



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112638349 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 201980057514.1

霍尔格·豪普特曼

(22) 申请日 2019.08.22

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据

18192463.0 2018.09.04 EP

代理人 王潜 郭国清

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.03

(51) Int. Cl.

A61K 6/818 (2020.01)

A61K 6/17 (2020.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/057095 2019.08.22

A61K 6/836 (2020.01)

A61K 6/833 (2020.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/049393 EN 2020.03.12

C04B 41/86 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

C04B 35/48 (2006.01)

C03C 3/06 (2006.01)

(72) 发明人 迈克尔·扬斯

杰奎琳·C·罗尔夫

马丁·果兹格尔

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

用于牙科氧化锆制品的上釉组合物、烧结方法以及套件盒

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于给牙科氧化锆制品的表面上釉的上釉组合物。该上釉组合物包含液体、玻璃颗粒和亲水性二氧化硅纳米颗粒。本发明还涉及一种用于烧结多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物的方法。

1. 一种用于多孔牙科氧化锆制品的上釉组合物,所述上釉组合物包含:
液体,
玻璃颗粒,以及
亲水性二氧化硅纳米颗粒。
2. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,亲水性二氧化硅纳米颗粒与玻璃颗粒的重量比率在1:40至1:5的范围内。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,所述液体是极性液体,优选地选自水、醇类、多元醇以及它们的混合物。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,所述亲水性二氧化硅纳米颗粒的特征在于单独的以下特征或它们的组合:
粒度 (D_{50}): 10nm至70nm;
BET表面: $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$
以0.1重量%至5重量%的量存在,
重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,所述玻璃的特征在于单独的以下特征或它们的组合:
以5重量%至40重量%的量存在;
粘度:在1,300°C的温度下为至少 $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$;
热膨胀系数: $1\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 至 $10\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$;
表面张力:在1,300°C下为210mN/m至300mN/m;
在1,100°C至1,350°C的温度下的Littleton软化点粘度;
在1,300°C至1,650°C的温度下的流动点粘度;
粒度 (D_{50}): $1\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$,
重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,所述玻璃的特征在于包含以下组成中的任一种:

SiO_2	80至98	80至98	80至98	80至98	80至98
B_2O_3	0至15	0至15	2至15		
Na_2O	0至5	0至5			
K_2O	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5
Al_2O_3	0至5	0至5	0.1至5	0.1至5	0.1至5
La_2O_3	0至1	0至1			
MgO	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5
CaO	0至2	0至2			
SrO	0至2	0至2			
BaO	0至2	0至2			
Bi_2O_3	0至0.5	0至0.5			

其中的量是以相对于玻璃组合物的摩尔%给出的。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物,所述上釉组合物包含如下量的以下

组分：

液体：60重量%至95重量%，
玻璃颗粒：4重量%至40重量%，
亲水性二氧化硅纳米颗粒：0.1重量%至5重量%，
重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物，所述上釉组合物的特征在于单独的以下特征或它们的组合：

粘度：在23℃下为10mPa*s至3,000mPa*s；
pH值：6至9。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的上釉组合物，所述上釉组合物包含：
60重量%至95重量%的量的液体，所述液体选自水、醇类、多元醇以及它们的混合物，
4重量%至40重量%的量的玻璃颗粒，
所述玻璃颗粒具有1 μ m至40 μ m的粒度(D₅₀)；
所述玻璃颗粒的所述玻璃在1,300℃下具有10⁴Pa*s至10⁷Pa*s的粘度，
0.1重量%至5重量%的量的亲水性二氧化硅纳米颗粒，
重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。

10. 一种制备牙科氧化锆制品的方法，所述方法包括以下步骤：

提供多孔牙科氧化锆制品，
将根据权利要求1至9中任一项所述的上釉组合物施加到多孔牙科氧化锆修复体的表面的至少一部分，
将所述多孔牙科氧化锆制品及其表面上的所述上釉组合物烧结至最终密度。

11. 根据权利要求10所述的方法，所述多孔牙科氧化锆制品的特征在于单独的以下特征或它们的组合：

双轴弯曲强度：15至55，根据ISO 6872:2015进行测定；
维氏硬度：15至150 (HV 0.5)。

12. 根据权利要求10至11中任一项所述的方法，所述多孔牙科氧化锆制品的所述烧结的特征在于以下条件中的任一者：

对于常规烧结：
烧结温度：1,350℃至1,600℃；
持续时间：50分钟至360分钟；
加热速率：1℃/分钟至30℃/分钟；
对于快速烧结：
烧结温度：1,450℃至1,600℃；
持续时间：10分钟至40分钟；
加热速率：60℃/分钟至420℃/分钟。

13. 根据权利要求10至12中任一项所述的方法，所述方法包括以下步骤：

提供多孔牙科氧化锆制品，所述多孔牙科氧化锆制品具有根据ISO 6872:2015测定的15至55的双轴弯曲强度，

将根据权利要求1至9中任一项所述的上釉组合物施加到所述多孔牙科氧化锆修复体

的所述表面的至少一部分，

将所述多孔牙科氧化锆制品及其表面上的所述上釉组合物烧结至最终密度。

14. 一种套件盒,所述套件盒包括:

根据权利要求1至9中任一项所述的上釉组合物;

适用于制备牙科修复体的牙科氧化锆铣削坯;

任选地单独或组合的以下项:

烧结助剂,

用于表面处理剂的施加装置,

色标,

抛光助剂,

烧结烘箱。

15. 亲水性二氧化硅纳米颗粒作为粘结剂用于制备根据权利要求1至9中任一项所述的上釉组合物或用于实施根据权利要求10至13中任一项所述的方法的用途。

用于牙科氧化锆制品的上釉组合物、烧结方法以及套件盒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于给牙科氧化锆制品的表面上釉的上釉组合物。该上釉组合物包含液体、玻璃颗粒和亲水性二氧化硅纳米颗粒。

[0002] 本发明还涉及一种用于烧结多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物的方法。

背景技术

[0003] 目前,牙科修复体通常通过使用以下方法中的一种方法来制备:

[0004] 一种方法是使用开孔氧化物陶瓷,其可在办公室或椅侧机械加工。

[0005] 然而,在铣削步骤之后,需要耗时的热处理步骤来获得高强度材料。在热处理步骤期间,例如,将玻璃材料渗透到多孔陶瓷制品中以改善制品的强度。

[0006] 此类方法在US 2012/0064490 A1 (Rothbrust等人)中有所描述。将渗透物质渗透到开孔氧化物陶瓷的孔中通常在真空中并且在至多开孔氧化物陶瓷的厚度的2%至90%的深度下进行。报告在0.2mm至0.8mm范围内的渗透深度。

[0007] 另一种方法是磨削完全烧结的氧化锆。

[0008] 与玻璃陶瓷材料的强度相比,完全烧结的氧化锆的强度水平更高。然而,从美学角度来看有时不被认为完全令人满意,并且磨削本身也是耗时的。另外,通常需要上釉或抛光步骤来获得期望的美学光泽度。

[0009] 此类方法在例如US 2017/143456 A1 (Carden等人)中有所描述,其中使用椅侧铣床将完全烧结的氧化锆材料铣削成牙科修复体。

[0010] 另一种方法是使用预烧结的氧化锆材料。

[0011] 氧化锆牙科修复体在牙科实验室中进行制备,具体方式是将预烧结(多孔)块机械加工成期望形状,从而考虑氧化锆材料在稍后焙烧过程期间的收缩。

[0012] 在焙烧步骤之后,通常需要第二个所谓的上釉焙烧步骤,尤其是如果期望有光泽且高度美观的牙科修复体的话。

[0013] 另外,氧化锆修复体的上釉通常被推荐用于降低相对牙齿磨损的风险以及因为美观原因。

[0014] 就这一点而言,将玻璃粉末手动施加到烧结氧化锆材料的表面,并且在相比于多孔氧化锆材料的烧结温度低得多的温度下焙烧该两者。玻璃粉末通常在低于900°C的温度下熔融。

[0015] WO 2016/142234 A1 (Gebr.Brasseler)描述了用于修整二氧化锆牙科修复体的物质混合物,该物质混合物包括分散于有机液体中的所谓的能够过度燃烧的硅酸锂体系和/或长石体系。热处理通常在850°C至950°C的温度下进行。根据相关声明,二氧化锆的表面优选地没有孔。

[0016] US 2008/0241551 A1 (Zhang等人)提出了一种制备功能分级的玻璃/氧化锆/玻璃夹层材料的方法,该方法包括以下步骤:a)将某种粉末状玻璃陶瓷组合物施加到预烧结合氧

化锆基底的可触及表面上, b) 将玻璃陶瓷组合物渗透到基底中; 以及c) 通过加热使基底致密化。在实施例部分中, 描述了用于渗透氧化钇稳定的氧化锆的预烧结体的玻璃陶瓷粉末组合物。

[0017] 如果将此类方法应用于多孔牙科氧化锆材料, 则所得制品不满足美观牙科修复体的要求。

发明内容

[0018] 当将可商购获得的上釉组合物施加到牙科氧化锆制品的表面时, 观察到的问题是上釉组合物有时难以抓握, 尤其是如果牙科氧化锆制品的表面为多孔的话。

[0019] 因此, 需要改善的上釉组合物, 尤其是可用于给多孔牙科氧化锆制品上釉的上釉组合物。

[0020] 该上釉组合物和用该上釉组合物处理过的多孔牙科氧化锆制品应当易于抓握。

[0021] 此外, 该上釉组合物的使用应理想地得到美观的牙科氧化锆修复体。

[0022] 还期望具有易于使用的上釉组合物, 该上釉组合物可与已施加了该上釉组合物的多孔牙科氧化锆制品共焙烧。

[0023] 这些目的中的一个或多个目的通过本文本和权利要求中描述的本发明来解决。

[0024] 在一个实施方案中, 本发明的特征在于如本文本和权利要求中描述的用于牙科氧化锆修复体的上釉组合物。该上釉组合物包含液体、玻璃颗粒和亲水性二氧化硅纳米颗粒。

