

平成 14 年度

春季修了

修士（工学）学位論文

歯科用セラミックスの開発と事業化に関する研究

Research on development and industrialization of
the dental ceramics

平成 13 年 12 月 20 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻 起業家コース

学籍番号：1045043

山添 正稔

Masatoshi Yamazoe

目 次

第1章 歯科用セラミックスの特性と製法

1.1	はじめに	1
1.2	歴史	1
1.3	分類	2
1.4	組成	4
1.5	性能	5
1.6	製造工程	5
1.7	義歯の作製工程	6
	参考文献	8

第2章 研究開発の背景

2.1	歯科業界のマーケットサイズ	9
2.2	山本貴金属地金株式会社	10
2.3	歯科用セラミックスの着手	15
	参考文献	16

第3章 技術戦略

3.1	ニーズ調査	17
3.1.1	モニターアンケート調査	17
3.1.2	開発コンセプト	37
3.2	特許戦略	39
3.2.1	はじめに	39

3.2.2	海外戦略	39
3.2.3	特許出願事例	40
	参考文献	58

第4章 資金調達

4.1	研究開発費	59
4.2	補助金	62
4.2.1	交付実績	62
4.2.1	申請中の補助金	65
	参考文献	65

第5章 歯科用セラミックス『ゼオセライト』の研究開発

5.1	金属焼付用陶材の機械的性質と焼付強さ	66
5.1.1	緒言	66
5.1.2	実験方法	68
5.1.3	結果および考察	71
5.1.4	結言	83
	参考文献	83
5.2	金属焼付用陶材の蛍光特性	84
5.2.1	緒言	84
5.2.2	実験方法	84
5.2.3	結果および考察	86
5.2.4	結言	96

参 考 文 献	96
5.3 補修用陶材	97
5.3.1 緒言	97
5.3.2 実験方法	97
5.3.3 結果および考察	105
5.3.4 結言	122
参 考 文 献	123
 第6章 総括	 124
謝 辞	129
添付資料 ビジネスプラン	

第1章 歯科用セラミックス（金属焼付用陶材）の特性と製法

1.1 はじめに

歯科用セラミックスは、歯科材料のなかでも特に審美性（天然歯に似た色調や光沢）、化学的特性、生体親和性に優れた材料である。その種類は、大きく2種類に分けられ、①金属と組み合わせるもの、②オールセラミックスに分類される。オールセラミックスは、症例によって使用制限を受け、強度が必要とされる多数歯や臼歯（奥歯）には適用されない。また、成形技術別にも分類でき①築盛法、②鋳造法、③射出法、④切削法、⑤併用法に分けられ、製品形状は、①粉末、②ペースト、③インゴットである。本論文では、歯科用セラミックスの中でも最も歴史が古くまた、世界的に最も用いられている金属焼付用陶材（以下陶材）について述べる。陶材の成形技術と製品形状は、築盛法で粉末もしくはその粉体のスラリーである。また、金属と併用して作製される他、インレーやラミネートベニヤなどの強度を必要としない部位にセラミックス単体として使用される。

1.2 歴史

メタルーセラミックス製義歯（陶材焼付鋳造冠）は、審美性、生体親和性に優れたセラミックスと優れた靱性を持つ金属と組み合わせることによって陶材の脆さを克服した修復物である。

その歴史は1889年イギリスのDr.C.H.Landが白金箔に陶材を焼付けたことから始まる。その後、強度や精度などの問題について検討が

行われ、1954 年アメリカの NEY 社によって専用金属と共に開発され、1963 年ドイツの VITA 社と Degussa 社から陶材と専用金属の組み合わせで開発され、世界的に普及した^{1), 2)}。国内では、1970 年から 1990 年にかけて数社参入し現在では、米、独、日の共存状態にある。

1.3 種類

陶材の種類は、天然歯と同様な色調を持った人工歯を作製するために多色積層し作製される。そのため、陶材の種類は色調の違いや使用部位によって異なり、約 150 種類に及ぶ。

陶材の分類、メタルセラミックス義歯の構造、陶材のキットを表 1.1、図 1.1, 1.2 に示す。

表 1.1 陶材の分類

材 料	定 義
Opaque	不透明で、下地の金属色を遮蔽する下地調整用。
Dentine	半透明で、基本色となる象牙質を再現。
Enamel	半透明で、エナメル質を再現。
Transparent	透明陶材。
Neck	歯頸部の色調を再現。
Stain	生活歯特長を再現して自然観を出す。
Add-on	補修用。
Glaze	表面の艶を出す。

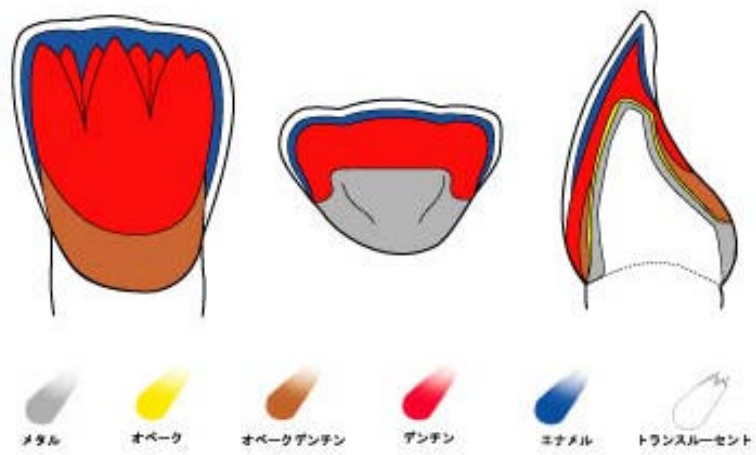


図 1.1 メタルセラミックス義歯の構造



図 1.2 陶材のキット（ゼオセライト）

1.4 組成

陶材の組成は、長石に似ており熱膨張係数を金属のその値（約 $14 \sim 15 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ）に近づけること、歯の色調を再現すること、金属とのぬれ性、化学的特性を高めるために金属酸化物が加えられ調整されている。

さらに、リューサイト結晶（ KAlSiO_6 ）を析出させることによってガラスの熱膨張係数を大きくなるように調整（約 $8 \sim 10$ から $12 \sim 17 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ）されており、このリューサイト結晶がガラスとほぼ同じ屈折率を持つことにより透明性を阻害しないため殆どの製品で用いられている。加えて、析出方法によっては機械的物性値が改善できる。

表 1.2 に長石と陶材の組成を示した^{3), 4)}。

表 1.2 長石と歯科用陶材の組成

	Feldspar	Opaque	Dentine	Enamel
SiO_2	65.97	53.15	62.71	63.21
Al_2O_3	18.84	14.92	12.97	13.15
K_2O	11.42	8.66	7.61	8.34
Na_2O	1.47	4.97	5.21	5.40
BaO	—	5.76	3.49	3.73
CaO	0.22	0.06	0.08	0.38
MgO	0.37	0.08	0.24	0.28
B_2O_3	—	2.13	1.50	1.16
SnO_2	—	0.51	—	—
In_2O_3	—	0.51	—	—
TiO_2	—	3.33	1.65	1.64
Fe_2O_3	0.12	0.06	0.05	0.07
(wt%)				

1.5 性能

陶材に求められる性能は口腔内で過酷な条件下のもと審美性に変化がなく生体に安全で壊れないことは言うまでもないが金属と併用して使用されるため次の性能を兼ね備えていなければならない。①専用金属と焼付きが良好なこと、②金属の熱膨張係数に近似もしくは僅かに小さいこと③陶材作業において金属に変形をもたらさないこと（低融であること）また、高付加価値として①作業性が良好であること、②作業性が良好であること、③焼成収縮が少ないこと、④繰り返し焼成によって形状が安定であることが挙げられる。

表 1.3 に陶材と天然歯の物性比較を示す。

表 1.3 陶材と天然歯の物性比較

	陶材	天然歯(エナメル質)
曲げ強さ(MPa)	74~125	10.3
ビッカース硬さHV	485~545	400
熱膨張係数($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	11~16	11.4
蛍光性	あり	あり
透光性	あり	あり
オパール性	あり	あり
溶解率(wt%:JIS T 6516)	0.5以下	-

1.6 陶材の製造工程

陶材は図 1.3 の工程で作製される。シリカ、アルミナ、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの原料を用いて約 1600℃でガラス化し、水中急冷してフリットを得る。熱処理は熱膨張を上げるために行われ、組成や方法によって異なるが高膨張を持ったリューサイト結晶が析出する。再度、粉碎され作業性、焼結性の調整のため整粒が行われ、最後

に着色されて製品となる。

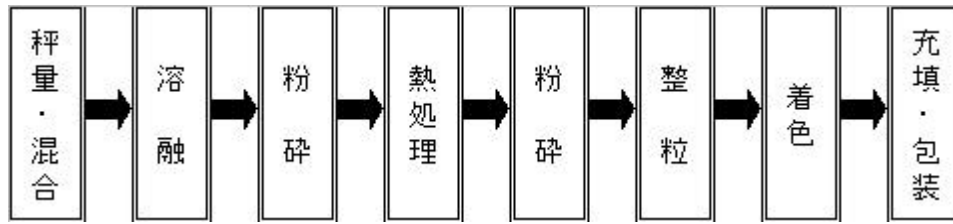


図 1.3 陶材の製造工程

1.7 義歯の作製工程

メタルセラミックス義歯の作製工程、ステップ写真および陶材の焼成スケジュールを図 1.4、図 1.3、表 1.4 に示す。金属製の土台は、ロストワックス法により鑄造され作製される。陶材作業は、指定された色調の陶材が使用され、先ずオペーク陶材の塗布を行い専用の炉を用いて減圧下で焼成される。焼成されたオペーク陶材の厚みは約 100 μm 前後である。続いて、デンチン、エナメル陶材の築盛を行う。築盛は、製品は粉末になっており、蒸留水もしくは専用液で練和したスラリーを筆もしくはスパチュラで図 1.1 に示す歯の形態に形作る。次いで、焼成を行うが、予め粉体の充填密度を高めるために振動を与えて余剰な水分を表面からティッシュペーパーで吸水して焼成を行う。焼成後、形態修正を行い不足があれば同様に築盛・焼成を行う。最後に、補色を行い艶出しのためグレーズ焼成され、研磨されて完成される。一連の作業はすべて形状、色調が異なるために、熟練した歯科技工士により作製される。

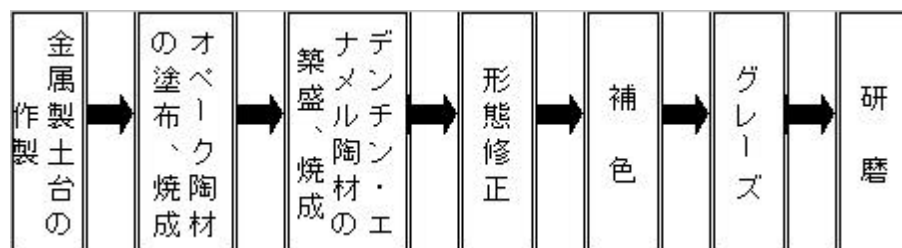


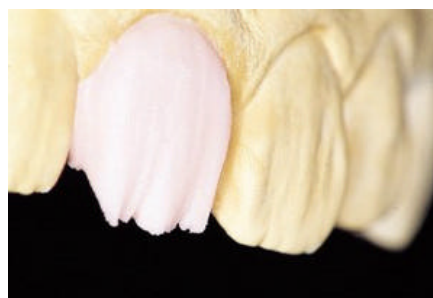
図 1.4 メタル－セラミックスの作製工程



Apply opaque



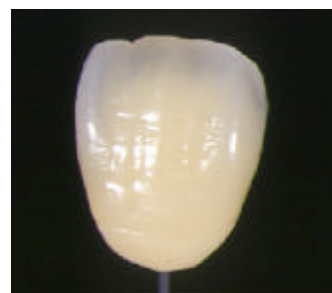
Fired opaque



Form dentine



Form enamel



Completion

表 1.4 陶材の焼成スケジュール

焼成の種類	乾燥時間	開始温度	昇温速度	焼成温度	係留時間	真空値
	(分)	(℃)	(℃/分)	(℃)	(分)	(kPa)〈cmHg〉
オベーク ^{*1}	5～8	500	60	920	1	97〈73〉
マージン ^{*2}	6～9	600		900		
デンチン等 ^{*3}						
追加焼成						880
セルフグレース	4					
サブリメント	6			790～830 ^{*4}		
ステイン(内部)	4			820		
ステイン(外部)				880		大気

参考文献

- 1) 西山 實ほか編：スタンダード歯科理工学（改訂版），306～328，学建書院，2000.
- 2) 和田 博、坂 清子：BIO INDUSTRY， 2 (8)， 650～661，シーエムシー出版，1985.
- 3) 芝崎靖雄ほか：瀬戸産“呉須”（磁気染め付け用顔料），窯業協会誌，92(4)，195～200，1984.
- 4) 加藤一男ほか：金属焼付用陶材ならびに焼付機構に関する基礎的研究，Report of the Institute for Medical & Engineering，12，19～34，1978.
- 5) P.J.Adair and D.G.Grossam，Int.Periodont.Rest.Dent，4，32，1984.

第2章 研究開発の背景

2.1 歯科業界のマーケットサイズ

2000 年度の歯科機器・用品のマーケットサイズを流通別にまとめたのが図 2.1 である。出荷額は厚生労働省の薬事工業生体統計年報を参考にしているが、薬事統計で捉えられていない関連商品の出荷額は、株式会社アール アンド ティ社による独自の調査による推定である¹⁾。

平成 12 年度におけるマーケットサイズはメーカー出荷ベースで 2,280 億円、末端（ユーザー購入高）ベースで 3,110 億円であった。平成 13 年度は、3,090 億円（伸び率マイナス 0.6%）程度になると予測される。1 次卸および 2 次卸の販売額については、平成 12 年度の各業績を参考にされたものである。集計対象社数は、1 次卸 25 社、2 次卸が 387 社である。

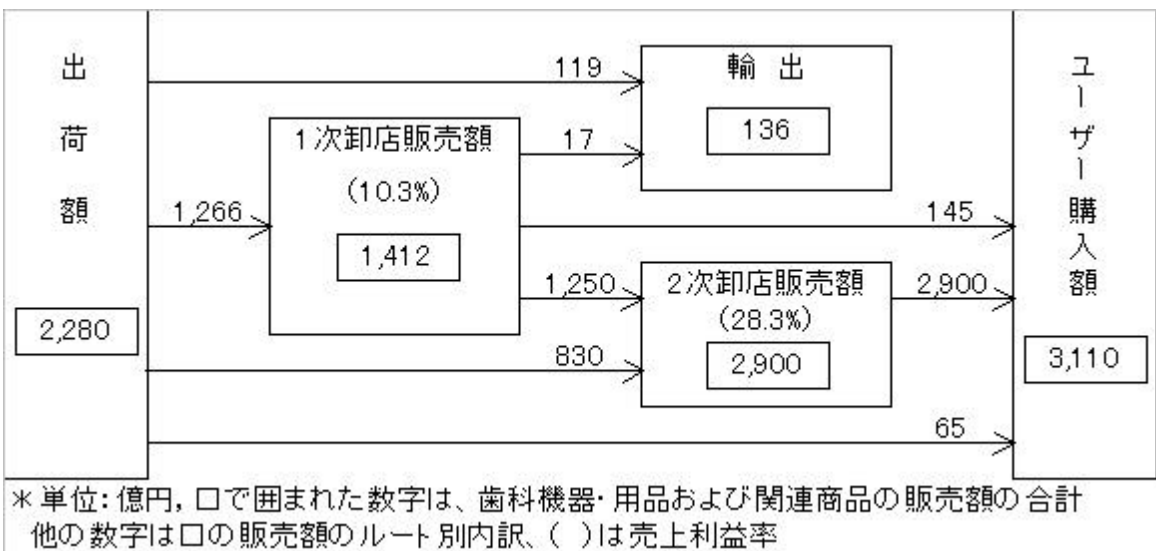


図 2.1 平成 12 年度歯科機器・用品の流通とマーケットサイズ

2.2 山本貴金属地金株式会社

山本貴金属地金(株)は、昭和 51 年に設立、資本金 1,000 万円、事業所は大阪に本社、東京、大阪、名古屋に支店、仙台、横浜、福岡に営業所、高知に工場、分析センター、研究開発センターを持ち従業員 148 人で売上の約 97%を歯科業界に置きその中でも貴金属合金に集中特化している。

図 2.2, 3 に歯科用金属のマーケットと山本貴金属地金(株)の売上高の推移および経常利益を示す。平成 13 年(6 月決算)の売上高は、104.4 億円(前年比 33.2%増)で、はじめて売上高 100 億円を超えた。これは、パラジウムの高騰で主力製品である金銀パラジウム合金の価格が大幅に上がったせいであり、同製品の数量ベースではそれほど伸びていない。しかし、セラミックス用合金、金合金の伸びはプラスされ、さらに、自社開発歯科用セラミックスを平成 13 年 5 月から発売(先行販売)していることもあり 8 月以降はすべての品種で数量ベースでの扱いも大きく伸びており平成 14 年度も金額ベースで 10%以降の伸びを予定している。

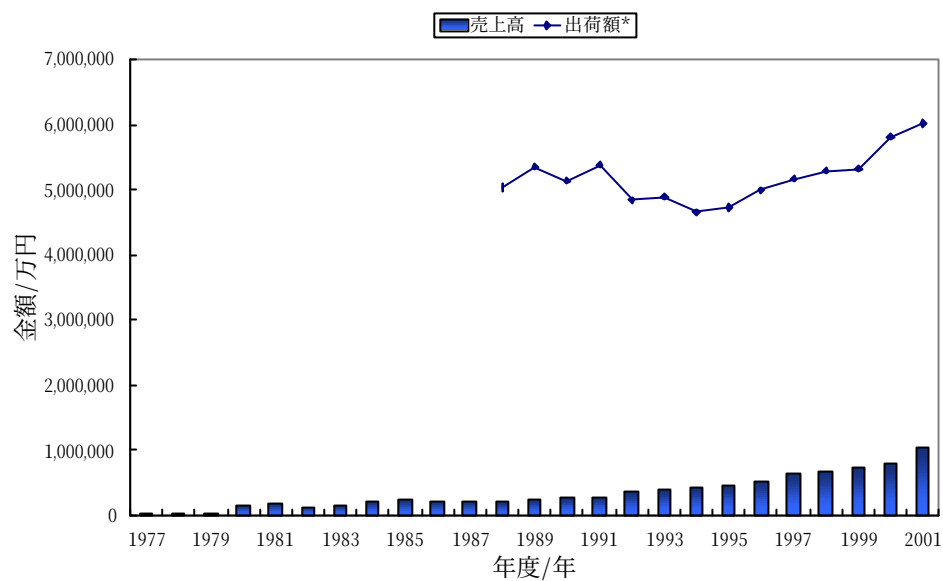


図 2.2 歯科用金属のマーケットと山本貴金属地金(株)の売上高の推移

＊ 歯科用金属のマーケット：薬事工業生産動態統計年報
(1988～1994)、アール アンド ディ(1995～2001)より

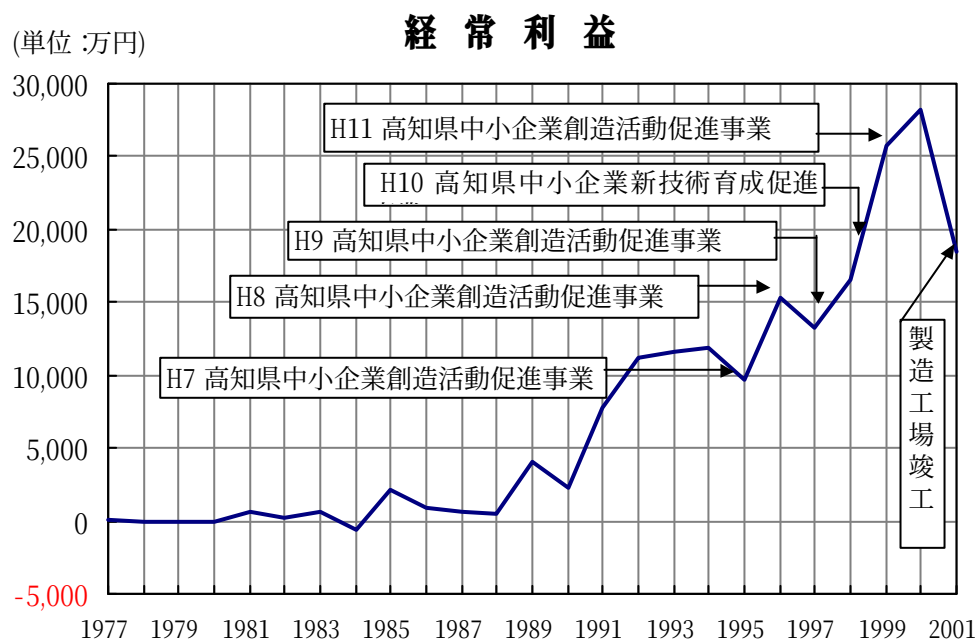


図 2.3 山本貴金属地金の経常利益

表 2.1 に歯科用金属の総市場規模、図 2.4 に歯科用金属総市場構成、表 2.2 に平成 12 年度歯科用金属のメーカー別出荷金額、図 2.3 に歯科用金属のメーカーシェア、表 2.3 にセラミックス用金属のメーカー別出荷実績、図 2.4 にセラミックス用金属のメーカー出荷割合を示す。歯科用金属は歯科機器・用品全体の約 1/4（582.1 億）のマーケット規模である。山本貴金属地金は歯科用金属総合で第 2 位のシェアを獲得しており、中でも、セラミックス用合金は、平成 7 年度（20.2%）より 7 年連続で出荷実績第 1 位（平成 13 年度予測 38%）である。

表 2.1 歯科用金属の総市場規模

単位 :百万円, %

メーカー	11年度		12年度			13年度予測		
		構成比		構成比	前年比		構成比	前年比
金銀パラジウム合金	37,480	70.4	42,580	73.1	13.6	44,360	73.7	4.2
陶材焼付用金合金	5,380	10.1	5,460	9.4	1.5	5,460	9.1	0.0
金合金(白金加金含む)	4,530	8.5	4,410	7.6	-2.6	4,520	7.5	2.5
その他の歯科用金属	5,860	11.0	5,760	9.9	-1.7	5,810	9.7	0.9
合 計	53,250	100.0	58,210	100.0	9.3	60,150	100.0	3.3

(*アールアンドディ推定)

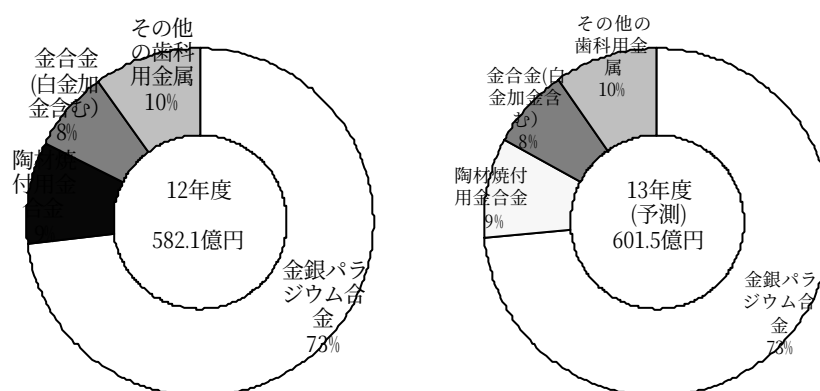


図 2.4 に歯科用金属総市場構成

表 2.2 歯科用金属のメーカー別出荷額（平成 12 年）

単位：百万円，％

メーカー	合 計	
		シェア
ジーシー	10,550	18.1
山本貴金属地金	10,010	17.2
石福金属興業	8,050	13.8
徳力本店	6,160	10.6
三金工業	3,045	5.2
日本橋徳力	2,600	4.5
パナソニック	2,120	3.6
その他	15,675	26.9
合 計	58,210	100.0

（*アールアンドディ推定）

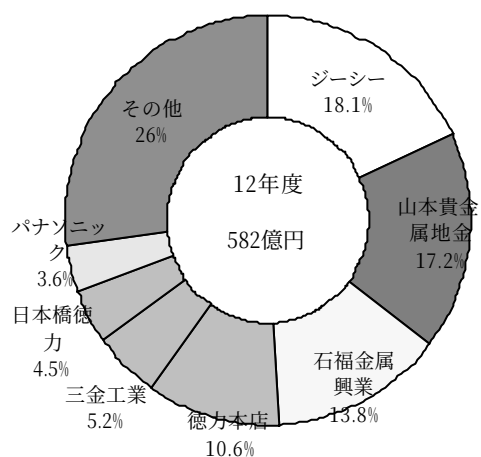


図 2.3 歯科用金属のメーカー別出荷割合（平成 12 年）

表 2.3 セラミックス用金属のメーカー別出荷実績(平成 11,12,13 年)

単位 :百万円, %

メーカー	11年度		12年度			13年度予測		
		シェア		シェア	前年比		シェア	前年比
山本貴金属地金	1,740	32.3	1,990	36.4	14.4	2,060	37.7	3.5
パナソニックヘレウス	1,200	22.3	1,150	21.1	-4.2	1,130	20.7	-1.7
三金工業	760	14.1	765	14.0	0.7	760	13.9	-0.7
大信貿易	440	8.2	420	7.7	-4.5	420	7.7	0.0
石福金属興業	410	7.6	410	7.5	0.0	390	7.1	-4.9
松風	400	7.4	370	6.8	-7.5	350	6.4	-5.4
その他	430	8.0	355	6.5	-17.4	350	6.4	-1.4
合 計	5,380	100.0	5,460	100.0	1.5	5,460	100.0	0.0

(*アールアンドディ推定)

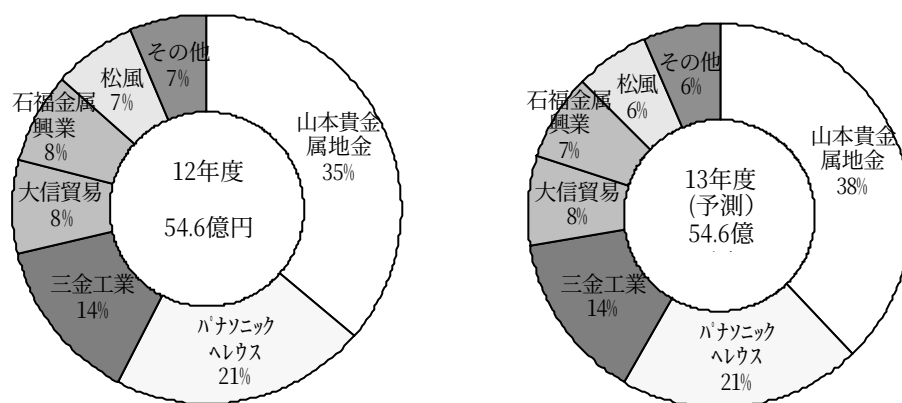


図 2.4 セラミックス用金属のメーカー出荷割合 (平成 12,13 年)

2.3 歯科用セラミックスの着手

平成 7 年より歯科用セラミックスの研究開発を着手した。どうしてセラミックスであったかは、簡単である。先に記述したように、同年にセラミックス用金属のシェア第 1 位を獲得し山本貴金属地金(株)の目標であった日本 No.1 を達成された。日本 1 を達成した山本貴金属地金(株)は、ドメインの拡大として歯科用貴金属だけでなくトータル的な歯科材料の総合メーカーへ、さらに国際的な歯科総合システム企業への技術転換を図る計画を掲げている。そこで私は、平成 5 年の入社時より歯科用セラミックスの着手を訴え社長のゴーサインを得た。セラミックスは、既に国内市場 No.1 を取得しており、セラミックス用金属との相乗効果により更なる地位を確固たるものと構築できるからである。また、国内セラミックス市場を表 2.4、図 2.5 に示すが国内マーケットは、約 5 億であるが国外では大市場である。これは、保険制度と価値観の違いが大きいと思われる。さらに、セラミックスをかわきりに最後の口腔内材料（金属、セラミックス、樹脂）である樹脂材料も 1 年遅れで研究開発を着手した。

表 2.4 セラミックスのメーカー別出荷実績（平成 11,12,13 年）

単位:百万円, %

メーカー	11年度		12年度			13年度予測		
		シェア		シェア	前年比		シェア	前年比
ノリタケ	200	38.1	190	36.9	-5.0	180	34.3	-5.3
松風	100	19.0	100	19.4	0.0	100	19.0	0.0
ビタ	90	17.1	80	15.5	-11.1	90	17.1	12.5
セラムコ	60	11.4	60	11.7	0.0	60	11.4	0.0
ドゥセラ	50	9.5	50	9.7	0.0	50	9.5	0.0
その他	25	4.8	35	6.8	40.0	45	8.6	28.6
合 計	525	100.0	515	100.0	-1.9	525	100.0	1.9

その他:デグサ, 白水貿易

(*アールアンドディ推定)

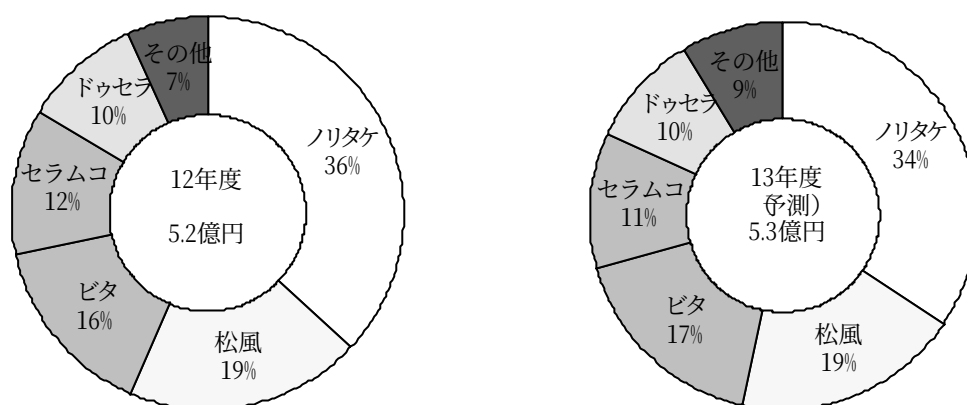


図 2.5 セラミックスのメーカー出荷割合（平成 12,13 年）

参考文献

- 1) 歯科器械・用品年鑑，アール アンド ディ，12，2001.
- 2) 歯科器械・用品年鑑，アール アンド ディ，7，1996.

