

明 細 書

発明の名称：スラリー、成形体、及び焼結体

技術分野

[0001] 本開示は、スラリー、成形体、及び焼結体に関する。

背景技術

[0002] ジルコニア粉末の焼結助材として、アルミナ、シリカ、ケイ酸アルミニウム、遷移金属酸化物などが知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-93813号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来のジルコニア粉末では、焼結の際、高温かつ長時間を必要とし、また得られた焼結体には気孔又は空隙が多く含まれる。

[0005] 本発明の課題は、低温、短時間で焼結することができ、緻密化された焼結体を得られるスラリーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示のスラリーは、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含む。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、低温、短時間で焼結することができ、緻密化された焼結体を得られるスラリーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態のスラリーから得られた焼結体の断面のSEM写真を示す図である。

[図2]比較例のスラリーから得られた焼結体の断面のSEM写真を示す図であ

る。

発明を実施するための形態

[0009] 次に、本発明を実施するための形態を説明する。

[0010] <スラリー>

本実施形態のスラリーは、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含む。

[0011] ジルコニア粉末は、ジルコニア (ZrO_2) の粒体又は粉体である。

[0012] ジルコニア (ZrO_2) は、室温で単斜晶系であるが、温度を上げていくと正方晶、及び立方晶へと結晶構造が相転移する。この相転移は体積変化を伴うため、焼結体は昇降温を繰り返すことによって破壊に至る。そこで、ジルコニアに安定化剤として希土類酸化物等を固溶させ、結晶構造中に酸素空孔を形成させることで昇降温による破壊を抑制した部分安定化ジルコニアを用いることが好ましい。

[0013] このような安定化剤としては、イットリア (Y_2O_3)、スカンジウム (Sc_2O_3)、カルシア (CaO)、マグネシア (MgO)、セリア (CeO_2)、プラセオジウム (Pr_2O_3)、ネオジウム (Nd_2O_3)、トリア (ThO_2)、ウラニウム (UO_2)、チタニウム (TiO_2)、酸化マンガン (MnO_2)、ストロンチウム (SrO)、バリウム (BaO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化コバルト (Co_2O_4)、酸化クロム (Cr_2O_3 、 CrO_3) 等が挙げられる。これらの中でも、イットリア (Y_2O_3) が安定化剤として好ましい。

[0014] 安定化剤の含有量は、特に限定されないが、好ましくはジルコニア粉末中に 1 mol % 以上 8 mol % 以下であり、好ましくは 1.5 mol % 以上 6 mol % 以下、より好ましくは 2 mol % 以上 5 mol % 以下である。ジルコニア粉末中に 1 mol % 以上 8 mol % 以下の安定化剤を含有することで、得られるジルコニア焼結体は正方晶ジルコニア粒子を含み、応力誘起相転移により強靱性に優れたものとなる。

[0015] ジルコニア粉末の粒径は、特に限定されないが、好ましくは 0.01 μm 以上 1.0 μm 以下であり、より好ましくは 0.1 μm 以上 0.9 μm 以下

、更に好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで、粒径は、メジアン径（ d_{50} ）で定義される平均粒径を意味する。ジルコニア粉末の粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、ジルコニア粉末がスラリー中で分散しやすく、均一なスラリーが得られる。

[0016] ガラス粉末は、ガラスの粒体又は粉体である。

[0017] ガラスの種類は、特に限定されず、例えば、リチウムシリケートガラス、リチウムジシリケートガラス、リチウムメタシリケートガラス、ストロンチウムガラス、ストロンチウムボロアルミノシリケートガラス、ストロンチウムフルオロアルミノシリケートガラス、バリウムガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、バリウムフルオロアルミノシリケートガラス、ランタンガラス、ランタンボロアルミノシリケートガラス、ランタンフルオロアルミノシリケートガラス、ジンクシリケートガラス、ジンクボロシリケートガラス、ジンクフルオロシリケートガラス、ジンクボレートガラス、カリ長石ガラス、ソーダ長石ガラス、フッ化アルミニウム－フッ化ジルコニウムガラス、フッ化ジルコニウム（ $ZBLAN: ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ ）ガラス等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。これらの中でも、リチウムジシリケートガラス、バリウムガラス、ジンクフルオロシリケートガラスが好ましい。