[0025] 本发明的另一个实施方案涉及制备如本文本和权利要求中描述的牙科氧化锆修复体的方法。该方法包括以下步骤: 提供多孔牙科氧化锆制品, 将本文本中描述的上釉组合物施加到多孔牙科氧化锆修复体的表面的至少一部分, 将多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物烧结至最终密度。

[0026] 本发明的另一个实施方案涉及能够通过该方法获得或通过该方法获得的牙科修复体。

[0027] 本发明还涉及如本文本和权利要求中描述的套件盒。该套件盒包括: 如本文本和权利要求中描述的上釉组合物; 以及适用于制备牙科修复体的牙科氧化锆铣削坯; 以及任选地单独或组合的以下项: 烧结助剂、用于表面处理剂的施加装置、色标、抛光助剂、烧结烘箱。

[0028] 此外, 本发明的特征在于亲水性二氧化硅纳米颗粒作为粘结剂用于制备如本文本和权利要求中描述的上釉组合物的用途。

[0029] 除非有不同的定义, 否则对于本说明书来说, 以下术语应具有给定的含义:

[0030] 术语“牙科制品”是指待用于牙科领域, 尤其用于制备牙科修复体和其部件的任何制品。

[0031] 牙科制品通常具有3维的内表面和外表面, 包括凸结构和凹结构。与其它制品诸如陶器或铺路石相比, 牙科制品小并且是细工制作的。牙科制品的厚度可从极薄(例如在其边缘和边处(0.1mm以下))变化至相当厚(例如在咬合区域(至多8mm))。桥接牙桥中牙冠部分的部分可具有至多20mm的厚度。

[0032] 外表面通常具有总体凸面形状, 而内表面通常具有总体凹面形状。

[0033] 通常, 本文所述的牙科制品包含烧结之后的包含钇稳定的 ZrO_2 的多晶陶瓷材料或

基本上由其组成。

[0034] 牙科制品的示例包括牙冠(包括单牙冠)、牙桥、镶嵌物、高嵌体、镶面、面层、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基牙、正畸器具(例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)、整体牙科修复体(即,不需要镶面的修复体)以及它们的一部分。

[0035] 牙齿的表面不被视为牙科制品。

[0036] 牙科制品不应该包含对患者健康有害的部件并且因此不含能够从牙科制品中迁出的具有危害性和毒性的部件。

[0037] 所谓“牙科铣削坯”是指材料的实心块(三维制品),由其能够并且通常通过例如铣削、磨削、钻孔等任何减成法机械加工出牙科制品、牙科工件、牙科支撑结构或牙科修复体。

[0038] 牙科铣削坯具有几何限定的形状并且包括至少一个平坦表面。所谓的“自由曲面”不被视为“几何限定的”。就这点来说,牙科修复体(例如,牙冠或牙桥)自身的形状不被视为牙科铣削坯。

[0039] “氧化锆制品”应意指三维制品,其中x、y、z维度中的至少一个维度为至少约5mm,该制品由至少80重量%或至少90重量%或至少95重量%的氧化锆构成。

[0040] “陶瓷”是指通过施加热制备的无机非金属材料。陶瓷通常是坚硬、多孔且易碎的,并且与玻璃或玻璃陶瓷不同,它显示基本上完全结晶的结构。

[0041] “结晶”意指由在三个维度上周期性图案排列的原子组成的固体(即,由X射线衍射确定,具有长范围晶体结构)。晶体结构包括四角形、单斜、立方氧化锆以及它们的混合物。

[0042] “整体牙科修复体”意指其表面上没有附着面层或镶面的牙科陶瓷制品。也就是说,整体牙科修复体基本上仅由一种材料组合物构成。然而,如果需要,可施加薄釉层。

[0043] “玻璃”意指在热力学上是过冷液体的无机非金属无定形材料。玻璃是指坚硬、易碎、透明的固体。典型的示例包括碱石灰玻璃和硼硅酸盐玻璃。玻璃为已冷却至刚性状态而无结晶的熔合物的无机产物。大多数玻璃包含二氧化硅作为其主要组分作为玻璃形成体以及一定量的中间氧化物和改性剂氧化物。

[0044] 本文中所述的多孔陶瓷牙科材料不包含玻璃。

[0045] “玻璃陶瓷”意指无机非金属材料,其中一个或多个结晶相被玻璃相环绕,使得材料包括组合或混合的玻璃材料和陶瓷材料。将其成形为玻璃,然后通过成核和结晶热处理使其结晶。玻璃陶瓷可指例如锂氧化物、硅氧化物和铝氧化物的混合物。

[0046] 本文中所述的多孔牙科材料不包含玻璃陶瓷。

[0047] 玻璃中的“Littleton软化点”是玻璃达到 $10^{7.6}$ P(泊)(或 $10^{6.6}$ Pa*s)的粘度时的温度。它是玻璃可改变形状的加工范围的下边界。

[0048] “流动点”是玻璃达到 10^5 P或 10^4 Pa*s的粘度时的温度。这是玻璃开始流动并且可通过压制、吹制或牵拉进行加工的温度。如果需要,该粘度可用旋转板式粘度计来测量。

[0049] “粉末”意指由大量的精细颗粒构成的干燥、堆积,所述颗粒当被振动或倾斜时可自由流动。

[0050] “颗粒”意指为具有几何上可测定的形状的物质。形状可为规则的或不规则的。通常可以在例如粒度和粒度分布方面对颗粒进行分析。

[0051] “密度”意指物体的质量与体积的比率。密度的单位通常为 g/cm^3 。物体的密度可以例如通过测定其体积(例如,通过计算或应用阿基米德原理或方法)并测量其质量来计算。

[0052] 可基于样品的总体外部尺寸来确定样品的体积。可由测量的样品体积和样品质量来计算样品的密度。可由样品的质量和所用材料的密度来计算陶瓷材料的总体积。样品中小孔的总体积假设为样品体积的剩余部分(100%减去材料的总体积)。

[0053] 在陶瓷技术领域,“多孔材料”是指包括由孔隙或小孔形成的部分体积的材料。

[0054] 相应地,材料的“开孔”结构有时称为“开放式多孔”结构,并且“闭孔”材料结构有时称为“封闭式有孔”结构。具有开孔或开放式多孔结构的材料可以被例如气体穿过。

[0055] “平均连接孔径”意指材料的开孔的孔的平均尺寸。可根据实施例部分中所述计算平均连接孔径。

[0056] 术语“煅烧”是指加热固体材料以驱除至少90重量%的挥发性化学结合组分(例如,有机组分)(其相对于例如干燥,其中物理结合的水通过加热驱除)的过程。煅烧是在比实施预烧步骤所需温度低的温度下进行的。

[0057] 术语“烧结”或“焙烧”可互换使用。多孔的陶瓷制品在烧结步骤期间(即,如果施加足够的温度)收缩。所施加的烧结温度取决于所选的陶瓷材料。对于基于 ZrO_2 的陶瓷而言,典型的烧结温度范围为 $1,100^{\circ}C$ 至 $1,550^{\circ}C$ 。如果以高加热速率进行烧结,则可能需要更高的温度。烧结通常包括将多孔材料致密化为具有较高密度的少孔材料(或具有较少小孔的材料),在一些情况下,烧结还可能包括材料相组成的改变(例如,非结晶相到结晶相的部分转变)。

[0058] 如果牙科氧化锆制品已用热($900^{\circ}C$ 至 $1,100^{\circ}C$ 的温度范围)处理1至3小时,达到根据“三球冲击测试”ISO 6872:2015测量的牙科陶瓷的原始抗裂强度在15MPa至55MPa或20MPa至50MPa的范围内的程度,则牙科氧化锆制品被分类为“预烧结的”。

[0059] 预烧结的牙科陶瓷通常具有多孔结构,并且其密度(对于钇稳定的 ZrO_2 陶瓷,通常为约 $3.0g/cm^3$)小于完全烧结的牙科陶瓷框架(对于钇稳定的 ZrO_2 陶瓷,通常为约 $6.1g/cm^3$)。

[0060] 所谓“机械加工”是指通过机器对材料进行铣削、磨削、切割、雕刻或成形。相比磨削,铣削通常较快并且成本较低。“可机械加工制品”是具有三维形状并且具有足够强度以被机械加工的制品。

[0061] 术语“可以燃烧而不留下残余物”是指如果将约200mg的组分在环境压力下加热至高达约 $750^{\circ}C$ 的温度持续约1分钟,没有发现可见(肉眼可见)的沉积物。

[0062] 也就是说,组分或者蒸发或者可以燃烧而仅产生包括二氧化碳和水在内的气体组分。

[0063] 如果需要,例如通过在视觉上(仅用肉眼)检查在烧制步骤后获得的最终牙科修复物,可以对此加以确定。牙科修复体的略为灰色的外观可以是牙科用组合物未实现上述特征的标志。例如,使用包含具有长碳链的化合物(例如具有碳主链的聚合物)的组合物通常导致具有略为灰色外观的牙科修复体,这是不期望的。