第3章 技術戦略

3.1 ニーズ調査

3.1.1 モニターアンケート調査

山本貴金属地金(株)は、常にユーザー密着型の営業展開を行って来た。さらに、取扱商品が化工品であるため問い合わせ用フリーダイヤルやフリー講習会を行って来た。その活動の中で、他社セラミックスの特性、欠点およびユーザーニーズを得てきた。また、試作品のモニターを大小規模含め第6次モニターまで行い製品化した。

第6次モニターのアンケート結果を次に示す。

表 3.1 第6次モニターの配布件数と期間

陶材「ゼオセライト」配布件数	446件
アンケート回収数	402件
陶材「ゼオセライト」配布時期	H13年2月～4月
アンケート回収時期	5月中旬～6月中旬

目次

***色調** (色調についてお聞かせください)

1 色調

***操作性** (パウダータイプ陶材の操作性についてお聞かせください。)

- 2 築盛
- 3 カットバック
- 4 オペーク
- 5 コンデンス
- 6 モデリングリキッド
- 7 筆

***焼成** 焼成についてお聞かせください。)

- 8 焼成後の全体的な収縮について
- 9 焼成後の表面性状について
- 10 切削感について
- 11 グレーズ後の表面性状について
- 12 全体的な質感について

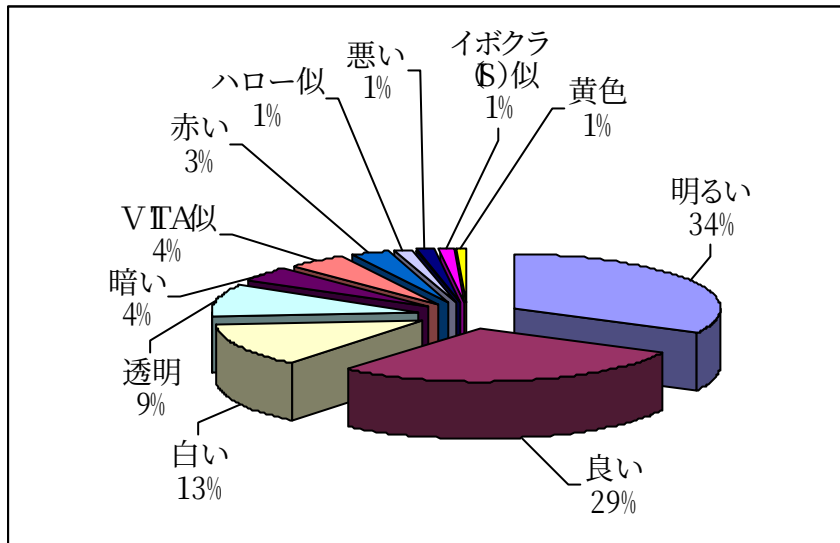
***容器** 容器についてお聞かせください。)

- 13 パウダー容器
- 14 ペースト容器
- 15 モデリングリキッドのノズルはどのタイプがお好みですか？
- 16 オペークリキッド容器

***使用陶材** 現在の使用陶材についてお聞かせください。)

- 17 現在使用陶材に問題点はありますか？
- 18 今後「ゼオセライト」を使用されたいと思いますか？

① 色調



アンケート総集計

有効回答数	318件
総回収数	402件

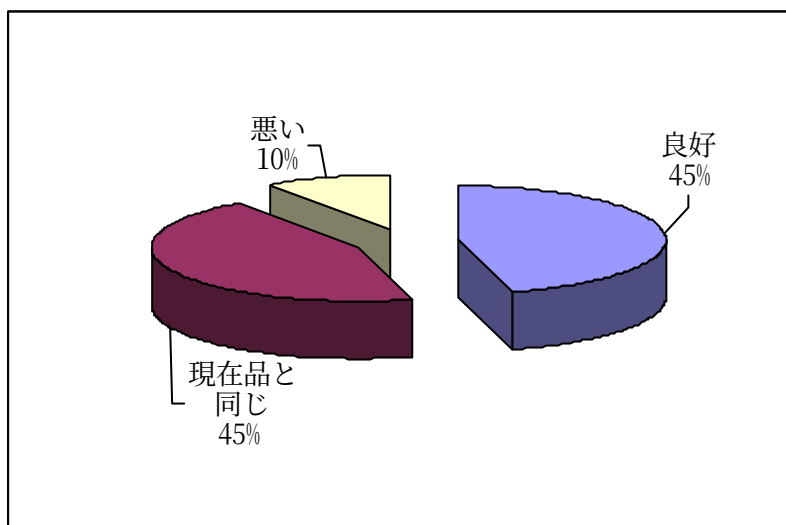
* 明るい (34%)、良い (29%) の中に含まれている内容一覧です。

- ☐ 明るい 自然感)色調
- ☐ やさしい色調
- ☐ あったかい色調
- ☐ 柔らかい色調
- ☐ 明度が高い
- ☐ 深みのある色
- ☐ 上品な色
- ☐ 全体的にクリーミーな色調
- ☐ くすみがなくシャープに仕上がる
- ☐ 天然歯に近い
- ☐ 口腔内でも明度がおちない
- ☐ バランスがよい
- ☐ エナメル色がすばらしい
- ☐ 透明性に富んでいる
- ☐ くっきりした感じ
- ☐ 厚みがない割に色が出やすい
- ☐ 黄色い咬合面が再現できる

* 悪い (1%) のなかに含まれている内容一覧です。

- ☐ シェードと合わない
- ☐ 日本人の色はもう少し暗い傾向である
- ☐ 色調にめりはりがない

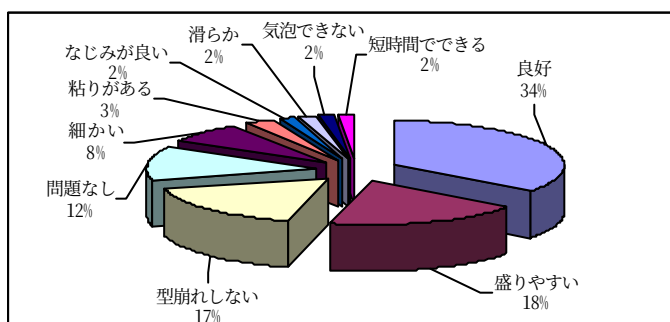
② 築盛



アンケート総集計

有効回答数	375件
総回収数	402件

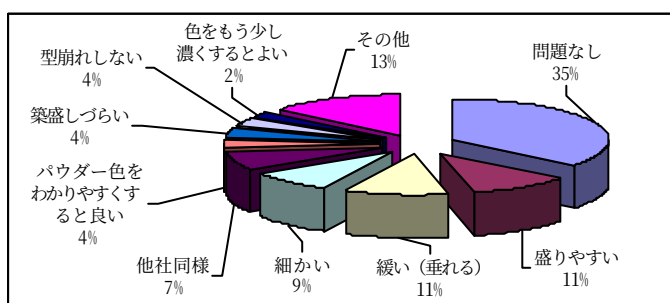
うち	
良好	172件
現在品と同じ	167件
悪い	36件
回答無し	27件



良好

有効回答数	156件
良好	172件

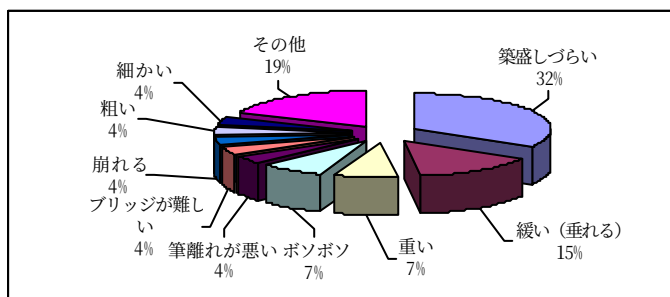
回答無し	16件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	137件
現在品と同じ	167件

回答無し	30件
------	-----

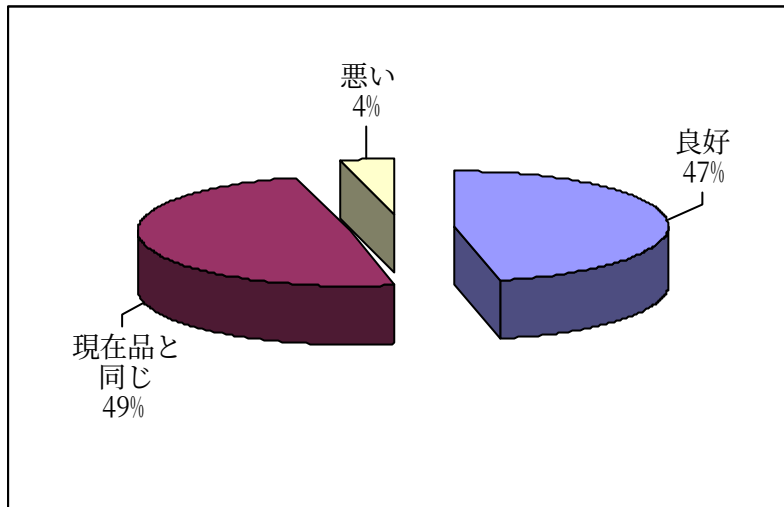


悪い

有効回答数	30件
悪い	36件

回答無し	6件
------	----

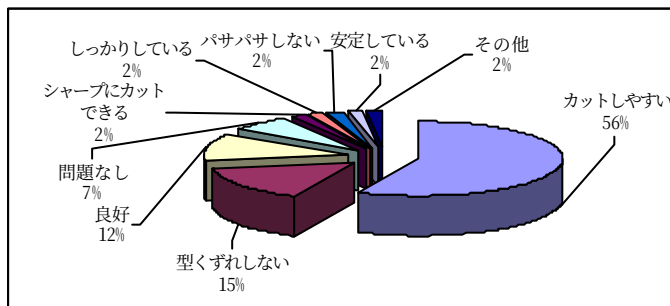
③ カットバック



アンケート総集計

有効回答数	369件
総回答数	402件

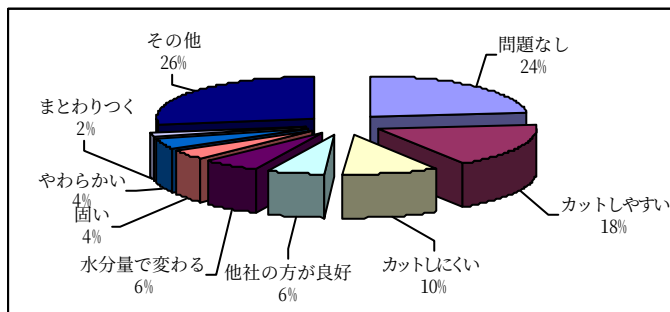
うち	
良好	172件
現在品と同じ	182件
悪い	15件
回答無し	33件



良好

有効回答数	155件
良好	172件

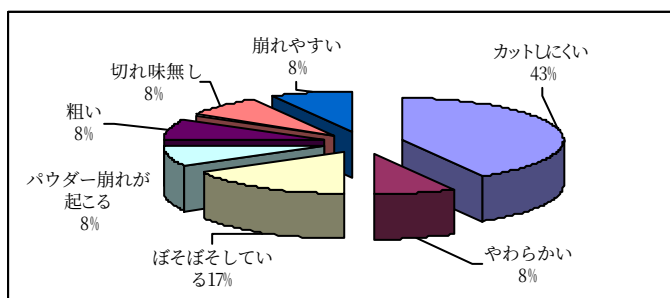
回答無し	17件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	65件
現在品と同じ	182件

回答無し	117件
------	------

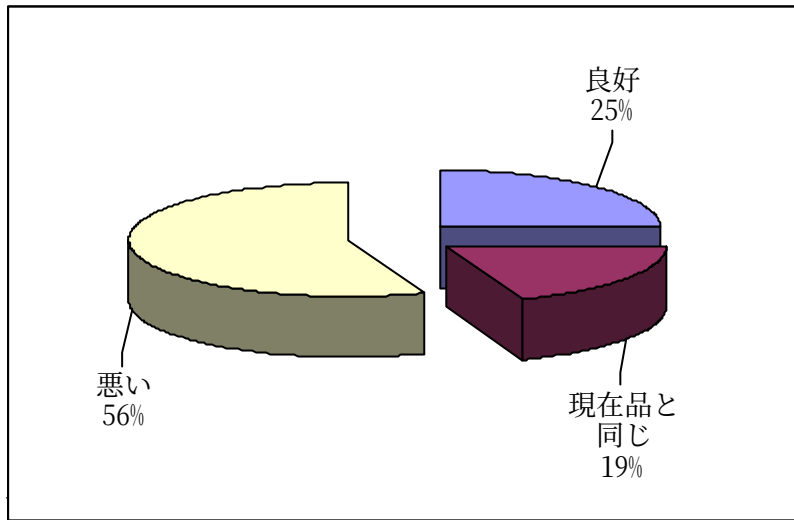


悪い

有効回答数	7件
悪い	15件

回答無し	8件
------	----

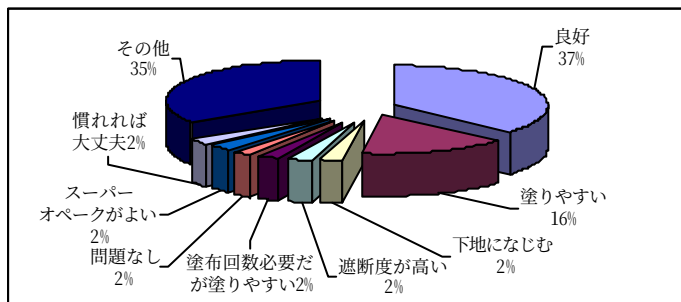
④ オペーク



アンケート総集計

有効回答数	355件
総回答数	402件

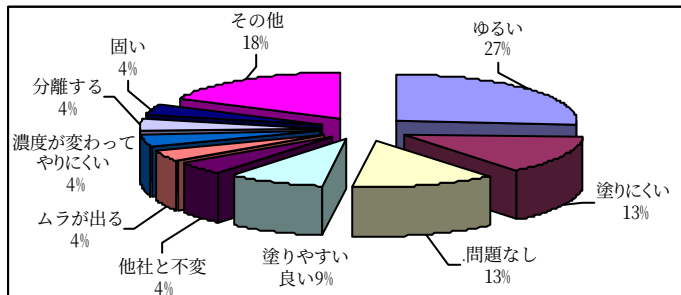
うち	
良好	89件
現在品と同じ	69件
悪い	197件
回答無し	47件



良好

有効回答数	83件
良 好	89件

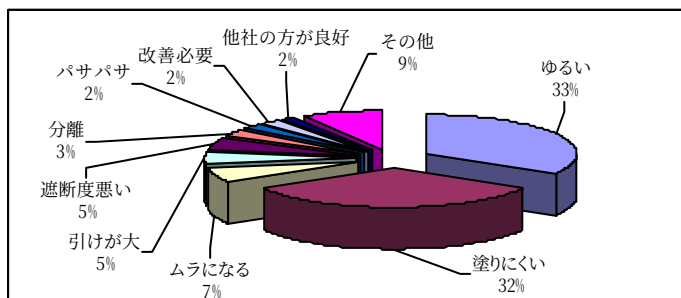
回答無し	6件
------	----



現在品と同じ

有効回答数	23件
現在品と同じ	69件

回答無し	46件
------	-----

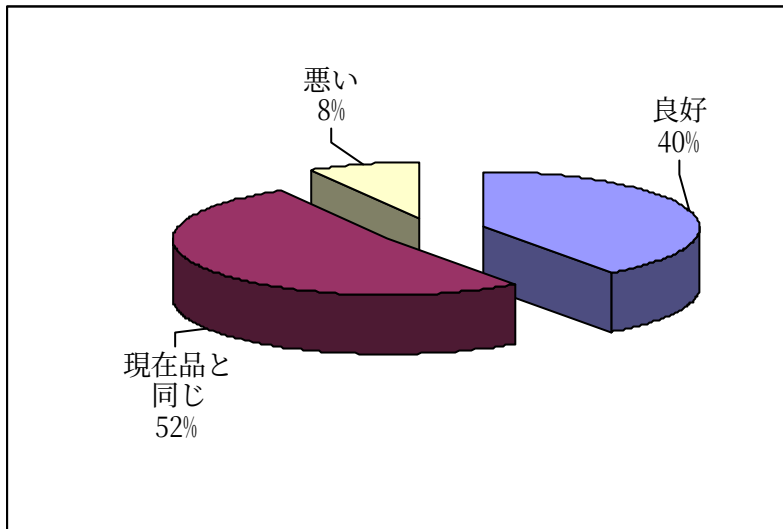


悪い

有効回答数	177件
悪 い	197件

回答無し	20件
------	-----

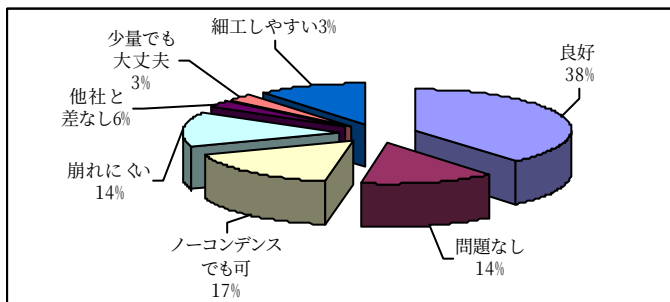
⑤ コンデンス



アンケート総集計

有効回答数	359件
総回答数	402件

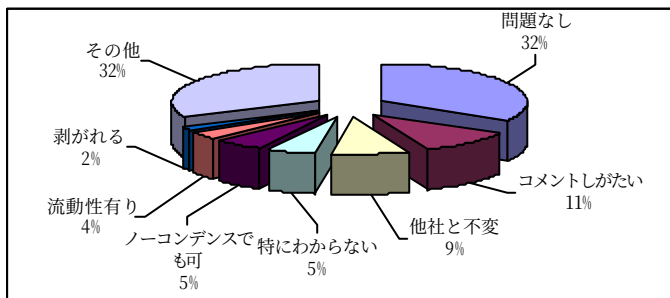
うち	
良好	144件
現在品と同じ	185件
悪い	30件
回答無し	43件



良好

有効回答数	128件
良 好	144件

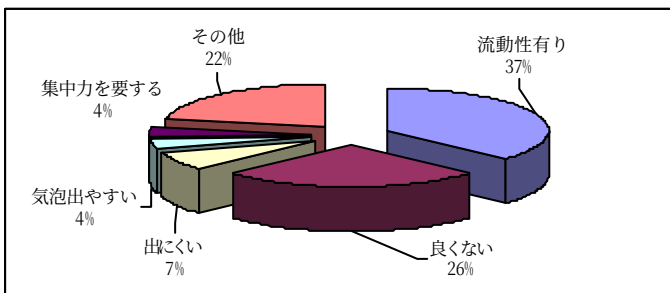
回答無し	16件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	34件
現在品と同じ	185件

回答無し	151件
------	------

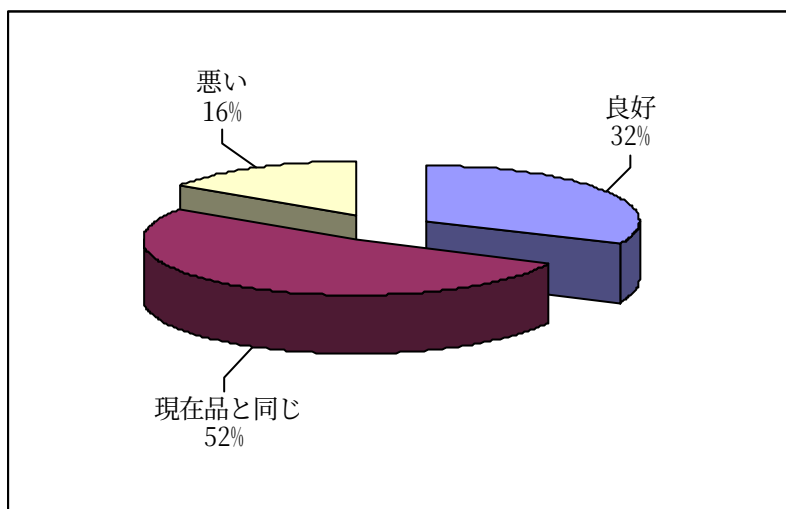


悪い

有効回答数	27件
悪 い	30件

回答無し	3件
------	----

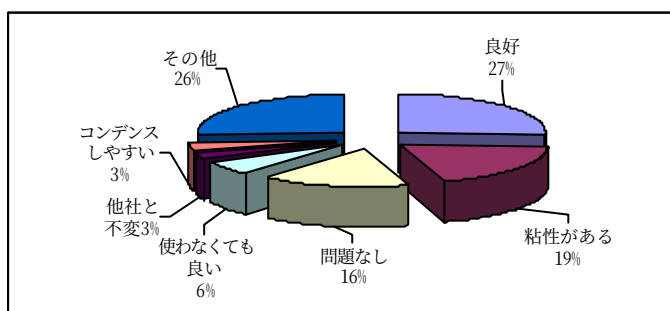
⑥ モデリングリキッド



アンケート総集計

有効回答数	294件
総回答数	402件

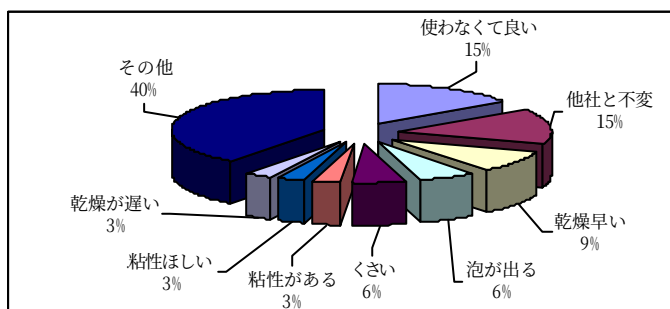
うち	
良好	94件
現在品と同じ	154件
悪い	46件
回答無し	108件



良好

有効回答数	86件
良好	94件

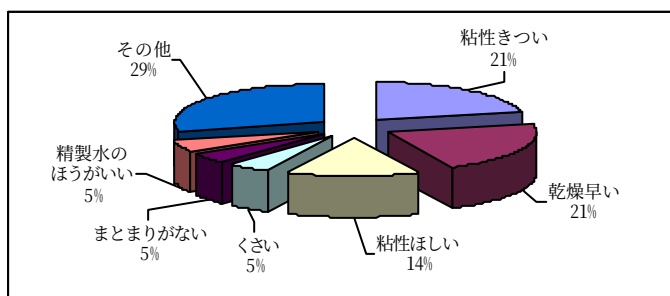
回答無し	8件
------	----



現在品と同じ

有効回答数	35件
現在品と同じ	154件

回答無し	119件
------	------

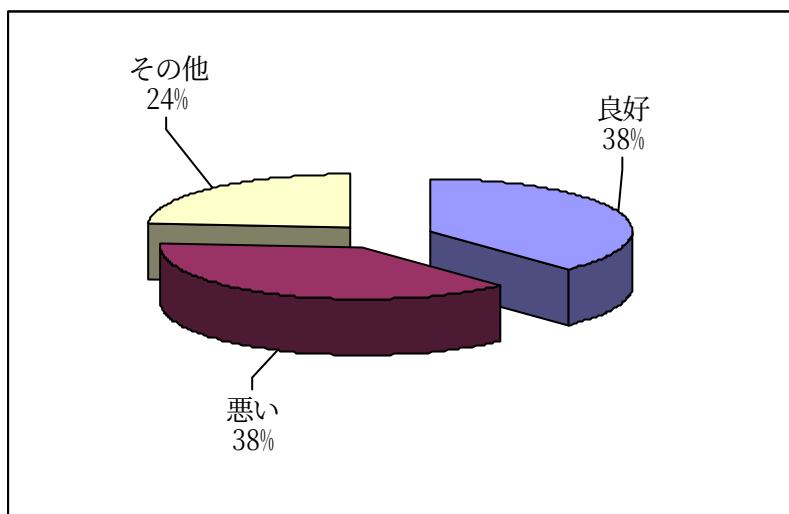


悪い

有効回答数	39件
悪い	46件

回答無し	7件
------	----

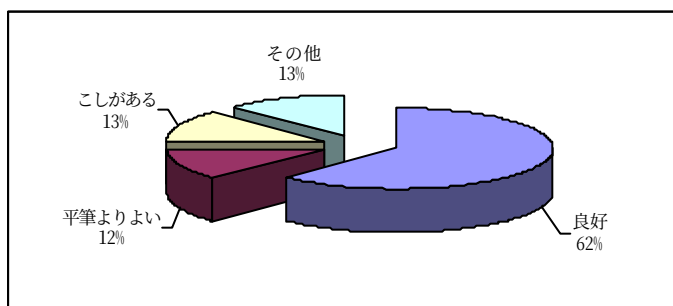
⑦ 筆



アンケート総集計

有効回答数	113件
総回答数	402件

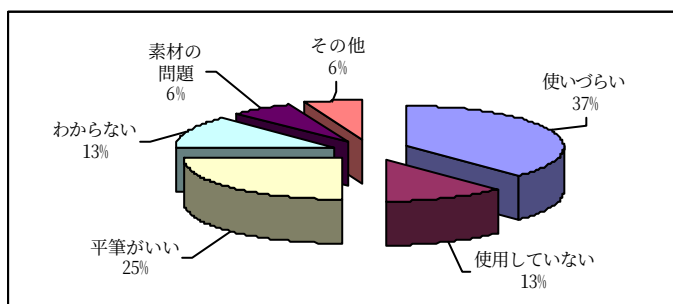
うち	
良好	43件
現在品と同じ	43件
悪い	27件
回答無し	289件



良好

有効回答数	20件
良 好	43件

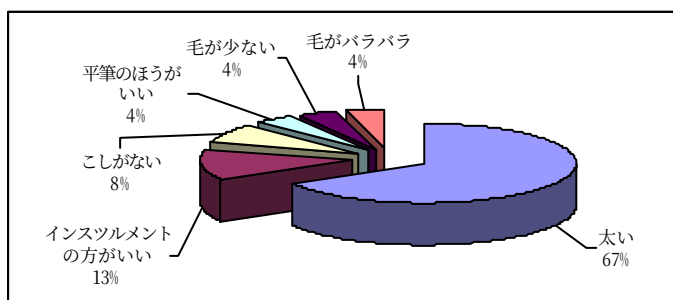
回答無し	23件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	15件
現在品と同じ	43件

回答無し	28件
------	-----

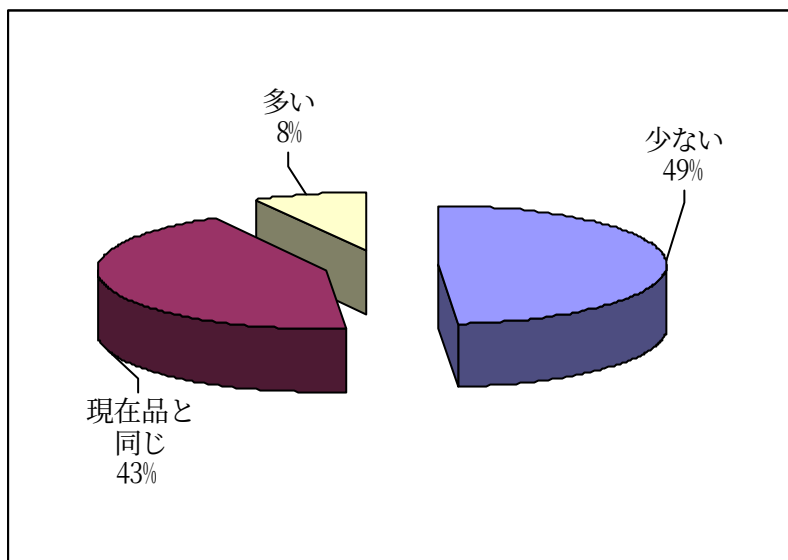


悪い

有効回答数	18件
悪 い	27件

回答無し	9件
------	----

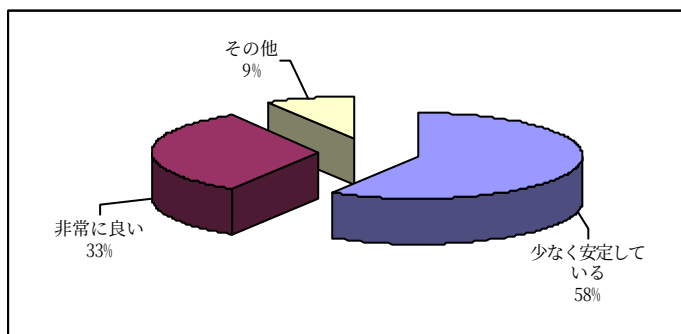
⑧ 収縮



アンケート総集計

有効回答数	358件
総回答数	402件

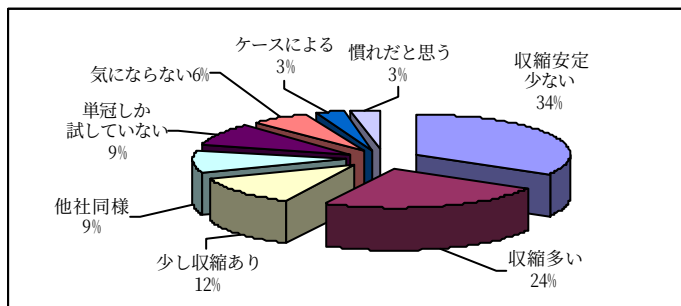
うち	
良好	174件
現在品と同じ	155件
悪い	29件
回答無し	44件



良好

有効回答数	63件
良 好	174件

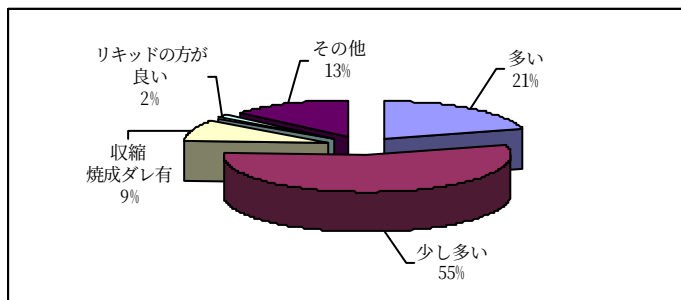
回答無し	111件
------	------



現在品と同じ

有効回答数	39件
現在品と同じ	155件

回答無し	116件
------	------

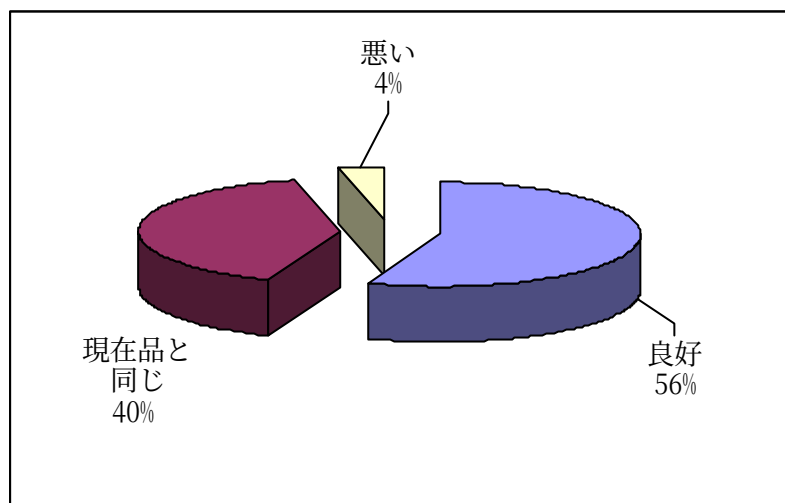


悪い

有効回答数	19件
悪 い	29件

回答無し	10件
------	-----

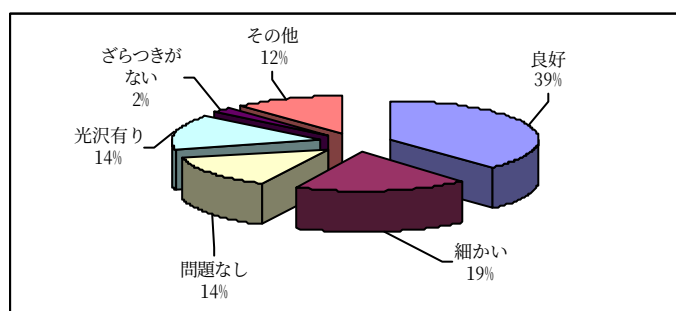
⑨ 表面性状



アンケート総集計

有効回答数	354件
総回答数	402件

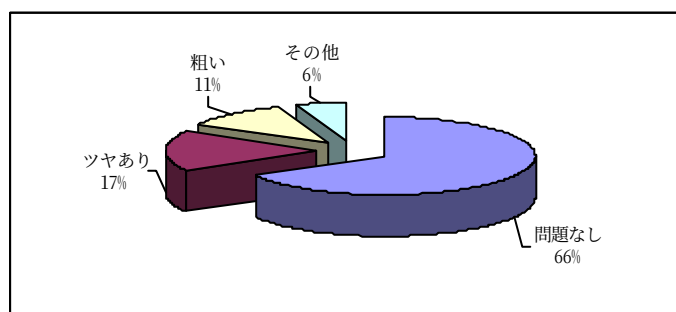
うち	
良好	198件
現在品と同じ	143件
悪い	13件
回答無し	48件



良好

有効回答数	167件
良 好	198件

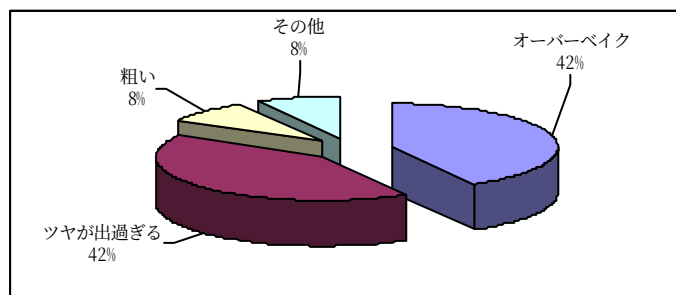
回答無し	31件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	18件
現在品と同じ	143件