[0018] ガラス粉末の粒径は、特に限定されないが、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ガラス粉末の粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、ガラス粉末がスラリー中で分散しやすく、均一なスラリーが得られる。

[0019] ガラス粉末の含有量は、特に限定されないが、スラリー中に 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.05 質量%以上 3 質量%以下、更に好ましくは 0.08 質量%以上 1 質量%以下である。スラリー中に 0.01 質量%以上 5 質量%以下のガラス粉末を含有することで、スラリーの焼結時における焼結体の緻密化を効率よく進めることがで

きる。

[0020] ガラス粉末は、更に二酸化ケイ素 (SiO_2) を含むことが好ましい。二酸化ケイ素は、ガラス粉末中にガラスの化合物として存在していてもよく、またガラスの固溶体として存在していてもよい。

[0021] 二酸化ケイ素の含有量は、特に限定されないが、ガラス粉末中に 10 質量%以上 85 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 15 質量%以上 80 質量%以下、更に好ましくは 20 質量%以上 75 質量%以下である。二酸化ケイ素の含有量が 10 質量%以上 85 質量%以下のガラス粉末がスラリーに含まれることでスラリーの焼結時における焼結体の緻密化を促進することができる。

[0022] 重合性モノマーは、熱又は光によって重合し硬化する化合物である。

[0023] 重合性モノマーは、特に限定されないが、例えば、歯科分野等で適用される種々の重合性単量体を用いることができる。その中でもラジカル重合性単量体を用いることができる。なお、重合性モノマーは、官能基を 1 つ持つもの又は 2 つ以上持つものでもよい。

[0024] 重合性モノマーの具体的物質は特に限定されないが、例えば、 α -シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -ハロアクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸などのエステル類、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ- N -ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。これらの重合性モノマーは、1 種を単独で用いてもよく、又は 2 種以上を併用してもよい。その中でも、(メタ)アクリル酸エステル、及び、(メタ)アクリルアミド誘導体を用いることができ、好ましくは(メタ)アクリル酸エステルが用いられる。

[0025] ここで、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル(以下、アクリレートという場合がある)又はメタアクリル酸エステル(以下、メタクリレートという場合がある)を意味する。また、(メタ)アクリルアミドは、アクリルアミド又はメタアクリルアミドを意味する。

- [0026] 一官能性の（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2，3－ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、6－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、10－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、エリトリールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0027] 一官能性の（メタ）アクリルアミド誘導体としては、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N－（ジヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド等が挙げられる。
- [0028] 二官能性の（メタ）アクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、2，2－ビス〔4－〔3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕プロパン、2，2－ビス〔4－（2－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2－ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン、1，2－ビス〔3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ〕エタン、ペンタエリトリールジ（メタ）アクリレート、〔2，2，4－トリメチルヘキサメチレンビス（2－カルバモイルオキシエチル）〕ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