[0064] “环境条件”是指本发明的溶液在储存和处理过程中通常经受的条件。环境条件可为例如900毫巴至1100毫巴的压力、 $10^{\circ}C$ 至 $40^{\circ}C$ 的温度和10%至100%的相对湿度。在实验室中将环境条件调节至 $20^{\circ}C$ 至 $25^{\circ}C$ 和1000毫巴至1025毫巴。

[0065] 组合物“基本上或大体不含”某种组分,如果该组合物不含所述组分作为基本特征的话。因此,不任意地向组合物中添加所述组分,或者不任意地将所述组分与其他组分或与

其他组分的成分组合。基本上不含某种组分的组合物通常根本不包含该组分。然而,例如由于在所用原料中含有的杂质,所以有时存在少量的所述组分是不可避免的。

[0066] 如本文所用,“一个”、“一种”、“该/所述”、“至少一个(种)”和“一个(种)或多个(种)”可互换使用。另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包含该范围内所含的所有数值(例如,1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0067] 术语“包含”或“含有”及其变型形式在这些术语出现在说明书和权利要求中时不具有限制的含义。术语“包括”还应包括术语“实质上由……组成”和“由……组成”。

[0068] 为术语添加复数形式“(s)”意指该术语应该包括单数和复数形式。例如,术语“一种或多种添加剂”意指一种添加剂和多种添加剂(例如,2、3、4种等)。

[0069] 除非另外指明,否则说明书和权利要求中使用的表示成分的量、诸如下面描述的物理特性的量度等的所有数值在所有情况下均应理解为被术语“约”修饰。

[0070] “和/或”意指一个或两个。例如,表述组分A和/或组分B是指单独的组分A、单独的组分B或组分A和组分B两者。

具体实施方式

[0071] 已发现,本文中描述的上釉组合物具有几个有利的特性。

[0072] 如果将玻璃颗粒用于给多孔牙科氧化锆制品上釉,有时经焙烧的釉料具有略微白色的雾度或者表面光洁度不如所期望的那样光滑。

[0073] 不期望的雾度可能是由焙烧期间的化学分离效应或在釉料层中包含气泡引起的。

[0074] 另外,表面光洁度有时看起来暗淡,尤其是如果上釉组合物中玻璃的熔融温度过高或者在施加釉组合物期间制得的表面太粗糙的话。

[0075] 本发明表明,发生这些问题的风险可通过使用亲水性纳米级二氧化硅颗粒或将亲水性纳米级二氧化硅颗粒添加到上釉组合物的配方中而降低。

[0076] 不希望受某种理论的束缚,据信亲水性纳米级二氧化硅颗粒有助于在施加期间获得釉料颗粒的更好堆积,因此降低可能包含空气的风险。

[0077] 还可能的是,纳米级二氧化硅颗粒在焙烧期间充当上釉组合物中包含的玻璃颗粒之间的润滑剂,并且确保合适的表面光洁度。

[0078] 已观察到,纳米级二氧化硅颗粒有助于将玻璃颗粒粘结或固定到多孔牙科氧化锆制品的表面,即使用于将玻璃颗粒分散在上釉组合物中的液体已被施加了上釉组合物的多孔牙科氧化锆制品吸收。

[0079] 因此,可更容易地把握多孔牙科氧化锆制品的经处理的外表面。意外移除所施加的玻璃颗粒层的风险降低。这改善了在焙烧前把握期间的稳健性。

[0080] 令人惊奇的是,还观察到纳米级二氧化硅颗粒的存在不会不利地影响釉料的美观性,即使二氧化硅颗粒和上釉组合物的玻璃的熔融温度范围不完全匹配。

[0081] 相对于某些实施方案,甚至观察到,如果将纳米级二氧化硅颗粒添加到上釉组合物中,则甚至可改善釉料的美观性,尤其是就光泽度和雾度而言。

[0082] 因此,据发现,添加或使用亲水性纳米级二氧化硅颗粒可积极地影响牙科用上釉组合物的特性。

[0083] 添加或使用亲水性纳米级二氧化硅颗粒对于制备可在所谓的“一步焙烧方法”

(即,多孔牙科氧化锆制品与其表面上的上釉组合物一起烧结的方法)期间使用的上釉组合物尤其有用。

[0084] 本文中描述的上釉组合物适用于给牙科氧化锆修复体上釉。

[0085] 该上釉组合物包含液体。

[0086] 液体用于分散或溶解上釉组合物中包含的组分,并且可用于根据从业者的需要来调节组合物的粘度和稠度。

[0087] 特性

[0088] 除非期望的效果不能实现,否则对液体的性质没有特别限制。

[0089] 液体通常为极性液体。极性液体是可与水混溶的液体。

[0090] 通常,合适的液体的特征可在于以下特征中的至少一个特征:

[0091] 分子量(Mw):18g/mol至1,000g/mol或40g/mol至400g/mol;

[0092] 沸点:50°C至300°C;

[0093] 粘度:1mPa*s至2,000mPa*s或1mPa*s至1,500mPa*s(在23°C下,以50s⁻¹的剪切速率测量);

[0094] 不含可聚合的基团,例如(甲基)丙烯酸酯基团、环氧基团、碳-碳不饱和基团;

[0095] 不包含选自S和P的元素。

[0096] 液体应具有这样的沸点,其允许液体在快速焙烧过程期间蒸发而不导致情况复杂化,或者允许液体在任选地在焙烧过程开始之前执行的干燥步骤期间蒸发。

[0097] 液体的沸点不应过高。否则,焙烧过程期间液体的蒸发可能不够快。液体的蒸发应在玻璃材料开始熔融和流动之前完成。

[0098] 液体的沸点也可通过使用具有合适分子量的液体来调节。

[0099] 如果液体的粘度使得玻璃粉末可容易地分散,则是有益的。

[0100] 液体不应包含可能对用于快速焙烧方法的烧结炉造成损坏的组分或化学元素。

[0101] 有时优选使用不含卤素组分(例如F、Cl、Br)的液体。

[0102] 可使用的溶剂包括水或多元醇(包括乙二醇、聚乙二醇类、甘油以及它们的混合物)。

[0103] 可使用的聚乙二醇类可由下式表示

[0104] $R^1O-(CH_2-CH_2-O)_m-R^1$

[0105] 其中R¹=H、酰基、烷基、芳基、烷基芳基、聚丙二醇、聚四氢呋喃,优选地H、乙酰基、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基、月桂基、十三烷基、十四烷基、棕榈基、硬脂基、油烯基、烯丙基、苯基、对-烷基苯基、聚丙二醇、聚四氢呋喃,并且

[0106] m=2至20,优选地2至15,更优选地2至8。

[0107] 聚乙二醇的平均分子量(Mw)应在100至1,000的范围内,优选地在100至700的范围内,更优选地在100至400的范围内。

[0108] 如果需要,平均分子量(Mw)可根据本领域技术人员已知的程序进行测定,如例如Arndt/Müller, Polymercharakterisierung, Hanse Verlag, 1996中所描述的程序。

[0109] 大多数PEG(聚乙二醇类)包括具有分子量分布的分子,即,它们是多分散的。粒度分布的统计学特征可在于其重均分子量(Mw)和其数均分子量(Mn),两种分子量的比率被称为多分散性指数(Mw/Mn)。Mw和Mn可通过质谱测量。

[0110] 可使用的混溶性液体的具体示例包括多元醇(包括聚乙烯醇)、二醇醚(例如乙二醇甲醚、乙二醇乙醚)、醇类(包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、乙醇、(正-和异-)丙醇、甘油)、甘油醚以及它们的混合物。

[0111] 可使用的聚乙二醇的具体示例包括PEG 200、PEG 285-315、PEG 380-420、PEG 570-630、PEG 950-1050。

[0112] 具体地讲,发现以下溶剂是有用的:水、甘油、乙二醇、丙二醇以及它们的混合物。

[0113] 水可以是蒸馏水、去离子水或简单的自来水。通常,使用去离子水。

[0114] 根据一个实施方案,溶剂为水。根据另一个实施方案,溶剂不同于水。

[0115] 液体通常以如下量存在:

[0116] 下量:至少50重量%或至少60重量%;

[0117] 上量:至多95重量%或至多90重量%;

[0118] 范围:50重量%至95重量%或60重量%至90重量%;

[0119] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。

[0120] 本文中描述的上釉组合物包含玻璃颗粒。

[0121] 除非期望的目的不能实现,否则对玻璃颗粒的性质和组成没有特别限制。

[0122] 合适的玻璃可通过单独的以下特征或它们的组合来描述:

[0123] a) 粘度:在1,300°C的温度下为至少 10^4 Pa*s;

[0124] b) 热膨胀系数: $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 至 $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 或 $2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 至 $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$;

[0125] c) 表面张力:在1,300°C下为210mN/m至300mN/m;

[0126] d) 在1,100°C至1,350°C的温度下的Littleton软化点粘度;

[0127] e) 在1,300°C至1,650°C的温度下的流动点粘度;

[0128] f) 粒度:1 μm 至40 μm (D_{50})。

[0129] 有时优选以下特征的组合:a)和b);a)和c);a)和d);a)和f);a)和e);a)、b)和c);a)、b)和d);a)、b)和e);a)、b)、d)和f)。

[0130] 玻璃在多孔牙科氧化锆制品的烧结温度下通常具有足够高的粘度,使得玻璃迁移到多孔氧化锆牙科制品的孔中的程度不超过期望的程度。发现在上述范围内的粘度范围是有用的。