回答無し	125件
------	------

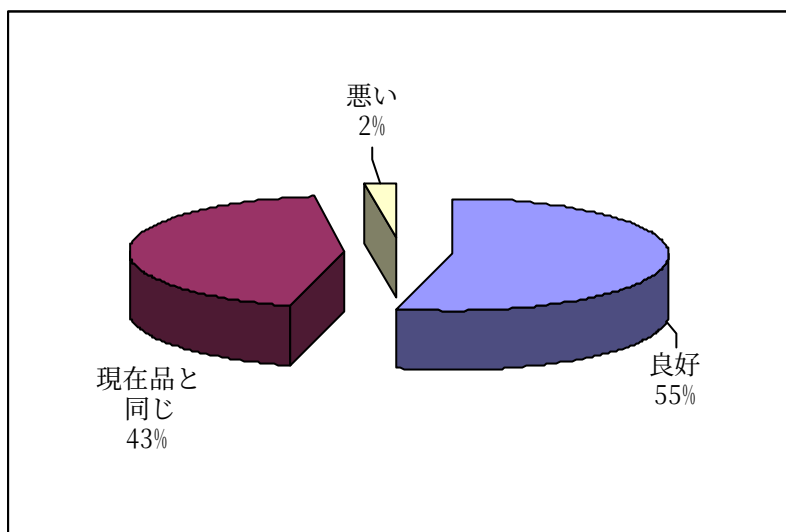


悪い

有効回答数	12件
悪 い	13件

回答無し	1件
------	----

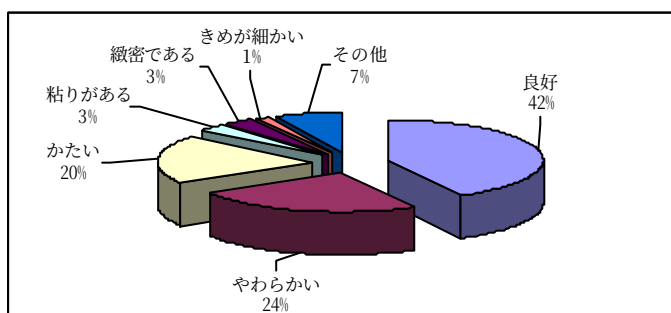
⑩ 切削感



アンケート総集計

有効回答数	350件
総回答数	402件

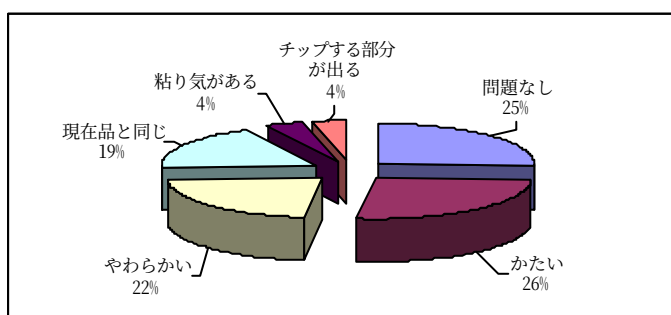
うち	
良好	190件
現在品と同じ	152件
悪い	8件
回答無し	52件



良好

有効回答数	106件
良好	190件

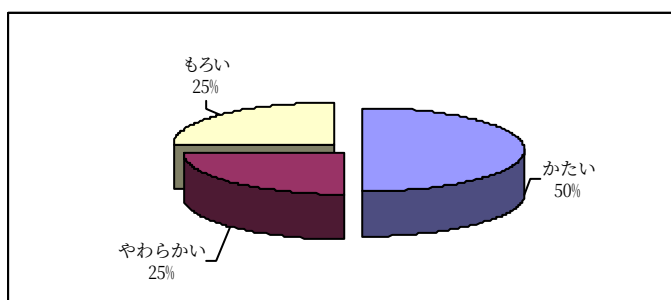
回答無し	84件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	47件
現在品と同じ	

回答無し	96件
------	-----

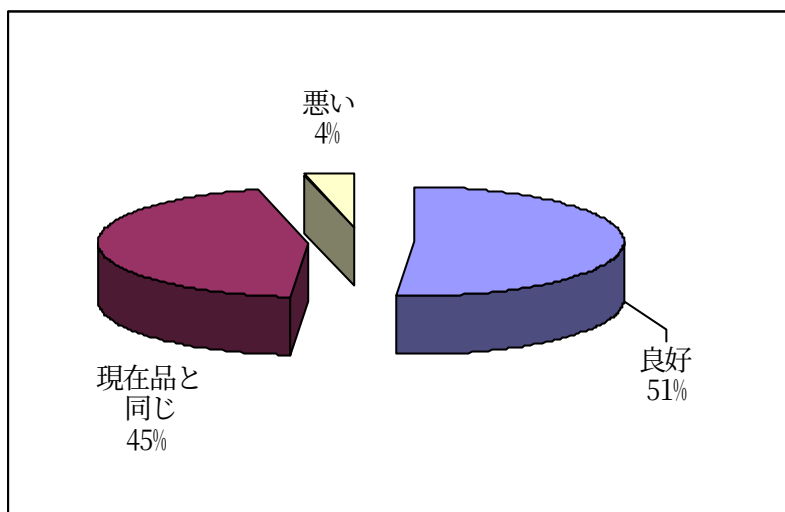


悪い

有効回答数	4件
悪い	13件

回答無し	9件
------	----

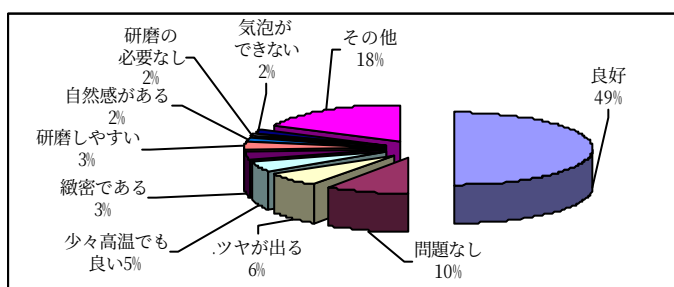
⑪ グレーズ



アンケート総集計

有効回答数	341件
総回答数	402件

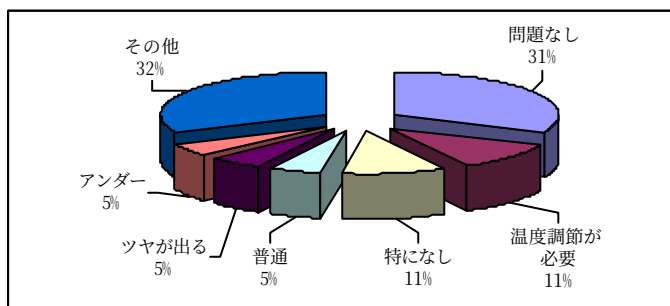
うち	
良好	175件
現在品と同じ	153件
悪い	13件
回答無し	61件



良好

有効回答数	63件
良 好	175件

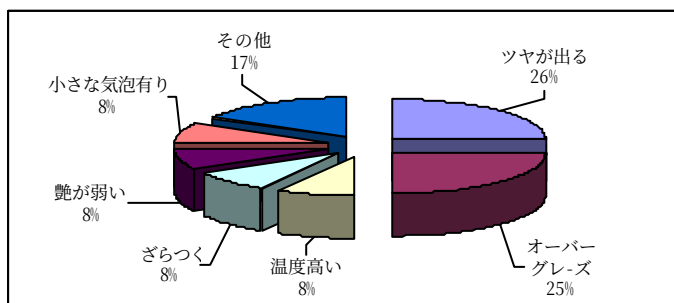
回答無し	112件
------	------



現在品と同じ

有効回答数	20件
現在品と同じ	153件

回答無し	133件
------	------

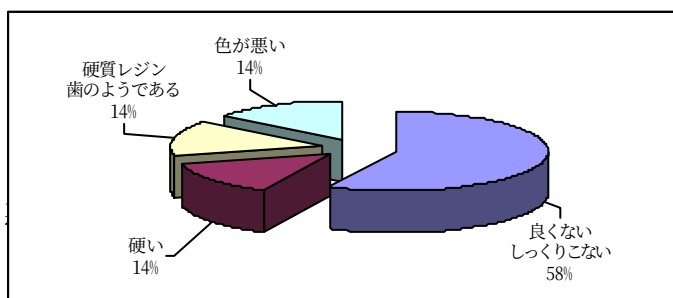
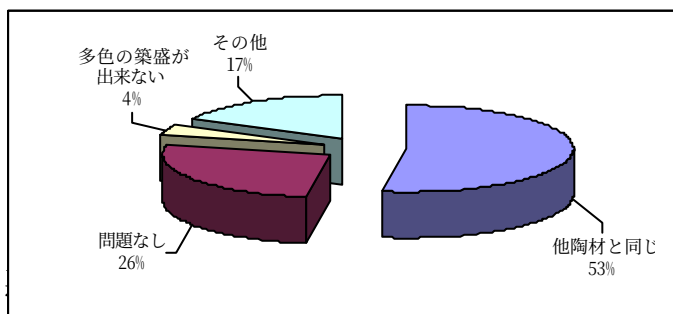
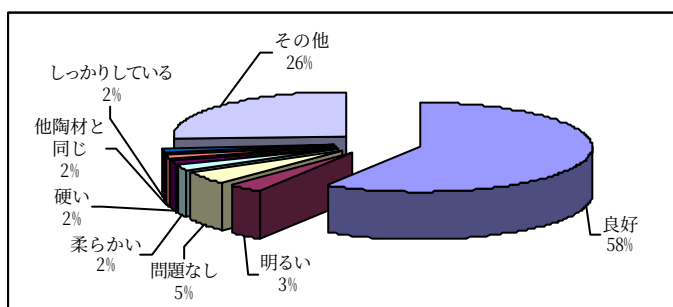
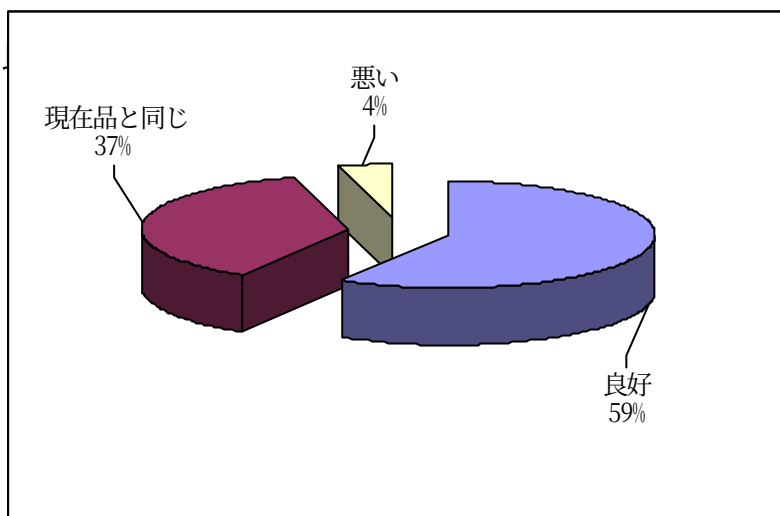


悪い

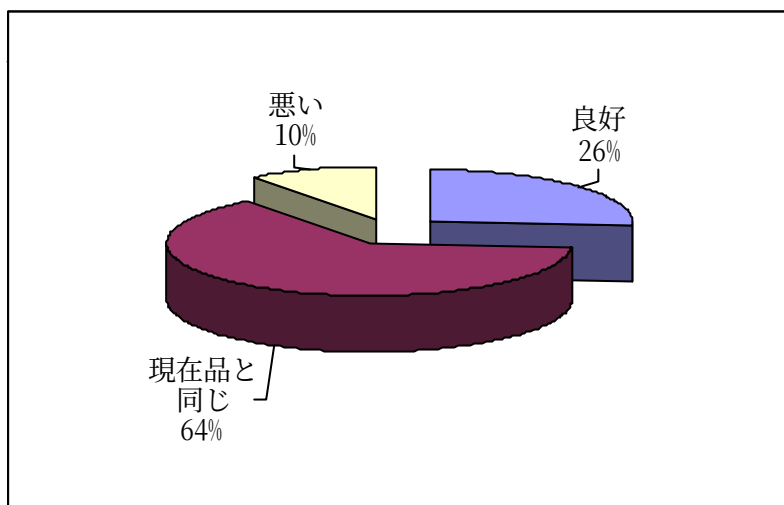
有効回答数	10件
悪 い	13件

回答無し	3件
------	----

⑫ 質感



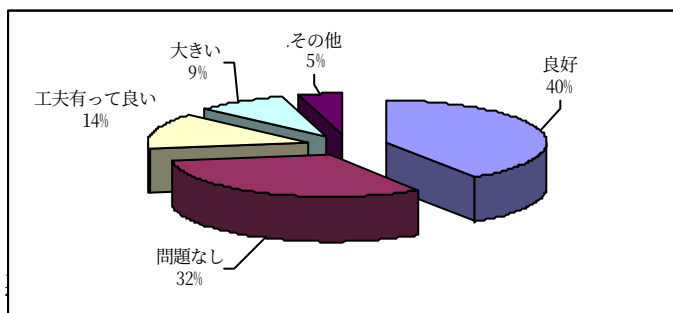
⑬ パウダー容器



アンケート総集計

有効回答数	352件
総回答数	402件

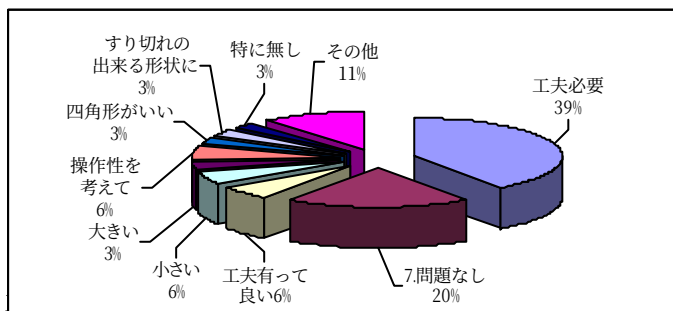
うち	
良好	92件
現在品と同じ	224件
悪い	36件
回答無し	50件



良好

有効回答数	22件
良好	92件

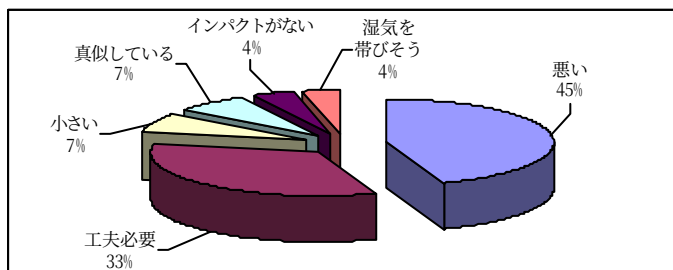
回答無し	70件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	66件
現在品と同じ	224件

回答無し	158件
------	------

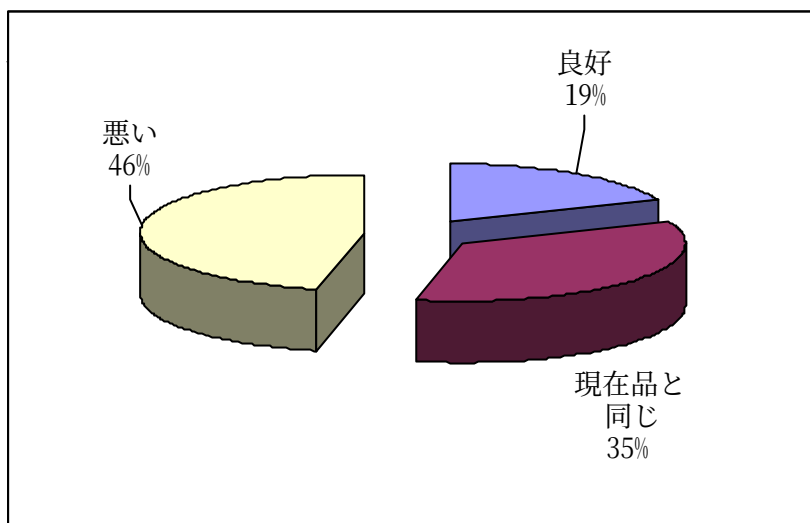


悪い

有効回答数	27件
悪い	36件

回答無し	9件
------	----

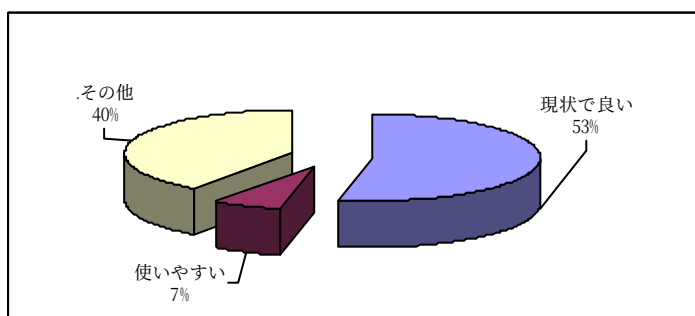
⑭ ペースト容器



アンケート総集計

有効回答数	348件
総回答数	402件

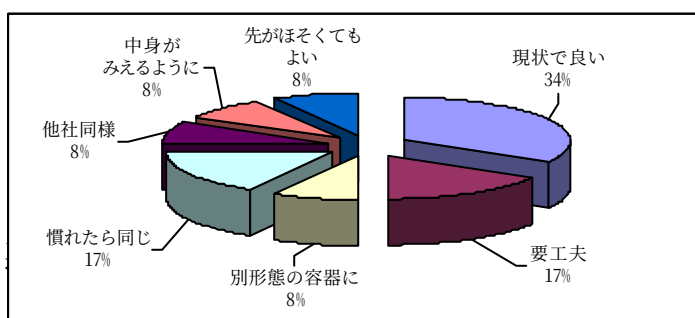
うち	
良好	66件
現在品と同じ	121件
悪い	163件
回答無し	54件



良好

有効回答数	14件
良好	66件

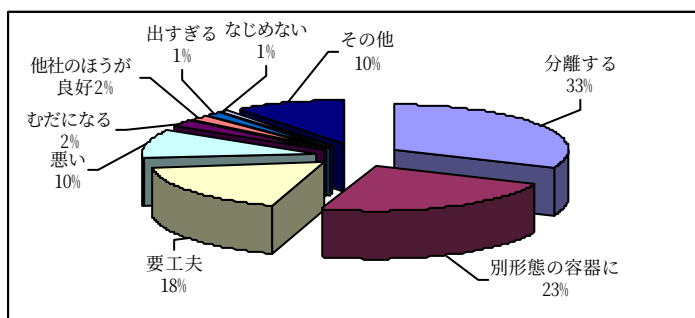
回答無し	52件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	110件
現在品と同じ	121件

回答無し	11件
------	-----

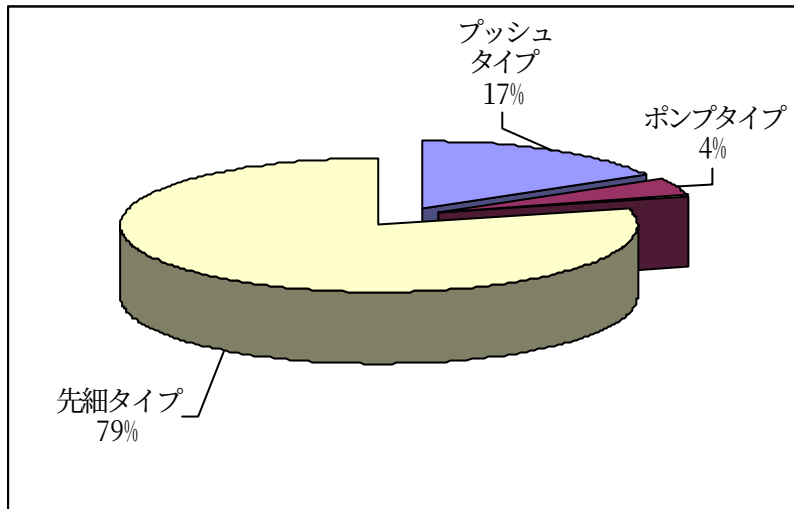


悪い

有効回答数	32件
悪い	163件

回答無し	131件
------	------

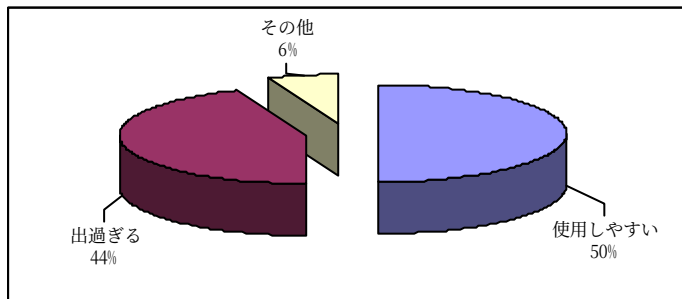
⑮ モデリングリキッド容器



アンケート総集計

有効回答数	299件
総回答数	402件

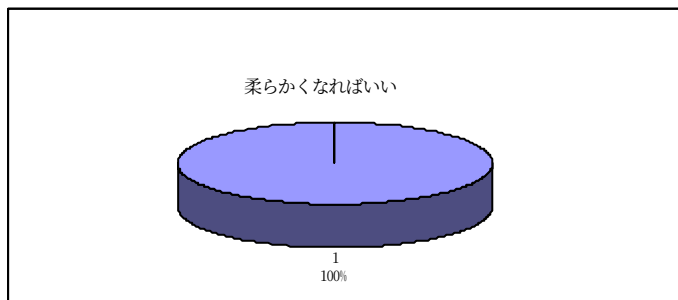
うち	
プッシュタイプ	50件
ポンプタイプ	12件
先細タイプ	237件
回答無し	103件



プッシュタイプ

有効回答数	45件
プッシュタイプ	50件

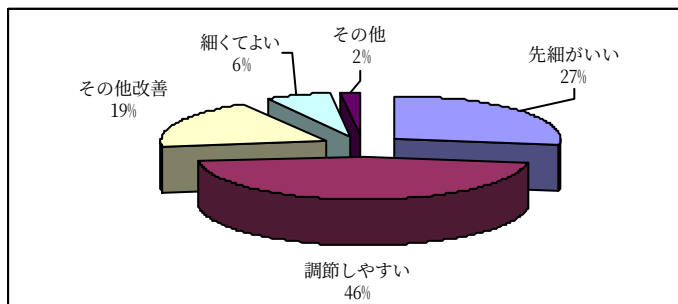
回答無し	5件
------	----



ポンプタイプ

有効回答数	3件
ポンプタイプ	12件

回答無し	9件
------	----

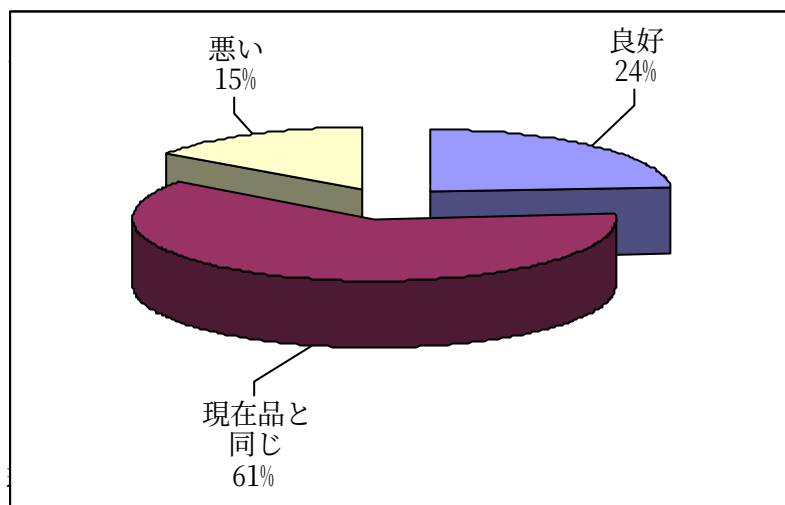


先細タイプ

有効回答数	88件
先細タイプ	237件

回答無し	149件
------	------

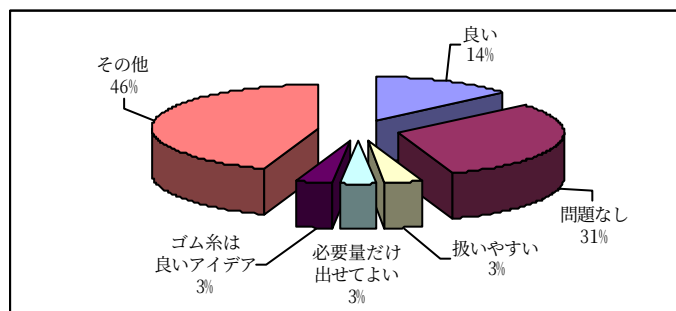
⑩ オペークリキッド容器



アンケート総集計

有効回答数	309件
総回答数	402件

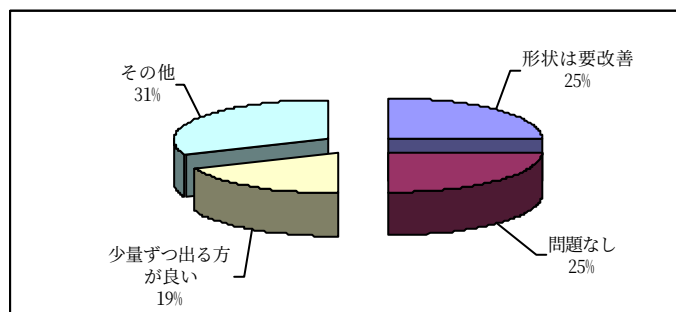
うち	
良好	73件
現在品と同じ	190件
悪い	46件
回答無し	93件



良好

有効回答数	17件
良好	73件

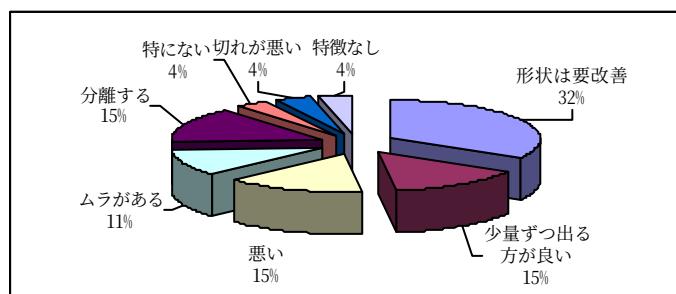
回答無し	56件
------	-----



現在品と同じ

有効回答数	43件
現在品と同じ	190件

回答無し	147件
------	------

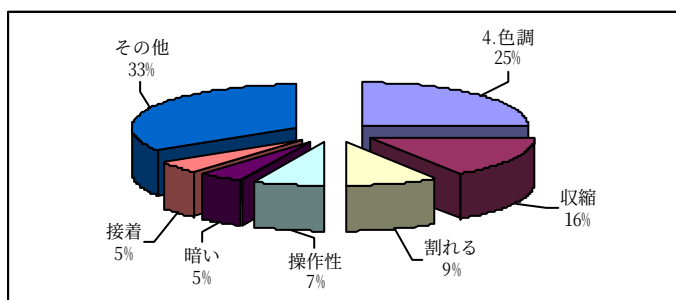
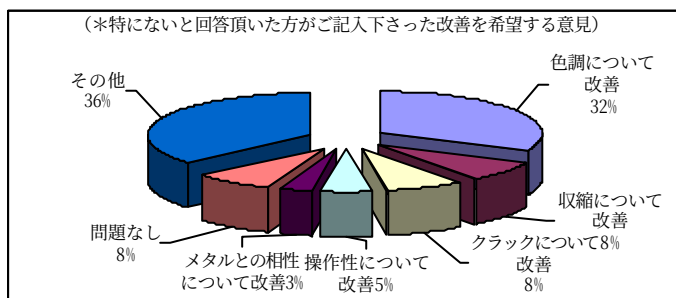
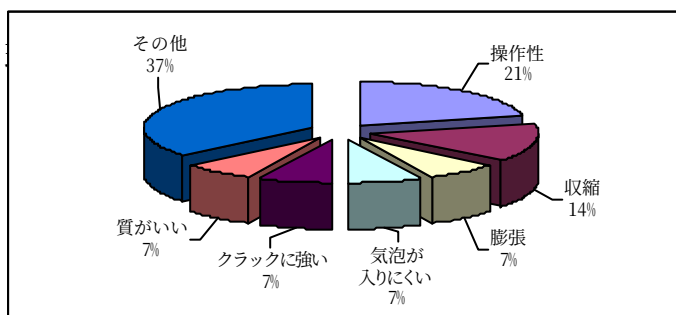
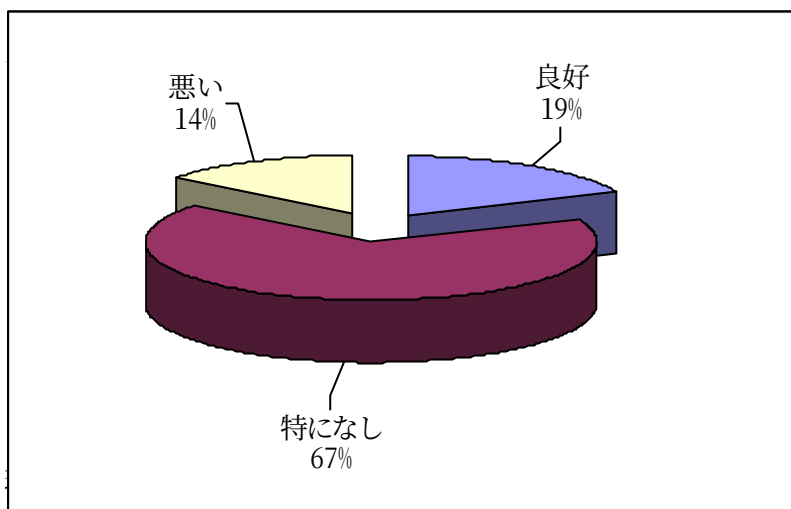


悪い

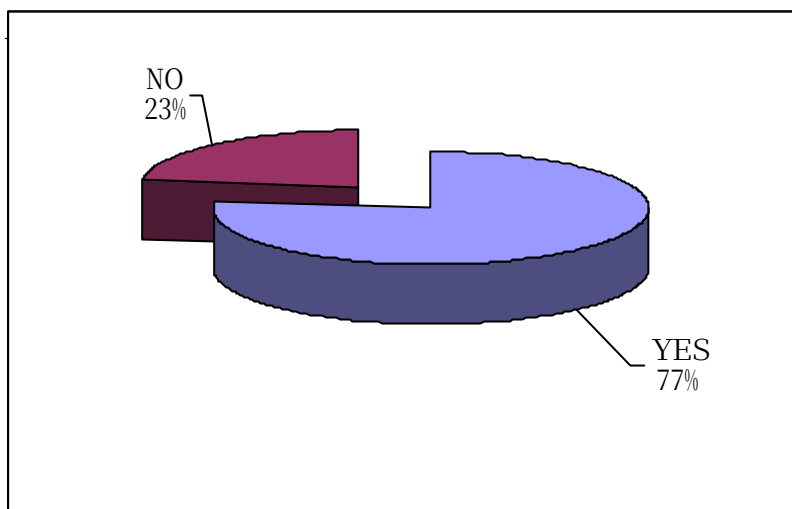
有効回答数	32件
悪い	46件

回答無し	14件
------	-----

⑰ 現在使用中陶材の問題点



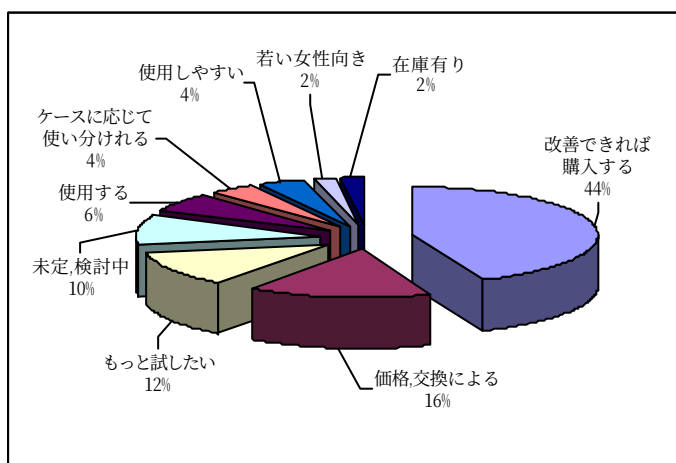
⑱ゼオセライトを使用したいと思いますか



アンケート総集計

有効回答数	230件
総回答数	402件

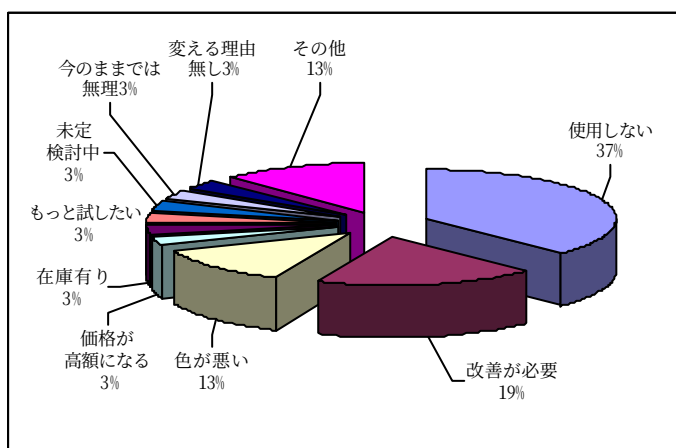
うち	
YES	177件
NO	53件
回答無し	172件



YES

有効回答数	112件
YES	177件

回答無し	65件
------	-----



NO

有効回答数	34件
NO	53件

回答無し	19件
------	-----

3.1.2 開発コンセプト

独自の歯科用貴金属技術と多くのノウハウから、陶材との適応性や接着技術等の情報収集に長年取り組んで開発した製品である。また、開発コンセプトではセラミストやデンティストのニーズに応えうる焼付用金属にとって最適な陶材として①天然歯と同様な蛍光②天然歯の微妙な色調再現③安定な熱膨張によるクラック防止④強固な接着⑤理想的な焼成温度⑥安全性に優れた黄変抑制を掲げ、約5年間で完成した陶材が“ゼオセライト”である。また、研究開発中に数回の試用医療用具（モニター制度）により、改良・改善を行った。

