



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107428624 B

(45) 授权公告日 2020.11.17

(21) 申请号 201680008953.X

(22) 申请日 2016.02.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107428624 A

(43) 申请公布日 2017.12.01

(30) 优先权数据
15000339.0 2015.02.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/052543 2016.02.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/124758 EN 2016.08.11

(73) 专利权人 斯特劳曼控股公司
地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 A.兹瓦伦 M.斯特普汉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 徐晶 万雪松

(51) Int.Cl.
C04B 41/87 (2006.01)
A61K 6/15 (2020.01)
A61K 6/818 (2020.01)
A61K 6/802 (2020.01)

(56) 对比文件
FR 2781366 A1, 2000.01.28
CN 102482162 A, 2012.05.30
CN 104080883 A, 2014.10.01
WO 2013/143857 A1, 2013.10.03

审查员 邓妮

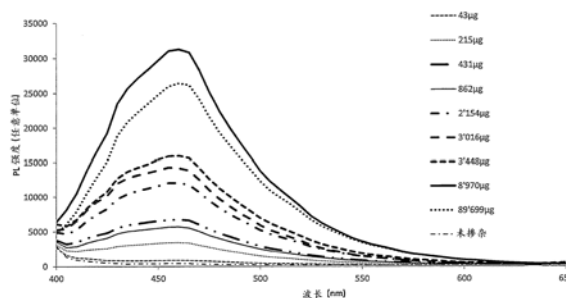
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

为牙瓷体提供荧光的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过用含铽物质处理牙瓷体或其前体的至少部分外表面为牙瓷体提供荧光的方法。本发明的特征在于以下步骤:a) 将牙瓷体或其前体放入可封闭容器,具体地讲,坩锅;b) 在容器中产生含铽气氛;和c) 使牙瓷体或其前体的至少部分外表面在高于1000°C温度暴露于含铽气氛。



1. 通过用含铋物质处理牙瓷体或其前体的至少部分外表面为牙瓷体提供荧光的方法，其特征在于以下步骤

- a) 将牙瓷体或其前体放入可封闭容器；
- b) 在容器中产生含铋气氛；和
- c) 使牙瓷体或前体的至少部分外表面在高于1000℃温度暴露于含铋气氛。

2. 权利要求1的方法，其特征在于所述牙瓷体包括氧化锆和/或氧化铝或基本由其组成。

3. 权利要求2的方法，其特征在于所述氧化锆是氧化铋稳定化的氧化锆。

4. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于通过从包含铋化合物的铋源蒸发铋化合物产生含铋气氛，将所述铋源放入其中放置牙瓷体的区域以外的容器区域中。

5. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述可封闭容器为坩锅。

6. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述含铋气氛包含氧化铋形式的铋。

7. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述含铋气氛中铋的摩尔浓度在 $1 \cdot 10^{-6}$ 至 $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l范围内。

8. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述含铋气氛中铋的摩尔浓度在 $2 \cdot 10^{-6}$ 至 $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l范围内。

9. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于根据步骤c) 将所述牙瓷体或前体暴露于含铋气氛在高于1200℃温度进行。

10. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于根据步骤c) 将所述牙瓷体或前体暴露于含铋气氛在高于1300℃温度进行。

11. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于根据步骤c) 将所述牙瓷体或前体暴露于含铋气氛在约1450℃温度进行。

12. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于铋渗透进入所述牙瓷体，渗透深度最高500μm。

13. 权利要求12的方法，其特征在于所述铋为氧化铋形式。

14. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于铋渗透进入所述牙瓷体，渗透深度最高400μm。

15. 权利要求14的方法，其特征在于所述铋为氧化铋形式。

16. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于铋渗透进入所述牙瓷体，渗透深度最高300μm。

17. 权利要求16的方法，其特征在于所述铋为氧化铋形式。

18. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于铋渗透进入所述牙瓷体，渗透深度在200 μm至250μm范围内。