[0131] 如果玻璃的热膨胀系数值小于氧化锆材料的热膨胀系数值,则可能是有益的。这可有助于提高最终牙科修复体的压缩强度并且可能有利于提供耐久的牙科修复体。

[0132] 玻璃颗粒的粒度不应太大,因为这可不利地影响烧结过程期间的熔融行为。

[0133] 使用较小的玻璃颗粒通常允许玻璃在烧结过程期间更均匀的熔融。

[0134] 理想的是,玻璃粉末的粒度在允许在多孔氧化锆牙科制品的烧结过程期间玻璃粉末均匀熔融的范围内。

[0135] D_{50} 粒度通常在1 μm 至40 μm 或2 μm 至30 μm 的范围内。颗粒的尺寸通常在0.1 μm 至50 μm 或0.25 μm 至40 μm 的范围内。

[0136] 如果需要,可如实施例部分中所述确定或获得粒度和粘度。

[0137] 玻璃通常为基于二氧化硅的玻璃。玻璃的 SiO_2 含量通常高于80重量%,并且优选地在80重量%至98重量%的范围内。

[0138] 根据一个实施方案,玻璃的特征在于包含以下组成中的任一种:

[0139]	SiO ₂	80至98	80至98	80至98	80至98	80至98	85至98	80至98
	B ₂ O ₃	0至15	0至15	2至15			2至15	
	Na ₂ O	0至5	0至5					
	K ₂ O	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5		5至10
	Al ₂ O ₃	0至5	0至5	0.1至5	0.1至5	0.1至5		8至12
	La ₂ O ₃	0至1	0至1					
	MgO	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5		
	CaO	0至2	0至2					
	SrO	0至2	0至2					
	BaO	0至2	0至2					
	Bi ₂ O ₃	0至0.5	0至0.5					

[0140] 这些量是以相对于玻璃组合物的摩尔%给出的。

[0141] 玻璃通常不包含单独或组合的以下组分：

[0142] 大于0.1摩尔%的量的Li₂O；

[0143] 大于0.1摩尔%的量的F；

[0144] 大于0.1摩尔%的量的P₂O₅。

[0145] 这些组分的存在可不利地影响如玻璃的熔融温度、表面张力或粘度的特性。

[0146] 玻璃颗粒通常以如下量存在：

[0147] 下量：至少5重量%或至少8重量%；

[0148] 上量：至多50重量%或至多40重量%，

[0149] 范围：5重量%至50重量%或8重量%至40重量%，

[0150] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。

[0151] 本文中描述的上釉组合物包含亲水性二氧化硅纳米颗粒。

[0152] 除非期望的目的不能解决，否则对亲水性二氧化硅纳米颗粒的性质没有特别限制。

[0153] 据发现，向上釉组合物中添加亲水性二氧化硅纳米颗粒有助于改善施加期间和施加之后的抓握特性。

[0154] 不希望受某种理论的束缚，似乎亲水性二氧化硅纳米颗粒充当施加到待处理的多孔牙科氧化锆制品的表面的玻璃颗粒的粘结剂或润滑剂。

[0155] 即使上釉组合物的液体组分被多孔牙科氧化锆制品吸收，剩余的固体组分尤其是玻璃颗粒却保持充分固定到多孔牙科氧化锆制品的表面。

[0156] 如果使用亲水性二氧化硅纳米颗粒，则可观察到这种效果，但如果使用疏水性二氧化硅纳米颗粒，则不能观察到这种效果。疏水性二氧化硅纳米颗粒通常是经表面处理的，例如硅烷化的。

[0157] 亲水性二氧化硅纳米颗粒通常是非硅烷化的，即，它们具有尚未用硅烷化试剂处理过的表面。

[0158] 如果需要，亲水性二氧化硅纳米颗粒的特征可在于单独的以下特征或它们的组合：

[0159] a) BET表面：20m²/g至500m²/g；

- [0160] b) 粒度 (D_{50}): 10nm至70nm。
- [0161] 合适的亲水性二氧化硅纳米颗粒包括热解二氧化硅或沉淀二氧化硅或二氧化硅分散体。
- [0162] 可使用的非硅烷化二氧化硅纳米颗粒也可商购获得。示例包括Aerosil™OX 50、Aerosil™200、Aerosil™380、Sipernat™160 (赢创公司 (Evonik))、Levasil™50/50 (阿克苏诺贝尔公司 (Akzo Nobel))。
- [0163] 亲水性二氧化硅纳米颗粒通常以如下量存在:
- [0164] 下量: 至少0.1重量%或至少0.2重量%;
- [0165] 上量: 至多5重量%或至多4重量%;
- [0166] 范围: 0.1重量%至5重量%或0.2重量%至4重量%;
- [0167] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。
- [0168] 除亲水性二氧化硅纳米颗粒之外, 上釉组合物还可包含疏水性二氧化硅纳米颗粒。
- [0169] 疏水性二氧化硅纳米颗粒通常是硅烷化的。这些类型的颗粒通常用作有机硅弹性体中的增强填料。
- [0170] 如果存在, 应调节疏水性二氧化硅纳米颗粒的量, 使得由非硅烷化二氧化硅纳米颗粒产生的效应不被忽略。
- [0171] 因此, 如果存在, 疏水性二氧化硅纳米颗粒通常以与亲水性二氧化硅纳米颗粒相比较低的量存在 (例如, 小于亲水性二氧化硅纳米颗粒的量的50重量%, 或小于40重量%, 或小于30重量%, 或小于20重量%)。
- [0172] 可使用的硅烷化二氧化硅纳米颗粒也可商购获得。示例包括HDK™H2000、HDK™1303VP、HDK™H3004、HDK™H15、HDK™H20、HDK™H30 (瓦克公司 (Wacker))。
- [0173] 为了区分亲水性二氧化硅纳米级颗粒和疏水性二氧化硅纳米级颗粒, 可实施如下测试:
- [0174] 向少量二氧化硅纳米颗粒 (例如0.5g) 中加入少量水 (例如1ml)。
- [0175] 如果二氧化硅纳米颗粒易于被水润湿, 则将二氧化硅纳米颗粒视为亲水性的。疏水性颗粒通常将不与水混合并且作为分离相保持。
- [0176] 上釉组合物中玻璃粉末与液体的比率按重量计通常在1:1至1:15或1:2至1:12的范围内。
- [0177] 亲水性二氧化硅纳米颗粒与玻璃颗粒的重量比率通常在1:40至1:5或1:30至1:10的范围内。
- [0178] 发现此类比率是有利的。
- [0179] 玻璃粉末与液体的比率可有助于调节上釉组合物的涂层特性。
- [0180] 亲水性二氧化硅纳米颗粒与玻璃颗粒的比率可用于调节抓握特性。
- [0181] 本文中描述的上釉组合物还可包含流变添加剂。
- [0182] 添加流变添加剂有时可能是有利的, 因为这可有助于进一步改善上釉组合物的储存稳定性并防止沉降或分离。
- [0183] 流变添加剂也可有助于使固体颗粒 (例如, 玻璃颗粒) 悬浮在上釉组合物中。
- [0184] 选择流变添加剂, 使得其可在焙烧过程期间燃烧而不留下残余物。

[0185] 可使用或添加的流变添加剂包括淀粉、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、黄原胶以及它们的混合物。

[0186] 黄原胶是一种多糖。其可通过涉及使用细菌野油菜黄单胞菌 (*xanthomonas campestris*) 来发酵葡萄糖或蔗糖的方法来生产。该多糖链的主链含有通过1和4位连接的 β -D-葡萄糖单元。侧链含有甘露糖和葡糖醛酸。整个链由5种糖单元的重复模块组成。根据其是如何制备的,黄原胶的分子量通常在1百万到高达5千万的范围内变化。

[0187] 已经发现,通过向液体中加入黄原胶,通常可观察到其粘度的增加,即使仅加入少量,例如大约1重量%也是如此。

[0188] 甲基纤维素是纤维素的甲基醚,是通过用甲基基团 $-\text{CH}_3$ 取代纤维素的一些羟基基团 $-\text{OH}$ 的氢原子形成 $-\text{OCH}_3$ 基团而产生。

[0189] 羟丙基纤维素是纤维素的醚,其中在重复的葡萄糖单元中的一些羟基基团已被羟丙基化,形成 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 基团。

[0190] 如果存在流变添加剂,则其通常以如下量存在:

[0191] 下量:至少0.1重量%或至少0.2重量%;

[0192] 上量:至多1重量%或至多0.8重量%,

[0193] 范围:0.1重量%至1重量%或0.2重量%至0.8重量%,

[0194] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。

[0195] 本文中描述的上釉组合物还可包含着色剂。

[0196] 添加着色剂可有利于增强上釉组合物在使用期间的可见度,尤其是如果组合物为透明的或与氧化锆修复体具有相同颜色的话。

[0197] 因此,从业者可易于确定牙科制品的表面的哪些部分已经施加组合物,以及哪些部分还未进行处理并且/或者应保持未处理。通常为有机性质的着色剂将在稍后的烧结步骤期间被烧掉,并且因此不掺入到牙科制品中。

[0198] 可使用的可溶性着色剂的示例包括核黄素 (E101)、胭脂红4R (E124)、绿色S (E142)、专利蓝V (E131)。

[0199] 如果存在着色剂,则其通常以如下量存在:

[0200] 下量:至少0.001重量%或至少0.01重量%;

[0201] 上量:至多0.5重量%或至多0.2重量%,

[0202] 范围:0.001重量%至0.5重量%或0.01重量%至0.2重量%,

[0203] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。

[0204] 上釉组合物通常以允许将上釉组合物简单地施加到多孔牙科氧化锆制品的表面的形式提供给从业者。

[0205] 发现上釉组合物的粘度在 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (23°C) 或 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $3,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (23°C) 的范围内是有用的。