①天然歯と同様な蛍光性

天然歯は紫外光によって独特な蛍光を発します。さらに、天然歯はエナメル質－象牙質－歯髄で構成されており、それぞれが異なった“蛍光特性”を示します。ゼオセライトは、これまでの陶材とは異なりただ単に蛍光性を付与しているのではなく、天然歯の持つ蛍光特性を忠実に再現する事に成功したまったく新しい陶材である。

②天然歯の微妙な色調再現性

天然歯の色調を忠実に再現するには、顔料や乳化剤による着色が自在な“無色透明”陶材が求められます。ゼオセライトは、高純度な原料を厳選し無色透明な基本陶材を生み出しています。更に、天然歯の微妙な色調を再現する為の特殊陶材“アクセント”をラインナップしている。

③ 熱膨張の安定性

幅広いメタルへの適応に対応した画期的な陶材です。これまでのメタルセラミックスシステムでは、熱膨張のミスマッチにより陶材にクラックが多発しました。ゼオセライトは独自の方法でリューサイト結晶を安定化しており、繰り返し焼成における“熱膨張の安定性”とクラックの抑制をさらに拡大させた。

④ 強固な接着性

オペーク陶材を接着性オペーク “スーパーオペーク” とデンチン系の色調をもつ “シェードオペーク” に分ける独自の技術で接着強度が飛躍的に増大した。口腔内装着後もクラック・ハクリ等のトラブルを解決し、これまでにない“強固な接着”をもつメタルセラミックス修復物の実現を可能にした。

⑤ 理想的な焼成温度

ゼオセライトの焼成温度帯は 790～920℃である。メタルフレームや前ろう材が変形の心配がなく、更には後ろう着時に陶材表面性状が悪影響を受ける心配もありません。金属焼付用陶材として最も“理想的な焼成温度”設定となっている。

⑥ 安全性に優れた黄変抑制

現在、多くの陶材には銀による陶材の黄変抑制のために有害元素が使用されている。ゼオセライトは、新規な技術により有害元素を使用せずに優れた黄変抑制効果を実現した。生体親和と環境に配慮した“安全性に優れた陶材”である。

3.2 特許戦略

3.2.1 はじめに

歯科用セラミックスの国内市場は、第2章で述べたように小さい。しかし歴史、分化、保険制度のことなる海外にあっては、セラミックス義歯の割合が高く、当然のことながら、国内市場より海外への進出が望まれる。したがって、世界経済のグローバル化により特許戦略が必要と考えた。さらに、WHO（世界貿易機構）の TRIPS 協定（知的所有権の貿易関連の側面に関する協定）がまとまったことからその傾向が強まったといっていよう。つまり、これまで先進国のみで守られてきたこの協定が2000年から発展途上国も適用された。さらに2006年からは、後発開発途上国においても特許を守る義務が発生するためこれまで、先進国扱われてきた特許がほとんどの世界市場で機能することとなる¹⁾。

3.2.2 海外戦略

前項で述べたように、経済のグローバル化に伴って、特許の国際戦略はよりいっそう重要となり、企業は海外において特許でしか守られない時代になっている。しかし、日本では特許は発明者に対し、新技術を開発したものに独占権を一定間保証することで、発明に対する報酬を得る機会を与え、またそうすることにより研究開発に強いインセンティブをもたらす制度という認識が強かった。本研究開発において私はこれまでの防衛手段と同時に市場独占の武器として特許戦略を心がけた。

3.2.3 特許出願事例

特許出願事例を下記に示す。

1) ガラスセラミックス及びその製造方法²⁾

【課題】金属製歯冠への溶着作業中、ガラスセラミックスの熱膨張係数の変動と乳化の起こらないリューサイト結晶含有ガラスセラミックスを提供すること。

【解決手段】リューサイト結晶含有ガラスセラミックスは、リューサイト結晶を含有し、 $50\sim 500^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $12\sim 17.5\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ であり、 850°C で3時間加熱した後においても Na・K 長石質結晶の析出しないガラスセラミックスである。

【従来の技術】金属製歯冠の表面に陶材粉末を築盛・熔着することにより、天然歯と同じ外観を有し、機械的及び化学的耐久性に優れた義歯冠を製造する技術が開発されている。金属製歯冠用材料は主として貴金属合金で、その熱膨張係数は $13.6\sim 15.2\times 5\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ の範囲である。

金属製歯冠の表面への陶材粉末の築盛・熔着を数回繰り返すことによって義歯冠の外的形状が完成されるが、この工程に加えて更に固有の天然歯との調和を図るために加色・色調修正等、金属製歯冠上への陶材粉末の塗布・築盛・焼成（＝焼結と熔着、 $750\sim 950^{\circ}\text{C}$ で数分間）・冷却の繰り返しが最低でも3回、多くなると10回に及ぶ。

従って、陶材には、上記のような極めて複雑な技工工程を通じて、ガラスセラミックスの熱膨張係数が金属製歯冠用材料の熱膨張係数と極めて近似し、しかも熱膨張係数が変動しない性質を備えていることが求められている。

リューサイト結晶は、 4SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O ($=\text{KALSi}_2\text{O}_6$) の化学式で示される。このリューサイト結晶は大きな熱膨張係数を有しているので、ガラスセラミックス中にリューサイト結晶の一定量を含有させると、該ガラスセラミックスに金属製歯冠用材料と同じ熱膨張係数を付与することができる。このような観点から、リューサイト結晶を含むガラスセラミックスを金属製歯冠に被覆するための材料として用いることが提案されている。

今日まで実用化されているリューサイト結晶を含む陶材と同じ組成のガラス粉末を $750\sim 850^\circ\text{C}$ で結晶化熱処理すると、リューサイト結晶が準安定結晶相として先に析出し、一定時間経過後に $\text{Na} \cdot \text{K}$ 長石質結晶（高温型 $\text{Na} \cdot \text{K}$ サナディン）の析出が始まり、次いでリューサイト結晶の減少が始まり、最後にはリューサイト結晶が消滅するに至る。この $\text{Na} \cdot \text{K}$ 長石質結晶の析出は、ガラスセラミックスの熱膨張係数の減少と乳濁化をもたらす。その結果、金属製歯冠上へのガラスセラミックスの塗布・築盛・焼成・冷却の操作を繰り返し行うにつれて、ガラスセラミックスの熱膨張係数が減少し、ガラスセラミックスが乳濁化して透明性が損なわれるのを避け得なくなる。

ガラスセラミックスの熱膨張係数の減少と乳濁化を回避するために、金属製歯冠への熔着作業中、リューサイト結晶量（飽和状態）が変動せず、しかも $\text{Na} \cdot \text{K}$ 長石質結晶等の異種結晶が析出しないこと、換言すれば、リューサイト結晶の析出が飽和に達した後、 $\text{Na} \cdot \text{K}$ 長石質結晶等の異種結晶の析出が始まるまでの時間が長いことが要望されている。

【発明の効果】本発明のガラスセラミックスは、金属製歯冠への熔着作業中、リューサイト結晶量（飽和状態）が変動することではなく、またNa・K長石質結晶等の異種結晶が析出することではなく、リューサイト結晶の析出が飽和に達した後、Na・K長石質結晶等の異種結晶の析出が始まるまでの時間が長いものである。

本発明のガラスセラミックスは、金属製歯冠への熔着作業中、ガラスセラミックスの熱膨張係数の減少と乳濁化の起こらないものである。

本発明のガラスセラミックスは光透明性に優れたものであるが、更にガラス相を50重量%以上含んでいる。従って、焼結性にも優れるために、減圧焼結によって脱泡が容易に起こり、更に金属表面との塗れ性に優れ、熔着強度の大きいものを得ることができる。また、本発明のガラスセラミックスの粉碎・整粒物は、驚くべきことに多量の乳化剤や、着色無機顔料、蛍光体等を添加した場合にも、加熱により軟化流動性を示す。これは、基本的にガラス相を多量に含有することによるが、この特長を生かして金属製歯冠の色調を隠蔽（オパーク）、天然歯の色調再現（象牙質－デンチン、エナメル質－エナメル、艶出し－グレース）が優位に展開できるように広範な有色顔料粉末の添加量を調整することが可能となる。

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

まず、以下の実施例及び比較例で使用されるガラス質原料の組成及びリューサイト結晶（種結晶）の組成を表3.2に示す。

表 3.2 ガラスとリューサイト結晶の組成

Glass No.	Composition(%)							Particle size
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	B ₂ O ₃	
G67	64.1	15	10.3	8.5	0.3	1.2	0.6	under 74 μm
L1	55.1	23.3	21.6	-	-	-	-	

実施例 1

表 3.2 に記載のガラス質原料（試料：G67）100 重量部とリューサイト結晶（試料：L1）1 重量部とを混合し、850℃で所定時間結晶化熱処理を行った後、冷却して本発明のガラスセラミックスを製造した。

比較例 1

リューサイト結晶（試料：L1）を使用しない以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。即ち、ガラス質原料（試料：G67）100 重量部を 850℃で所定時間結晶化熱処理を行った後、冷却してガラスセラミックスを製造した。

試験例 1

上記実施例 1 及び比較例 1 で得た各ガラスセラミックスを粒径 75 μm 以下に粉砕し、次に 2 軸プレスで成形後、600℃の炉中に入れて真空とした。次いで 60℃／分で 900℃まで昇温し、900℃で 1 分間加熱・焼結した後、大気中に取り出し、放冷した。真空焼成 5 回は、この工程を 5 回繰り返したものである。

得られた焼成体の熱膨張係数（25～500℃間平均値）を、熱膨張計を用いて測定した。結果を図 3.1 に示す。

図 3.1 は、実施例 1 のガラスセラミックス及び比較例 1 のガラスセラミックスをそれぞれ 1 回又は 5 回真空焼成（900℃で 1 分間加熱・焼結）した後のガラスセラミックスの熱膨張係数と、850℃での結晶増殖熱処理時間（h r）との関係を示すグラフである。

図 3.1 から次のことが明らかである。実施例 1 のガラスセラミックス（黒角印）では、熱膨張係数は結晶化処理時間が僅か 2 時間でほぼ

最高値 ($13.3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) を示す。その後、8 時間まで熱膨張係数は変動しないが、更に加熱を続けると 12 時間を過ぎた辺りから急激に減少し、結晶化熱処理前のガラス体の熱膨張係数 $9.26 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ より小さくなることが分かる。結晶化熱処理時間が 2~8 時間のガラスセラミックスでは、真空焼成を 5 回繰り返した後（白角印）においても、熱膨張係数の変化は小さい。

一方、比較例 1 のガラスセラミックス（黒丸印）では、結晶化熱処理による熱膨張係数の上昇は小さく、8 時間後においても $12.3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ に増大するに過ぎず、そのときには濁りが始まっており、熱膨張係数が $13.5 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ に達したときには半透明に変化している。更に、比較例 1 のガラスセラミックスは、真空焼成を 5 回繰り返した後（白丸印）においても、熱膨張係数が大きく変動する。

即ち、リューサイト結晶の粉末を種結晶として添加し、結晶化熱処理を行うことによって、熱膨張係数の増大が時間的に早められ、濁りや乳白化が始まるまでの時間が長くなり、この間に金属製歯冠上にガラスセラミックスを築盛・焼結することが可能になる。

このような事実は、更に図 3.2 に示した各試料中における析出結晶の量的変化から明確となる。

図 3.2 は、850°Cでの結晶増殖熱処理時間（h r）と回折線の積算強度との関係を示すグラフである。尚、回折線の積算強度は、リューサイトの回折線（D 211）の強度／Na・K 長石質結晶の回折線（D 130）の強度である。

図 3.1 及び図 3.2 から、次のことがわかる。図 3.1 における熱膨張係数の増大はガラス中のリューサイト結晶量の増大に対応し、種結晶

が存在しないときには約 1 時間の誘導期を経てリューサイト結晶の析出が始まるが、種結晶を添加するとその誘導期がなくなり、約 1 時間の熱処理でリューサイト結晶の析出量はほぼ飽和に達し（熱膨張係数もほぼ最大値に達し）ていることを示している。また、図 3.2 には Na・K 長石質結晶の析出状況を示した。約 8 時間の誘導期の後に Na・K 長石質結晶の析出が始まり、結晶化ガラスセラミックスの濁りや乳白化に対応している。同様に、結晶化後のガラスセラミックスが元のガラスの熱膨張係数 $9.26 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ より小さくなるについても Na・K 長石質結晶の析出によることが明らかである。

以上要するに、この種のガラスでは、安定析出結晶は乳濁をもたらす Na・K 長石質結晶であり、透明結晶化ガラスとして有効なリューサイト結晶は先行析出するが準安定結晶相であること、従ってリューサイト結晶の析出を早める種結晶の添加が透明性と熱膨張係数の安定には必須であることが明らかである。

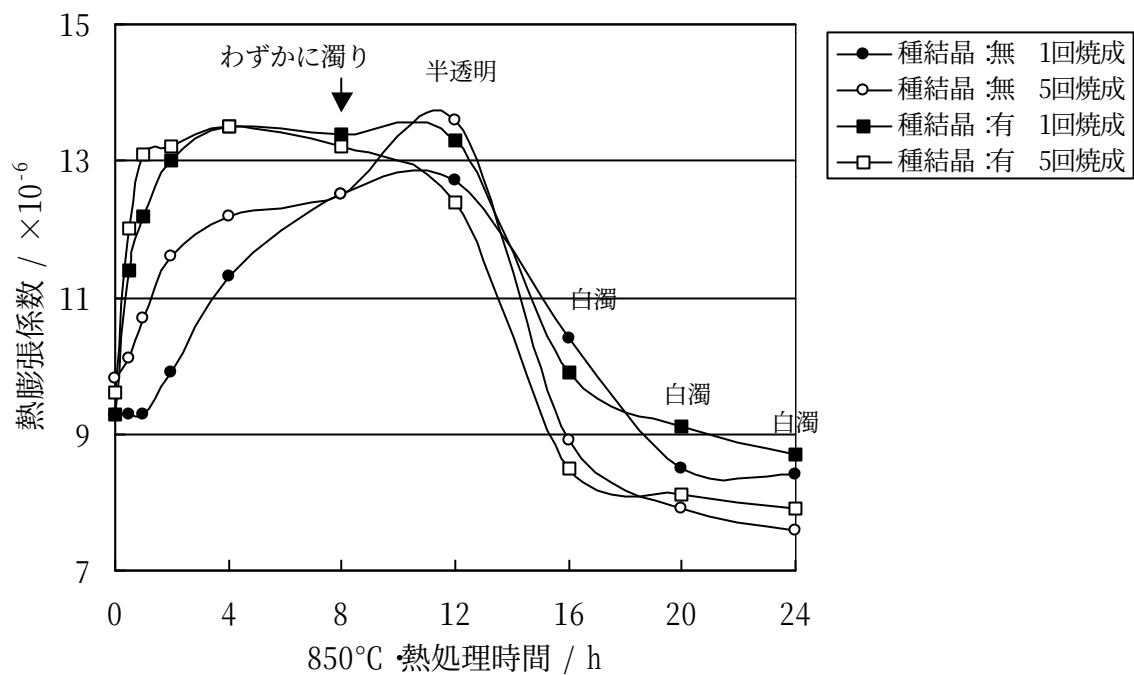


図 3.1 種結晶の有無による結晶増殖処理時間（850℃）での焼成回数 1，5 回の変化。

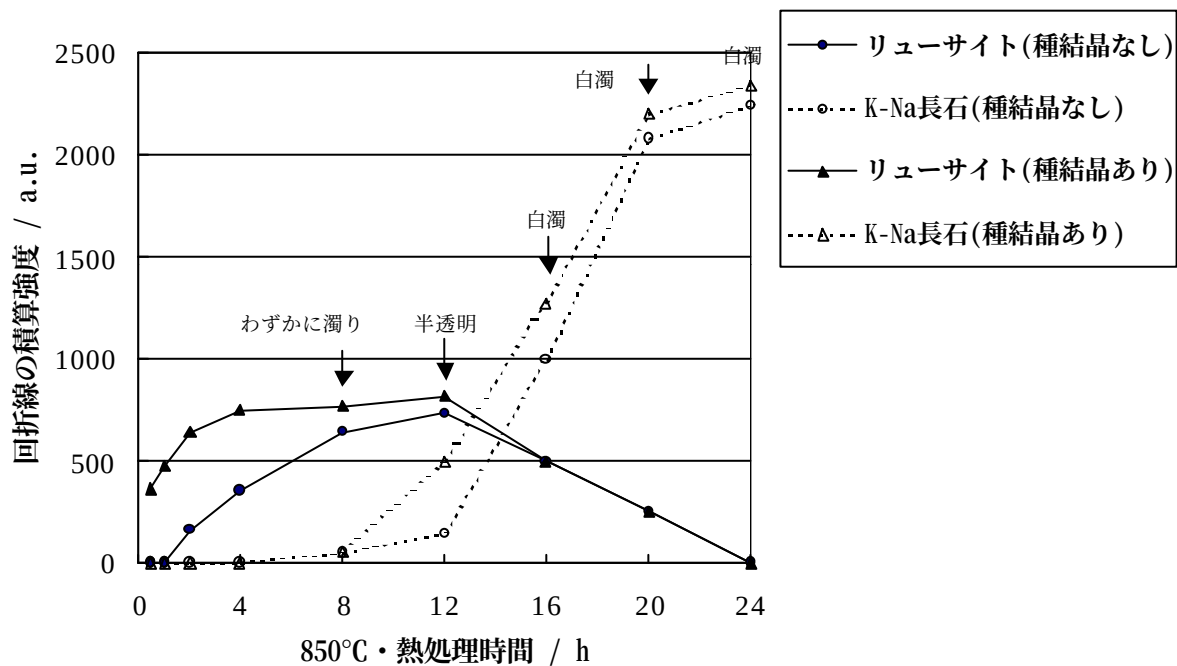
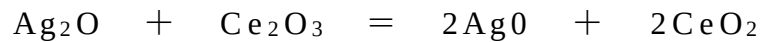


図 3.2 種結晶の有無による結晶増殖処理時間（850℃）での回折線の積算強度の変化。

2) ガラスセラミックス及びその製造方法³⁾

【課題】銀含有製歯冠への溶着工程中にガラスセラミックス層が黄変しないリユースイト結晶含有ガラスセラミックスを提供すること。



【解決手段】リユースイト結晶含有ガラスセラミックス又はその粉体は、CeO₂ 成分を 0.1～1.4 重量%含有するガラスセラミックスであり、その粉体を銀含有合金表面に塗布・加熱溶着した際に黄変しない性質を備えている。

【従来の技術】金属製歯冠の表面に陶材粉末を築盛・熔着することにより、天然歯と同じ外観を有し、機械的及び化学的耐久性に優れた義歯冠を製造する技術が開発されている。

従来、金属製歯冠用材料として貴金属合金が使用されているが、その経済性から安価な銀（熱膨張係数：約 $20 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ）を含む金銀合金、パラジウム銀合金が汎用されており、それらの熱膨張係数は $13.6 \sim 15.2 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ の範囲である。また義歯冠のブリッジには銀を含有するロウ着が主流になっている。

従って、金属製歯冠の表面へ築盛・熔着される陶材粉末には、熱膨張係数が金属製歯冠用材料の高熱膨張係数と極めて近似すること、及び天然歯と同じ外観を再現するための加色に必要な透明性を兼ね備えていることが求められている。

そこで、高熱膨張性及び透明性の観点から、リユースイト結晶（4SiO₂, Al₂O₃, K₂O）を含有するガラスセラミックスが、銀合金製歯冠の表面に築盛・熔着される陶材として使用されている。

しかしながら、銀合金製歯冠にガラスセラミックス粉末を熔着する

場合には、以下の欠点がある。即ち、銀合金製歯冠にガラスセラミックス粉末を熔着する工程において、銀は高温のガラスマトリックス中に拡散して無色状態で溶解しているが、冷却時にその溶解度が減少して銀コロイドを形成するために、ガラスセラミックスが黄色～褐色に着色（黄変）するのが避けられない。また、前記ガラスセラミックスの黄変は、銀によって汚染された炉が原因でも起こる。

従来、陶材の黄変抑制のために、種々の技術が開発されている。例えば特開昭 63-320805 号公報には、陶材中に硝酸塩化合物を配合する技術が記載されている。しかしながら、特開昭 63-310805 号公報に記載の技術では、硝酸塩が高温の陶材中では安定な状態で存在し難いために、常に黄変防止効果が発現されるものではなく、黄変抑制効果発現の確実性に乏しいものである。

また、特開平 3-5410 号公報、特開平 3-11005 号公報、特開平 3-81212 号公報等には、陶材に三酸化アンチモンを配合する技術が記載されている。しかしながら、三酸化アンチモンは人体に対して有害な化合物であり、安全衛生上問題がある。

このように従来技術は、黄変抑制効果を安定的に発現でき、しかも安全衛生上問題のない黄変抑制技術ではなかった。

【発明の効果】本発明のガラスセラミックスは、銀合金製歯冠への熔着作業工程において銀による黄変が起こらないものである。本発明では、黄変抑制効果を安定的に発現できる。更に CeO_2 は人体に無害であり、衛生上でも安全である。

本発明のガラスセラミックスは光透明性に優れたものであるが、更にガラス相を 50 重量%以上含んでいる。従って、焼結性にも優れる

ために、減圧焼結によって脱泡が容易に起こり、更に金属表面との塗れ性に優れ、熔着強度の大きいものを得ることができる。また、本発明のガラスセラミックスの粉碎・整粒物は、驚くべきことに多量の乳化剤や、着色無機顔料、蛍光体等を添加した場合にも、加熱により軟化流動性を示す。これは、基本的にガラス相を多量に含有することによるが、この特長を生かして金属製歯冠の色調を隠蔽（オパーク）、天然歯の色調再現（象牙質－デンチン、エナメル質－エナメル、艶出し－グレース）が優位に展開できるように広範な有色顔料粉末の添加量を調整することが可能となる。

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

まず、以下の実施例及び比較例で使用されるガラス質原料の基本組成及びリューサイト結晶（種結晶）の組成を下記に示す。

ガラス質原料の基本組成 No.1：63.7SiO₂・15.0Al₂O₃・10.7K₂O・8.5Na₂O・0.3MgO・1.2CaO・0.6B₂O₃(wt%)。

ガラス質原料の基本組成 No.2：62.1SiO₂・15.0Al₂O₃・11.8K₂O・9.0Na₂O・0.3MgO・1.2CaO・0.6B₂O₃(wt%)。

リューサイト結晶（種結晶）の組成：55.1SiO₂・23.3Al₂O₃・21.6K₂O(wt%)。

実施例 1～4

ガラス質原料は、上記の基本組成 No.1 又は No.2 の SiO₂ 成分 0.1～1 重量%を CeO₂ 成分として置き換えた組成である。

下記表 1 に示す割合で、ガラス質原料の粉体（粒径：75 μm 以下）100 重量部とリューサイト結晶（種結晶）の粉体（粒径：75 μm 以下）1 重量部とを混合し、850℃で 2 時間結晶化熱処理を行った後、冷却

して本発明のガラスセラミックスを製造した。

比較例 1

CeO₂ 成分を含有させない以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 2

上記の基本組成 No.1 の SiO₂ 成分の内 0.05 重量%を CeO₂ 成分として置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 3

上記の基本組成 No.1 の SiO₂ 成分の内 1.5 重量%を CeO₂ 成分として置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 4

上記の基本組成 No.1 の SiO₂ 成分の内 2.0 重量%を CeO₂ 成分として置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 5

上記の基本組成 No.2 の SiO₂ 成分の内 4.0 重量%を CeO₂ 成分として置き換えた以外は、実施例 4 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

上記実施例及び比較例で得た各ガラスセラミックスを粒径 75 μm 以下に粉砕し、その粉体を金型の底に敷き、銀薄片（厚さ＝0.05mm、3×3mm）を水平に設置した上に粉体で覆った後、2 軸プレスで成形した。真空焼成は JIS T 6516 規定に基づいて行った。即ち、上記で得

た成形体を 600℃の炉中に入れて真空とした後、60℃／分で 900℃まで昇温し、900℃で 1 分間加熱・焼結した後、大気中に取り出し、放冷した。この真空焼成を 1 回行い、更に大気焼成を 1 回行ったものを 2 回焼成試料とした。また、上記真空焼成を 3 回行い、更に大気焼成を 1 回行ったものを 4 回焼成試料とした。

4 回焼成試料につき、金属銀薄片表面の色調を目視により観察した。

また、JIS T 6516 規定の方法により熱膨張係数（ α ： $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、50～500℃間平均値）を測定した。 α_2 は 2 回焼成試料の熱膨張係数、 α_4 は 4 回焼成試料の熱膨張係数である。

結果を表 3.3 に示す。

表 3.3 実施例と比較例の目視による外観と熱膨張係数

実施例	基本組成 No.	CeO ₂ (wt%)	目視による外観	熱膨張係数($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
				α_2	α_4
1	1	0.1	無色透明	13.8	13.8
2	1	0.5	無色透明	13.4	13.4
3	1	1	無色透明	13.4	13.4
4	2	0.5	無色透明	16.8	16.8
比較例					
1	1	0	黄色、透明	13.8	13.8
2	1	0.05	薄い黄色、透明	13.8	13.8
3	1	1.5	無色、薄い乳白	13.4	13.4
4	1	2	無色、少し乳白	13.4	13.4
5	2	4	強い白濁	16.5	16.5

実施例 1～4 では、銀表面が黄変せず、乳化も起こらなかった。

比較例 1 及び 2 のように、CeO₂ 成分の添加量が少ない（0.05 重量％以下）場合には、明らかに黄変が認められ、使用に支障が生じた。

比較例 3～5 は、CeO₂ 成分の添加量が多い例であるが、乳白乃至乳濁化が起こるので、透明性の点からは使用できなかった。

実施例 1～4 で得られた各セラミックスを 4 回繰り返し焼成した後

においても、Na・K長石質結晶等の異種結晶は析出せず、熱膨張係数も減少せず、乳濁化も生じないものであった。

3) ガラスセラミックス及びその製造方法⁴⁾

【課題】本発明は、金属製歯冠に適合する高熱膨張性、透明性及び天然歯と同一の蛍光特性を備えたリューサイト結晶含有ガラスセラミックスを提供すること。

【解決手段】本発明のリューサイト結晶含有ガラスセラミックス又はその粉体は、CeO₂成分を0.1～1.4重量%及びTb₄O₇成分を0.1～2.5重量%含有するリューサイト質ガラスセラミックスであり、天然歯と同一の蛍光特性を有している。

【従来の技術】金属製歯冠の表面に陶材粉末を築盛・熔着することにより、天然歯と同じ外観を有し、機械的及び化学的耐久性に優れた義歯冠を製造する技術が開発されている。金属製歯冠用材料として、金、銀、パラジウムを用いた貴金属合金が使用されるが、それらの熱膨張係数は非常に大きく、 $13.6 \sim 15.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲である。

従って、金属製歯冠の表面へ築盛・熔着される陶材粉末には、熱膨張係数が金属製歯冠用材料の高熱膨張係数と極めて近似すること、及び天然歯と同じ外観を再現するための加色に必要な透明性を兼ね備えていることが求められている。

そこで、高熱膨張性及び透明性の観点から、リューサイト結晶(4SiO₂, Al₂O₃, K₂O)を含有するガラスセラミックスが、金属製歯冠の表面に築盛・熔着される陶材として使用されている。

他方、天然歯の外観は多様である。色彩は当然のこととして、蛍光特性についても天然歯がエナメル－象牙質－歯髄で構成されており、

それぞれにおける蛍光色、更には複合された蛍光色を呈している。補綴される義歯は、太陽光、昼光灯、蛍光灯など様々な光の下で天然歯と同じ蛍光色を再現できることが望まれている。

今日までに、歯科用の陶材又はガラスセラミックスに、例えば蛍光顔料粉体を添加する試みがなされている。例えば特開平 8-40746 号公報には、ガラスセラミックスにケイ酸イットリウム系の蛍光顔料粉体を添加する技術が記載されている。しかしながら、特開平 8-40746 号公報に記載の技術では、添加する蛍光顔料粉末の粒径によっては作製された義歯冠に斑点が現れる等の不都合がある。また、特開昭 53-54893 号公報には、ガラスセラミックスにアルミノケイ酸のアルカリ土類塩に付活剤としてユーロピウムを加えた蛍光顔料粉体を添加する技術が記載されている。しかしながら、特開昭 53-54893 号公報に記載の技術では、熔着等の加熱処理（500℃以上）に基づく熱履歴が義歯冠に変色として現れ、実用性に欠けるという問題がある。

天然歯を再現した義歯は蛍光特性の他に多様な色調変化が求められており、従って蛍光特性、着色が可能な透明性、更には金属製歯冠に適応する高熱膨張性を兼備するガラスセラミックスの出現が求められていた。

【発明の効果】本発明のリューサイト結晶を含有するガラスセラミックス又はその粉体は、金属製歯冠に適合する高熱膨張性及び透明性を備えている。

また、本発明のリューサイト結晶を含有するガラスセラミックス又はその粉体は、金属製歯冠へガラス質材料を熔着被覆して作製された義歯において、天然歯と同じ蛍光特性を再現できる。即ち、本発明の

ガラスセラミックス又はその粉体は、天然歯と同じ蛍光特性を備えており、本発明のガラスセラミックスに近紫外線を照射すると天然歯と同様の蛍光を発する。

本発明のガラスセラミックスは、 CeO_2 成分（青白の蛍光）と Tb_4O_7 成分（緑色の蛍光）を同時に含んでおり、両成分の配合量及び配合比率を適宜選択することにより、天然歯と同様の蛍光を発するように調節し、また種々の複合された蛍光色を発するように調節することができる。

本発明のガラスセラミックスは、熔着等の加熱処理を施しても熱履歴が変色して義歯冠に現れることはなく、また義歯冠に斑点が現れることもない。

本発明のガラスセラミックスは光透明性に優れたものであるが、更にガラス相を 50 重量%以上含んでいる。従って、焼結性にも優れるために、減圧焼結によって脱泡が容易に起こり、更に金属表面との塗れ性に優れ、熔着強度の大きいものを得ることができる。また、本発明のガラスセラミックスの粉碎・整粒物は、驚くべきことに多量の乳化剤や、着色無機顔料、蛍光体等を添加した場合にも、加熱により軟化流動性を示す。これは、基本的にガラス相を多量に含有することによるが、この特長を生かして金属製歯冠の色調を隠蔽（オペーク）、天然歯の色調再現（象牙質－デンチン、エナメル質－エナメル、艶出し－グレース）が優位に展開できるように広範な有色顔料粉末の添加量を調整することが可能となる。

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

まず、以下の実施例及び比較例で使用されるガラス質原料の基本組

成及びリューサイト結晶（種結晶）の組成を下記に示す。

ガラス質原料の基本組成 No.1 : $63.7\text{SiO}_2 \cdot 15.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10.7\text{K}_2\text{O} \cdot 8.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{MgO} \cdot 1.2\text{CaO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%)。

ガラス質原料の基本組成 No.2 : $62.1\text{SiO}_2 \cdot 15.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11.8\text{K}_2\text{O} \cdot 9.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{MgO} \cdot 1.2\text{CaO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%)。

リューサイト結晶（種結晶）の組成 : $55.1\text{SiO}_2 \cdot 23.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 21.6\text{K}_2\text{O}$ (wt%)。

実施例 1 ～ 5

ガラス質原料は、上記の基本組成 No. 1 又は No. 2 の SiO_2 の一部を CeO_2 成分及び Tb_4O_7 成分で置き換えた組成である。 CeO_2 成分及び Tb_4O_7 成分の置換量を表 1 に示す。

ガラス質原料の粉体（粒径：75 μm 以下）100 重量部とリューサイト結晶（種結晶）の粉体（粒径：75 μm 以下）1 重量部とを混合し、850℃で 2 時間結晶化熱処理を行った後、冷却して本発明のガラスセラミックスを製造した。

比較例 1

CeO_2 成分及び Tb_4O_7 成分を含有させない以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 2

上記の基本組成 No.1 の SiO_2 成分の内 0.05 重量%を CeO_2 成分で、また 3 重量%を Tb_4O_7 成分で置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 3

上記の基本組成 No.1 の SiO_2 成分の内 1.5 重量%を CeO_2 成分で、

また 0.05 重量%を Tb_4O_7 成分で置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

比較例 4

上記の基本組成 No.1 の SiO_2 成分の内 1.5 重量%を CeO_2 成分で、また 0.5 重量%を Tb_4O_7 成分で置き換えた以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックスを製造した。