19. 权利要求18的方法，其特征在于所述铋为氧化铋形式。

20. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于步骤b) 和c) 在烧结所述牙瓷体期间和/或在烧结后步骤期间进行。

21. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述牙瓷体为牙制品。

22. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述牙瓷体为用于牙修复的假体元件。

23. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于所述牙瓷体为牙冠、牙桥、植入物、牙基、

牙冠盖体和/或牙镶嵌体。

24. 基于氧化锆和/或氧化铝的牙瓷体, 所述牙瓷体包括下列或基本由下列组成至少不含铋的芯区; 和

围绕所述芯区且包含铋的表面区,

其特征在于其中包含铋的表面区从所述表面向下达到最高500 μm 深度。

25. 权利要求24的牙瓷体, 其中所述表面区中包含的铋的摩尔量小于0.5mol%。

26. 权利要求24的牙瓷体, 其中所述表面区中包含的铋的摩尔量小于0.4mol%。

27. 权利要求24的牙瓷体, 其中所述表面区中包含的铋的摩尔量小于0.3mol%。

28. 权利要求24的牙瓷体, 其中所述表面区中包含的铋的摩尔量小于0.2mol%。

29. 提供基于氧化锆和/或氧化铝的荧光牙瓷体的方法, 所述方法包括以下步骤

A) 提供陶瓷前体粉末, 所述粉末除相应的氧化锆和/或氧化铝外还包含低于0.7mol%量的氧化铋, 其中所述陶瓷前体粉末中包含的氧化铋的量高于0.06mol%,

B) 压制所述陶瓷前体粉末, 以形成坯体,

C) 使在B) 得到的坯体脱脂, 以形成多孔脱脂体, 和

D) 烧结在C) 得到的多孔脱脂体, 以得到致密荧光陶瓷体。

30. 权利要求29的方法, 其中D) 的烧结在含铋气氛存在下进行。

31. 权利要求29或30的方法, 所述方法进一步包括以下步骤

E) 将所述牙瓷体研磨成牙制品。

32. 权利要求29或30的方法, 所述方法进一步包括以下步骤

E) 将所述牙瓷体研磨成牙植入物或牙植入物牙基。

为牙瓷体提供荧光的方法

[0001] 本发明涉及为根据权利要求1的前序的牙瓷体提供荧光的方法。

[0002] 本发明还涉及根据权利要求11的前序的牙瓷体,具体地讲,用于牙修复的假体元件。

[0003] 牙修复的美观性在重要部分取决于其理想接近地类似于天然牙齿之一的半透明性和颜色。

[0004] 从审美观点来看,由于由其颜色和足够光反射和透射提供极佳美学结果的能力,陶瓷,例如氧化锆和/或氧化铝陶瓷,特别好地适合作为修复材料。另外,这些陶瓷为生物相容性,且在经过咀嚼力时,显示优良的机械强度。

[0005] 为了充分模拟天然牙齿的外观,也需要考虑其内在发光,具体地讲,牙本质组织的荧光。

[0006] 荧光指由已吸收光或其它电磁辐射的物质发射的光的现象。通常,发射的光为较长波长,且因此,比吸收的辐射能量低。

[0007] 在天然牙齿中,荧光性质使得吸收紫外光,并发射在蓝光光谱的可见光。由于在产生蓝光光谱的高量光,天然牙齿在白天通常比修复材料显得更白和更亮。

[0008] 因此,已努力使修复材料的荧光强度尽可能接近地适应人牙齿,具体地讲,牙釉质和牙本质组织,以保证在审美修复中可接受地再现这些品质。

[0009] 例如,US 2012/0012789涉及荧光氧化锆材料作为牙齿材料,该材料包含荧光组分,并在用预定波长光激发时发射荧光。荧光组分包括包含至少一种 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y, Gd, Eu)BO_3$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YAG:Ce$ 、 $ZnGa_2O_4:Zn$ 和 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 的荧光材料。根据US 2012/0012789,荧光材料以荧光粉末形式混入原料粉末。