- [0029] 三官能性以上の（メタ）アクリル酸エステルとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、N, N' - (2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン) ビス [2 - (アミノカルボキシ) プロパン - 1, 3 - ジオール] テトラメタクリレート、1, 7 - ジアクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラアクリロイルオキシメチル - 4 - オキシヘプタン等が挙げられる。
- [0030] （メタ）アクリル酸エステルとしては、これらの中でも、二官能性の（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、より好ましくはネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートが好ましく、更に好ましくはネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートである。
- [0031] 重合性モノマーの含有量は、特に限定されないが、スラリー中に2質量%以上40質量%以下が好ましく、5質量%以上30質量%以下がより好ましく、10質量%以上20質量%以下が更に好ましい。重合性モノマーの含有量が2質量%以上40質量%であると、スラリーの混練性が向上し、スラリーを焼結又は焼成して得られる焼結体における高い機械的強度を維持することができる。
- [0032] 本開示のスラリーは、本発明の目的を損なわない限り、その他の成分を含有してもよい。スラリーに含まれるその他の成分としては、例えば、重合開始剤、重合禁止剤、可塑剤、分散剤、フィラー（ジルコニア粉末及びガラス粉末を除く）、着色剤、蛍光剤等である。
- [0033] 重合開始剤としては、例えば、化学重合開始剤及び光重合開始剤が挙げられる。
- [0034] 化学重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、チオ尿素誘導体、バナジウム化合物、第3級アミン、有機過酸化物を用いることができる。
- [0035] チオ尿素誘導体は、化学重合開始剤の中でも、還元剤として機能する。

- [0036] チオ尿素誘導体としては、特に限定されず、例えば、エチレンチオ尿素、N-メチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、N-プロピルチオ尿素、N-ブチルチオ尿素、N-ラウリルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素、N-シクロヘキシルチオ尿素、N, N-ジメチルチオ尿素、N, N-ジエチルチオ尿素、N, N-ジプロピルチオ尿素、N, N-ジブチルチオ尿素、N, N-ジラウリルチオ尿素、N, N-ジフェニルチオ尿素、N, N-ジシクロヘキシルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N-アセチルチオ尿素、N-ベンゾイルチオ尿素、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオ尿素、1-(2-テトラヒドロフルフリル)-2-チオ尿素、N-tert-ブチル-N'-イソプロピルチオ尿素、2-ピリジルチオ尿素等が挙げられる。これらの中でも、スラリーの硬化性を向上させる点で、N-ベンゾイルチオ尿素が好ましい。
- [0037] バナジウム化合物は、化学重合開始剤の中でも還元剤として機能する。
- [0038] バナジウム化合物としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸オキソバナジウム、バナジルアセチルアセトネート、バナジウムアセチルアセトネート、バナジルステアレート、バナジウムナフテネート、バナジウムベンゾイルアセトネート等が挙げられる。これらの中でも、スラリーの硬化性を向上させる点で、バナジルアセチルアセトネートが好ましい。
- [0039] 第3級アミンは、化学重合開始剤の中でも、還元剤として機能する。第3級アミンは、特に限定されず、例えば、第3級脂肪族アミン、第3級芳香族アミンが挙げられる。
- [0040] 第3級脂肪族アミンとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエタノールアミン等が挙げられる。
- [0041] 第3級芳香族アミンとしては、例えば、p-ジアルキルアミノ安息香酸アルキル、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリン、N, N

， 2， 4－テトラメチルアニリン、N， N－ジエチル－2， 4， 6－トリメチルアニリン等が挙げられる。第3級アミンは、これらの中でも、第3級芳香族アミンが好ましく、より好ましくはp－ジアルキルアミノ安息香酸アルキルである。

[0042] p－ジアルキルアミノ安息香酸アルキルとしては、例えば、p－ジメチルアミノ安息香酸メチル、p－ジメチルアミノ安息香酸エチル、p－ジメチルアミノ安息香酸プロピル、p－ジメチルアミノ安息香酸アミル、p－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p－ジエチルアミノ安息香酸エチル、p－ジエチルアミノ安息香酸プロピル等が挙げられる。

[0043] 有機過酸化物は、化学重合開始剤の中でも、酸化剤として機能する。

[0044] 有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t－ブチルヒドロペルオキシド、t－アミルヒドロペルオキシド、1， 1， 3， 3－テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、2， 5－ジメチル－2， 5－ジ（ヒドロペルオキシ）ヘキサン、p－ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシド、p－メタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド等が挙げられる。これらの中でも、スラリーの硬化性を向上させる点で、クメンヒドロペルオキシドが好ましい。