上記実施例及び比較例で得た各ガラスセラミックスを粒径 $75\ \mu\text{m}$ 以下に粉砕し、その粉体を金型に入れ、この文章はトル：銀薄片（厚さ：0.05 mm、 $3\times 3\ \text{mm}$ ）を水平に設置した上に粉体で覆った後、2 軸プレスで成形した。真空焼成は JIS T 6516 規定に基づいて行った。即ち、上記で得た成形体を 600°C の炉中に入れて真空とした後、 $60^\circ\text{C}/\text{分}$ で 900°C まで昇温し、 900°C で 1 分間加熱・焼結した後、大気中に取り出し、放冷した。この真空焼成を 1 回行い、更に大気焼成を 1 回行ったものを 2 回焼成試料とした。また、上記真空焼成を 3 回行い、更に大気焼成を 1 回行ったものを 4 回焼成試料とした。

この文章はトル：4 回焼成試料につき、金属銀薄片表面の色調を目視により観察した。

また、JIS T 6516 規定の方法により熱膨張係数（ α ： $\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $50\sim 500^\circ\text{C}$ 間平均値）を測定した。 α_2 は 2 回焼成試料の熱膨張係数、 α_4 は 4 回焼成試料の熱膨張係数である。

蛍光強度の評価は、 $365\ \text{nm}$ の紫外線を照射して天然歯の歯冠部分と比較し目視にて評価した。

蛍光強度の評価基準； A：天然歯と同程度、 B：天然歯よりも強い、 C：この文章はトル：天然歯よりも弱い、 D：天然歯と色調が

異なる。

結果を表 3.4 に示す。

表 3.4 実施例と比較例の目視による外観と熱膨張係数

実施例	基本組成 No.	CeO ₂ (wt%)	Tb ₄ O ₇ (wt%)	目視観察		熱膨張係数	
				蛍光	乳化	α_2	α_4
1	1	0.1	2.0	A	透明	13.8	13.8
2	1	0.2	1.5	A	透明	13.8	13.8
3	1	0.5	2.5	A	透明	13.8	13.8
4	2	0.8	0.5	A	透明	16.9	16.9
5	2	1.0	0.2	A	透明	16.9	16.9
比較例							
1	1	0.0	0.0	ナシ	透明	13.8	13.8
2	1	0.1	3.0	C	透明	13.8	13.8
3	1	1.5	0.1	C	乳白	13.4	13.4
4	1	1.5	0.5	B	乳白	13.4	13.4

実施例 1～5 は、全て透明であり、天然歯と同レベルの蛍光特性を有していた。

また、実施例 1～5 で得られた各セラミックスを 4 回焼成を繰り返した後においても、Na・K 長石質結晶等の異種結晶は析出せず、熱膨張係数も減少せず、乳濁化も生じないものであった。

比較例 1 は、当然のことであるが蛍光を示さなかった。

比較例 2 は CeO₂ 成分量が少ない（0.05 重量％）ために、蛍光強度が弱く、しかも緑色が強くて天然歯とかけ離れた蛍光色を示した。

比較例 3 と 4 は、CeO₂ 成分の添加量が多い例であるが、乳白又は乳濁化が起こるので、オペーク材としての可能性を残すが透明性の点からは使用できなかった。

実施例 1～5 で得られた各セラミックスを繰り返し焼成 4 回後にお

いても、Na・K 長石質結晶等の異種結晶は析出せず、熱膨張係数も減少せず、乳濁化も生じないものであった。

参考文献

- 1) <http://www.jpo-meti.go.jp/home.htm>
- 2) ガラスセラミックス及びその製造方法（特許出願 2000-1659、国際出願番号 PCT/JP01/00021）
- 3) ガラスセラミックスの製造方法（特許出願 2000-133619）
- 4) ガラスセラミックスの製造方法（特許出願 2000-133623）

第4章 資金調達

4.1 研究開発費

企業は、市場独占、超過利潤を得ることを目的として研究開発を行う。しかし、研究開発はそれが製品化されるまでに時間とコストが莫大で大企業と比べてリスク分散と体力に劣る中小企業には難しい課題である。しかし 95 年に「中小企業の創造的事業活動の促進に関する臨時措置法」制定された。これは、創業や研究開発・事業化を通じて、新製品・新サービス等 を生み出そうと取り組む中小企業を支援するための法律である。山本貴金属地金^(株)は、この「中小企業創造活動促進法」が制定された 95 年に通産省・中小企業庁の活動促進法事業者の認定企業となり、再交付を合わせ 1 億 1 千 100 万円の補助金を受けている。さらに、平成 8 年 4 月に一部改正が行われ、ベンチャー財団を通じた直接金融の促進のために再保険制度の創設等を行い、さらに、平成 9 年 5 月にも一部を改正し、創造的事業活動を行う中小企業の方に対する株式投資による資金供給さらなる円滑化等のために、いわゆるエンジェル税制を創設するなどの施策の充実を図られている。

「中小企業創造活動促進法」の支援対象は、①新商品や新サービスの研究開発・事業化を行う方、②創業期にある方、③研究開発に熱心に取り組んでいる方である。また、支援の内容は次の 10 項目が挙げられる¹⁾。

1) エンジェル税制を通じた資金供給の円滑化（新規）

個人投資家（エンジェル）が創造的中小企業に株式投資を行った結果生じた損失については、一定の要件の下、3 年間にわたって操越控

除の特例等（エンジェル税制）が適用され、創造的中小企業への資金供給が一層円滑化される。

2）ベンチャー財団を通じた直接金融支援の促進（新規）

都道府県の財団等（「ベンチャー財団」）を通じて行う直接金融支援制度のうち、創造的中小企業（計画の認定がなくても対象となる場合があります。）が発行する社債の引受けを再保険制度により促進する。

3）リース等による設備投資の円滑化

中小創造法の認定中小企業について、機械類信用保険のてん補率を引き上げ（50%→70%）、リース等による円滑な設備導入を可能。

4）債務保証制度の拡充

計画の実施に要する資金の借入れに際し、信用保証協会が行う債務保証について、債務保証限度額の拡充、無担保枠の拡充等を行う。

債務保証限度額 2億円→ 3億円

うち無担保枠 5千万円→ 7千万円

うち無担保・無保証人枠 2千万円

5）地域活性化創造技術研究開発費補助金

認定計画に基づき研究開発を行う方には、研究開発に要する経費の一部を補助する地域活性化創造技術研究開発費補助金の適用が受けられます。本補助金では多年度にわたる研究開発も対象。

補助率：2／3、定額

補助単価：1件当たり 500～3000 万円で都道府県が定める金額。

6）設備投資減税

1 台又は 1 基の価額が 250 万円以上（リースの場合は総額が 340 万円以上）のものについて、初年度取得価格の 7 % 税額控除又は 30 % の特別償却（リースの場合はリース費用総額の 60 % 相当額について 7 % の税額控除）を受けることが可能。

7) 設備近代化資金制度の充実

中小企業の設備の近代化を図るため、設備の購入に必要な資金の 1 / 2 について無利子の貸付等を行う設備近代化資金制度について、認定計画を実施する方が借り入れた資金等の償還期間を 5 年から 7 年に延長。

対象者：主として従業員 100 人以下の中小企業者

限度額：4,000 万円以下

利子等：無利子

8) 低利融資制度の充実

認定計画を実施する方に対して、中小企業金融公庫、国民金融公庫、商工組合中央金庫等では各種の低利融資制度を準備。

9) 中小企業投資育成株式会社の投資制度の充実

本金 1 億円以下の株式会社に対する投資等を行う中小企業投資育成株式会社の事業について、資本金が 1 億円を超える場合も投資の対象。

10) その他

(1) その他の税制 として①欠損金の繰越期間の延長、②認定計画を実施する中小企業者のうち、創業 5 年未満の法人の欠損金については 7 年まで繰り越すことができる。③試験研究関連税制の拡充等認定計画を実施する組合等及びその構成員は、税額控除、特別償却、圧縮

記帳の適用を受けることができる。④地方税の減免措置組合等が認定計画を実施する場合には、研究開発等事業の用に供する土地、について、特別土地保有税の非課税措置、施設については、事業所税の減免措置の適用が受けられる。

(2) 中小企業事業団高度化融資制度

認定計画に基づき実施する高度化事業の一部について、貸付金の額：65%等 →80%、金利：2.7%→無利子とする等の優遇措置を講じる。

(3) 見本市への出展支援（新商品テクノフェア）

中小企業の方が開発した新商品等の市場開拓を支援するため、既存の見本市の一部を借り上げて新商品の出展を支援。

4.2 補助金

4.2.1 交付実績

これまで、我々が補充金を受けた5つの実績を下記に示す。

1) 平成7年度高知県中小企業創造活動促進事業費補助金

補助金交付金額 24,000千円

テーマ名 「歯科用接着財の材料開発」 高知県

簡単な概要

貴金属合金とセラミックスの接着材で、従来品には純金の粉末だけが使用されている。開発品は、添加剤として94%Au－6%Si系の合金粉末を用いる。この合金は融点が約400℃と低いため合金に良く馴染み、またセラミックスの組成の1つである珪素と同じ元素であるため、セラミックスとも良く馴染むことから、接着が従来約30%増加する。

(米国特許取得：No.5,769,932) (国内特許出願中) (ドイツ、E P 国国際特許出願中)

2) 平成8年度高知県中小企業創造活動促進事業費補助金

補助金交付金額 25,000千円

テーマ名 「歯科用スクラップより貴金属の新しい回収方法」 高知県
簡単な概要

従来の歯科スクラップ貴金属からの回収方法は、還元分離法が採用されているが、回収率や品位等に問題が多い。開発法では、適正な溶媒剤の選定とともにパイロットプラントによる溶媒抽出法の条件を検討した。その結果、金、パラジウムについて純度の安定した抽出、回収率約2～5%アップ、回収時間の短縮による約5%コストダウン等の成果を得た。

3) 平成9年度高知県中小企業創造活動促進事業費補助金

補助金交付金額 29,000千円

テーマ名 「歯科用新陶材の材料開発」 高知県
簡単な概要

従来品に問題とされている熱膨張によるクラックや有害元素を含む有した問題を解決した。開発品では、SiO₂、Al₂O₃、K₂O₃、Na₂O₃等の高重度の出発原料を用い、白金坩堝で溶融結晶化して作製する合成セラミックス法の独自の技術を確立した(特許出願中)。また、セラミックスの黄変抑制剤で使用されている有害なアンチモンは使用せず、安全性に優れたセリウムを見出した(特許出願中)。さらに、天然歯と同様な蛍光性を再現するためセリウムとテルビウムを見出した(特許出願中)。

4) 平成10年度高知県中小企業新技術育成促進事業費補助金
補助金交付金額 5,800千円

テーマ名 「高分子材料を用いた高機能な義歯材の開発」 高知県

簡単な概要

高分子材としてメチルメタアクリレート（MMA）系が主体であるが力学強度等に問題がある。本研究開発では、適正な構成材料等の基礎研究を行った。マトリックスとしてMMA系モノマー（UDMA）に超微粒子シリカフィラー（粒径：12nm）を配合し、SiO₂-ZrO₂系化合物、有機複合フィラーを配合させることで効果的であることを得た。

5) 平成11年度高知県中小企業創造活動促進事業費補助金
補助金交付金額 27,200千円

テーマ名 「新しい歯冠用硬質レジン及び歯科高分子材用新接着材の材料開発」 高知県

簡単な概要

平成10年度の応用研究として硬質レジンとしての配合比等の検討を行い、硬さ、色調において優れた特性を得た。また、接着成分の構成として多官能高機能モノマーリン酸MMA、HEMA、MG等が良好で、架橋成分としてUDMA、3G、A-TMPTが効果的であることが確認できた。

4.2.2 申請中の補助金

現在申請中の補助金を下記に示す。

平成 13 年度地域創造技術研究開発事業計画書

補助金交付金額 最大 40,000 千円

テーマ名「歯科用セラミックス粉体の整粒法に関する研究」四国

簡単な概要

近年、セラミックス製義歯は、審美性、耐久性に優れ、衛生面から見ても最も安定していることから広く普及されている。この材料の性能は、機械的、化学的、光学的、熱的特性等が組成構成で左右されるが、その高付加価値に関わる色調（白濁、気孔）、焼結性、表面性状等が粉体の粒度設計に依存する。現在の製品は、強度や耐摩耗性が優れているものの、色調や操作性に劣るなど、審美性に優れた人工歯の作製に問題を持っている。これらは、粉体の粒度分布のバラツキが要因であり、現在の篩いによる整粒では、このバラツキを制御するのは難しく、また、歩留まりも低く量産化できないのが現状である。

本研究では、ボールミル法で変動の少ないセラミックス粉体の作製方法、その粉体を気流式分級による整粒法の確立を行い、生産性の向上を図ることを目的とする。

参考文献

- 1) <http://www.chusho.meti.go.jp/home.html>

第5章 歯科用セラミックス『ゼオセライト』の研究開発

5.1 金属焼付用陶材の機械的性質と接着強さ

5.1.1 緒言

メタルセラミックス修復物において、作製時における金属焼付用陶材（以下陶材とする）のクラックはもちろんのこと、口腔内装着時および口腔内装着後の破折は発生してはならない。前者は、陶材とメタルセラミックス用合金（以下合金とする）の熱膨張係数差が原因であることが多い。市販されている合金の熱膨張係数は、 $13.7 \sim 15.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ （50-500℃）の範囲内にあり、これらすべての合金でクラック等のトラブルが発生しない陶材が望ましい。すなわち、陶材の熱膨張係数が適用する合金の熱膨張係数に近似しており、且つ焼成作業を繰り返しても熱膨張係数が変動しない陶材が望ましい。後者は、咀嚼に耐える機械的強度を持つことであり、合金と陶材の接着強さおよび陶材の強さが決めてとなる。

そこで、上記問題解決と新しい性能を考慮した陶材の開発コンセプトとして①天然歯と同様な蛍光、②天然歯の微妙な色調再現、③熱膨張の安定、④強固な接着、⑤理想的な焼成温度、⑥安全性に優れた黄変抑制、以上6項目を掲げ新しい陶材“ゼオセライト”を開発した。

今回は、開発コンセプトの中でも基本的物性に関連する熱膨張の安定、合金との接着強さ、曲げ強さ、硬さ、組織観察、最後に臨床的検討として熱膨張の異なる合金を組み合わせたメタルフレームを用いたメタルセラミックス修復物の作製について、市販品と比較検討した。

Table 5.1-1 Composition and coefficient of thermal expansion of noble metal for dental ceramics for tests used

Products	Composition (%)					C.T.E. (50~500°C) ($\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
	Au	Pt	Pd	Ag	Rests	
SUPER EXCELLENT	86.0	11.2	—	—	2.8	14.6
QUINTESS 52	52.0	1.0	28.0	15.0	4.0	14.5
QUINTESS 35	35.0	—	56.0	—	9.0	13.7
STATUS	—	—	60.5	27.0	12.0	14.5
SUPER GLORY	6.0	—	72.0	6.5	15.5	13.8
EXCELLENT SOLDER	80.0	1.0	2.0	14.9	2.1	14.6

5.1.2 実験方法

比較検討した陶材はゼオセライト、日本製 A、B、ドイツ製 C、アメリカ製 D、リヒテンシュタイン製 E を用いた。また、本実験に使用した合金の組成と熱膨張係数を表 5.1-1 に示す。

1) 熱膨張特性

試料作製は、ステンレス製治具を用いて乾式で 784N (80kgf/cm²) の荷重で角柱状 (5.0×6.5×23.0mm) に成型した。焼成は歯科用ポーセレンファーンネス (デンケン社製) を用い各陶材指定の焼成スケジュールで行った。焼成回数は 1,2,4 回とし、焼成回数 1 回は真空焼成 1 回、焼成回数 2 回は 1 回の真空焼成と 1 回の大気焼成、焼成回数 4 回は 3 回の真空焼成と 1 回の大気焼成とした。なお、試験片は各条件につき 3 検体作製した。試験片はエメリー紙 (#180) を用いて 4.0×5.0×20.0mm に調整した。測定は熱膨張測定機 TD5010S (マックスサイエンス社製) を用いて大気中にて昇温速度 5℃/min で行い 50~500℃の平均線膨張係数を求めた。

2) 接着強さ

陶材と合金の接着強さを打ち抜きせん断、および曲げ剥離試験の 2 種類について行った。

2)-1 打ち抜きせん断試験

直径 3mm のアクリル棒を埋没し、3 種類の合金スーパーエクセレント、クインテス 35、ステイタス (山本貴金属地金社製) を遠心鑄造機を用いて鑄造した。鑄造後、シリコンポイントを用いて φ3×16mm に調整し、陶材焼付表面はアルミナサンドブラスト処理を行いメーカー指示に従い熱処理、洗浄を行った。陶材の築盛、及び焼成は

各社陶材メーカー指示に従って行いオパークを 2 回に分けて塗布、焼成した。デンチン陶材は、ステンレス製治具を用いて直径 6mm 高さ 3mm に形成し 2 回に分けて築盛、焼成した。試料の厚さを整えグレース焼成を行い試験試料とした。

測定は、試料固定用治具に試験片を固定し、オートグラフ AGS-500（島津社製）を用いて、5mm/min で垂直に荷重を加え、陶材部分が破壊するまで行った。陶材部分が破壊した際の荷重を測定し下記の式によって算出し、これを接着強さとした。なお、合金試料の直径 d は熱処理前に 4 箇所、陶材焼付部の長さ l は 8 箇所を小数 2 桁まで測定しその平均値とした。

$$\text{接着強さ (MPa)} = \text{Kgf} / 0.102 \pi d l$$

π : 円周率

d : 合金試料の直径

l : 陶材焼付部の長さ

2)-2 曲げ剥離試験

25×10×0.5mm の板状ワックスを埋没し、合金スーパーグローリー（山本貴金属地金社製）を鋳造した。鋳造後、耐水研磨紙#800 を用いて 25×10×0.5mm に調整し、陶材焼付表面はアルミナサンドブラスト処理を行いメーカー指示に従い熱処理、洗浄を行いメタルフレームとした。陶材の築盛、及び焼成は各社陶材メーカー指示に従って行い試験片の中央部、幅 10.0mm、長さ 14.0mm の部位にオパーク、デンチン陶材共にそれぞれ 2 回に分けて築盛、焼成した。陶材焼付部の厚

さは 1.0mm とした。陶材はディスクで注意深く長方形に形状を整えた後グレーズ焼成を行い試験試料とした。

試験は陶材を焼成した試験片両端の金属部分にプライヤーを用いて固定し、陶材焼付面の反対側に圧縮応力を加え陶材部分が破壊するまで折り曲げる。陶材破壊後、試験片を真っすぐに直し、破壊面の金属折り曲げ部に付着している陶材を目視で観察した。

3) 曲げ強さ

JIS T 6516 に基づき、オートグラフ AGS-10KND（島津社製）を用いて支点間距離 14mm、クロスヘッドスピード 1.0mm/min で測定した。試料の焼成は、メーカー指示で行った。

4) 硬さ

試料作製はステンレス製治具を用いて乾式で 588N (60kgf/cm²) の荷重でペレット状 (φ11.5 t 5.0mm) に成型し、各社焼成スケジュールで真空焼成 1 回、大気焼成 1 回の計 2 回焼成を行った。焼成したペレットは樹脂に包埋し、耐水研磨紙 #180～#2000 で研磨後、ダイヤモンド液 (3 μm、1 μm) で鏡面に仕上げた。試験片はエタノールで表面を洗浄し、試験試料とした。測定は、ビッカース硬さ計 HMV-2000 (島津社製)を用いて 2.9N の荷重で負荷時間 15 秒間の条件で行った。

5) 組織観察

試料作製は硬さ試験と同様な方法で作製し、走査型電子顕微鏡 S-3500N (日立サイエンスシステムズ社製) にて観察した。さらに、これらの組織を詳細に観察するため弗化水素水溶液を用いて 10 秒間エッチングを行い観察した。

6) 臨床的検討

症例は上顎前歯の 3 歯ブリッジとして、組成と熱膨張係数の異なる 2 種類の合金スーパーエクセレント、クインテス 35（山本貴金属地金製）を使用し、ポンテック中央部で前ロウ材エクセレントソルダー（山本貴金属地金製）を用いてロウ着したメタルフレームをメーカー指示に従い作製、引き続き各陶材をメーカー指示に従い築盛・焼成した。試料は各陶材ともに 3 検体作製した。

5.1.3 結果・考察

1) 熱膨張特性

市販合金の熱膨張係数は $13.7 \sim 15.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ($50 \sim 500^\circ\text{C}$) の範囲内にある。これらすべての合金に対応できる陶材として、ゼオセライトは $13.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ が最適となり、これらの関係を熱膨張率（図 5.1-1）で示した。

図 5.1-2 に各陶材の繰り返し焼成回数 1, 2, 4 回に伴う熱膨張係数の変動を示した。ゼオセライトは焼成回数 1, 2, 4 回と $13.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ で変動がない。一方、A, B, C, D, E 陶材は初期値がさまざまであり、大小はあるものの焼成回数に伴って変動した。

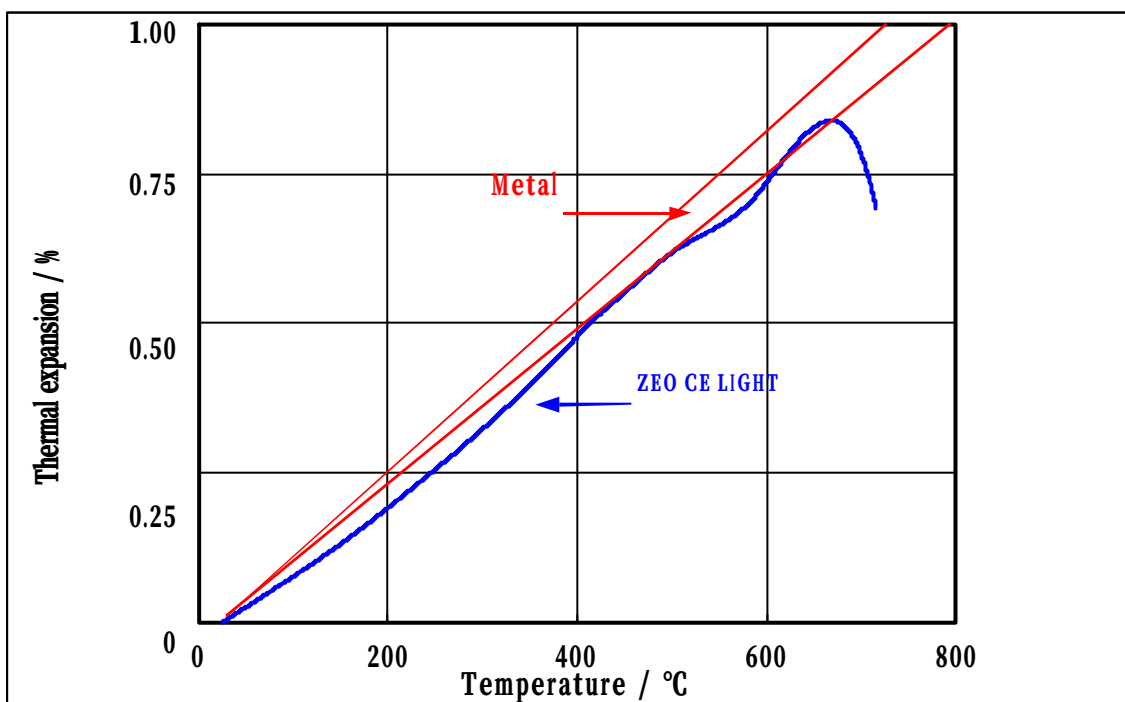


Figure 5.1-1 Thermal expansion curve of ZEO CE LIGHT and noble metal for dental ceramics.

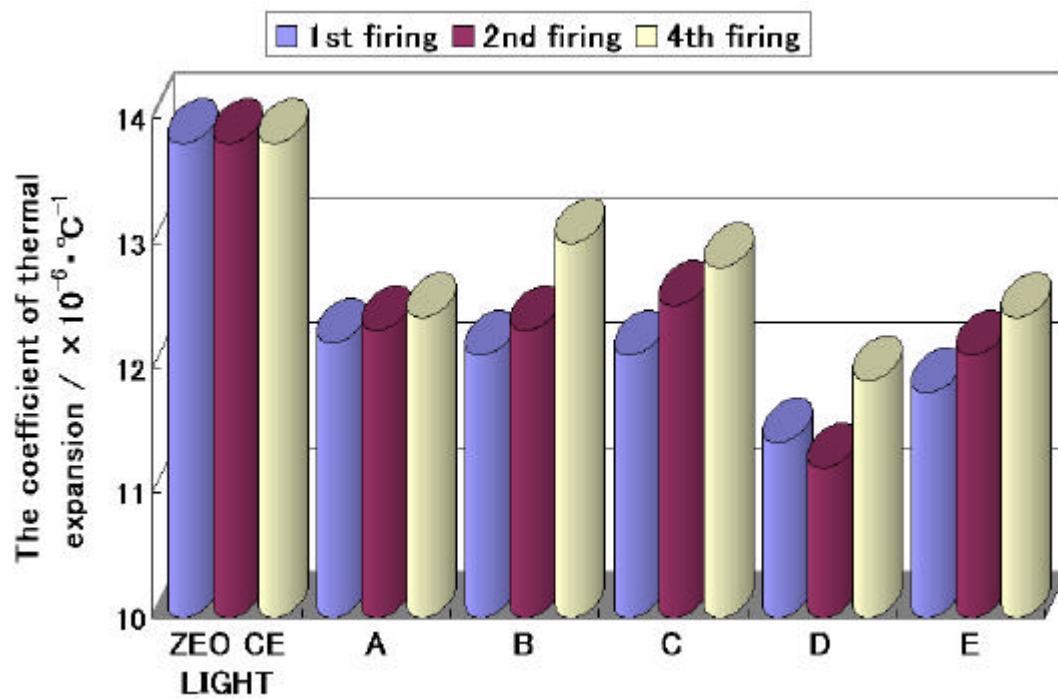


Figure 5.1-2 Coefficient of thermal expansion of translucent porcelain with the number of firing times (A, B, C, D and E are other companies products).

2) 接着強さ

図 5.1-3 に接着における合金と陶材の相性を示した。ゼオセライトは、Au-Pt 系、Au-Pd-Ag 系、Au-Pt 系合金のいずれにおいても高い接着強さ約 40~45MPa を示し、メタルの種類を選ばず相性が良いことが解る。A 陶材は、Au-Pd-Ag 系で約 40MPa と高い値を示し、Pd-Ag 系では約 30MPa、Au-Pt 系では約 23MPa と低い値を示した。さらに、B 陶材も A 陶材と同様合金との相性の良し悪しが極端に見られた。

図 5.1-4 は、これらの接着状況を目視により確認するために、平板状の合金に各陶材を焼付けた試料について、曲げ剥離試験を行った状況を示す。なお、合金は Pd 系合金で熱膨張係数 $13.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ を使用。ゼオセライトは凝集破壊の状態、即ち合金、陶材側共にオパーク陶材の付着が確認できた。一方 A,B,C,D,E 陶材は共に界面破壊を呈した。

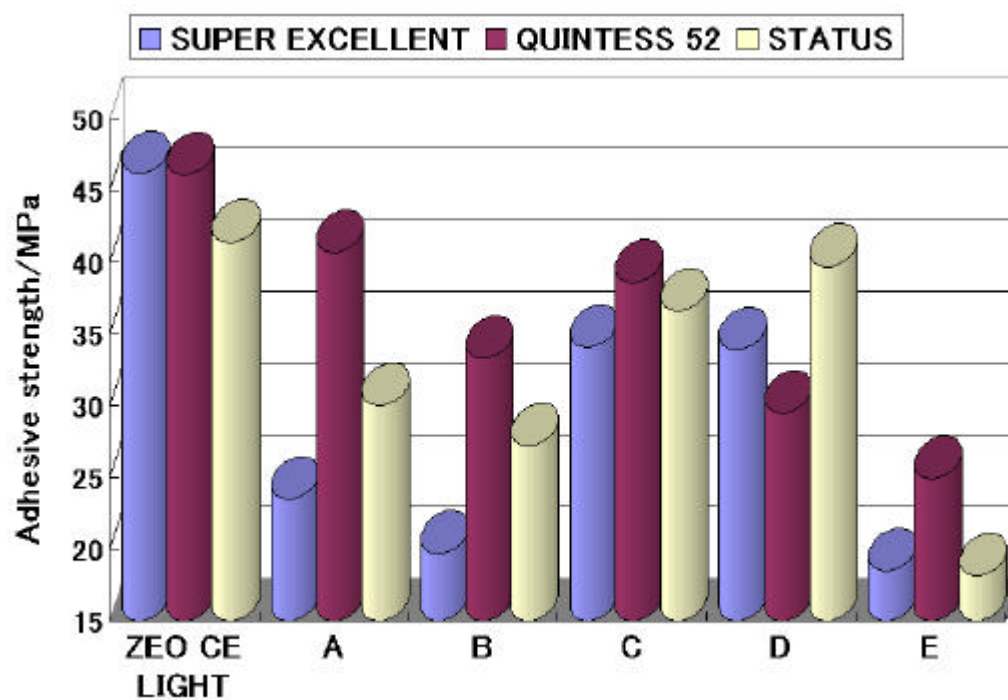


Figure 5.1-3 Adhesive strength and compatibility with metals for each type of porcelain (A, B, C, D and E are other companies products).

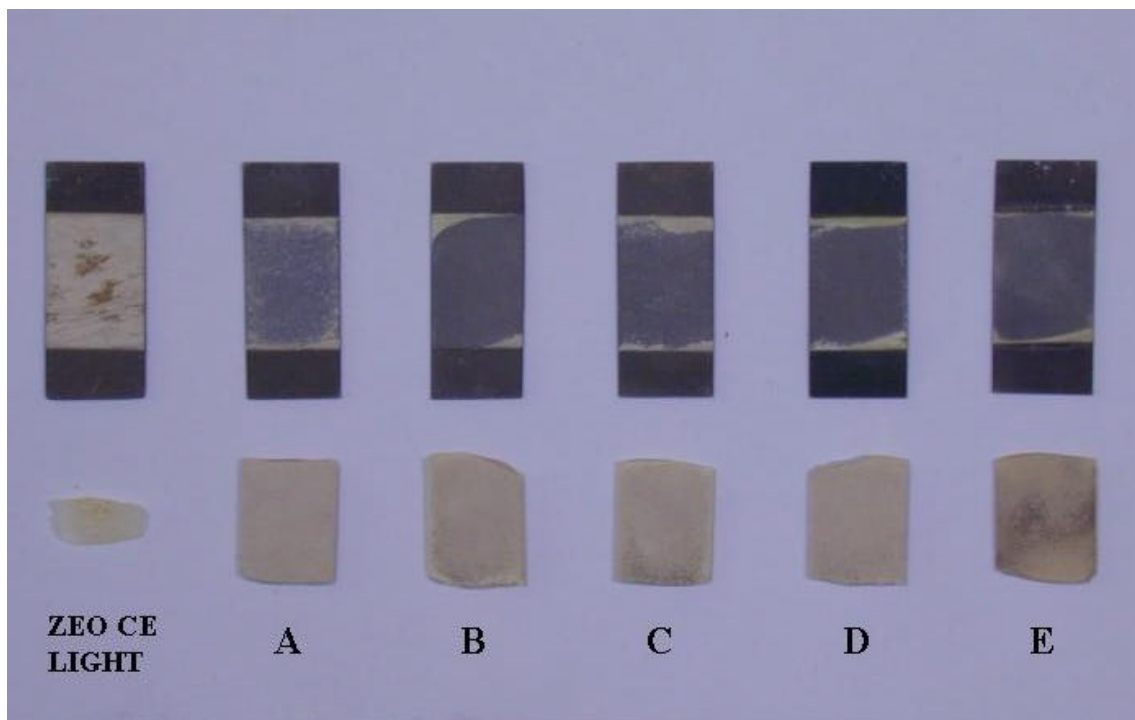


Figure 5.1-4 Bonding exfoliation test (A, B, C and D are other companies products).