[0010] FR 2 781 366 A1涉及牙瓷组合物,该组合物基本由氧化钇稳定化的氧化锆、着色填料和杂质组成,所述着色填料由 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 和 CeO_2 组成。 Fe_2O_3 的含量是根据FR 2 781 366 A1的,优选在0.03重量%和0.1重量%之间。

[0011] 另外,WO 2014/164199考虑硬牙组织(例如,牙釉质和牙本质)的单独颜色和亮度程度处理牙修复中模拟天然牙齿外观的问题。关于这一点,WO 2014/164199提出一种用于向氧化锆牙制品着色和赋予荧光的溶液,所述溶液包含溶剂、包含选自Tb、Er、Pr、Mn及其组合的离子的着色剂和含Bi离子的荧光剂。

[0012] 用于处理预烧结牙瓷表面的溶液进一步公开于WO 2013/022612中。具体地讲,WO 2013/022612旨在避免组合物完全扩散进入预烧结牙瓷的孔,以便能够实现着色溶液的限定施加。为此,WO 2013/022612提出一种非水基溶液,该溶液包含水以外的溶剂,引起着色、提供荧光或其组合的效应剂和络合剂。

[0013] 在WO 2013/022612和WO 2014/164199中提出的两种溶液均施加到多孔牙制品上,一般通过刷。根据WO 2014/164199,处理的优选时间优选为1至3分钟。

[0014] 经常有牙瓷已具有所需颜色而需要只提供荧光,即不改变颜色的情况。如果这要通过用根据例如WO 2013/022612的溶液处理牙瓷来实现,则为了避免不均匀色效应,一般需要干燥经处理牙瓷。着色中的不均匀性可特别由施加溶液的方法产生,例如在使用刷时

的情况。

[0015] 根据WO 2013/022612和WO 2014/164199二者,干燥经处理陶瓷制品一般需要约1至3小时。总的来讲,用溶液处理陶瓷和干燥溶液造成耗时过程。

[0016] 为了精简为牙瓷体提供荧光的方法,省时而简单的方法将是合乎需要的。

[0017] 因此,要由本发明解决的问题是提供一种以简单和省时的方式为牙瓷体提供荧光的方法。

[0018] 该问题通过权利要求1的主题解决。本发明的优选实施方案在从属于权利要求1的权利要求中限定。

[0019] 根据权利要求1,本发明涉及通过用含铋介质处理牙瓷体或其前体的至少部分外表面为牙瓷体提供荧光的方法。

[0020] 该方法的特征在于以下步骤:

[0021] a) 将牙瓷体或其前体放入可封闭容器,具体地讲,坩锅;

[0022] b) 在容器中产生含铋气氛;和

[0023] c) 使牙瓷体或其前体的至少部分外表面暴露于高于1000℃温度的含铋气氛。

[0024] 已意外地发现,在高于1000℃温度,铋,具体为氧化铋形式,以足以提供接近类似于天然牙齿之一的荧光的量渗透进入牙瓷体。就此而论,也可将铋称为“掺杂剂”。

[0025] 具体地讲,铋掺杂剂扩散进入陶瓷材料,由此铋掺杂剂移动通过陶瓷材料的晶格。这可以不同方式进行,例如,通过空的空间扩散,由此掺杂剂填充晶格中存在的空位置。可替代地或另外,掺杂剂可通过晶格间扩散作用扩散,由此掺杂剂在晶格中的原子间,或者通过改变位置移动,由此掺杂剂位于晶格,并与晶格原子交换。

[0026] 与上述现有技术状态提到的方法(具体地在WO 2013/022612和WO 2014/164199中)不同,本发明的方法允许为牙瓷体提供荧光,而不施加包含荧光体的溶液。因此,也可避免施加和干燥溶液的耗时步骤。