[0206] 如果粘度太高或太低,则将变得更加难以精确地施加上釉组合物。上釉层的厚度可能变得太厚或太薄,或者组合物的液体被太快或太慢地吸收到多孔氧化锆中。

[0207] 上釉组合物的pH值通常在6至9的范围内。

[0208] 如果需要,可通过使用其上施加有一小部分上釉组合物的润湿的pH敏感性纸来测定上釉组合物的pH值。

[0209] 即,上釉组合物通常在基于所使用的玻璃颗粒的中性或弱碱性的范围内。其通常不包含酸性组分。

[0210] 上釉组合物的特征可在于包含如下量的相应组分:

[0211] 液体:50重量%至95重量%,

[0212] 玻璃颗粒:4重量%至50重量%,

[0213] 亲水性二氧化硅纳米颗粒:0.1重量%至5重量%,

[0214] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0215] 上釉组合物的特征还可在于包含如下量的相应组分:

[0216] 液体:60重量%至90重量%,

[0217] 玻璃颗粒:8重量%至40重量%,

[0218] 亲水性二氧化硅纳米颗粒:0.2重量%至4重量%,

[0219] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0220] 本文本中描述的上釉组合物通常不包含对要实现的目的不利的组分。

[0221] 由于上釉组合物旨在用于与多孔牙科氧化锆制品共焙烧,因此上釉组合物通常不包含具有低熔融温度范围的组分,诸如玻璃。

[0222] 这些玻璃将在牙科氧化锆制品的孔闭合之前开始熔融,并且因此扩散到待烧结的牙科氧化锆制品的表面区域中至不期望的程度。

[0223] 因此,根据某些实施方案,本文本中描述的上釉组合物通常不包含单独或组合的以下组分:

[0224] 大于1重量%的量的在1,100°C或更低温度下具有Littleton软化点粘度的玻璃颗粒;

[0225] 大于1重量%的量的在1,300°C下具有 10^3 Pa*s或更低粘度的玻璃颗粒。

[0226] 根据一个实施方案,合适的上釉组合物包含以下组分:

[0227] 60重量%至95重量%的量的液体,该液体选自水、醇类以及它们的混合物,

[0228] 4重量%至40重量%的量的玻璃颗粒,

[0229] 玻璃颗粒具有 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的平均粒度,

[0230] 玻璃颗粒的玻璃在1,300°C下具有 10^4 Pa*s至 10^7 Pa*s的粘度,

[0231] 0.1重量%至5重量%的量的亲水性二氧化硅纳米颗粒,

[0232] 重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。

[0233] 根据另一个实施方案,合适的上釉组合物包含以下组分:

[0234] 70重量%至90重量%的量的液体,该液体选自水、醇类以及它们的混合物,

[0235] 9重量%至30重量%的量的玻璃颗粒,

[0236] 玻璃颗粒具有 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的平均粒度,

[0237] 玻璃颗粒的玻璃在1,300°C下具有 10^4 Pa*s至 10^7 Pa*s的粘度,

[0238] 0.1重量%至5重量%的量的亲水性非硅烷化二氧化硅纳米颗粒,

[0239] 重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。

[0240] 根据另一个实施方案,合适的上釉组合物包含以下组分:

[0241] 60重量%至90重量%的量的液体,该液体选自水、醇类以及它们的混合物,

[0242] 9重量%至40重量%的量的玻璃颗粒,

- [0243] 玻璃颗粒具有1 μ m至20 μ m的平均粒度，
- [0244] 玻璃颗粒的玻璃在1,300 $^{\circ}$ C下具有10⁴Pa*s至10⁷Pa*s的粘度，
- [0245] 玻璃为基于二氧化硅的玻璃，
- [0246] 0.1重量%至5重量%的量的亲水性二氧化硅纳米颗粒，
- [0247] 重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的。
- [0248] 根据另一个实施方案，合适的上釉组合物包含以下组分：
- [0249] 60重量%至95重量%的量的液体，该液体选自水、醇类以及它们的混合物，
- [0250] 4重量%至40重量%的量的玻璃颗粒，
- [0251] 玻璃颗粒具有1 μ m至20 μ m的平均粒度，
- [0252] 玻璃颗粒的玻璃在1,300 $^{\circ}$ C下具有10⁴Pa*s至10⁷Pa*s的粘度，
- [0253] 0.1重量%至5重量%的量的亲水性二氧化硅纳米颗粒，
- [0254] 重量%是相对于整个上釉组合物的重量而言的，
- [0255] 玻璃包含以下组成中的任一种

[0256] SiO ₂	80至98	80至98	80至98	80至98	80至98	85至98	80至98
B ₂ O ₃	0至15	0至15	2至15			2至15	
Na ₂ O	0至5	0至5					
K ₂ O	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5		5至10
Al ₂ O ₃	0至5	0至5	0.1至5	0.1至5	0.1至5		8至12
La ₂ O ₃	0至1	0至1					
MgO	0至5	0至5		0.1至5	0.1至5		
CaO	0至2	0至2					
SrO	0至2	0至2					
BaO	0至2	0至2					
Bi ₂ O ₃	0至0.5	0至0.5					

- [0257] 其中的量是以相对于玻璃组合物的摩尔%给出的。
- [0258] 本文本中描述的上釉组合物可通过混合相应组分来获得。如果需要，可通过使用速度混合装置或共混机来进行混合。
- [0259] 本文本中描述的上釉组合物通常以合适的器皿例如容器、瓶、管或烧瓶提供给从业者。
- [0260] 本文本中描述的上釉组合物可作为分散体、糊剂或喷雾提供。
- [0261] 本发明还涉及一种通过烧结多孔牙科氧化锆制品来制备牙科氧化锆修复体的方法。
- [0262] 待烧结的多孔牙科氧化锆制品通常如下制备：
- [0263] 提供多孔牙科铣削坯。机械加工该多孔牙科铣削坯以获得多孔氧化锆牙科制品。
- [0264] 机械加工步骤可用铣削、钻孔、切割、雕刻或磨削装置执行。
- [0265] 这些装置可从罗兰公司 (Roland, DWX铣床) 或西诺德公司 (Sirona, CERECTM inLab CAD/CAM) 和其它处商购获得。
- [0266] 如果机械加工通过铣削完成，则有用的铣削参数包括：
- [0267] 铣削工具的旋转速度：5,000转/分钟至40,000转/分钟；

- [0268] 进给速率:20mm/分钟至5,000mm/分钟;和/或
- [0269] 铣刀直径:0.8mm至4mm。
- [0270] 如果需要,对经机械加工的多孔牙科氧化锆修复体进行清洁,例如用加压空气去除铣削粉尘。
- [0271] 由于多孔牙科氧化锆铣削坯用于制备多孔牙科氧化锆制品,因此多孔牙科氧化锆铣削坯的材料与多孔牙科氧化锆制品的材料相同。
- [0272] 多孔牙科氧化锆铣削坯通常具有块或盘的形状。
- [0273] 如果多孔牙科氧化锆铣削坯具有块形状,则多孔氧化锆牙科铣削坯通常具有以下维度:
- [0274] x维度:12mm至45mm,或15mm至40mm,
- [0275] y维度:12mm至70mm,或15mm至60mm,
- [0276] z维度:10mm至30mm,或15mm至25mm。
- [0277] 如果多孔牙科氧化锆铣削坯具有盘形状,则多孔牙科氧化锆铣削坯通常具有以下维度:
- [0278] x维度、y维度:90mm至110mm,或95mm至105mm,
- [0279] z维度:5mm至35mm,或10mm至30mm。
- [0280] 将牙科氧化锆铣削坯附接或固定到机械加工装置,尤其是此类装置的夹持器具,也可通过利用合适的装置提供坯而实现。
- [0281] 合适的装置包括框架、凹口、短插芯、心轴以及它们的组合。
- [0282] 在另一个实施方案中,牙科氧化锆铣削坯被固定于或包含在固定装置中。包含牙科铣削坯的固定装置接着可用作用于将铣削坯附接到机械加工装置的装置。
- [0283] 可通过夹持、胶粘、螺纹连接以及它们的组合来实现将牙科氧化锆铣削坯固定到固定装置。
- [0284] 可用的固定装置包括框架(开口和闭合的)、短插芯或心轴。使用固定装置可有助于用机械加工装置制备牙科制品。
- [0285] 在US 8,141,217 B2(Gubler等人)、WO 02/45614 A1(ETH Zurich)、DE 203 16 004 U1(Stuehrenberg)、US 7,985,119 B2(Basler等人)或WO 01/13862(3M)中描述了可用固定装置的示例。这些文献中针对固定装置的描述的内容以引用方式并入本文。
- [0286] 多孔氧化锆铣削坯可如下制备:
- [0287] 可通过包括以下步骤的方法获得牙科铣削坯的多孔氧化锆材料
- [0288] 混合材料中所包含的相应氧化物的粉末以获得粉末混合物,以及
- [0289] 压制粉末混合物。
- [0290] 可通过摇动粉末或将粉末放入铣床(例如,球磨机)并铣削粉末直至获得均匀的粉末混合物,来实现氧化物粉末的混合。其它合适的混合设备可包括筛或制粒机。
- [0291] 为了促进压制步骤,可根据需要添加压制助剂。
- [0292] 合适的压制助剂包括粘结剂、润滑性添加剂以及它们的混合物。
- [0293] 如果需要,可向粉末混合物的主要成分氧化锆粉末中添加此类助剂。
- [0294] 合适的金属氧化物粉末可从各种来源包括日本东曹公司(Tosoh Company, Japan)商购获得。