3) 曲げ強さ、硬さ、組織観察

図 5.1-5 に各陶材の曲げ強度、図 5.1-6 にビッカース硬さ、図 5.1-5 に走査型電子顕微鏡写真を示す。曲げ強さは、ゼオセライトが最も高い曲げ強さ 125MPa を示し、最も低い値を示した C 陶材の約 1.7 倍である。これは、組織写真からゼオセライトは均質で微細・緻密な組織を持つのに対し、C 陶材は組織が粗くマイクロクラックが多数観察された事からもゼオセライトが最も高い値を示したと考えられる。

ビッカース硬さについては、ゼオセライトと C 陶材が共に、最も小さな硬さ HV485 を示した。これは天然歯のエナメル質の硬さに近似した値であり、口腔内での使用において、対合歯への負担軽減が期待される。

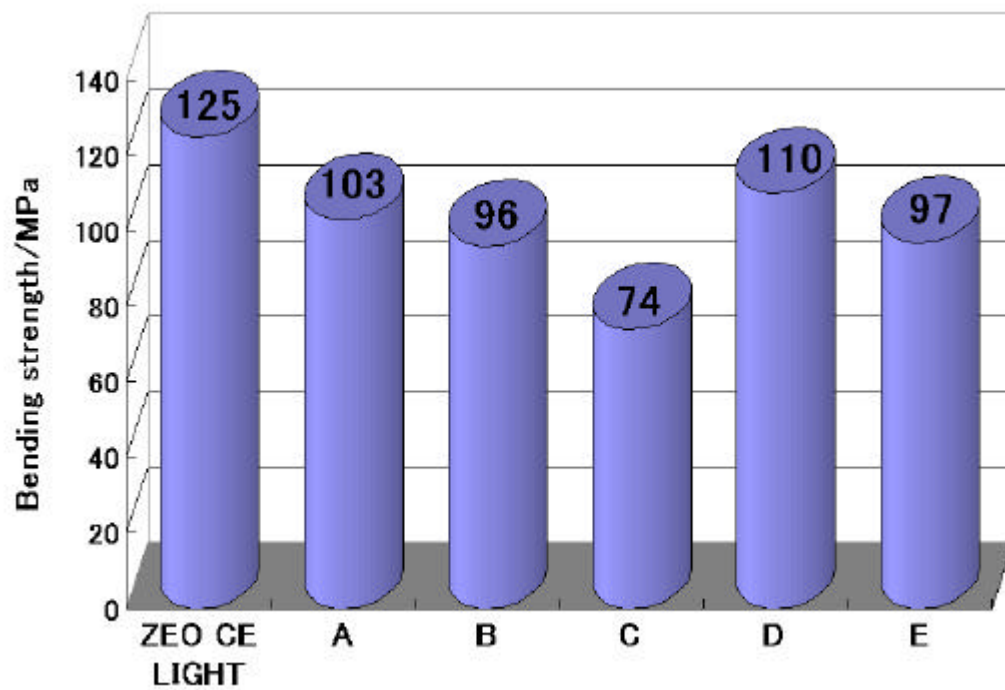


Figure 5.1-5 Bending strength (A, B, C, D and E are other companies products).

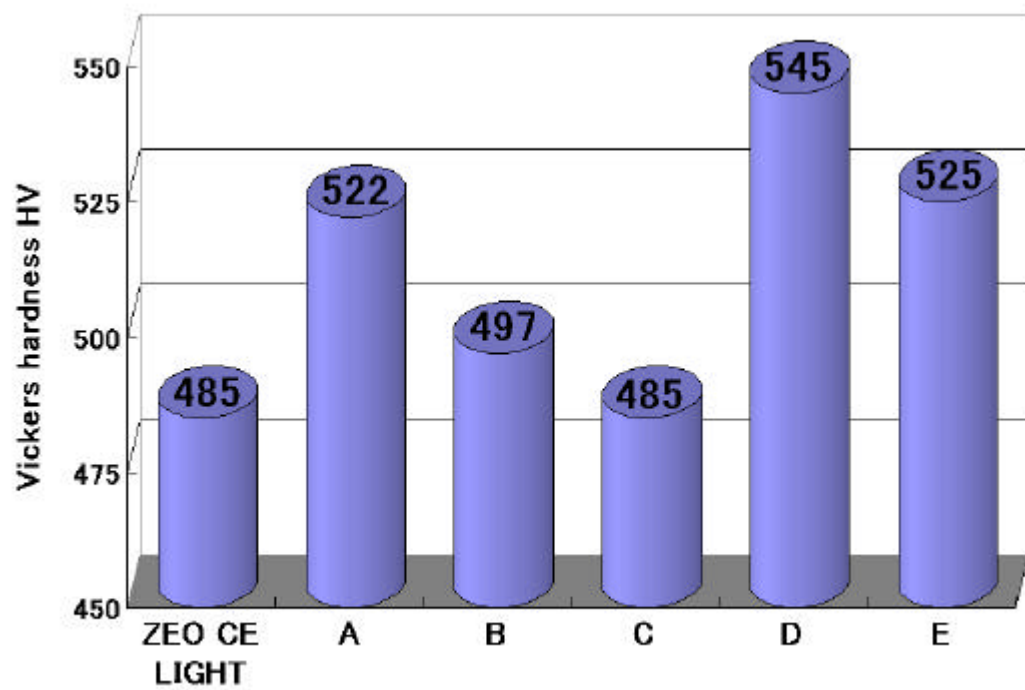


Figure 5.1-6 Vickers hardness (A, B, C, D and E are other companies products).

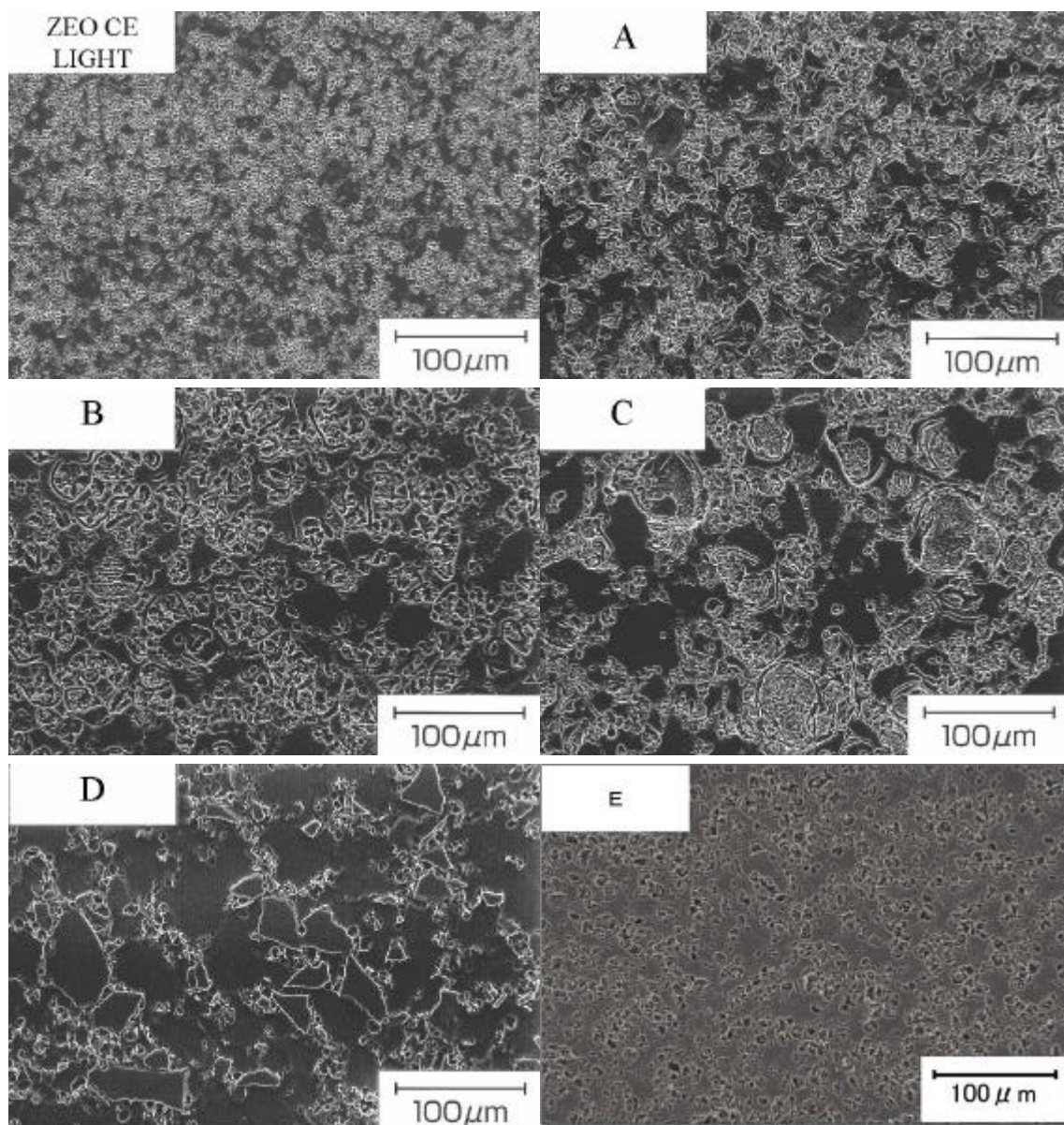


Figure 5.1-7 SEM photographs of etched surface of fired porcelains (A, B, C, D and E are other companies products).

4) 臨床的検討

ゼオセライトはクラックの発生が全く認められなかったが、他の陶材では大きさに相違があるもののいずれもクラックの発生が認められた。図 5.1-8 は最も大きなクラックを生じた B 陶材とクラックが生じなかったゼオセライト製メタルセラミックス修復物を示す。ゼオセライトは熱膨張が極端に異なる異種合金を組み合わせた極めて過酷な条件においてもクラックが発生せず、適応合金が広範である事を示している。



Figure 5.1-8 Cracks in metal-ceramics made the metal of difference kinds.

Evaluation on tests of commercial dentine/enamel porcelain

	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
Producing country	Japan	Japan	Japan	Germany	U.S.A.	Liechtenstein
C.T.E ^{*1} ($\Delta \alpha_{4-1} / \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	1 (0)	2 (0.2)	6 (0.9)	5 (0.7)	3 (0.5)	4 (0.6)
Adhesive strength ^{*1} (MPa)	1 (44.6)	4 (31.4)	5 (26.7)	2 (36.4)	3 (34.4)	6 (20.5)
Bending strength ^{*1} (MPa)	1 (125)	3 (103)	4 (96)	6 (74)	2 (110)	5 (97)
Hardness ^{*1} HV	1 (485)	3 (522)	5 (497)	4 (485)	2 (545)	6 (525)
Structure	Homogeneous/elaborateness/hyperfine	Homogeneous/moderate	Homogeneous/moderate	coarse/crack	little quality of a crystal	Homogeneous/fine
Clinical examination	No problem	Crack(little)	Crack(big)	Crack(little)	Crack(little)	Crack(big)
*1 : Ranking						

4.1.4 結 言

本研究は、材料科学的に厳しい検討を重ね機械的特性に優れ、広範囲な合金に適応できる高性能陶材“ゼオセライト”を開発した。熱膨張係数の繰り返し焼成による安定性、接着の合金への適応性、曲げ強さ、および異種合金を組み合わせたメタルフレームを用いたメタルセラミックス修復物の試作などについて、ゼオセライトと5種の陶材と比較検討し、以下の結果によりゼオセライトは異種合金を用いたメタルセラミックス修復物においてもクラックが発生しない陶材である事が明らかとなった。

1. 微細な結晶が均一に分散した緻密組織
2. 安定した熱膨張特性
3. 高い接着力と幅広い合金への適応性
4. 高い曲げ強さ
5. 硬さが小さく、天然歯に近似

参考文献

山添正稔，田中秀和，星川武，山本裕久，安楽照男：金属焼付用の機械的性質と焼付強さ，日本歯科技工学会雑誌 22：90~94，2001.

5.2 金属焼付用陶材の蛍光特性

5.2.1 緒 言

天然歯は、可視域の光で観察できる色の他に、目に見えない紫外域の光を吸収し、可視域で発光する“蛍光特性”を有している。天然歯は、エナメル質－象牙質－歯髄で構成されており、各々で異なった蛍光性を示すが、歯全体としては青白く発光する。また、紫外光は太陽光、昼光灯、及び蛍光灯など様々な光源下で異なり、太陽光においては刻一刻と変化するため天然歯における色調もそれら光源環境によって変化する。さらに、近年紫外光を含むブラックライトの使用が生活環境の一部で見られる様になって来たため、人工歯との比較が明確化されてきた。したがって、メタルセラミックス用陶材（以下陶材とする）は天然歯と同様な蛍光特性が求められる。

そこで、天然歯の表面および断面、さらにエナメル質、象牙質の細部にわたり、紫外光（波長：365nm）下で観察を行い、それらの結果をもとに陶材の開発を行った。その結果、天然歯に近い自然な蛍光特性を有する陶材“ゼオセライト”を開発した。この蛍光特性について、ゼオセライトと天然歯および市販品と比較検討した。

5.2.2 実験方法

比較検討した陶材はゼオセライト、日本製 A, B、ドイツ製 C、アメリカ製 D、リヒテンシュタイン製 E を用いた。

1) 蛍光観察

天然歯と陶材の蛍光を目視にて観察した。観察に使用した天然歯は上顎中切歯の永久歯で、齲蝕や修復治療がなく変色歯でない抜歯歯

牙を用い、縦・横方向に切断した。陶材はエナメル陶材を用いた。試料作製は、ステンレス製治具を用いて乾式で 588N (60kgf/cm²) の荷重でペレット状 (φ 11.5 t 5.0mm) に成型し、各社焼成スケジュールで真空焼成 1 回、大気焼成 1 回の計 2 回焼成を行なった。焼成したペレットは樹脂に包埋し、耐水研磨紙 #180～#2000 で研磨後、ダイヤモンド液 (3 μ m、1 μ m) で鏡面に仕上げた。試験片はエタノールで表面を洗浄し、試験試料とした。試験片の厚みは 2.70±0.05mm とした。観察は、紫外域の光源として 365nm の UV ランプ (スペクトロニクス社製) を用いて暗室で観察した。

2) 蛍光分光曲線の測定

蛍光観察で使用した天然歯と陶材焼成ペレットの蛍光分光曲線の測定を行った。測定は分光蛍光光度計 FP-750 (日本分光製) を用い、励起波長 365nm、蛍光波長 300～600nm で行った。

3) 組成分析

陶材の組成分析を蛍光 X 線分析装置 RIX2000 (理学社製) を用いて測定した。なお、使用した陶材はトランスルーセント陶材 (無色透明) を使用した。

4) メタルセラミックス修復物の蛍光観察

臨床的試験として、メタルセラミックス修復物の蛍光観察を行った。修復物は 3 歯ブリッジとした。メタルフレームは山本貴金属地金(株)クインテス 52 (52.0Au・1.0Pt・28.3Pd・13.0Ag) を用いて作製した。各陶材の色調はビタシェード B1 としオパーク、デンチン、エナメル、及びトランスルーセント陶材を用いて行い、築盛、及び焼成は各陶材メーカー指示に従って作製した。観察は、前項と同様に紫外域の光源

として 365nm の UV ランプ（スペクトロニクス社製）を用いて暗室で観察した。

5.2.3 結果・考察

1) 蛍光観察

図 5.2-1 に天然歯の蛍光を示す。天然歯はエナメル質－象牙質－歯髄で構成されており、蛍光はエナメル質で暗く、象牙質－歯髄に行くに従い、明るく観察された。即ち、可視光で観察される色調と同様、蛍光も一様でなく歯髄、象牙質、エナメル質それぞれにより異なる事を示す結果であった。

図 5.1-2 に各陶材焼成ペレットの蛍光を示す。その蛍光性は様々で色調はゼオセライト、A,B,C,E 陶材が青～白系、D 陶材のみが緑系に観察され、明るさは A 陶材が特に、明るく観察された。

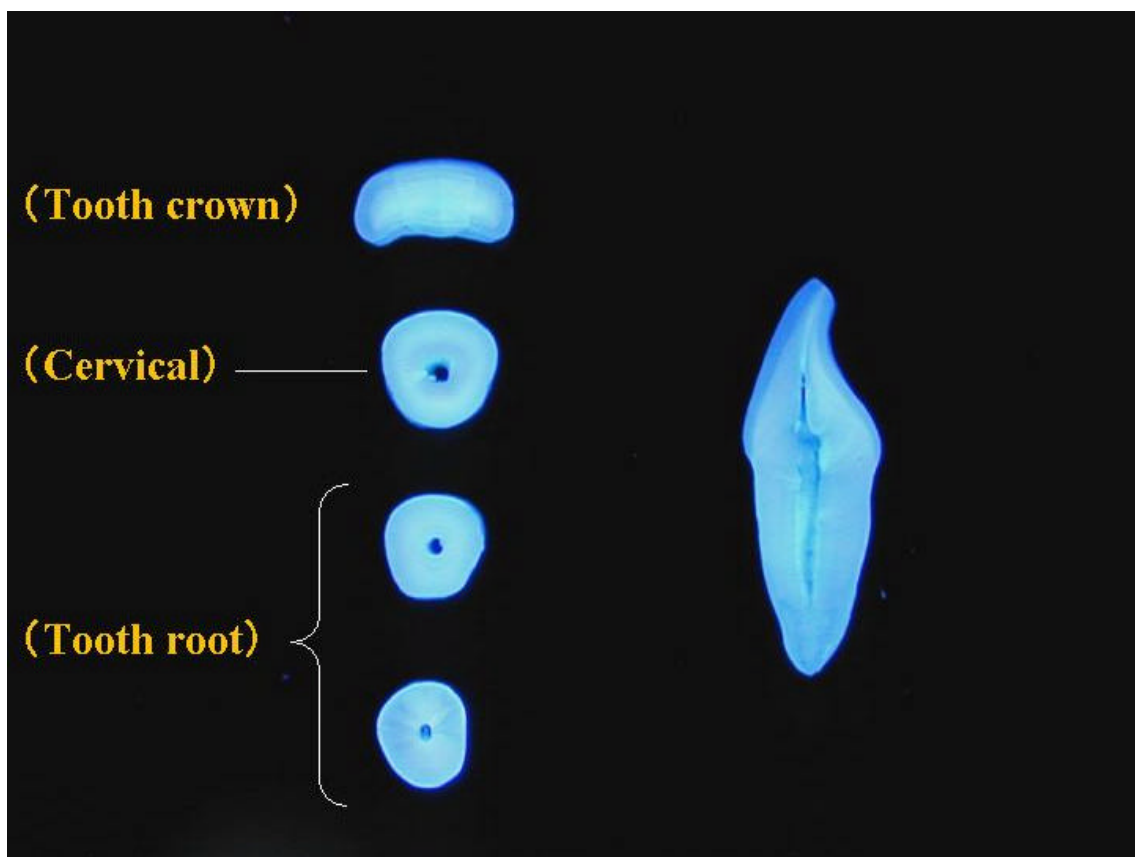


Figure 5.2-1 Fluorescence of natural teeth under 365nm light.

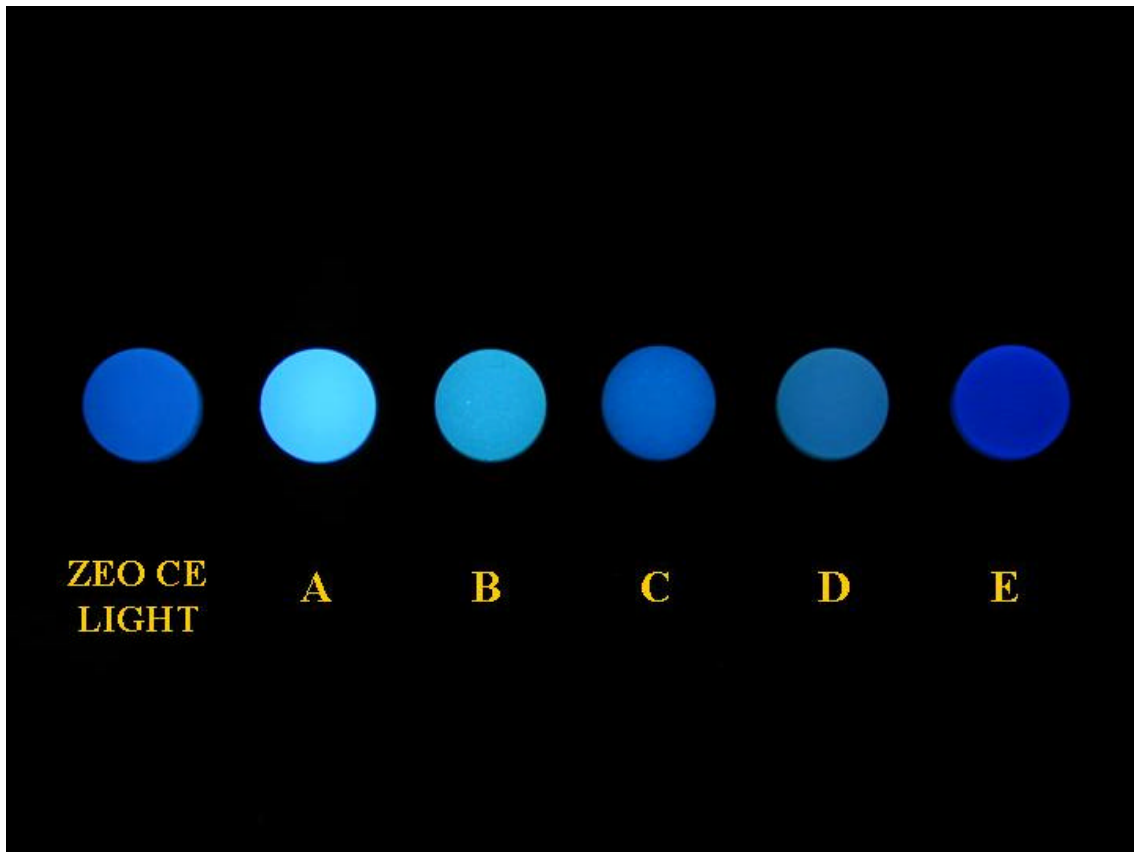


Figure 5.1-2 Fluorescence of porcelains under 365nm light (A, B, C, D and E are other company's products).

2) 蛍光分光曲線の測定

図 5.2-3 に蛍光観察で使用した天然歯と陶材焼成ペレットの蛍光分光曲線を示し、図中 365nm 近傍の大きなピークは励起光源である。一般的に、ヒトが色として確認できる波長は約 400~700nm で、図中上段に色を示す。天然歯は、約 400~600nm にかけてなだらかに減少する蛍光を示し、ゼオセライトが天然歯に最も近い蛍光特性を示していることが確認できる。また、A 陶材は約 400~430 nm に大きなピークを持つ蛍光で、明るく紫白い色調を示す。B 陶材は約 430 と 480 nm 付近にブロードなピークを持つ蛍光で青緑色を示す。D 陶材は約 480 と 540 nm にはっきりとした2つのピークを持つ蛍光で淡い緑色で、E 陶材は、明瞭なピークを持たず短波長から急激に減少する蛍光で暗い紫色光を示す。いずれにしても、ゼオセライトが天然歯に一番近い蛍光性を示し、他の陶材はいずれも少し異なった蛍光を示した。

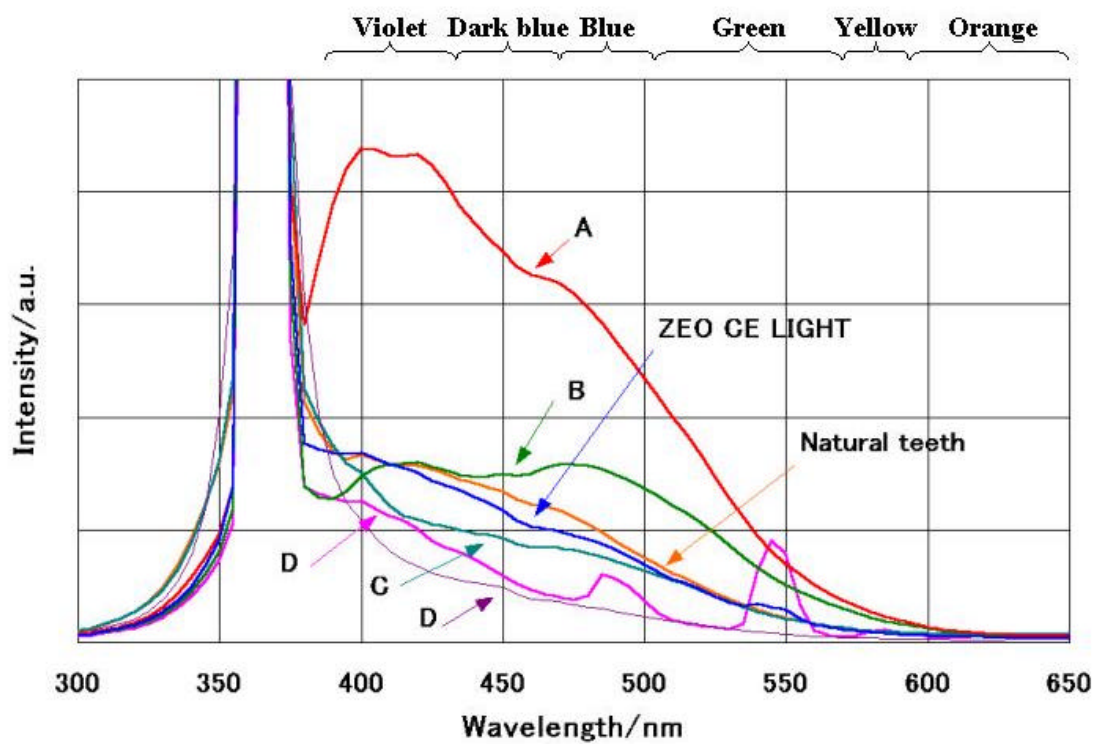


Figure 5.2-3 Fluorescent spectrum curve of natural tooth and porcelain under 365nm light (A, B, C, D and E are other company's products).

3) 組成分析

表 5.2-1 に各陶材の組成分析値を示す。各陶材の主成分は、 SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O および Na_2O で構成されており、蛍光に関与している成分としてゼオセライトは CeO_2 , Tb_4O_7 が含有されている事が特徴である。また、ゼオセライト、A, B および C 陶材に Y_2O_3 が含まれていることについては、蛍光顔料（Ce をドープした Y_2SiO_5 ）の添加を示唆している。

Table 5.2-1 Composition of porcelain (A, B, C, D and E are other company's products)

	ZE0 CE LIGHT (Japan)	A (Japan)	B (Japan)	C (German)	D (U.S.A.)	E (Liechtenstein)
SiO_2	62.5	64	63.1	65.1	63.1	60.1
Al_2O_3	16	15	15.6	14.5	10.4	15.4
K_2O	11	10	11.1	12.8	10.1	10.7
Na_2O	7.72	8.3	8.13	5.27	7.47	7.45
MgO	0.34	0.6	0.59	0.02	3.46	—
CaO	1.29	0.87	1.32	0.7	2.28	1.08
BaO	—	0.03	—	0.22	—	1.52
Sb_2O_3	—	0.77	0.05	0.72	—	—
CeO_2	0.69	0.02	0.01	0.03	0.19	—
Tb_4O_7	0.42	—	—	—	2.82	—
F	—	—	—	0.38	—	0.79
Y_2O_3	0.02	0.19	0.17	0.03	—	—
Fe_2O_3	0.0099	0.032	0.086	0.033	0.053	0.025

Li, B :Non-Analysis (wt%)

4) メタルセラミックス修復物の蛍光観察

図 5.2-4 に各陶材製メタルセラミックス修復物の蛍光写真、表 5.2-2 に目視による各陶材製メタルセラミックス修復物と天然歯の蛍光比較を示す。

ゼオセライトは天然歯と同様な青白い色調を示している。A 陶材は、やや白くまた、明るさが陶材の厚みの違いによって異なり、陶材の厚みが 1mm 以下の部分では少し暗く観察された。B 陶材は A 陶材と同様、厚みの薄い部分は少し暗く観察され、また、強く蛍光を発する粒状のものが全体に観察された。C 陶材は A, B 陶材に見られた陶材の厚みによる蛍光の差は観察されず、D 陶材は、先に述べた焼成ペレットの観察、スペクトルデータと同様に緑色を呈し、E 陶材は色調が部分的に異なり歯頸部付近で緑、切縁にかけて焼成ペレットで観察された同様な紫色を呈した。いずれにしてもゼオセライト以外は天然歯と異なる蛍光を示した。

最後に、図 5.2-5 は上顎 1 番の天然歯とゼオセライト製人工歯の蛍光を示す。ゼオセライトは天然歯と同様な蛍光性を示していることが観察されます。これは、ゼオセライトがすべての色調の陶材に蛍光特性を付与しているため、通常の築盛によって天然歯と同様な蛍光特性を再現することができる事を示す。

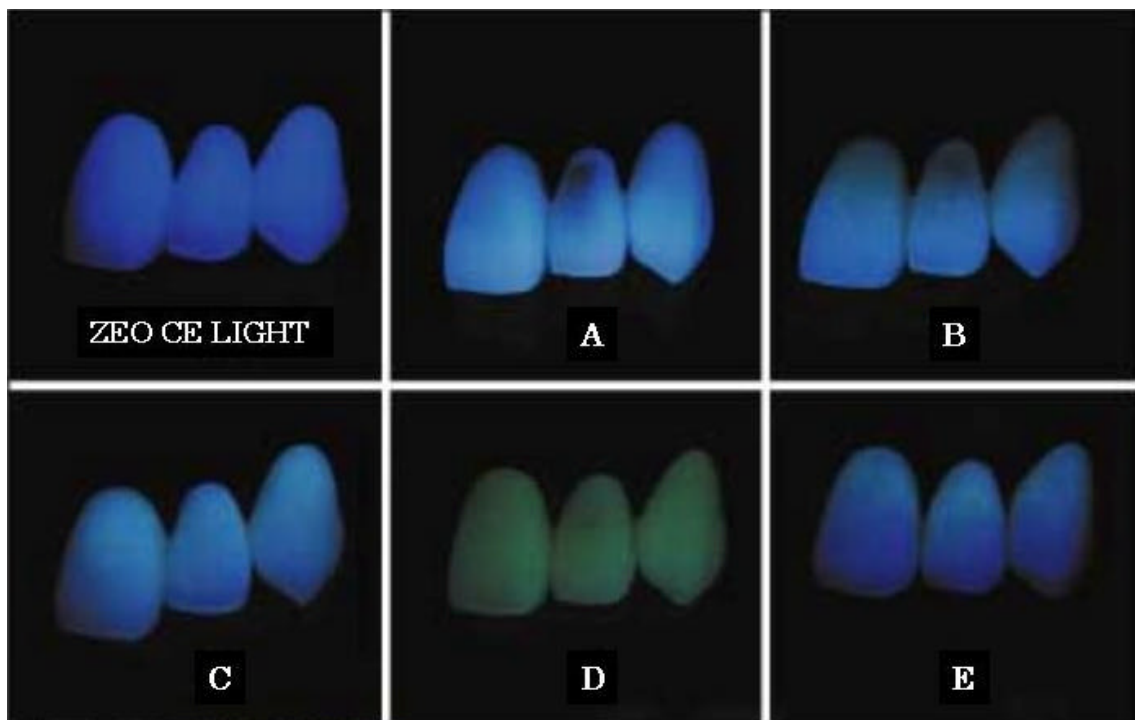


Figure 5.2-4 Metal-ceramic restorations under 365nm light (A, B, C, D and E are other company's products).

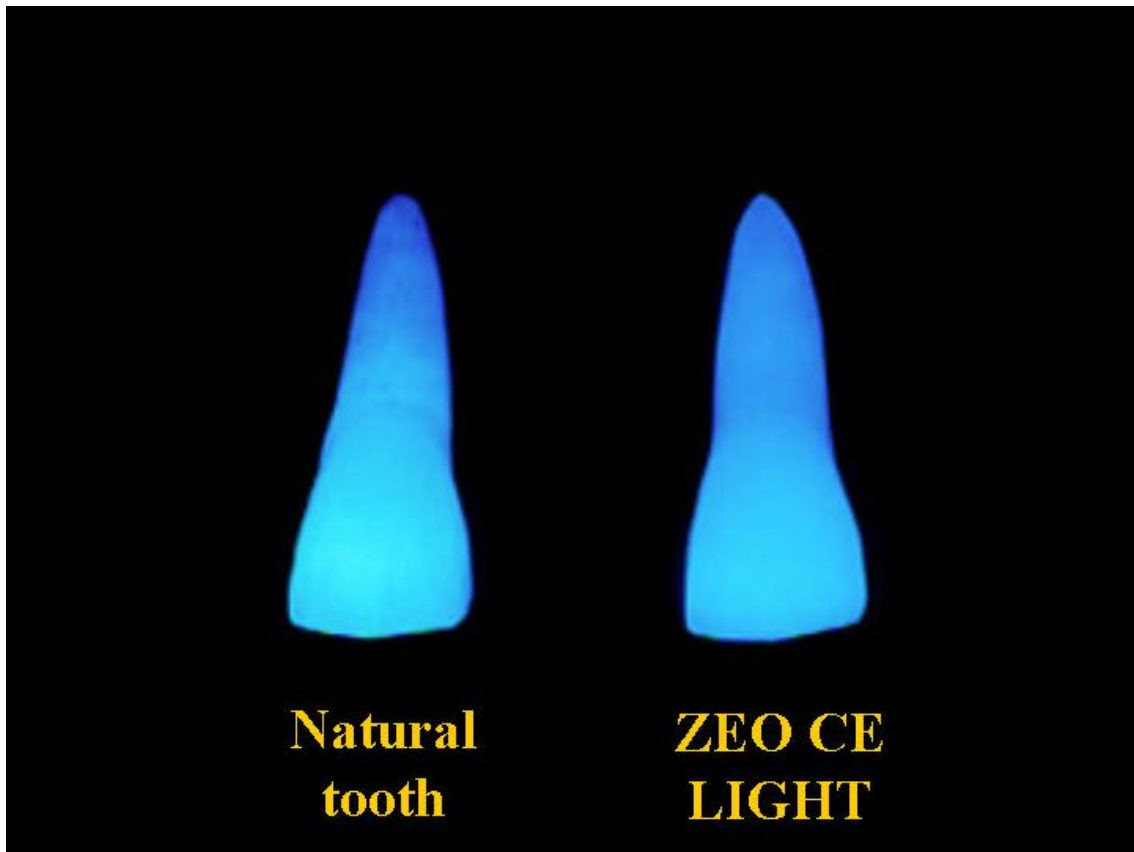


Figure 5.2-5 Fluorescence of a natural tooth and ZEO CE LIGHT.