[0027] 具体地讲且如下更详细讨论,本发明允许提供荧光的过程整合到烧结步骤和/或用于制备致密陶瓷体的烧结后步骤至少之一(例如,白烧(white firing))。由于铋(具体为氧化铋形式)与用于制备陶瓷体通常进行的过程步骤至少之一同时结合到陶瓷材料的事实,可最终实现很省时的方法。

[0028] 另外,本发明允许提供均匀荧光,假定在步骤c)期间要暴露的整个表面实质上面对相同气氛。因此,可避免通过刷施加例如含荧光体溶液时可能出现的不均匀性,即,根据WO 2013/022612的典型施加方法。

[0029] 由于荧光体为铋,具体为氧化铋形式,可得到类似于天然牙齿之一的宽激发光谱以及发射光谱。具体地讲,可得到宽激发光谱和发白蓝色发射。

[0030] 另外,本发明允许所需荧光与牙瓷体着色组合,一般在提供荧光之前进行。具体地讲,通过引入不脱色或实质不脱色量的铋,具体为氧化铋形式,可在着色牙瓷体上施加所需荧光。

[0031] 如下更详述解释,通过改变含铋气氛中所含铋的量,可容易调节荧光强度。

[0032] 虽然本发明允许铋(具体为氧化铋形式)以足以提供所需荧光的量渗透进入陶瓷材料,但该量仍可保持足够低,以免对牙瓷体的机械稳定性有负面影响。具体地讲,氧化锆的四方相稳定性不受用铋掺杂的负面方式所影响。

[0033] 另外,牙瓷体的生物相容性不受本发明过程的影响。

[0034] 在本发明上下文中使用的术语“牙瓷体”指适用于牙科领域的任何陶瓷体。该术语可以指预烧结陶瓷体(经常称为“多孔陶瓷体”)、烧结陶瓷体(经常称为“致密陶瓷体”)或在至少一个烧结后步骤(例如,白烧)后的陶瓷体二者。因此,术语“前体”可特别指通过压制相应陶瓷粉末得到的坯体。

[0035] 优选地,牙瓷体包括氧化锆和/或氧化铝或基本由其组成。具体地讲,氧化锆显示关于审美外观和机械性能杰出性质。

[0036] 牙瓷体的陶瓷材料,具体地讲氧化锆和/或氧化铝更优选不含可能猝灭由铽提供的荧光性质的任何金属。优选地,陶瓷材料不含铁(Fe)。

[0037] 根据一个特别优选的实施方案,牙瓷体包括氧化钇稳定化的氧化锆或基本由其组成。通过使用氧化钇稳定化的氧化锆,可得到具有特别高机械强度的牙瓷体。

[0038] 关于这一点,术语“氧化钇稳定化的氧化锆”除纯氧化钇稳定化的氧化锆外,还包括用助稳定剂助稳定的任何氧化钇稳定化的氧化锆,例如铈、钙、钪和/或镁或其相应氧化物。

[0039] 术语“氧化钇稳定化的氧化锆”也包括基于与氧化钇共沉淀的氧化锆颗粒的材料和基于氧化钇涂覆的氧化锆颗粒的材料。

[0040] 基于与氧化钇共沉淀的氧化锆颗粒的氧化钇稳定化的氧化锆的实例为ZrO₂-TZP/TZP-A Bio-HIP® (ZrO₂) Bioceramic of Metoxit AG, Switzerland。这种陶瓷材料的组合包含92.1至93.5重量%ZrO₂, 4.5至5.5重量%Y₂O₃, 1.8至2.2重量%HfO₂和0.25重量%Al₂O₃。这给予特别高的机械稳定性和强度,特别在通过热等静压或通过用随后热等静致密化烧结制备时。陶瓷材料的详述在US-B-6,165,925中给出,其公开内容通过引用结合到本文中。