- [0295] 然后将粉末混合物放入模具并压制成药科铣削坯的形状。
- [0296] 施加的压力通常在150MPa至300MPa的范围内。另选地,设定施加的压力使得压制的陶瓷体达到一定密度,例如,就氧化锆陶瓷而言,达到 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。
- [0297] 压制粉末混合物之后获得的制品可进行机械加工或切成任何期望的形状。
- [0298] 如果需要,可进行煅烧步骤。
- [0299] 在另一个步骤中,对压实的组合物施加热处理以获得多孔牙科铣削坯。
- [0300] 热处理的温度通常在 800°C 至 $1,100^\circ\text{C}$ 或 900°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ 的范围内。
- [0301] 热处理通常进行30小时至70小时或35小时至60小时的持续时间。
- [0302] 多孔氧化锆牙科铣削坯通常以允许将牙科铣削坯安装在铣床中的形式提供给顾客。
- [0303] 多孔氧化锆牙科铣削坯的顶表面或底表面通常包含有利于牙科铣削坯在铣床中正确取向的标记元件(例如,印刷或雕刻)。
- [0304] 待烧结的多孔牙科氧化锆制品的特征通常可在于单独的以下参数或它们的组合:
- [0305] a) 密度: $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.35\text{g}/\text{cm}^3$;
- [0306] b) BET表面: $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $12\text{m}^2/\text{g}$ 或 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $11\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0307] 发现使用具有在上文提及范围内的BET表面的多孔牙科氧化锆制品是有利的,因为这确保了在热处理过程之前和期间,尤其是在具有高加热速率的第一热处理步骤期间,材料具有足够的烧结活性。
- [0308] 足够的烧结活性通常是获得在短烧结时间内表现出期望半透明度的氧化锆制品所需的。
- [0309] 不希望受某种理论的束缚,据信,如果BET表面过高,则待烧结的多孔牙科氧化锆制品中存在过多孔。这可能不利地影响制品的烧结,并且使得更难实现具有足够强度和/或半透明度的牙科氧化锆制品。
- [0310] 另一方面,如果BET表面太低,则据信多孔氧化锆制品不具有足够的烧结活性。这可能不利地影响多孔牙科氧化锆制品在第一热处理步骤期间的烧结行为(例如,烧结收缩、剩余烧结助剂的渗气)。
- [0311] 另选地或除BET表面之外,密度还可用于表征多孔牙科氧化锆修复体的材料,因为密度通常与总孔体积相关。
- [0312] 当提及BET表面时,多孔氧化锆制品的表面意指不是用于制备制品的粉末的表面。
- [0313] 另选地或除此之外,多孔牙科氧化锆制品的材料的特征通常可在于单独的以下参数或它们的组合:
- [0314] a) 双轴弯曲强度:15至55,根据ISO 6872:2015在适于在多孔状态下测量的3球测试中应用冲头(测量设置:3.6mm冲头直径,0.1mm/分钟负荷速度,2mm样品厚度,支持球直径6mm,支承球直径14mm);
- [0315] b) 维氏硬度:15至150(HV 0.5)或20至140(HV 0.5);
- [0316] c) 热膨胀系数: $8.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 至 $11.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。
- [0317] 有时优选特征的以下组合:a)和b);a)和c);a)、b)和c)。
- [0318] 如果需要,可如实施例部分中所述确定相应的特征。

[0319] 如果材料的维氏硬度过低,则机械加工性可不利地影响质量(边缘破碎或工件断裂)以及进行手动再加工以个性化加工牙科修复体或整体修复体的框架的便利度。

[0320] 如果材料的维氏硬度过高,则机械加工工具的磨损可能增大或将工具寿命缩短至不可接受的程度,或者工具可能使工件断裂和损坏。

[0321] 据发现,如果材料的双轴弯曲强度过低,则在铣削过程期间、在牙科技术人员进行手动修整期间或者在焙烧期间,材料趋于断裂。

[0322] 另一方面,如果材料的双轴弯曲强度过高,则在适当努力下通过铣床加工材料经常是不可能进行的。所使用的铣削工具或经铣削的材料可能趋于破碎或断裂。在这种情况下,材料的成形必须通过例如使用Cerec™磨床(西诺德公司)磨削来进行。

[0323] 多孔牙科氧化锆制品的材料包括陶瓷组分和稳定组分。

[0324] 任选地,可存在着色组分和荧光组分。

[0325] 陶瓷组分通常选自Zr、Hf、Al的氧化物以及它们的混合物。

[0326] 因此,除氧化锆之外,多孔氧化锆牙科铣削坯的材料通常包含通常仅少量的Hf和任选的Al的氧化物。

[0327] 稳定组分通常选自Y、Mg、Ca、Ce的氧化物以及它们的混合物(例如, Y_2O_3 、MgO、CaO、 CeO_2),其中Y的氧化物通常是优选的。

[0328] 如果存在,着色组分通常选自Fe、Mn、Cr、Ni、Co、Er、Pr、Tb、Nd的氧化物,尤其是选自Mn、Er、Pr、Tb、Co的氧化物以及它们的混合物(例如 MnO_2 、 Er_2O_3 、 Tb_4O_7 、CoO)。

[0329] 如果存在,荧光剂通常选自Bi的氧化物、氢氧化物以及它们的混合物。

[0330] 陶瓷组分通常以相对于多孔牙科铣削坯的重量而言80重量%至95重量%或85重量%至95重量%或90重量%至95重量%的量存在。

[0331] 稳定组分通常以相对于多孔牙科铣削坯的重量而言3重量%至12重量%或5重量%至10重量%或6重量%至10重量%的量存在。

[0332] 如果存在,着色组分通常以相对于多孔牙科铣削坯的重量而言0.01重量%至2重量%或0.02重量%至1.5重量%或0.03重量%至1.2重量%的量存在。

[0333] 如果存在,荧光剂通常以相对于多孔牙科铣削坯的重量而言0至1重量%或0.005重量%至0.8重量%或0.01重量%至0.1重量%的量存在。

[0334] 重量%基于相应氧化物或陶瓷组分、稳定组分、着色组分和荧光剂的量来计算。

[0335] 为了获得美观的牙科制品,发现以下浓度是有用的:

[0336] 陶瓷组分:80重量%至95重量%或85重量%至95重量%,

[0337] 稳定组分:3重量%至12重量%或5重量%至11重量%,

[0338] 着色组分:0至2重量%或0.01重量%至1.5重量%,

[0339] 荧光剂:0至1重量%或0.005重量%至0.8重量%,

[0340] 重量%是相对于多孔牙科铣削坯的重量而言的。

[0341] 根据一个实施方案,多孔牙科氧化锆铣削坯的材料特征在于如下:

[0342] ZrO_2 含量:70摩尔%至98摩尔%或80摩尔%至97摩尔%,

[0343] HfO_2 含量:0至2摩尔%或0.1摩尔%至1.8摩尔%,

[0344] Y_2O_3 含量:1摩尔%至15摩尔%或1.5摩尔%至10摩尔%或2摩尔%至5摩尔%,

[0345] Al_2O_3 含量:0至1摩尔%或0.005摩尔%至0.5摩尔%或0.01摩尔%至0.1摩尔%。

- [0346] 根据另一个实施方案,多孔牙科氧化锆切削坯的材料特征在于如下:
- [0347] ZrO_2 含量:90摩尔%至98摩尔%,
- [0348] HfO_2 含量:0至2摩尔%,
- [0349] Y_2O_3 含量:3摩尔%至5摩尔%,
- [0350] Al_2O_3 含量:0%至0.1摩尔%。
- [0351] 据发现,较高的 Y_2O_3 含量通常导致在将材料烧结成最终密度之后增加氧化锆陶瓷材料中的立方晶相。较高含量的立方晶相会有助于更好的透明度。
- [0352] 本文所述的多孔牙科氧化锆制品的材料可包含约3摩尔%、4摩尔%或5摩尔%的氧化钇。这些材料有时称为3Y-TZP、4Y-TZP或5-YTZP材料。
- [0353] 已发现,这些材料尤其可用于在根据本文所述的焙烧方法中制备美观的氧化锆修复体。
- [0354] 在另一个实施方案中,多孔牙科氧化锆制品的材料包含:
- [0355] ZrO_2+HfO_2 :90重量%至95重量%;
- [0356] Y_2O_3 :4重量%至10重量%;
- [0357] Al_2O_3 :0至0.15重量%;
- [0358] 着色氧化物:0.01重量%至2重量%;
- [0359] 重量%是相对于多孔牙科氧化锆制品的重量而言的。
- [0360] 不需要存在氧化铝,然而,少量氧化铝的存在可能是有益的,因为其可有助于氧化锆制品在烧结之后具有更好的水热稳定性。
- [0361] 然而,过量氧化铝可能对氧化锆制品在烧结之后的半透明度产生不利影响。
- [0362] 因此,氧化铝可以0重量%至0.15重量%、或0重量%至0.12重量%、或0重量%至0.1重量%的量存在。
- [0363] 在用包含玻璃的表面处理剂实施焙烧过程之前,多孔牙科氧化锆制品的材料通常不包含单独或组合的以下组分:玻璃或玻璃陶瓷;Si、Fe、K、Na的氧化物;其量相对于多孔氧化锆牙科制品的材料的重量高于1重量%。
- [0364] 这些元素的存在可在机械加工或烧结经机械加工的制品期间不利地影响多孔牙科氧化锆制品的总体性能。
- [0365] 将预烧结氧化锆制品与上釉组合物一起焙烧或烧结可通过使用常规烧结方案或通过使用快速烧结方案来进行。
- [0366] 常规烧结方案的特征通常在于如下:
- [0367] 烧结温度:1,350°C至1,600°C;
- [0368] 持续时间:50分钟至360分钟;
- [0369] 加热速率:1°C/分钟至30°C/分钟。
- [0370] 快速烧结方案的特征通常在于如下:
- [0371] 烧结温度:1,450°C至1,600°C;
- [0372] 持续时间:10分钟至40分钟;
- [0373] 加热速率:60°C/分钟至420°C/分钟。
- [0374] 快速烧结方案通常包括以下阶段:
- [0375] 热处理的第一阶段:3K/秒至7K/秒的加热速率;持续时间:8分钟或更短;