Table 5.2-2 Visual evaluation with the natural tooth in the
fluorescence characteristic

	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
Producing country	Japan	Japan	Japan	Germany	U.S.A	Liechtenstein
Color ^{*1}	○	×	×	×	×	×
Intensity ^{*2}	○	×	○	○	○	○
Change accompanying thickness	non	problem	problem	non	non	non
Others	—	—	luminescence particle spots	—	—	—

4.2.4 結 言

本研究は、蛍光特性において天然歯の表面、断面、エナメル質、象牙質などの蛍光を詳細に観察、それらの結果を参考に、蛍光性を付与した陶材“ゼオセライト”を開発した。

ゼオセライトと 5 種の陶材について、陶材焼成体、メタルセラミックス修復物を作製し、それらの蛍光写真、蛍光スペクトルを示し、天然歯との違いを明確にしたことにより以下の結果を得た。

1. 各陶材の蛍光性は様々であった。
2. 蛍光強度および色調が天然歯と全く異なる陶材も見られた。
3. ゼオセライトは、天然歯と同様な蛍光特性をもつことが明らかになった。

文 献

山添正稔，田中秀和，星川武，山本裕久，安楽照男：金属焼付用陶材の蛍光特性，日本歯科技工学会雑誌：86~89，2001

5.3 金属焼付用補修陶材

5.3.1 緒言

アンケート調査（調査集計：101 件）を行ったところ、補修用陶材の使用術者は 74%と非常に多かった（図 5.3-1）。また、その使用用途は、対合歯や隣接歯とのコンタクト部の補足が 1 番多く 49%、次いで気泡やクラックの補修が 40%、マージン部の補修・補足が 7%、その他 4%であった（図 5.3-2）。これらの補修は、いずれも補綴物完成後の部分的な個所に限定して行われているとはいえ、不可欠な状況下にある事が分かる。これらでの補修は、焼成されたエナメル陶材の表面性状や形状に影響を及ぼさない、低温で焼成できることが望まれる。この低融化にはフラックス成分の増量を伴うために、機械的、熱的、化学的特性等に問題が生じる。

そこで、補修陶材の物理・化学的特性および補修移行部の観察、および臨床的検討について、ゼオセライトと他社陶材との比較検討を行った。

5.3.2 実験方法

本実験に使用した陶材は、ゼオセライトおよび他の市販陶材（日本製、A,B、ヨーロッパ製 C,E、アメリカ製 D）を用いた。使用陶材の種類、焼成スケジュール、および臨床的検討実験に使用した合金の組成と熱膨張係数を表 5.3-1～3 に示す。

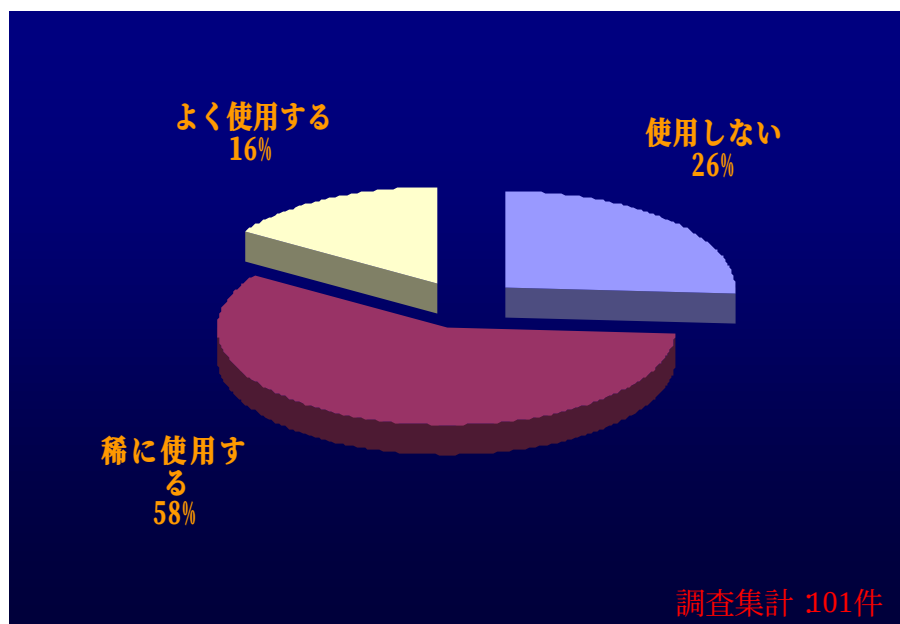


図 5.3-1 補修用陶材の使用術者

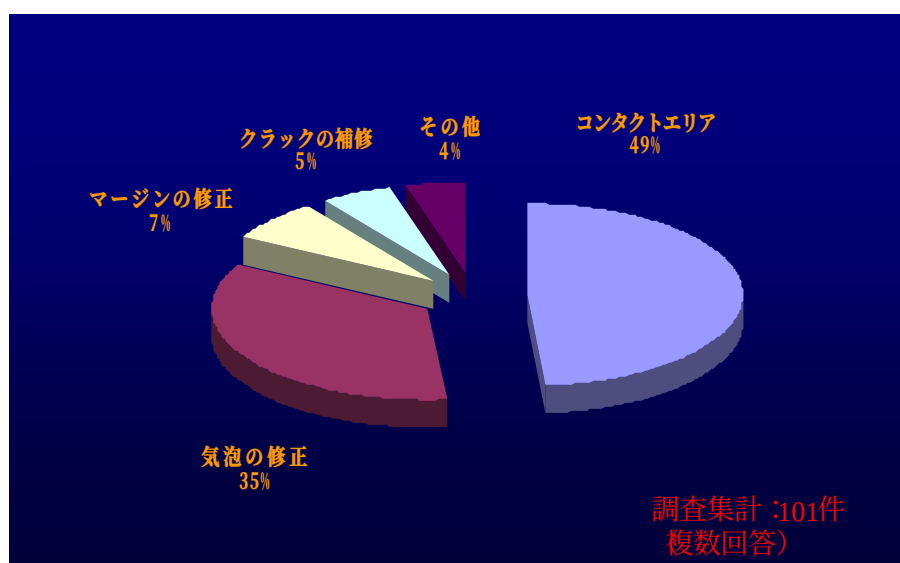


図 5.3-2 補修用陶材の使用用途

Table 5.3-1 Products name and producing country of commercial
porcelains for tests used

Products	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
Producing country	Japan	Japan	Japan	Germany	U.S.A	Liechtenstein
Repairing						
	Supplement	ADDMATE	ADD-ON	Korrektur	CORRECTION	Korrekturmasse
	T	T	T	K	LIGHT	KM
Dentine/Enamel						
	TRANSLUCENT	ADDMATE	ADD-ON	Transpamasse	ENAMEL	Transpa
	T-Glass	To	T-GLASS	TC	Clear	N

Table 5.3-2 Firing schedule of repairing and dentine/enamel porcelain light (A, B, C, D and E are other company's products)

	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
Starting temp.	600	450 (600)	650 (680)	550 (600)	450	403
(°C)						
Vaccume on						450
(°C)						
Temp. rise rate	60	45	50	55	55	60
(°C/min.)					(35)	
Vaccume off	790~830	670~690	840~850	850	710	749
(°C)		(920~930)			(760)	(869)
Firing temp.	(900)	680~700	(920~930)	(910)	730	750
(°C)		(930~940)			(760)	(870)
Holding time	1	0	0	1	0	1
(min.)					(0.5)	
※() : Dentine/Enamel						

Table 5.3-3 Composition and coefficient of thermal expansion of noble metal for dental ceramics for tests used

Products	Composition (%)					C.T.E(50~500°C)
	Au	Pt	Pd	Ag	Rests	($\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
QUINTESS 52	52.0	1.0	28.0	15.0	4.0	14.5
QUINTESS 35	35.0	–	56.0	–	9.0	13.7
STATUS II	–	60.5	–	27.5	12.0	14.8

1) X線回折分析

各補修陶材の結晶質の同定を X 線回折装置 MXP3HF (マックスサイエン

ス社製、Cu K α 、モノクロメーター)を用いて行った。またリューサイトについては、主要なピーク 12 本から結晶量を求めた。

2) 熱膨張

試験片の作製は、ステンレス製治具を用いて乾式で 784N (80kgf/cm²) の荷重で角柱状 (5.0×6.5×23.0mm) に成型した。焼成は歯科用ポーセレンファーンエス (デンケン社製) を用い表 4.3-2 に示す各陶材指定の焼成スケジュールで行った。なお、試験片は各陶材につき 2 検体作製した。試験片の調整は、エメリー紙 (#180) を用いて 4.0×5.0×20.0mm、両端面の平行度が±0.025mm 以内となるように軸方向に垂直に調整した。測定は熱膨張測定機 TD5010S (マックスサイエンス社製) を用いて大気中にて昇温速度 5°C/min で行い 50～500°C の平均線膨張係数を求めた。また、ガラス転移温度が 500°C 以下のものについては、50～400°C の平均線膨張係数を求めた。

3) 粒度分析

測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2000A (島津製作所社製) を用いて行い、粒度形状は、走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ製) を用いて観察を行った。

4) 補修部の観察

試験片の作製は、表 4.3-1 に示す各社デンチン・エナメル陶材を乾式で 588N (60kgf/cm²) の荷重でステンレス製治具を用いてペレット状 (直径 ϕ : 11.5、厚さ t : 5.0mm) に成型し、焼成は歯科用ポーセレンファーンエス (デンケン社製) を用い、表 5.3-2 に示す焼成スケジュールで行った。なお、ゼオセライト、D、E 陶材は、未焼結であったため焼成温度のみを変更して未焼結が生じない温度で焼成した。

変更した焼成温度は、ゼオセライトで 930℃、D 陶材で 770℃、E 陶材で 890℃とした。焼成したペレットは耐水研磨紙#180～#2000 で厚みを 2mm に整えた。次いで、 ϕ 11.5mm の中央部にアルミナポイントを用いて (ϕ 2.5, t 1 mm) 半円状の窩洞を形成し、蒸留水中で超音波洗浄器を用いて洗浄した。洗浄した焼成ペレットの中央窩洞部に、補修陶材を通法に従い築盛・焼成した。焼成は試し焼きを行い A, B, D, E 陶材は未焼結であったため焼成温度のみを変更し未焼結が生じない温度で焼成した。変更した陶材の焼成温度は A 陶材で 740℃、B 陶材で 870℃、C 陶材で 760℃、D 陶材で 780℃とした。焼成したペレットは樹脂に包埋し、耐水研磨紙#180～#2000 で研磨後、ダイヤモンド液 (3 μ m、1 μ m) で鏡面に仕上げた。試験片はエタノールで表面を洗浄し、試験試料とした。観察は、走査型電子顕微鏡 S-3500N (日立サイエンスシステムズ社製) を用いて補修部の観察を行った。さらに、これらの組織を詳細に観察するため、同試料をフッ化水素水溶液 (10vol%) を用いてエッチング処理を行い、同様に観察を行った。

5) 溶解試験

試験片の作製は、各補修用陶材共に蒸留水を用いて練和し、樹脂製治具 (ϕ : 16.0, t : 1.6mm) を用いて各陶材メーカーの指示に従い築盛・焼成した。表 4.3-2 に示すメーカー指示の焼成スケジュールで 1 回の真空焼成および 1 回の大気焼成を行った。なお、A, B, D, E 陶材は未焼結であったため焼成温度のみを変更し未焼結が生じない温度で焼成した。変更した陶材の焼成温度は A 陶材で 750℃、B 陶材で 880℃、C 陶材で 770℃、D 陶材で 795℃とした。焼成した試験片は、蒸留水で洗浄後、150℃で 4 時間乾燥させ試験片とした。試験片は 5 個作製

し、質量を 0.1mg の精度で計量し、試験後の質量変化を算出した。試験は、JIS T 6516 に従いガラスろ過板上に試験片を置き、抽出器にセットして、酢酸水溶液（4vol%）で 16 時間還流抽出を行った。

6) 組成分析

組成分析は蛍光 X 線分析装置 RIX2000（理学社製）を用いて測定した。

7) 黄変試験

試験片の作製は、各陶材に銀微粉末（平均粒径：約 $5\mu\text{m}$ ）を 0.1wt% 混合した。混合粉末はステンレス製治具を用いて乾式で 588N（60kgf/cm²）の荷重でペレット状（ $\phi 11.5$, t 2.0mm）に成型し、表 4.3-2 に示す各社焼成スケジュールで真空焼成 1 回を行い試験片とした。なお、A, B, D, E 陶材は未焼結であったため焼成温度のみを変更し未焼結が生じない温度で焼成した。変更した陶材の焼成温度は A 陶材で 740℃、B 陶材で 870℃、C 陶材で 760℃、D 陶材で 780℃とした。測定は紫外・可視分光光度計 V-550（日本分光社製）を用いて、反射スペクトル分析を行い銀微粉末添加と銀微粉末添加なしによる色差（ ΔE^*ab ）を求めた。

8) 金属焼付修復物の作製

メタルフレームは、表 4.3-3 に示す銀含有量と熱膨張係数の異なる 3 種の合金クインテス 35、クインテス 52、ステイタス II（山本貴金属地金社製）を用いて、上顎前歯 3 本ブリッジとし、メーカー指示に従い鑄造、加工を行い作製した。築盛・焼成は、オパーク材を塗布焼成後、象牙質部分をトランス陶材で築盛した。焼成は、真空焼成およびセルフグレーズを想定した大気焼成を 1 回ずつ行った。次いで、エナメル

質部分に接する表面層を研削材で一層切削した後、各補修陶材で築盛・焼成した。また、B, D, E 陶材は未焼結であったため焼成温度のみを変更し未焼結が生じない温度を確認後、再度作製した。変更した陶材の焼成温度は B 陶材で 870℃、D 陶材で 745℃、E 陶材で 770℃とした。焼成した 3 本ブリッジは研削、研磨材で陶材表面を仕上げた。したがって、3 本ブリッジは、陶材 6 種類に対してそれぞれ合金 3 種類の合計 18 検体を作製した。

4.3.3 結果・考察

1) X線回折分析

図 5.3-3 に、各社補修陶材の X 線回折パターンを示す。A 陶材は X 線回折ピーク示さず非晶質であることが分かる。他方、ゼオセライト、B, C, D, E 陶材にはリューサイト結晶を含んでおりその含有量は、D 陶材の 4.8%からゼオセライトの 28.1%であった。また、C, D 陶材には少量であるが立方晶のリューサイト結晶を含んでいることも分かった。

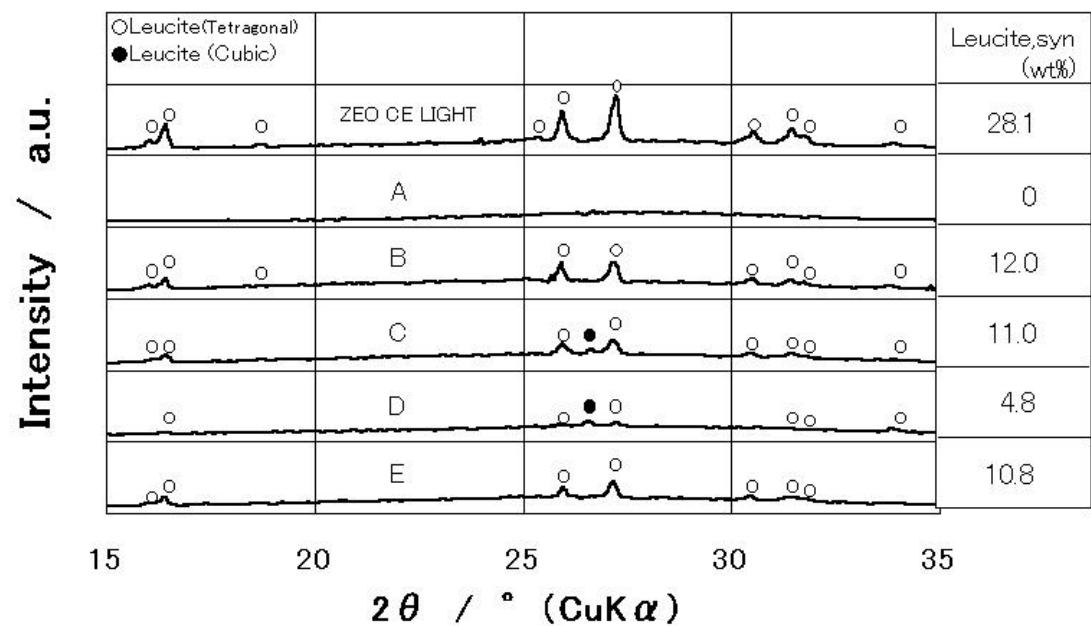


Figure 5.3-3 X-ray patterns and leucite contents of repairing porcelain powder (A, B, C, D and E are other company's products).

2) 熱膨張

図 5.3-4 に、各社補修陶材の熱膨張係数を白棒で示す。ここで、A, C, D, E 陶材は、ガラス転移温度が 500℃以下であったため 50℃から 400℃

間の値を採用した。補修陶材の熱膨張係数は、B 陶材の 9.2 からゼオセライトの $13.2 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ まで幅広い設定であることが解る。

また、B 陶材は、X 線回折分析結果から C, E 陶材とほぼ等量のリューサイト結晶を含んでいるにもかかわらず 9.2 と低い熱膨張係数を示ことからマトリックスガラス組成が大きく異なることを示唆している。他方、デンチン・エナメル陶材の 4 回焼成後（3 回の真空焼成と 1 回の大気焼成）の熱膨張係数を図中黒棒で示す¹⁾。ここで、補修用とデンチン・エナメル陶材との熱膨張係数の差は、ゼオセライトの 0.6 から B 陶材の $3.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲にある。他方、メタルセラミックスシステムにおいて陶材と合金の熱膨張係数値が等しいか $0.5 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 合金の方が高い設計が良好とされている²⁾。したがって、補修用陶材とデンチン・エナメル陶材間にも同様な関係が望まれる。補修用陶材とデンチン・エナメル陶材の熱膨張係数の差がゼオセライト、D, E 陶材では、 $1.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以内と理想的な設計である。他方、A, C 陶材では、その差が $1.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上、B 陶材については、 $3.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ の差がある。つまり、熱膨張の差により応力が発生し焼成後の冷却によってクラックを生じることが予測される。

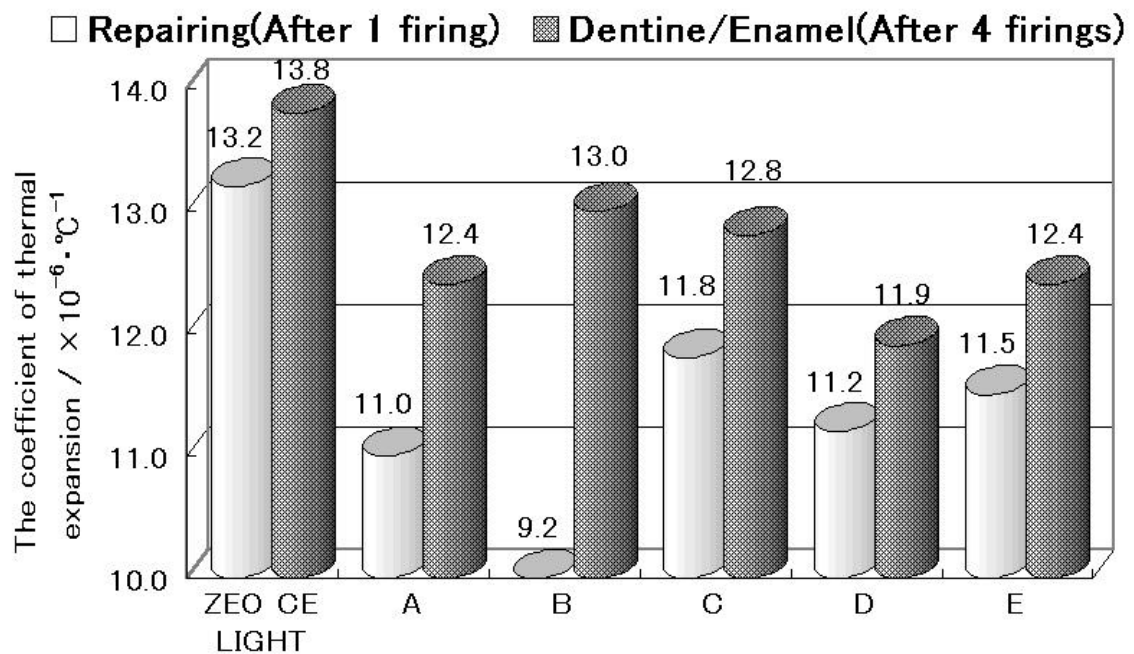


Figure 5.3-4 The coefficient of thermal expansion of dentine/enamel and repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

3) 粒度分析

図 5.3-5 に各社補修陶材の粒度分布曲線を示す。粒度は各社陶材共に $0.3 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある。微粉末は、C 陶材で最も多く、積算割合 10%で $2.3 \mu\text{m}$ と最も細粒設計をとっている。トップピークは、B

陶材が 15 μm で最も小さく、ゼオセライトが次いで 35 μm 、A, C, D, E 陶材は 50～60 μm であった。最大粒子径については、ゼオセライト、B 陶材が 140 μm 、C 陶材が 210 μm 、A, D 陶材が 250 μm 、E 陶材が 300 μm 以上でカットした粉体となっている。各陶材に共通点がなく、それら粒度設計は築盛や成形に関する作業性、焼成に伴う焼結性や収縮率に影響を及ぼすものと考えられる。図 5.3-6 は、各社補修陶材の SEM 写真であるが、いずれの陶材もエッジを持った破碎粒子で構成されていることが分かる。

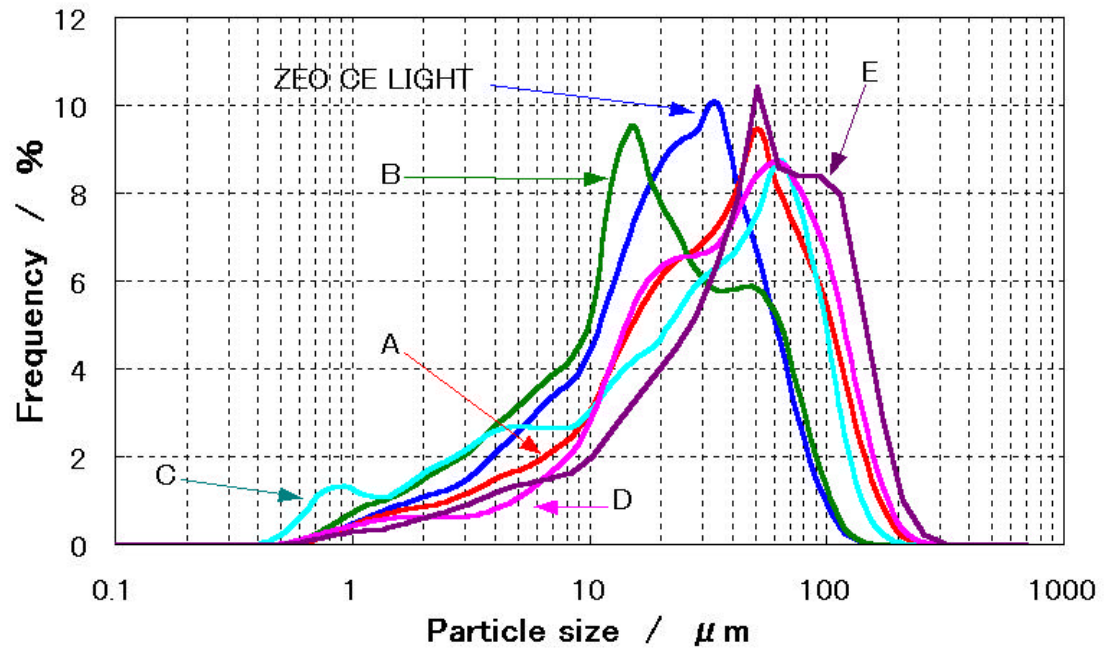


Figure 5.3-5 Particle size distribution of repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

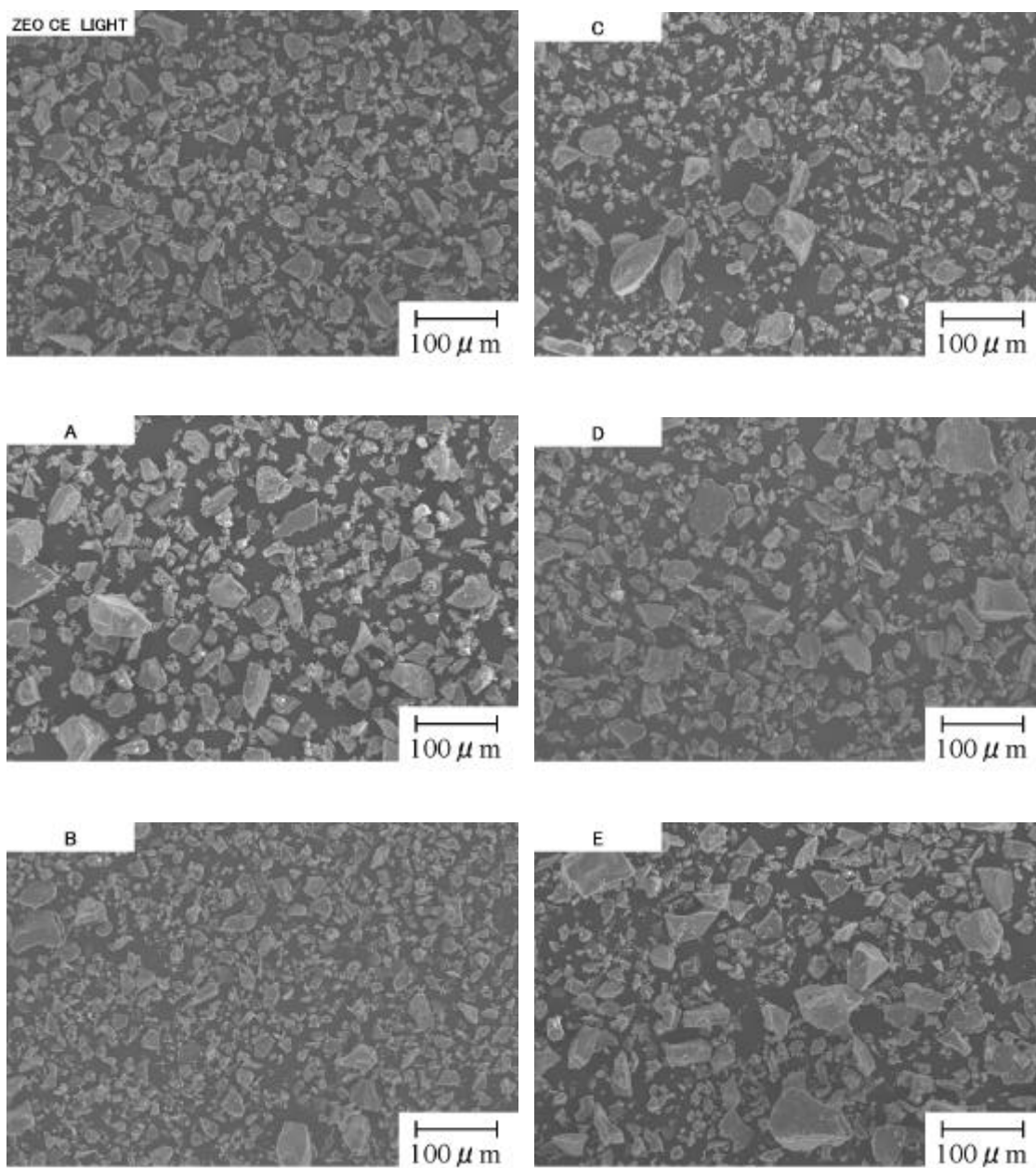


Figure 5.3-6 SEM micrographs of powder of repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

4) 補修部の観察

図 5.3-7,8 は、補修部位の SEM 写真である。図 5.3-7 は、研磨表面を示し、図 5.3-8 は補修部位を識別し易くするためにエッチング処理

を行った同試験片の表面である。A 陶材はエッチングの有無を問わず補修部が明瞭に識別できた。これは、結晶質を含まない非晶質であるためと推測される。

また、C 陶材は補修部界面に約 $20\mu\text{m}$ の気泡が観察されるが、この陶材には多量の微粉末を含み、発砲したものと推測される。また、ゼオセライト、E 陶材は、単に研磨だけでは識別できなかったがエッチングによって補修部位が可能となった。これは、結晶の分布状態の違いによることを示唆している。B, D 陶材は、補修部位の観察が困難であった。

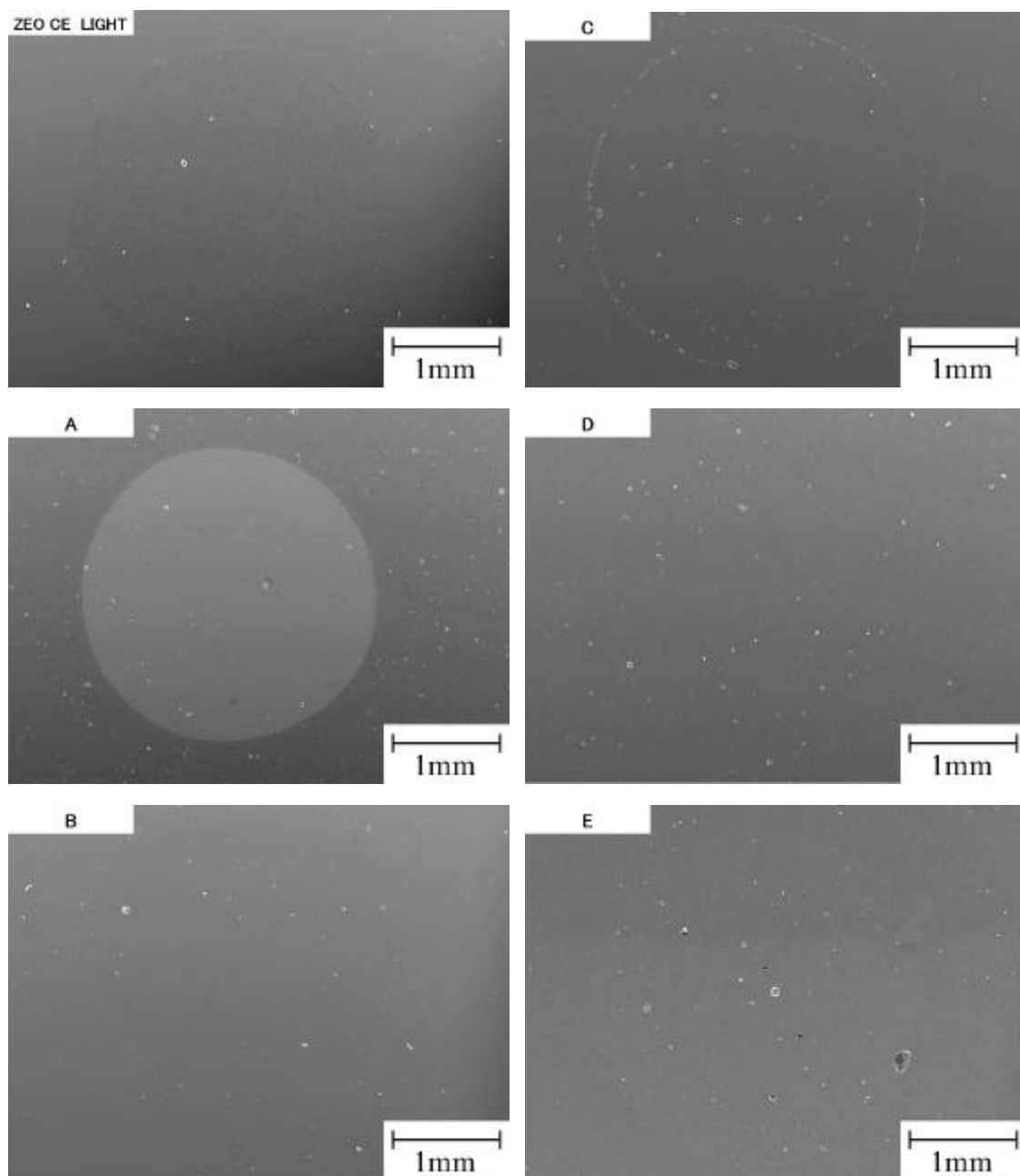


Figure 5.3-7 SEM micrographs of the polished interface repairing and dentine/enamel porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