[0041] 除了氧化钇稳定化的氧化锆外,也可考虑例如氧化铈稳定化或氧化镁稳定化的氧化锆和分别用镱、镱、钆、钙、钪或钆或其氧化物稳定化的氧化锆,这些也为根据本发明的术语“牙瓷”所涵盖。

[0042] 根据步骤a),将牙瓷体或其前体放入可封闭容器,具体地讲坩锅,更具体地讲烧结坩锅。

[0043] 在步骤a)后,即在将牙瓷体或其前体放入容器后,在步骤b)中,在容器中产生含铽气氛。

[0044] 一般通过从包含铽化合物的铽源蒸发铽化合物产生含铽气氛。关于这一点,优选将铽源放入其中放置牙瓷体区域以外的容器区域。根据这一实施方案,铽,具体为氧化铽形式,只通过暴露于含铽气氛结合进入陶瓷材料,然而,该牙瓷体与含铽气氛以外的含铽物质没有接触。具体地讲,含铽溶液不直接施加到牙瓷体上。

[0045] 通过适当选择牙瓷体和铽源之间的距离和/或含铽气氛中铽的浓度(这又通过铽源中所含铽化合物的量控制),可调节要提供的荧光强度。另外,为了选择性提供非荧光区域或衰减荧光强度区域,可至少部分掩蔽牙瓷体的外表面区。

[0046] 因此,本发明的方法允许牙瓷体的荧光性质相对简单地调节到实际需要。

[0047] 作为要在容器中蒸发铽化合物的替代,也可考虑在容器外产生含铽气体,然后将所述气体引入容器,以在其中产生含铽气氛。

[0048] 如所述,放入牙瓷体或其前体且在其中产生含铋气氛的容器优选为坩锅。或者,也可以为炉。

[0049] 通过用坩锅作为可封闭容器,可得到停滞的含铋气氛,即使提供在铋源中相对中度量铋化合物,所述气氛包含足以允许铋(具体地讲,氧化铋形式)渗透进入陶瓷体的浓度的铋,为其提供所需荧光性质。如果暴露于含铋气氛要在常规炉中进行,由于大体积炉和一般在炉中存在的通风,较高量铋对达到所需效果是必要的。

[0050] 要蒸发的包含铋化合物的铋源可以为液体铋源,具体地讲,包含熔融氧化铋、硝酸铋(具体地讲,五水硝酸铋)溶液和/或乙酸铋溶液或基本由其组成。关于这一点,在某些情况下,在产生含铋气氛之前,液体铋源可干燥且因此变成固体。或者,可使用从开始为固体的铋源,具体地讲,铋渗透氧化锆和/或氧化铝。

[0051] 根据一个优选实施方案,坩锅限制具有50至200cm³范围体积的内部空间,一般约100cm³。

[0052] 容器,具体地讲坩锅,可例如由氧化铝、铂或铂合金制成,具体地讲铂-铑。具体地讲,鉴于其中铋源包含相对较高量铋化合物的实施方案,容器优选由铂或铂合金制成。

[0053] 鉴于铂或铂合金(具体地讲铂-铑)的高耐热性,可在步骤c)选择高于1400℃温度,而对坩锅无负面后果,从而允许所有铋化合物进入气相,甚至在提供高量铋化合物的情况下。因此,可选择相对较大体积的容器,从而也允许在同一个坩锅中同时处理多个牙瓷体。

[0054] 具体地讲,鉴于同时处理多个牙瓷体,含铋源优选放在坩锅的中心区域,这在加热时产生用于围绕铋源等距离布置牙瓷体的均匀环境。

[0055] 如果必要或适合,可在坩锅中布置的相应容器例如氧化铝容器中放置铋源。

[0056] 一般含铋气氛包含氧化铋形式的铋。具体地讲,存在氧化气氛例如空气就是这种情况,其中氧化铋也在铋源包含例如五水硝酸铋的情况下产生。

[0057] 因此,更优选至少步骤b)和c)在氧存在下进行,最优选在空气存在下进行。在这种情况下,含铋气氛指另外包含氧化铋的空气。

[0058] 根据一个特别优选的实施方案,放入容器的铋源中铋的原子质量在0.5至1000mg/1容器内部空间体积范围内。

[0059] 因此,更优选含铋气氛中铋的摩尔浓度在约 $1 \cdot 10^{-6}$ 至约 $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l范围内,更优选在约 $2 \cdot 10^{-6}$ 至约 $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l范围内。就此而论,铋的浓度指气氛中存在的铋的任何形式,具体地讲,包括氧化铋。