[0376] 热处理的第二阶段:0.2K/秒至1.0K/秒或0.3K/秒至0.6K/秒的加热速率;持续时间:25分钟或更短;

[0377] 热处理的第三阶段:约0K/秒的加热速率;持续时间:8分钟或更短;或者5分钟或更短;或者3分钟或更短;

[0378] 冷却阶段:冷却速率3K/秒或更高;持续时间:6分钟或更短。

[0379] 使用快速烧结方案有时是优选的,因为它允许在较短时间段内以较少努力制备牙科氧化锆修复体。

[0380] 可用于本文本中描述的方法的烘箱可从登士柏西诺德公司(Dentsply Sirona, SpeedFire™)商购获得。

[0381] 合适的加热炉也在W0 2017/144644 A1(西诺德公司)中有所描述。该加热炉用于执行牙科替换部件的热处理,并且包括感应线圈、辐射加热器、绝缘层和加热炉室。此外,该加热炉具有冷却系统以控制加热炉室的内部温度。

[0382] 本发明还涉及一种可通过本文本中描述的方法获得或能够通过本文本中描述的方法获得的牙科氧化锆修复体。

[0383] 通过本文本中描述的方法获得的烧结牙科氧化锆制品的特征通常可在于单独的以下特征或它们的组合:

[0384] a) 密度:理论密度的至少98.5%(在一些实施方案中,约99%、99.5%、99.9%或甚至至少约99.99%);

[0385] b) 双轴弯曲强度:500MPa至1,500MPa或800MPa至1,400MPa,根据ISO 6872:2015进行测定;

[0386] c) 维氏硬度:450MPa至2,200MPa,或500MPa至1,800MPa HV(2);

[0387] d) 相含量四方晶相:10重量%至80重量%或20重量%至70重量%或40重量%至70重量%;

[0388] e) 相含量立方晶相:10重量%至80重量%或20重量%至70重量%或30重量%至60重量%;

[0389] f) 半透明度:25%或更大,在反射模式下在450nm至800nm波长处在具有1mm厚度的样品上进行测定;

[0390] g) 具有牙齿的颜色。

[0391] 有时优选以下特征的组合:a)和b);a)和c);a)、d)和e);或a)、b)、d)、e)和f)。

[0392] 如果需要,可如实施例部分中所述确定相应的特征。

[0393] 这些特征是指在没有上釉组合物的情况下烧结的牙科氧化锆制品。

[0394] 烧结牙科氧化锆制品的形状不受特别限制。

[0395] 烧结牙科氧化锆制品通常具有牙桥、贴面、饰面、顶盖、牙冠、基台、整体牙科修复体或它们的部件的形状。

[0396] 本发明还涉及一种套件盒。

[0397] 该套件盒包括本文本中描述的上釉组合物和牙科氧化锆铣削坯。

[0398] 套件盒通常与使用说明书一起提供给从业者。

[0399] 使用说明书包含关于旨在使用套件盒的目的、应该如何进行机械加工以及应该应用何种烧结条件的提示。

- [0400] 如果需要,套件盒还可包括以下项中的一项或多项:
- [0401] 烧结助剂,
- [0402] 用于表面处理剂的施加装置,
- [0403] 任选地,色标,
- [0404] 任选地,抛光助剂,
- [0405] 任选地,烧结烘箱。
- [0406] 烧结助剂包括例如烧结小珠和适于在烧结过程期间以机械方式支撑待烧结制品的其它设备。
- [0407] 施加装置包括例如刷子、刷笔、海绵和喷枪。
- [0408] 以下概述了本发明的其它实施方案:
- [0409] 实施方案1:
- [0410] 一种制备牙科氧化锆修复体的方法,该方法包括以下步骤:
- [0411] 提供多孔牙科氧化锆制品,
- [0412] 将本文本中描述的上釉组合物仅施加到多孔牙科氧化锆修复体的表面的至少一部分,
- [0413] 将多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物烧结至最终密度,
- [0414] 多孔牙科氧化锆制品的特征在于如下:
- [0415] 双轴弯曲强度:15至55,根据ISO 6872:2015进行测定,
- [0416] 密度: $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.35\text{g}/\text{cm}^3$,
- [0417] 上釉组合物包含
- [0418] 液体:60重量%至95重量%,
- [0419] 玻璃颗粒:4重量%至40重量%,
- [0420] 亲水性纳米级二氧化硅颗粒:0.1重量%至5重量%,
- [0421] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。
- [0422] 实施方案2:
- [0423] 一种制备牙科氧化锆修复体的方法,该方法包括以下步骤:
- [0424] 提供多孔牙科氧化锆制品,
- [0425] 将本文本中描述的上釉组合物仅施加到多孔牙科氧化锆修复体的表面的至少一部分,
- [0426] 将多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物烧结至最终密度,
- [0427] 多孔牙科氧化锆制品的特征在于如下:
- [0428] 双轴弯曲强度:15至55,根据ISO 6872:2015进行测定,
- [0429] 密度: $2.85\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.35\text{g}/\text{cm}^3$,
- [0430] 上釉组合物包含
- [0431] 液体:60重量%至95重量%,
- [0432] 玻璃颗粒:4重量%至40重量%,
- [0433] 亲水性二氧化硅纳米颗粒:0.1重量%至5重量%,
- [0434] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。
- [0435] 通过应用以下条件实施烧结:

- [0436] 烧结温度:1,350°C至1,600°C;
- [0437] 持续时间:50分钟至360分钟;
- [0438] 加热速率:1°C/分钟至30°C/分钟。
- [0439] 实施方案3:
- [0440] 一种制备牙科氧化锆修复体的方法,该方法包括以下步骤:
- [0441] 提供多孔牙科氧化锆制品,
- [0442] 将本文中描述的上釉组合物仅施加到多孔牙科氧化锆修复体的表面的至少一部分,
- [0443] 将多孔牙科氧化锆制品以及其表面上的上釉组合物烧结至最终密度,
- [0444] 多孔牙科氧化锆制品的特征在于如下:
- [0445] 双轴弯曲强度:15至55,根据ISO 6872:2015进行测定,
- [0446] 密度:2.85g/cm³至3.35g/cm³,
- [0447] 上釉组合物包含
- [0448] 液体:60重量%至95重量%,
- [0449] 玻璃颗粒:4重量%至40重量%,
- [0450] 亲水性二氧化硅纳米颗粒:0.1重量%至5重量%,
- [0451] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。
- [0452] 通过应用以下条件实施烧结:
- [0453] 烧结温度:1,450°C至1,600°C;
- [0454] 持续时间:10分钟至40分钟;
- [0455] 加热速率:60°C/分钟至420°C/分钟。
- [0456] 本文引用的专利、专利文献和公布的全部公开内容均全文以引用方式并入,如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将显而易见。上述说明书、示例和数据提供了对本发明组合物的制备、用途以及本发明方法的描述。本发明不限于本文中公开的实施方案。本领域的技术人员将理解在不脱离本发明的实质和范围的前提下可作出许多本发明另选实施方案。
- [0457] 以下实施例旨在进一步说明本发明。
- [0458] 实施例
- [0459] 除非另外指明,否则所有份数和百分比均基于重量计,所有水均为去离子水(DI),并且所有分子量均为重均分子量。此外,除非另外指明,否则所有实验均在环境条件(23°C; 1013毫巴)下实施。
- [0460] 方法
- [0461] BET表面
- [0462] 多孔制品的BET表面通常按如下方式测定:可使用N₂吸附等温线和BET表面积分析来分析总孔体积和平均孔径。如有必要,从较大的样品上切下约0.1克至2克的样品,以便插入到直管中。在分析之前,将所有样品在120°C下真空脱气超过1小时。然后在具有2cm灯泡和5mm玻璃棒的9mm单元中,用Belsorb II(由德国波鸿的罗伯瑟姆精密测量技术公司(Robotherm Präzision)分销)吸附和解吸N₂气体来分析样品。在液氮的温度下,从0.1p/p₀至0.99p/p₀收集吸附数据点,并且从0.99p/p₀至0.5p/p₀收集解吸点。比表面积S通过BET法

在p/p00.25-0.3处计算(关于计算,详情请参见第12章,参见Belsorb分析软件用户手册操作手册(Belsorb Analysis Software User Manual Operating Manual),第12章,贝尔日本公司(Bel Japan,INC))。

[0463] 用于测量半透明度(TL)的方法

[0464] 如果需要,可使用以下程序评估陶瓷制品的半透明度:提供近似厚度为 $1 \pm 0.05\text{mm}$ 且测量面积为至少12mm直径的圆盘形状的试件。为了制备试件,使用干燥切割锯将预烧结的样品锯成厚度约1.3mm的薄片体。使用碳化硅砂纸(P2500)磨削该薄片体的平行大面。在适当的加热炉中将磨削的样品烧结成厚度为 $1\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 的烧结样品。在焙烧时,使用分光光度计(X-Rite Color i7,美国大急流城(Grand Rapids,USA))在反射模式下针对白色和黑色背景测量烧结样品以获得材料的不透明度。半透明度根据 $T = 1 - \text{不透明度}$ 来计算。较高的半透明度值指示较大的光透射率和较小的不透明度。