[0045] 光重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、カンファーキノン、ジフェニル（2， 4， 6－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、2， 4， 6－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンジルケタール、ジアセチルケタール、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルビス（2－メトキシエチル）ケタール、4， 4´－ジメチル（ベンジルジメチルケタール）、アントラキノン、1－クロロアントラキノン、2－クロロアントラキノン、1， 2－ベンズアントラキノン、1－ヒドロキシアントラキノン、1－メチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、1－ブromoアントラキノン、チオキサントン、2－イソプロピルチオキサントン、2－ニトロチオキサントン、2－メチルチオキサントン、2， 4－ジメチルチオキサントン、2， 4－ジエチルチオキサントン、

2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロ-7-トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン-10, 10-ジオキシド、チオキサントン-10-オキシド、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。これらの中でも、スラリーの成形体の硬化性を向上させる点で、カンファーキノン、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドが好ましい。

[0046] これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

[0047] スラリー中の重合開始剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.001質量%以上10質量%以下であり、好ましくは0.005質量%以上1質量%以下であり、更に好ましくは0.01質量%以上0.1質量%以下である。スラリー中の重合開始剤の含有量が0.001質量%以上であると、スラリーの硬化性が更に向上し、10質量%以下であると、スラリーの保存安定性が向上し、またスラリーを硬化させる際の重合効率が向上する。

[0048] 重合禁止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン(2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)、6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、4-tert-ブチルピロカテコール、tert-ブチルヒドロキノン等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。これらの中でも、スラリーの硬化性を向上させる点で、ジブチルヒドロキシトルエンが好ましい。

[0049] スラリー中の重合禁止剤の含有量は、特に限定されないが、含有する場合は0.0005質量%以上5質量%以下であり、好ましくは0.001質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上0.1質量%以下である。スラリー中の重合禁止剤の含有量が0.0005質量%以上5質

量%以下であると、スラリーの保存安定性が向上する。

[0050] 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、ポリプロピレングリコール、ジメチルフタル酸、ジエチルフタル酸、ジ-2-エチルヘキシルフタル酸、ジブチルフタル酸などが挙げられる。

[0051] 可塑剤としては、これらの中でも、ポリプロピレングリコールが好ましい。また、ポリプロピレングリコールの平均分子量は、200以上600以下であることが好ましく、より好ましくは300以上500以下であり、さらに好ましくは380~420である。

[0052] 分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ホルマリン縮合系ナフタレンスルホン酸、部分アルキルエステル化ポリカルボン酸、ポリエーテル、ポリアルキレンポリアミン、ポリリン酸ナトリウム、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル酸エステル塩、Disperbyk-110、162、180（以上、ビックケミー社製の湿潤分散剤、「Disperbyk」は登録商標）等の市販の分散剤などが挙げられる。

[0053] フィラーとしては、例えば、ジルコニア粉末、ガラス粉末以外の無機充填材、有機無機複合フィラー、クラスターフィラー等が挙げられる。フィラーは、疎水化処理されたものを用いてもよい。フィラーの疎水化処理には、例えば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を用いることができる。

[0054] 着色剤としては、例えば、 $ZrSiO_4-Fe_2O_3$ 、 $ZrSiO_4-V_2O_5$ 、 $ZrSiO_4-NiO-CoO$ 、 $CoO-ZnO-Al_2O_3$ 、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 NiO 、 CoO 、酸化鉄、酸化ネオジム、酸化エルビウム、酸化プラセオジム、酸化チタン、アルミナ、シリカ等が挙げられる。

[0055] 蛍光剤としては、酸化ユーロピウム、酸化ガリウム、酸化ガドリニウム、

酸化ネオジム、酸化ツリウム、酸化ビスマス等が挙げられる。

[0056] <スラリーの製造方法>

スラリーの製造方法は、特に限定されず、例えば、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを混合し、均一に分散させることで本開示のスラリーが得られる。