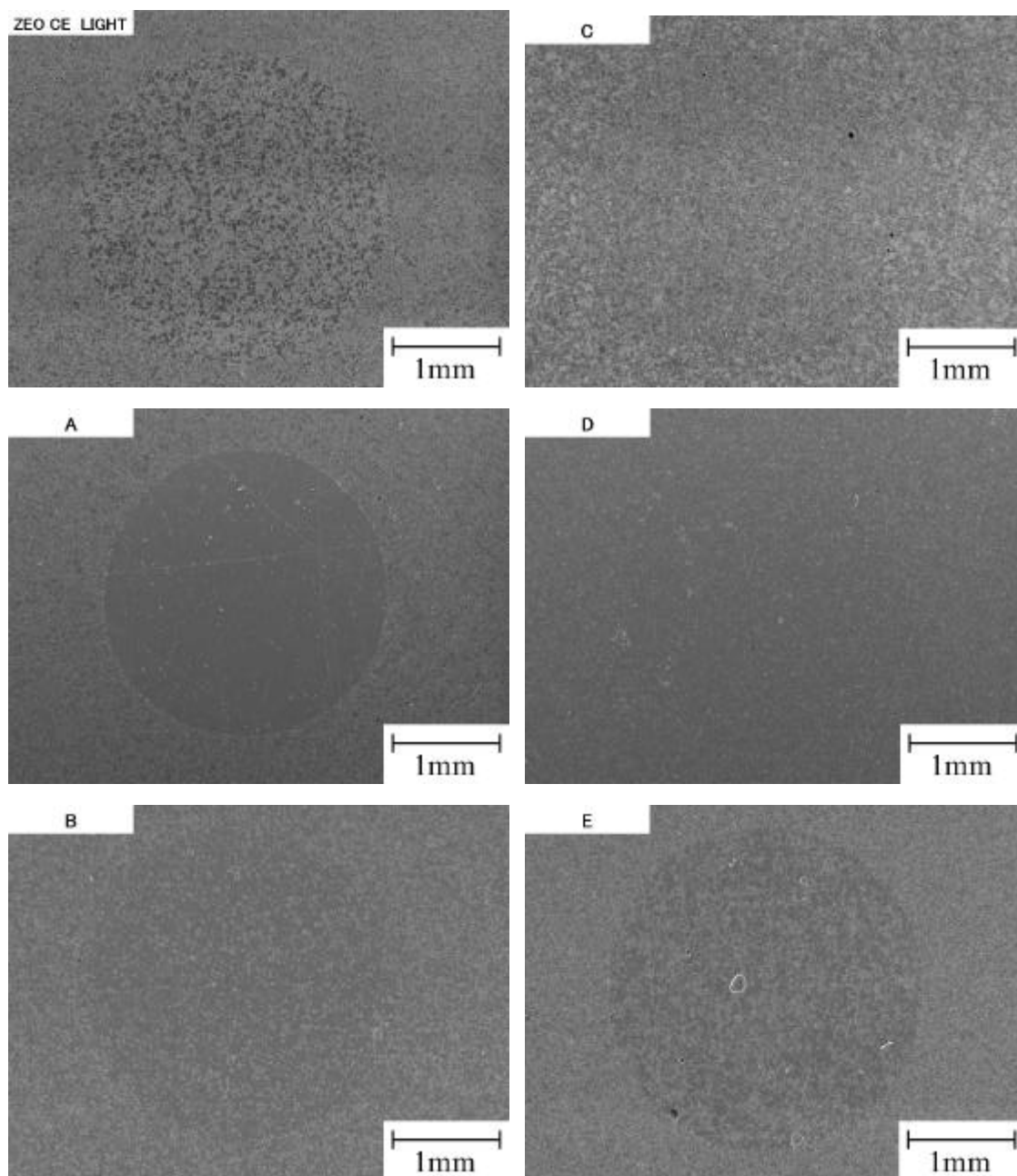


Figure 5.3-8 SEM micrographs of the etched interface repairing and dentine/enamel porcelain (A, B, C, D and E are other company's products). 溶解試験

図 5.3-9 に、4%酢酸水溶液中での溶解率を示す。A 陶材を除く他の陶材は、0.03%以下で高い化学的耐久性を示した。A 陶材は、溶解率 0.113%と化学的耐久性に乏しく、JIS 規格値（T 6516：デンチン・エ

ナメル陶材の溶解率 0.05% 以下) と同様な化学的耐久性が厳に望まれる。

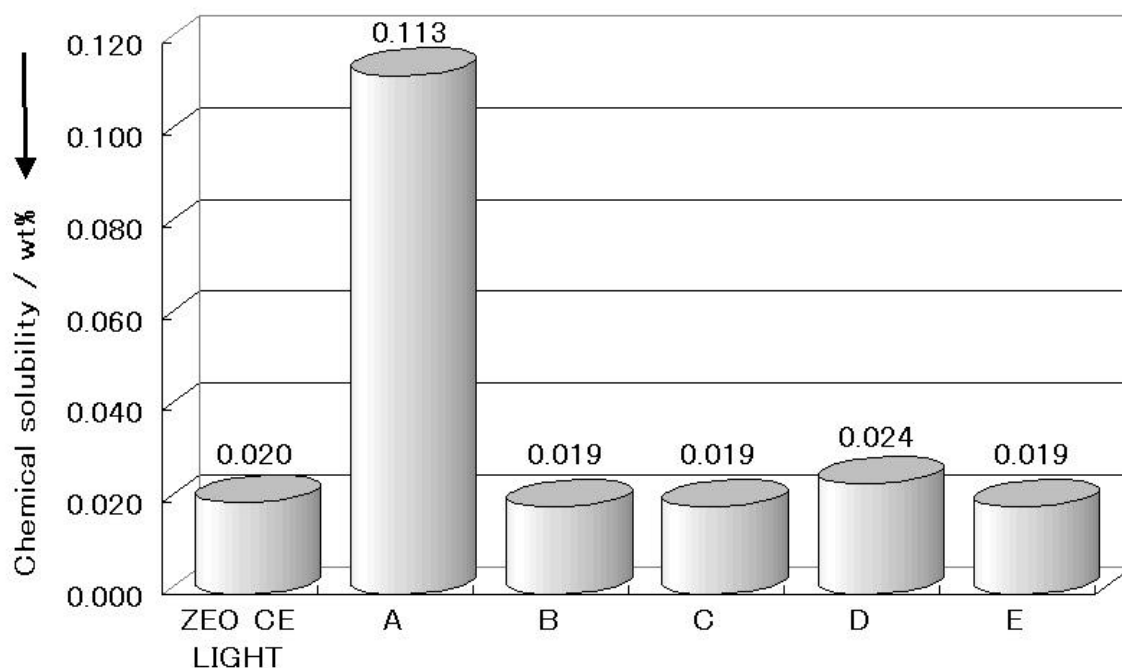


Figure 5.3-9 Chemical solubility of repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

6) 組成分析

表 5.3-4 に蛍光 X 線分析組成を示す。全ての陶材は SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O を主要成分としている。

A 陶材は、高化学的耐久性成分である SiO_2 , Al_2O_3 含有量が少ないことから、高い溶解率を示し化学的耐久性に劣ることが理解できる。

また、高屈折率を与える BaO 含有量が多いことから、エッチングの有無を問わず補修部が明瞭に観察されたことが考えられる。

D 陶材は A 陶材を除く他の陶材より Al_2O_3 含有量が少なく X 線回折結果よりリューサイト結晶含有量が低いことと符合する。また、D 陶材のみ有色陶材であったことから SnO は着色剤であること³⁾が分かる。

E 陶材では、他と比較して ZnO, SrO, ZrO_2 含有量が高い。ZnO は高化学的耐久性を目指していると思われるが、SrO, ZrO_2 の目的は不明である。他方、B, C 陶材は著しい毒性をもつ Sb_2O_3 を含有している。アンチモン酸化物は、5 価の場合、すなわち Sb_2O_3 および $NaSbO_3$ の形では無毒であるとされているが、3 価のアンチモン Sb_2O_3 は著しい毒性を示す。また、アンチモンは溶融ガラス中で 5 価の形を取る場合もあるが、溶出されるのは常に 3 価のアンチモンである⁴⁾。つまり、生体材料としてアンチモンのような劇毒物は、少量といえども理解できないと考えて差しつかえなからう。

Table 5.3-4 Composition of repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products)

	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
SiO ₂	62.12	55.06	63.53	63.42	61.08	59.76
Al ₂ O ₃	12.78	8.25	15.77	14.05	8.91	11.66
K ₂ O	11.82	16.71	7.40	11.73	10.79	10.51
Na ₂ O	10.34	5.73	10.63	9.11	8.76	7.56
F	0.38	1.98	-	0.33	0.11	1.03
P ₂ O ₅	-	-	0.01	0.01	0.02	Traces
SO ₃	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Cl	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02
MgO	0.37	0.02	0.62	0.02	4.31	-
CaO	1.41	0.81	1.74	0.30	2.35	1.43
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.47
Fe ₂ O ₃	0.01	0.03	0.08	0.04	0.07	0.02
ZnO	Traces	-	Traces	-	0.07	4.05
SrO	Traces	0.17	0.01	0.04	Traces	1.93
Rb ₂ O	Traces	Traces	0.01	0.10	Traces	-
Y ₂ O ₃	0.05	0.19	-	0.02	-	0.05
ZrO ₂	0.07	-	0.13	0.02	0.02	1.49
SnO ₂	-	-	-	-	0.76	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.04	0.28	-	-
BaO	-	10.03	-	-	-	-
PbO	-	-	Traces	0.01	-	-
CeO ₂	0.46	0.97	-	0.46	0.20	-
Tb ₄ O ₇	0.15	-	-	-	2.51	-
Li, B : Non-Analysis						(wt%)
Traces:<0.01						

7) 黄変試験

図 5.3-10 に黄変試験結果を示す。ゼオセライト、および D 陶材は色差 ΔE^* 値が 20 以下で銀による黄変が抑制されていることが分かる。A, C 陶材は色差 ΔE^* 値が 25 以上を示し、B, E 陶材が色差 ΔE^* 値で 40 以上の色差を示した。これは、組成分析結果から銀によるガラスの黄変抑制効果を持つ CeO₂ が含有されていない⁵⁾。つまり、銀コロイド

によるガラスの着色が多く現れている事を示し、義歯作製条件によっては黄変の可能性を示している。

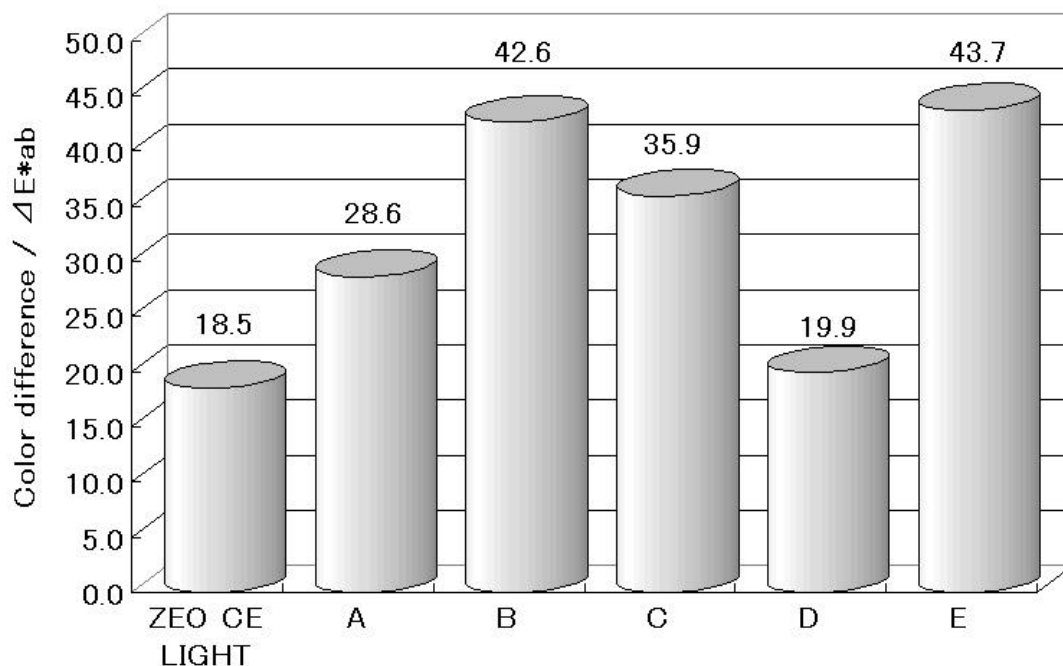


Figure 5.3-10 Yellowish discolorations by silver of repairing porcelain (A, B, C, D and E are other company's products).

8) 金属焼付修復物の作製

図 5.3-11 に金属焼付修復物の 1 部を示す。B 陶材のみクラックが認められ、他の合金との組み合わせにおいても全てで同様なクラックが発生した。これは、合金と陶材の熱膨張係数の違いではなく、ベースとなるデンチン・エナメル陶材と補修陶材の熱膨張差によりクラックが発生したものと推測される。

また、銀含有合金（クインテス 52、ステイタスⅡ）を使用したケースにおいて、D 陶材のみに黄変は認められたが、補修陶材使用部位は黄変していなかった。さらに、銀含有量の多いステイタスⅡでは、著しい黄変を示した。これは、D 陶材自体が黄変し易い陶材であること⁶⁾を示唆している。

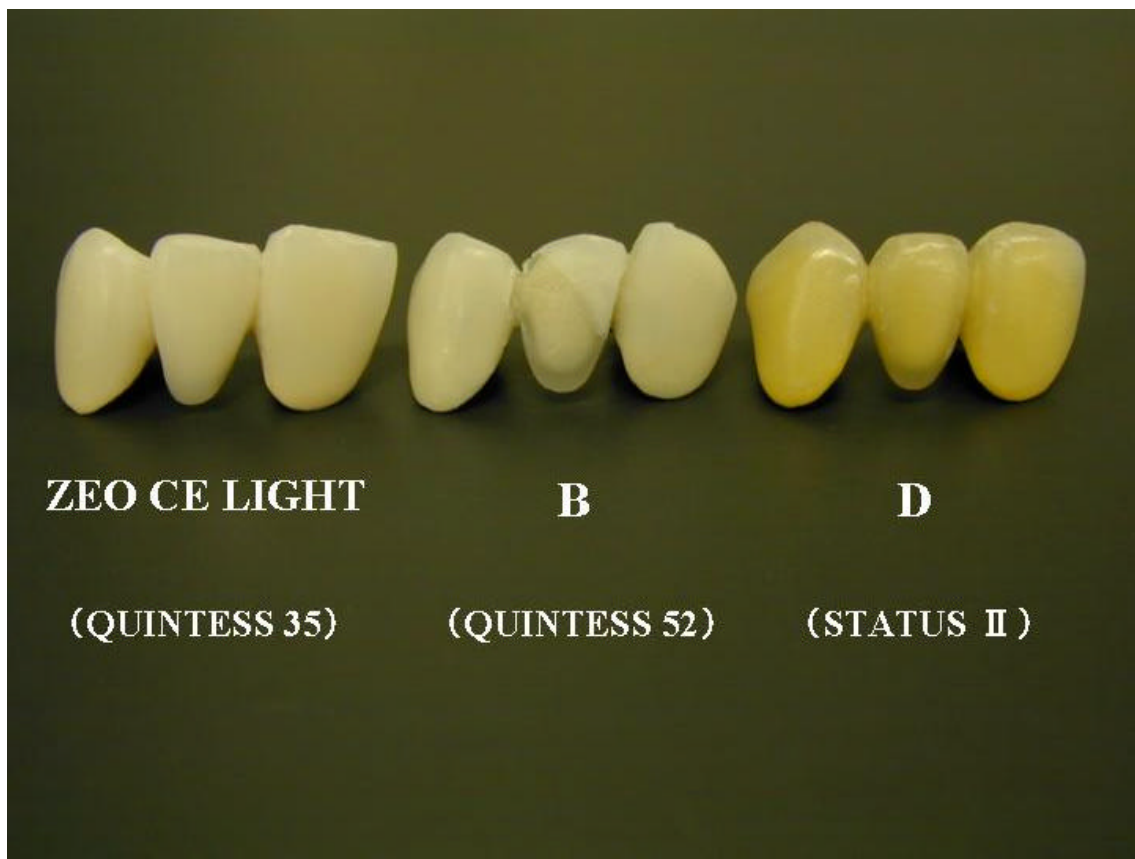


Figure 5.3-11 Metal-ceramic restorations (B and D are other company's products).

Table 5.3-5 Evaluation on tests of commercial repairing porcelain

	ZEO CE LIGHT	A	B	C	D	E
Producing country	Japan	Japan	Japan	Germany	U.S.A	Liechtenstein
C.T.E ^{*1} ($\Delta \alpha / \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	○ (0.6)	△ (1.4)	× (3.8)	△ (1.0)	○ (0.7)	○ (0.9)
Firing temp. ^{*2} ($\Delta T / ^\circ\text{C}$)	○ (70~110)	○ (240~250)	○ (80)	○ (60)	× (30)	○ (120)
Solubility ^{*3} (Loss / wt%)	○ (0.020)	× (0.113)	○ (0.019)	○ (0.019)	○ (0.024)	○ (0.019)
Interface	-	-	-	bubbles	-	-
Yellowish Discoloration ^{*4} (ΔE^*ab)	1 (18.5)	3 (28.6)	5 (42.6)	4 (35.9)	2 (19.9)	6 (43.7)
Clinical examination	-	-	Crack	-	Yellowish	-
*1 ○ < 1.0 ≤ △ < 2.0 ≤ × $\Delta \alpha$: Difference of the C.T.E of dentine/enamel and repairing porcelain						
*2 × ≤ 50 < ○, ΔT : Difference of firing temp. of dentine/enamel and repairing porcelain						
*3 ○ ≤ 0.05 < ×						
*4: Ranking						

5.3.4 結 言

歯科金属焼付用陶材の補修用陶材について、諸物性、補修部の観察、黄変、臨床的検討を行い考察した。その結果、ゼオセライトは、補修用陶材としての要件である熱膨張と耐溶解性を併せ持ち、さらに、黄変や臨床的検討などの各物性値において優れていることが明らかになった（表 4.3-5）。これらの実験結果は、以下のように総括できた。

1. A 陶材は、唯一非晶質で、作業温度が 680～700℃と最も低温で作業することが可能な陶材であったが、溶解率が 0.113wt%と高く化学的耐久性に劣っていた。
2. B 陶材は、臨床的試験で合金の熱膨張係数を問わず、陶材にクラックが発生した。これは、熱膨張係数においてデンチン・エナメルと補修陶材の差が $3.8 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ である事が原因と考えられた。
3. C 陶材は、補修部の観察で界面に気泡が多数観察された。これは、微粉末の割合が高いことによると推測できた。
4. D 陶材はトランス陶材に黄変が観察されたが、補修陶材自体の黄変は観察されなかった。
5. 組成分析より、B, C 陶材は著しい毒性をもつ Sb_2O_3 を含有していることが分かった。

この論文は、山添正稔，山本裕久，安楽照男：金属焼付用補修陶材，第 23 回日本歯科技工学会で発表した。（2001 年 8 月 26 日）

参考文献

- 1) 星川武，山添正稔，田中秀和，山本裕久，安楽照男，大田陸夫：新しい陶材“ゼオセライト”の開発と臨床－貴金属メーカーの挑戦－Part 1（メタルの現状，陶材の製法，粉体物性および熱膨張特性），QDT 25(6)：42～48，2000.
- 2) 木村博：歯科理工学，252，クインテッセンス出版，東京，1991.

- 3) 作花済夫：ガラスの事典，244～247，朝倉書店，東京，1993.
- 4) 素木洋一：釉とその顔料，387～388，技法堂出版，東京，1979.
- 5) 山添正稔，田中秀和，星川武，山本裕久，安楽照男：ガラスセラミックス及びその製造方法，特願 2000-133619.
- 6) 星川武，山添正稔，田中秀和，山本裕久，安楽照男，大田陸夫：新しい陶材“ゼオセライト”の開発と臨床－貴金属メーカーの挑戦－Part 2(光学特性，機械的および接着強さ，溶解性)，QDT 25(7)：50～62，2000.

第6章 総括

本論文では、筆者が勤務する山本貴金属地金(株)で企画、研究開発から事業化までを行った歯科用セラミックスについての研究を基礎とし、本高知工科大大学院工学研究科起業家コースにおいて得られた新しい知識と学識を加え、起業実践のもとに、総括的にまとめたものである。

第1章では、本研究開発および事業化のテーマである歯科用セラミックスについて、分類、歴史、特長、物理・化学的物性から製造工程とセラミックス製義歯の作製工程までをまとめた。

第2章では、歯科業界のマーケットと山本貴金属地金(株)の位置付けを述べ、どうして歯科用セラミックスであったのかと事業化計画を交えて研究開発の背景について記述した。

第3章では、これまで行ったニーズ調査と開発コンセプトさらに、本研究開発で得られた特許について記述した。

第4章では、中小企業にとって困難である新規事業立ち上げに必要な資金調達について山本貴金属地金(株)がこれまで獲得した補助金について記述した。

第5章では、開発した歯科用セラミックスの機械的性質、光学的特性の蛍光性、補修用セラミックスについて、他社市販品との比較試験検討結果について記述した。その成果をまとめとして下記に示す。

1. ニーズ分析を行い、6つの開発コンセプトを目標とした。
2. 資金調達として、補助金の活用。
3. 開発コンセプトを技術的、実験的解明により、9つの高性能を持った歯科用セラミックスの開発を達成(特許出願国4件)。

4. 今後の経営戦略の柱を築いた。

最後に、本章では、総括として新歯科用セラミックス『ゼオセライト』の製品説明と現在の事業化状況と今後の課題について下記に記述する。

新歯科用セラミックス『ゼオセライト』ニーズに応えうる 6 つの開発コンセプトから、従来品を超えた画期的な“陶材”ついに誕生！

本品は、陶材焼付用貴金属メーカーが、独自の歯科用貴金属技術と多くのノウハウから、陶材との適応性や接着技術等の情報収集に長年取り組んで開発した製品である。また、開発コンセプトではセラミストやデンティストのニーズに応えうる焼付用金属にとって最適な陶材として①天然歯と同様な蛍光②天然歯の微妙な色調再現③安定な熱膨張によるクラック防止④強固な接着⑤理想的な焼成温度⑥安全性に優れた黄変抑制を掲げ、約 5 年間で完成した陶材が“ゼオセライト”である（国内・国外特許出願中）。

本品の特徴は、蛍光性についてこれまでの陶材とは異なり、特殊化合物の使用により天然歯の持つ蛍光特性を忠実に再現する事に成功したまったく新しい陶材（スーパーオペーク、ガムを除くすべての陶材に蛍光性を付与）である。色調は、ビタシェードを基本色とし、より白い歯のための“0”を A, B シェードに追加。さらに、より天然歯の微妙な色調を再現するために、オパール効果等をもった特殊陶材“アクセント”をラインナップ（全 121 色）。また、ステインは内部用としても併用でき、基本的な築盛から多様なテクニックにも対応。

メタルとの組み合わせでは、幅広いメタル（熱膨張係数：13.7~15.0）への適応に対応した画期的な陶材である。これまでのメタルセラミッ

クスシステムでは、熱膨張のミスマッチにより陶材にクラックの発生が見られる。しかし、本品では独自の技術でリュウサイト結晶（約 5 μm ）を均一に安定化しており、繰り返し焼成における熱膨張の安定性とクラックの抑制をさらに拡大することに成功した。また、オペーク陶材に接着効果の向上とメタル酸化膜の違いによる色調補正効果を目的とした“スーパーオペーク”をラインナップ。特殊微粒子の採用で、メタルの種類を問わず接着強さが飛躍的に増大した。焼成温度帯は 790～920℃で、メタルフレームや前ろう材の変形の心配がなく、後ろ着時にも陶材の表面性状が悪影響を受ける心配がない。つまり、金属焼付用陶材として最も理想的な焼成スケジュール設計に工夫されている。さらに、高い曲げ強さ（125MPa）と硬さ（HV 485）が天然歯に近いことから、対合歯への磨耗抑制が期待され、口腔内装着後もクラックやハクリ等のトラブルの心配がなく、これまでにない高性能なメタルセラミックス修復物の実現を可能にした。

生体親和性と安全性に優れた陶材としての配慮では、これまで、多くの陶材には銀による陶材の黄変抑制のために有害元素（アンチモン）が使用されている。本品は、新規な技術（酸化セリウム）により有害元素を使用せずに優れた黄変抑制効果を実現させた。

以上のことから本品は光学、機械、化学的な理工学上の物性において従来品を上回る最高性能を発揮することが明らかである。つまり、「審美性」「耐久性」「生体親和性」「安全性」を兼ね備えた理想的な新陶材と言える。

さらに、売上額に占める原料の割合が本セラミックス(2.45%)は、当社既存金属製品(84.1%)と比較すると遥かに低いことから、グローバル

ゼーションに富んだ製品であることが明らかである。

現在の事業化状況と今後の課題

表 6.1 に 2001 年度ゼオセライトの出荷額と表 6.1 に 2000 度の歯科用セラミックス（歯科金属焼付用陶材）の生産量と出荷量の動向を記載した。

平成 13 年 5 月より試験的な生産販売を開始してきたが、現在の生産工程では国内総生産量の約 10%（100Kg/月）が限界である。2002 年の正式発売に向けて生産ラインの拡充と効率化を図るとともに、最近の傾向として物理・化学的特性については、材料の高性能化に伴いほぼ満足されてきているが、欠陥のない高付加価値を有するニーズの要求は、多く未だ解決されていないのが現状である。

これらの高付加価値を、具体的数値に示すと作業温度 $900^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ において、収縮は 13% 以下、色調は天然歯再現のため色差が 1 以内であり、表面性状は良好で、白濁や気孔があってはいけない。これらを解決し、量産化 3 年後は国内シェア 40%（2.5 億円）以上の販売量が期待出来る。加えて、国内に限定することなく海外（既に、インド、韓国、ニュージーランド、タイ、フランスからの問い合わせがある）へと販路を拡大でき、海外では、約 10 億円を目標にしている。

表 6.1 に 2001 年度ゼオセライトの出荷額

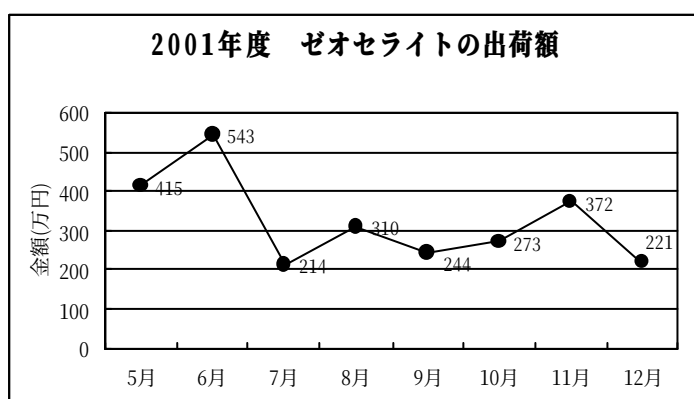
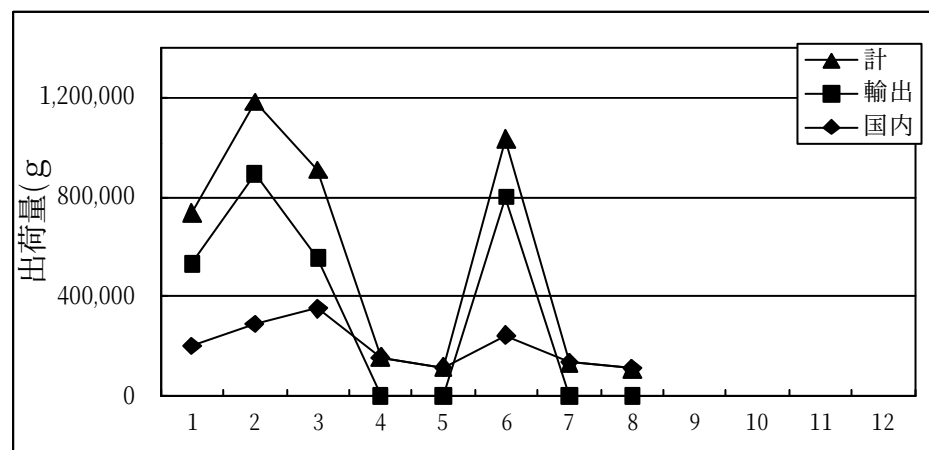
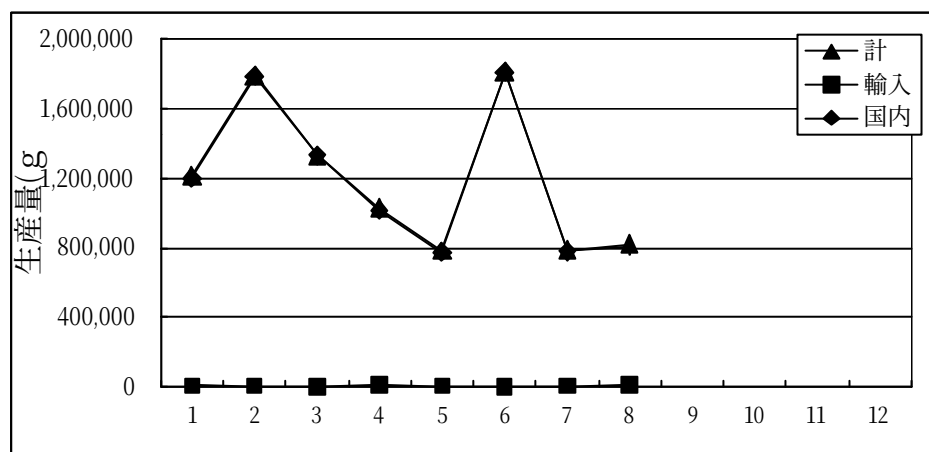


表 6.1 に 2000 度の歯科用セラミックスの生産量と出荷量の動向

月	品目	生産量(g)			出荷量(g)			月末在庫
		国内	輸入	計	国内	輸出	計	
1	20	1,202,807	9,966	1,212,773	201,162	531,389	732,551	1,724,178
2	18	1,789,869	4,565	1,794,434	289,322	893,173	1,182,495	1,558,957
3	24	1,333,295	2,159	1,335,454	352,986	556,201	909,187	1,504,398
4	7	1,015,575	13,042	1,028,617	153,338	0	153,338	1,866,225
5	6	778,295	6,301	784,596	115,763	0	115,763	1,696,837
6	22	1,810,184	3,462	1,813,646	243,954	799,071	1,034,025	1,708,234
7	6	779,480	8,816	788,296	134,255	0	134,255	1,716,159
8	4	809,660	13,926	823,586	109,567	0	109,567	1,560,490
9								
10								
11								
12								
合計	107	9,519,165	62,237	9,581,402	1,600,347	2,779,834	4,371,181	13,335,478
平均	13.375	1,189,896	7,780	1,197,675	200,043	347,479	546,398	1,666,935

薬事工業生産動態統計月報より



謝 辞

本論分の終わりに際し、本研究開発を一任いただき、さらに本高知工科大学大学院工学研究科起業家コースでの研究の場を与えていただいた良き先輩であり山本貴金属地金株式会社代表取締役である山本裕久社長に深く感謝申し上げます。

本研究開発を遂行するにあたり、専門外であった私を基礎からご指導頂いた高知県工業技術センターの田村光政氏、山本順氏、川北浩久氏を始め、工業技術センター職員の皆様に深く感謝いたします。

また、中川粉株式会社常務取締役の中川晴雄氏には粒度分析や生産機械の選定で終始お世話になりました。併せてお礼申し上げます。

本研究に際して、多大なアドバイス、評価を頂いた大阪セラミックストレーニングセンター所長兼本学大学院工学研究科材料開発コースの片岡繁夫氏を始めモニターにご協力いただきました歯科医、セラミストの皆様に感謝申し上げます。

本研究に際して、ご指導頂いた山本貴金属地金株式会社取締役安楽照男常務、星川武理事に感謝すると共に、連日連夜遅くまで事業化まで共に戦ってきた部下に感謝申し上げます。

本学工学研究科起業家コースにおいて、若輩者である私に助言や励ましを頂き、また共に学んだ起業家コース 2 期生の皆様に感謝申し上げます。

本論分を作成するにあたり、懇切丁寧にご指導頂いた小林和彦教授に感謝いたします。

最後に、本学大学院企業家コースの加納剛太教授を始め、本学工学研究科の教職員の皆様からご指導いただきました。ここに心よりお礼申し上げます。