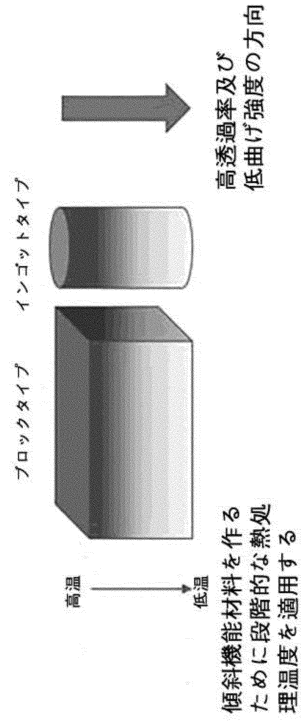
50



【図3】



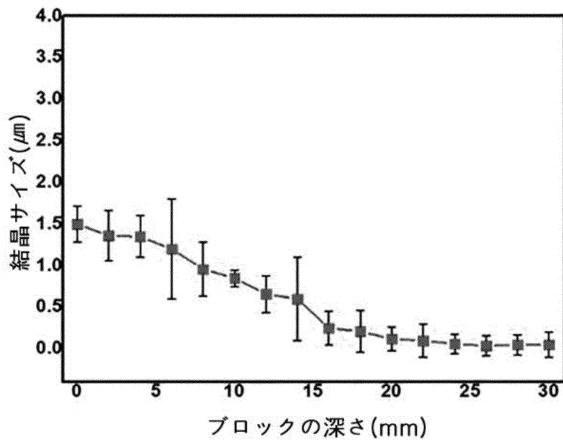
【図4】



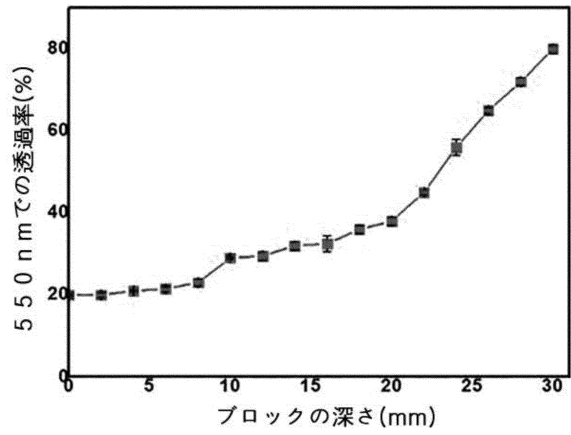
10

20

【図5】



【図6】

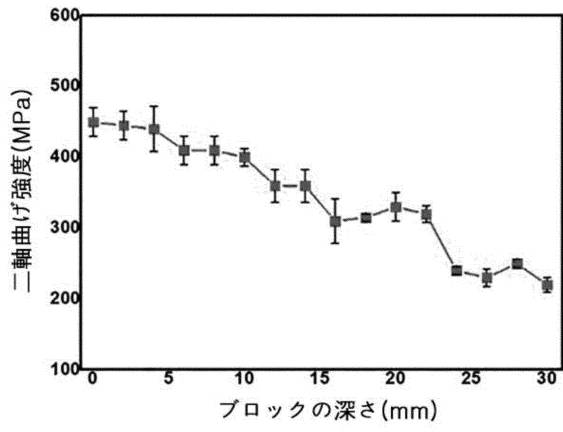


30

40

50

【図7】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

A 6 1 K 6/802(2020.01) A 6 1 K 6/802  
 A 6 1 K 6/838(2020.01) A 6 1 K 6/838

1 0、# 1 0 7 - 2 9 0 6

## (72)発明者

キム、ヨン ス

大韓民国、カンウォン - ド、カンルン - シ、ファブサン - ロ 9 9 ボン - ギル、1 2、ロッテキャ  
 ッスル アパート # 1 0 2 - 1 2 0 3

審査官 井上 能宏

## (56)参考文献

特表 2 0 1 4 - 5 1 5 7 2 2 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 1 4 5 0 8 4 ( J P , A )

特開 2 0 1 7 - 2 1 4 2 8 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 7 - 5 2 1 4 8 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 7 - 2 1 8 3 7 9 ( J P , A )

特開 2 0 2 0 - 1 9 3 1 9 1 ( J P , A )

LINDSAY, M. R. , Development of Lithium Disilicate Microstructure Graded Glass-ceramic ,  
 Thesis of Virginia Polytechnic Institute and State University , 2012年

## (58)調査した分野

(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K、A 6 1 C

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 )