[0057] <成形体>

本開示の成形体は、本開示のスラリーを用いて得られる。成形体の成形方法は、特に限定されず、例えば、スラリーを型に入れて固める方法（スリップキャスト法、ゲルキャスト法等）、積層造形法（アクティブマニファクチャリング、３Ｄプリンティング等）を用いることができる。これらの中でも、精密な成形が可能な３Ｄプリンティングを用いることが好ましい。

[0058] ３Ｄプリンティングでは、公知の３Ｄプリンタを用いることができる。３Ｄプリンタの方式としては、例えば、ステレオリソグラフィー（ＳＬＡ）方式、デジタルライトプロセッシング（ＤＬＰ）方式等が挙げられるが、ＤＬＰ方式が好ましい。ＤＬＰ方式の３Ｄプリンタの市販品としては、例えば、MAX UV（A s i g a製）等が挙げられる。

[0059] ３Ｄプリンティングによる積層する方法としては、例えば、積層された成形体が収容されている容器に対して、上面から光を照射する方法（自由液面法）、下面から光を照射する方法（規制液面法）等が挙げられる。これらの中でも、規制液面法が好ましい。

[0060] 規制液面法を用いて、成形体を製造する場合、容器の下面は、光透過性を有し、容器の下方から発射された光が、容器の下面を透過して、成形体に照射される。照射される光としては、例えば、波長が３８０～４５０ｎｍの紫外線、可視光線等が挙げられる。照射される光の光源としては、例えば、ＬＥＤレーザー、ＬＥＤランプ、ＬＥＤプロジェクター等が挙げられる。

[0061] なお、成形体の製造方法は、成形体を洗浄する工程、成形体を後重合する工程等を更に含んでもよい。

[0062] <焼結体>

本開示の焼結体は、本開示の成形体を焼結又は焼成することで得られる。焼結体の焼結条件は、特に限定されない。例えば、焼結時の加熱温度は、700℃以上2500℃以下であり、好ましくは900℃以上2000℃以下、より好ましくは1100℃以上1700℃以下である。焼結時の加熱温度を700℃以上2500℃以下とすることで、十分に脱脂、焼結された焼結体を得られる。

[0063] なお、焼結時の加熱温度は、段階的に昇温させてもよい。例えば、成形体を1000℃から100℃/分の速度で1500℃まで昇温しながら焼結してもよい。また、焼結時の加熱を昇温させる場合は、各温度を保持してもよく、保持しなくてもよい。

[0064] 焼結時の加熱時間は、特に限定されない。例えば、焼結時の加熱時間は、10秒以上2時間以下であり、好ましくは30秒以上1時間以下、より好ましくは1分以上30分以下である。焼結時の加熱時間を10秒以上2時間以下とすることで、十分に脱脂、焼結された焼結体を得られる。

[0065] 本開示のスラリーでは、上述のように、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含むことで、ジルコニア粉末、ガラス粉末が均一に混合されたスラリーを成形し硬化することができる。また、得られた成形体は液相焼結により焼結することができる。そのため、本開示のスラリーは、低温、短時間で焼結することができる。また、本開示のスラリーを焼結することで、緻密化された焼結体を得られる。

[0066] 本開示のスラリーでは、上述のように、焼結時にガラス粉末が液相となることで、より低温、短時間で焼結することができる。また、焼結時に液相となったガラスに対するジルコニアの濡れ性が向上し、毛管力によって成形体が収縮し易くなるため、より緻密化された焼結体を得られる。

[0067] 本開示の成形体では、上述のように、本開示のスラリーを用いて得られることで、本開示のスラリーの効果が得られる。

[0068] 即ち、本開示の成形体は、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含むスラリーを用いることで、ジルコニア粉末、ガラス粉末が均一に

混合されたスラリーを成形し硬化して得られる。また、本開示の成形体は液相焼結により焼結することができる。そのため、本開示の成形体は、低温、短時間で焼結することができる。また、本開示の成形体を焼結することで、成形体の形状が維持された状態で緻密化された焼結体を得られる。