[0060] 还发现,在本发明方法的步骤下暴露于含铋气氛优选在高于1200℃温度进行,优选在高于1300℃温度。特别优选约1450℃温度,相当于氧化铋稳定化的氧化锆陶瓷的典型烧结温度,因为在此温度,铋,具体地讲氧化铋形式,有效扩散进入牙瓷体的事实。因此,在此特别优选温度下没有脱色,脱色可在相对高量铋沉积于陶瓷而不扩散进入陶瓷体,因此积累在陶瓷体的外表面上,而不结合到陶瓷体中时发生。

[0061] 如上提到,根据本发明,通过铋(具体地讲,氧化铋形式)渗透进入牙瓷体,并因此结合到陶瓷材料,提供荧光。

[0062] 铋(具体地讲,氧化铋形式)渗透的深度,优选最高500μm,更优选最高400μm,最优选最高300μm。根据一个具体实施方案中,渗透的深度在约200μm至250μm范围内。

[0063] 也如上提到,提供荧光优选整合到烧结步骤和/或制备牙瓷体时通常进行的烧结

后步骤至少之一。根据一个特别优选的实施方案,步骤b)和c)在烧结牙瓷体期间和/或在烧结后步骤期间进行,因为这允许以最省时方式得到荧光陶瓷体。关于这一点,在烧结步骤期间进行步骤b)和c)特别相关,因为在烧结温度,实现铋高效渗透,具体地讲,以氧化铋形式。

[0064] 因此,根据一个尤其优选的实施方案,本发明涉及一种方法,该方法包括通过用含铋物质处理牙瓷体或其前体的至少部分外表面为牙瓷体提供荧光的步骤,其特征在于以下步骤:

[0065] a) 将牙瓷体其前体放入烧结坩锅;

[0066] β) 在烧结坩锅中产生含铋气氛;和

[0067] γ) 将前体烧结成牙瓷体,由此使前体的至少部分外表面暴露于含铋气氛。

[0068] 或者,也可在烧结后步骤期间进行步骤b)和c),更具体地讲,在最终烧结后步骤期间。具体地讲,在烧结后步骤期间存在的较低温度足以用于有效结合铋,并且如果应减小可能在热处理期间发生的已结合到陶瓷材料的铋的损失就是这种情况。

[0069] 根据所述方法,由于荧光通过铋(具体地讲,以氧化铋形式)渗透进入牙瓷体得到,也由于荧光体因此只存在于从表面向下达到渗透深度的近表面区,这种牙瓷体特别好地适用于为了得到最终牙制品不需要或只非实质需要进一步机械加工的应用。例如,这可以是如果最终牙制品为假体元件,其形状基本相当于致密烧结牙瓷体形状的情况。

[0070] 对于这些应用,预烧结块一般借助于CAD/CAM系统预成形为假体元件的形状,但具有高于最终元件尺寸25至30%的形状,以补偿烧结收缩。最终烧结温度在1350°C和1550°C之间。除了铋或含铋化合物渗透进入牙瓷体外,这种加工减小存在的张力水平,并防止从四方相转变成单斜相,产生实质不含单斜相的最终表面。

[0071] 因此,根据方法的一个进一步优选实施方案,要为其提供荧光的牙瓷体为牙制品,优选用于牙修复的植入物或假体元件,更优选牙冠、牙桥、牙基、牙冠盖体和/或牙镶嵌体。