[0465] 如果需要,除不透明度之外,还可使用同一设备来确定 $L^*a^*b^*$ 值。

[0466] 粒度(适用于微米级颗粒)

[0467] 如果需要,包括平均粒度在内的粒度分布可用Cilas 1064(康塔(FA.Quantacrome))粒度检测装置来测定。

[0468] 孔隙率

[0469] 如果需要,孔隙率可按如下方式测定:孔隙率 = $(1 - (\text{多孔材料的密度} / \text{烧结材料的密度})) \times 100$ 。多孔材料的密度可通过重量和体积相除来计算。体积可通过几何测量获得。

[0470] 密度

[0471] 如果需要,可通过Archimedes技术测量烧结材料的密度。使用密度测定套件(例如“YDK01”,购自德国哥廷根的赛多利斯公司(Sartorius AG, Göttingen,Germany))在精密天平(例如“BP221S”,购自赛多利斯公司)上进行测量。在该程序中,样品首先在空气中称量(A),然后浸没于水中(B)。水为0.05重量%表面活性剂溶液(例如“Berol266”,赫氏(Fa.Hoesch))。采用式 $\rho = (A / (A - B)) \rho_0$ 计算密度,其中 ρ_0 为水的密度。可基于材料的理论密度(ρ_t)计算相对密度, $\rho_{rel} = (\rho / \rho_t) 100$ 。

[0472] 玻璃粘度/表面张力

[0473] 如果需要,可使用得自SciGlass的软件工具来计算玻璃粘度和表面张力。更详细地讲,为了计算本文所述的玻璃组合物的特性,使用以下软件工具:SciGlass Professional,7.12版,型号Priven 2000。

[0474] 组合物的粘度

[0475] 如果需要,组合物的粘度可使用具有锥/板几何结构的Physica MCR 301流变仪(奥地利格拉茨的安东帕公司(Anton Paar,Graz,Austria))在 23°C 下以 616s^{-1} 的恒定剪切速率旋转测量。锥/板的直径为25mm,并且间隙设定为0.05mm。

[0476] 雾度和光泽度的测定

[0477] 烧结牙科氧化锆制品的釉料的雾度和光泽度可由牙科技术人员受过训练的眼睛在标准光照条件下(得自爱色丽公司(X-rite)的光箱SpectramaxTMIII,照明设置为日光D65)进行评估。

[0478] 粘结剂效果的测定

[0479] 按如下方式评估亲水性粘结剂组分的粘结剂效果:将上釉组合物的一部分施加到

多孔氧化锆样品的表面。5秒后,用手指触摸样品(三次)。

[0480] 上釉组合物的玻璃颗粒粘到手指上被认为是负面结果,不粘被认为是正面结果。

[0481] 上釉组合物和烧结氧化锆制品的均匀性的测定

[0482] 如果需要,可通过暗场照明显微镜法分析烧结釉料的均匀性(例如气泡的存在)。

[0483] 材料

组分	说明	来源
甘油	液体	西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)
HDK TM -H2000	硅烷化纳米二氧化硅	瓦克公司(Wacker)
Aerosil TM Ox50	非硅烷化纳米二氧化硅	赢创公司(Evonik)
E142	色素组分(食用色素)	
G1、G2、G3	实验玻璃	3M口腔护理公司(3M Oral Care)
黄原胶	流变添加剂	
4Y-TZP	多孔氧化锆样品	3M口腔护理公司

[0485] 表1

[0486] 上釉组合物的制备方法

[0487] 使用磁力搅拌器混合组合物的组分。

[0488] 玻璃的制备方法

[0489] 玻璃粉末G1、G2和G3如下制备:将相应的氧化物称重并填充到PP瓶中。加入IPA直至获得浆料。加入氧化锆铣削介质,并且使混合物在辊磨机上辊轧过夜。将混合物过筛到塑料培养皿中并干燥。将干燥的粉末填充到氧化铝坩埚中并在800°C下煅烧2小时。将经煅烧的粉末填充到Pt/Rh坩埚中,加热至1550°C,并在1550°C下保持2小时。通过在去离子水中骤冷来快速冷却熔融的玻璃。将玻璃压碎并进行球磨,以获得平均粒度为2.5μm的经铣削的玻璃粉末。

[0490] 所用的玻璃粉末具有以下组成和特性:

	G1	G2	G3
SiO ₂	93摩尔%	90摩尔%	92.5摩尔%
B ₂ O ₃	5摩尔%	10摩尔%	---
Al ₂ O ₃	2摩尔%	---	2.5摩尔%
MgO	---	---	2.5摩尔%
K ₂ O	---	---	2.5摩尔%
在1,300°C下的粘度**	10 ^{6.3}	10 ^{6.3}	10 ^{4.7}
在1,600°C下的粘度**	10 ^{3.9}	10 ^{5.5}	10 ^{2.3}

[0492] 表2**以Pa*s计算并给出

[0493] 氧化锆制品的制备方法

[0494] 由4Y-TZP粉末以及以下组成制备铣削坯样品:ZrO₂:90.71重量%;Y₂O₃:7.24重量%,Al₂O₃:0.06重量%。

[0495] 应用以下步骤:将粉末组合物填充在模具中;向粉末填充物施加压力(200MPa);将压实的主体脱模;在970°C下施加热处理约2小时。从经热处理的铣削坯样品(尺寸19.5mm×39.5mm×16.0mm)将片状物切成1.3mm的厚度。

[0496] 施加方法

[0497] 用刷子将待测试的组合物施加到多孔氧化锆样品片状物的1/2表面上。使片状物干燥3分钟,并且然后置于快速焙烧炉(登士柏西诺德公司)中。

[0498] 焙烧方法

[0499] 使用得自登士柏西诺德公司的CEREC SpeedFire™加热炉,根据以下烧结方案对经表面处理的测试样品进行热处理。

[0500] 室温-400℃:加热速率:5.3℃/s

[0501] 400℃-1350℃:加热速率:5.3℃/s

[0502] 1350℃-1580℃:加热速率:0.5℃/s;保持120秒

[0503] 1580℃-1000℃:加热速率:-3.2℃/s;保持10秒

[0504] 1000℃-950℃:加热速率:-0.3℃/s

[0505] 冷却之后,关于雾度和光泽度对样品进行研究。

[0506] 本发明实施例1

[0507] 通过将0.700g甘油、0.002g硅烷化热解法二氧化硅(HDK-H2000)、0.018g非硅烷化热解法二氧化硅(0x50)、<0.001g色素E142和0.280g G1玻璃粉末混合来制备浆料。测得该组合物的粘度为150mPa*s。如施加方法中所述施加浆料,然后使用所描述的烧结程序烧结浆料。所得的片状物是半透明的,其上的釉料看起来仅具有较小雾度并且具有平滑的表面光洁度。

[0508] 比较例1

[0509] 通过将1.750g甘油、0.025g硅烷化热解法二氧化硅(HDK-H2000)、<0.001g色素E142和0.750g G1玻璃粉末混合来制备浆料。所得的修复体是半透明的,釉料看起来相当浑浊并且具有平滑的表面光洁度。

[0510] 比较例2

[0511] 通过将0.700g甘油、0.020g硅烷化热解法二氧化硅(HDK-H2000)、<0.001g食用色素E142和0.280g G1玻璃粉末混合来制备浆料。测得该组合物的粘度为2,214mPa*s。所得的片状物是半透明的,釉料看起来仅具有较小雾度并且具有平滑的表面光洁度。

[0512] 本发明实施例2

[0513] 通过将18.000g去离子水、0.075g黄原胶、0.074g非硅烷化热解法二氧化硅(0x50)、0.001g食用色素E142和1.850g G1玻璃粉末混合来制备浆料。测得该组合物的粘度为16mPa*s。所得的修复体是半透明的,釉料看起来是透明的并且具有光亮且平滑的表面光洁度。

[0514] 比较例3

[0515] 通过将18.000g去离子水、0.075g黄原胶、0.001g食用色素E142和1.924g G1玻璃粉末(高熔融釉材料)混合来制备浆料。测得该组合物的粘度为16mPa*s。所得的修复体是半透明的,釉料看起来是透明的,但具有较少光亮、部分暗淡的表面光洁度。

[0516] 组成和结果

	液体	流变添加剂	硅烷化 纳米二氧化硅	非硅烷化 纳米二氧化硅	玻璃	粘结剂 功能	光泽 度	雾度	
[0517]	I.E.1	70.0	---	0.2	1.8	28.0	+	+	+
	I.E.2	90.0	0.4	---	0.4	9.3	+	+	+
	C.E.1	69.3	---	1.0	---	29.7	-	+	-
	C.E.2	70.0	---	2.0	---	28.0	-	+	+
	C.E.3	90.0	0.4	---	---	9.7	-	-	+

[0518] 表3值是以重量%给出的;“+”表示正面评估;“-”表示负面评估。

[0519] 亲水性二氧化硅纳米颗粒的使用有助于将玻璃颗粒固定到多孔牙科氧化锆制品的表面。触摸牙科修复体的外部几乎不在手指上留下玻璃颗粒。

[0520] 高熔融釉材料趋于是浑浊的,这可通过向上釉组合物添加二氧化硅纳米颗粒来改善。

[0521] 高熔融釉材料可能缺少光泽,这可通过向上釉组合物添加二氧化硅纳米颗粒来改善。