[0069] 本開示の焼結体では、上述のように、本開示のスラリーを用いて得られる成形体を更に焼結して得られることで、本開示のスラリーの効果が得られる。

[0070] 即ち、本開示の焼結体は、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含むスラリーを用いて得られる成形体を更に焼結することで、ジルコニア粉末、ガラス粉末が均一に混合されたスラリーを成形し硬化して得られた成形体を液相焼結により焼結することができる。そのため、本開示の焼結体は、低温、短時間の焼結で得られる。また、本開示の焼結体、成形体の形状が維持された状態で緻密化されたものとなる。

[0071] 本開示の焼結体は、上述のように、本開示のスラリーを低温、短時間で焼結することで得られ、しかも緻密化されたものとなることから、このような焼結体を得られる本開示のスラリーは、各種の歯科用材料に用いることができる。このような歯科用材料としては、例えば、歯科用補綴物、歯科矯正装置、歯科用サージカルガイド、歯科用インプラント等が挙げられる。

実施例

[0072] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

[0073] <ガラス粉末の作製>

ガラス原料を、乳鉢又はナイロンボールミルを用いて十分に混合攪拌した。得られた混合物を白金るつぼに入れ、電気炉内に設置した。電気炉を1300℃まで昇温し、熔融させて充分均質化した後、水中に流し出し、塊状のガラスとした。得られた塊状のガラスを、アルミナ製のボールミルを用いて、20時間粉碎した後、120メッシュの篩を通過させ、ガラス粉末を得た。そのガラス粉末を、更にアルミナ製ボールミルを用いて50～70時間湿

式粉碎を行い、メジアン径0.4 μm のバリウムガラス粉、ジnkフルオロシリケートガラス粉を得た。組成を確認したところ、ジnkフルオロシリケートガラス粉は酸化亜鉛26.4質量%、フッ素6.5質量%、二酸化ケイ素24.7質量%、酸化カルシウム9.6質量%、酸化ランタン32.5質量%、バリウムガラスは二酸化ケイ素45.0質量%、酸化ホウ素：12.0質量%、酸化アルミニウム8.9質量%、フッ素1.8質量%、酸化バリウム32.3質量%であった。

[0074] リチウムジシリケートガラスセラミックスは、塊状ガラスとして得た後、650℃、60分間、次いで850℃、10分間加熱することで作製した。組成を確認したところ、二酸化ケイ素69.8質量%、酸化リチウム11.7質量%、酸化アルミニウム5.6質量%、五酸化ニリン5.6質量%、酸化カリウム2.4質量%、酸化ナトリウム1.2質量%、酸化ジルコニウム1.9質量%、酸化ストロンチウム1.4質量%、酸化チタン0.4質量%であった。得られたガラスセラミックスを、アルミナ製のボールミル、ジルコニアメディアを用いて、15時間湿式粉碎し、ガラスセラミックス粉末を得た。そのガラス粉末を更に水簸することによりメジアン径0.4 μm のリチウムジシリケートガラスセラミックス粉を得た。

[0075] <スラリーの作製>

自転公転ミキサーを用いて3mol%イットリア含有ジルコニア粉末を、光重合性モノマーとしてネオペンチルグリコールジアクリレート及びエトキシ化ビスフェノールAジアクリレートと、可塑剤としてポリプロピレン400（平均分子量が約400のポリプロピレン）と、光重合開始剤としてジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドと混合し、均一なスラリーを得た。これに対して、上述のガラス粉末（リチウムジシリケートガラスセラミックス粉、バリウムガラス粉、又はジnkフルオロシリケートガラス粉）を0.2質量%となるように添加し、乳鉢にて混合し均一に分散させたスラリーを得た。得られたスラリーの実施例及び比較例を表1～表3に示す。