[0072] 通过例如由于骨再吸收,天然骨结构的任何损失可导致由于骨支持缺乏的软组织收缩,最终可导致部分植入物变得可见的情况,可解释用作牙植入物的牙瓷体的相关性。由于根据本发明的牙植入物的颜色和发光二者均紧密适应天然牙齿的颜色和发光,在这些情况下也避免不美观情形。

[0073] 除了上述方法外,本发明还涉及通过这种方法得到的牙瓷体。

[0074] 关于这一点,本发明具体涉及基于氧化锆和/或氧化铝的牙瓷体,该牙瓷体包括下列或基本由下列组成

[0075] 至少基本不含铋的芯区;和

[0076] 围绕芯区且包含铋的表面区,

[0077] 其特征在于其中包含铋的表面区从表面向下达到最高500μm深度。

[0078] 鉴于铋只包含在表面区而实质不存在于牙体其余部分,材料变化对牙体机械性质的影响保持在最低限度。

[0079] 在铋存在限于表面区中,即向下达到最高500μm深度,本发明明显与旨在相对较深渗透荧光剂的技术形成对比。具体地讲,本发明与W0 2014/164199教导的技术形成对比,根据W0 2014/164199教导的技术,充分吸收包含着色剂和荧光剂的溶液需要开孔结构,并因此达到5mm渗透深度。

[0080] 与W0 2014/164199针对的渗透深度形成对比,由于铋从气相扩散进入牙瓷体,而

不是包含在牙瓷体吸收的溶液中,根据本发明的方法达到最高500 μm 低得多的渗透深度。

[0081] 如果本发明方法的步骤c)在烧结期间进行,在应用一般烧结温度时,具体地讲,在约1450 $^{\circ}\text{C}$ 温度,可达到最高500 μm 渗透深度,假定在烧结期间材料的致密化相对快速进行。因此,了解发明方法及其优选实施方案的技术人员容易知道如何制备牙瓷体。

[0082] 由于较低渗透深度,本发明的牙瓷体允许以很简单的方式在牙瓷体的选择区域消除荧光性质。具体地讲,这可通过在牙瓷体相应区域从表面区或其部分去除材料达到。

[0083] 由于通过本发明的方法铋扩散进入牙瓷体材料,一般在表面区内得到浓度梯度。具体地讲,铋的浓度以从牙瓷体表面向其芯区的方向以梯度方式减小。由于这一浓度梯度,本发明进一步允许通过从表面区部分去除材料衰减牙瓷体的荧光强度。换言之讲,可将材料下磨到一定深度,在此,铋的量低得足以提供所需衰减荧光强度。

[0084] 与根据W0 2014/164199得到的牙瓷体形成对比,本发明的牙瓷体允许后处理,以便进一步调节牙瓷体的荧光性质。

[0085] 优选地,表面区中包含的铋的摩尔量小于0.5mol%,优选小于0.4mol%,更优选小于0.3mol%,最优选小于0.2mol%。虽然足够为牙瓷体提供所需荧光性质,但这些量仍足够低,以进一步减小对材料机械性质的任何潜在影响。

[0086] 更优选表面区中包含的铋的量高于0.06mol%,优选高于0.08mol%,更优选高于0.1mol%,以为牙瓷体提供足够荧光。

[0087] 如所述,所述牙瓷体特别好地适用于为了得到最终牙制品不需要或只非实质需要进一步机器加工的应用。具体地讲,牙瓷体为用于牙修复的假体元件,优选牙冠、牙桥、植入物、牙基、牙冠盖体和/或牙镶嵌体。

[0088] 作为其中步骤c)在烧结期间进行的实施方案的替代,本发明的方法也包括其中牙瓷体或牙瓷体的前体在步骤c)暴露于含铋气氛的实施方案,所述牙瓷体或前体为非致密化或/或多孔。就烧结过程而言,可根据步骤c)使牙瓷体的坯体或脱脂体(brown body)经过暴露。术语“脱脂体”因此指烧尽粘料后的坯体。