[0076] <成形体の作製>

得られたスラリーを、フィルムアプリーケーターによって50マイクロメートルの薄層にして、これに光照射しながら積層することによって厚さ1.5 mmの硬化体を作製した。硬化体を精密切断機にて切断し、縦5 mm、横5 mm、厚み1.5 mmの成形体を得た。

[0077] <焼結体の作製>

得られた成形体をファーネス内に置き、脱脂、焼結させることによって焼結体を得た。このとき、脱脂プロセス以降の昇温速度は100℃/分とし、それぞれ、1300℃（保持無し）、1400℃（保持無し）、1500℃（保持無し）、1500℃・2時間保持、まで昇温した後、放冷した。

[0078] <焼結体の相対密度>

得られた焼結体の相対密度は、アルキメデス法によって測定した。アルキメデス法によって求められた焼結体密度の実測値と、3 mol%イットリア含有ジルコニアの密度6.09 g/cm³、及び各焼結助剤の密度、リチウムジシリケートガラスセラミックス2.50 g/cm³、バリウムガラス2.95 g/cm³、ジンクフルオロシリケートガラス3.60 g/cm³から相対密度を求めた。各焼結体の相対密度を表1～表3に示す。

[0079] <破壊靱性値>

JIS R1607「ファインセラミックスの破壊靱性試験方法」に記載されているIF法に準じて、ビッカース硬度計（フューチュアテック社製、FV-700）を用いて破壊靱性値を測定した。破壊靱性値の単位は、MPa・m^{1/2}である。各焼結体の破壊靱性値を表1～表3に示す。

[0080] <材料組織のSEM観察>

得られた焼結体を、ポリモンドを用いて研磨し（最終研磨番手1000番）、熱エッチングを行った後、走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）観察を行った。SEMには、電界放射型走査電子顕微鏡（日立製作所社製、FE-SEM SU-70）を用いた。なお、図1は、本実施形態のスラリーから得られた焼結体とし

て実施例 1 9 の焼結体の断面の S E M 写真を示し、図 2 は、比較例の焼結体として比較例 4 の焼結体の断面の S E M 写真を示す。

[0081] [表1]

成分/質量%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ネオペンチルグリコールジアクリレート	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリプロピレングリコール 400	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
分散剤	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
ジブチルヒドロキシトルエン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酸化ジルコニウム粉末	81.9	81.9	81.9	81.9	81.9	81.9	81.9	81.9	81.9
リチウムジシリケートガラスセラミックス	0.1			0.1			0.1		
バリウムガラス		0.1			0.1			0.1	
ジメチルアロアルミノシリケートガラス			0.1			0.1			0.1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
焼結条件	1300℃	1300℃	1300℃	1400℃	1400℃	1400℃	1500℃	1500℃	1500℃
相対密度 [%]	52.4	52.1	53.7	73.2	73.2	76.2	86.8	87.2	89.7
破壊靱性値 [MPa・m ^{1/2}]									

[0082]

[表2]

成分/質量%	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ネオペンチルグリコール ジアクリレート	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
エトキシ化ビスフェノールA ジアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリプロピレン グリコール 400	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
分散剤	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
ジブチルヒドロキシトルエン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ジフェニル (2,4,6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酸化ジルコニウム粉末	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	81.8	82	82	82
リチウムシリケート ガラスセラミックス	0.2			0.2			0.2					
バリウムガラス		0.2			0.2			0.2				
ジメチルフルオロアルミノ シリケートガラス			0.2			0.2			0.2			
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
焼結条件	1300℃	1300℃	1300℃	1400℃	1400℃	1400℃	1500℃	1500℃	1500℃	1300℃	1400℃	1500℃
相対密度 [%]	52.4	53	54	76.1	73.6	78.8	98.3	96.1	98.6	51.7	71	94.7
破壊靱性値 [MPa・m ^{1/2}]							6.3	6.9	6.8			

[0083]

[表3]

成分/質量%	実施例19	実施例20	実施例21	比較例4
ネオペンチルグリコール ジアクリレート	2.5	2.5	2.5	2.5
エトキシ化ビスフェノールA ジアクリレート	10	10	10	10
ポリプロピレン グリコール 400	1.37	1.37	1.37	1.37
分散剤	4.1	4.1	4.1	4.1
ジブチルヒドロキシトルエン	0.01	0.01	0.01	0.01
ジフェニル (2,4,6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド	0.02	0.02	0.02	0.02
酸化ジルコニウム粉末	81.8	81.8	81.8	82
リチウムジシリケート ガラスセラミックス	0.2			
バリウムガラス		0.2		
ジンクフルオロアルミノ シリケートガラス			0.2	
合計	100	100	100	100
焼結条件	1500℃、 2時間保持	1500℃、 2時間保持	1500℃、 2時間保持	1500℃、 2時間保持
相対密度 [%]	98.9	98.7	98.7	98.9
破壊靱性値 [MPa・m ^{1/2}]				6.6

[0084] 表1～表3より、実施例1～21のスラリーは、対応する比較例1～3のスラリーと比較して、得られる焼結体の相対密度が高かった。また、図1、図2に示すSEM観察の結果から、実施例19の焼結体は、比較例4の焼結

体と比較して、緻密であった。これらのことから、ジルコニア粉末及び重合性モノマーに加えて、更にガラス粉末を含むスラリーは、緻密化された焼結体を得られることが分かった。

[0085] また、実施例 3、6、9、12、15、18 のスラリーは、実施例 2、5、8、11、14、17 のスラリーに対して、得られる焼結体の相対密度が高かった。このことから、ガラス粉末として融点が低いジंकフルオロシリケートガラス粉を添加したスラリーは、ガラス粉末として融点が高いバリウムガラス粉を添加したスラリーよりも、得られる焼結体の緻密化を促進する効果が高いことが分かった。

[0086] また、表 2、表 3 より、実施例 16～18 において係留保持を行わなかった焼結体は、比較例 4 において係留保持を行った焼結体と比較して、得られる焼結体の相対密度が同等であった。このことから、ジルコニア粉末及び重合性モノマーを含み、更にガラス粉末を含むスラリーは、同じ焼結温度で焼結時間を短縮できることが分かった。

[0087] また、実施例 16～18 において係留保持を行わなかった焼結体は、実施例 19～21 において係留保持を行った焼結体に対して、得られる焼結体の相対密度が同等であった。このことから、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含むスラリーは、焼結時に係留保持の時間を設けなくても、緻密化された焼結体を得られることが分かった。

[0088] 更に、実施例 16～18 における焼結体は、比較例 4 における焼結体と比較して、破壊靱性値が同等であった。このことから、ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含むスラリーは、焼結時間を短くしても、緻密で高い機械的強度が維持された焼結体を得られることが分かった。

[0089] 以上に開示された実施形態は、以下のとおり付記する。

[0090] <1> ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含む、スラリー。

[0091] <2> 前記ガラス粉末は、二酸化ケイ素を含む、上記<1>に記載のスラリー。

- [0092] <3> 歯科用である、上記<1>又は<2>に記載のスラリー。
- [0093] <4> 上記<1>乃至<3>のいずれか1つに記載のスラリーを用いて得られる、成形体。
- [0094] <5> 上記<4>に記載の成形体を焼結して得られる、焼結体。
- [0095] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲に記載された発明の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。
- [0096] 本出願は、2023年12月19日に出願された日本国特許出願2023-213435号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニア粉末、ガラス粉末、及び重合性モノマーを含む、スラリー。
- [請求項2] 前記ガラス粉末は、二酸化ケイ素を含む、請求項 1 に記載のスラリー。
- [請求項3] 歯科用である、請求項 1 に記載のスラリー。
- [請求項4] 請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のスラリーを用いて得られる、成形体。
- [請求項5] 請求項 4 に記載の成形体を焼結して得られる、焼結体。