[0089] 换言之讲,可在实际烧结步骤之前进行步骤c)。假定与在烧结期间得到的致密化材料比较材料密度较低,铋可较深地扩散进入多孔陶瓷体或前体。在选择足够长暴露时间时,这可产生铋遍布整个多孔陶瓷体或前体分布的点,然后可使其在较高温度经过最终烧结,以得到致密陶瓷体。

[0090] 对此备选实施方案,步骤c)的温度优选高于铋化合物的蒸发温度,但低于陶瓷的最终烧结温度,具体在1100 $^{\circ}\text{C}$ 至1200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。

[0091] 因此,本发明也涉及可通过以上规定方法得到的牙瓷块,且所含的铋遍布整个块分布。这种牙瓷块可非致密化,即,在预烧结状态,或者致密化,即,在烧结状态。

[0092] 具体地讲,本发明涉及包含遍布整个块分布的铋的牙瓷块,铋的量高于0.06mol%,优选高于0.08mol%,更优选高于0.1mol%。

[0093] 在本发明方法和牙瓷体的上下文中已优选呈现的特征同样分别为牙瓷块和用于制备牙瓷块的方法的优选特征。具体地讲,牙瓷块同样基于氧化锆和/或氧化铝,如在方法的上下文中讨论。

[0094] 尽管对于一些应用,所述牙瓷体特别好地适用于为了得到最终牙制品不需要或只非实质需要进一步机器加工的应用,但有一些应用,其中通过研磨致密陶瓷材料块得到最

终牙制品。这可以例如是牙植入物的情况。除了最终牙制品外,例如用于牙修复、牙植入物、个性化牙基或完全假牙的假体元件,术语“牙瓷体”也包括牙瓷块,具体地讲,半成块或坯料,具体地讲,具有预制连接的坯料和用于进一步诊疗椅边(chair-side)修改的块。

[0095] 对于其中最终牙制品通过研磨致密陶瓷材料块得到的应用,根据W0 2013/022612和W0 2014/164199的方法是不适合的,因为通过研磨,含荧光化合物的近表面区失去。

[0096] 特别对于在烧结后要研磨成最终牙制品的牙瓷体,更具体地讲牙植入物,因此提供一种提供甚至在研磨后保持其荧光性质的荧光牙瓷材料的方法是合乎需要的。

[0097] 根据第二个方面,要由本发明解决的问题是提供一种在牙瓷体研磨成最终制品后保持其荧光性质的荧光牙瓷体的方法。

[0098] 该第二方面的问题通过根据权利要求13的方法解决。

[0099] 因此,本发明也涉及提供基于氧化锆和/或氧化铝的荧光致密陶瓷体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0100] A) 提供陶瓷前体粉末,该粉末除相应的氧化锆和/或氧化铝外还包含低于0.7mol%量的氧化铋,

[0101] B) 压制陶瓷前体粉末,以形成坯体,

[0102] C) 使在B)中得到的坯体脱脂(debinding),以形成多孔脱脂体,和

[0103] D) 烧结在C)中得到的多孔脱脂体,以得到致密荧光陶瓷体。

[0104] 如上提到,陶瓷优选为氧化锆,更优选氧化铋稳定化的氧化锆。

[0105] 关于这一点,陶瓷前体粉末可具体为混入铋掺杂氧化铋粉末的氧化锆粉末。在此具体情况下,在烧结期间,铋扩散出铋掺杂氧化铋,这引起掺杂氧化铋稳定化的氧化锆。

[0106] 或者,通过含铋溶液混入氧化铋稳定化的氧化锆粉末,可制备陶瓷前体粉末,这同样引起掺杂氧化铋稳定化的氧化锆。

[0107] 根据本发明,氧化铋以低于0.7mol%的量包含在陶瓷前体粉末中。关于这一点,特别优选氧化铋的量高得足以提供所需荧光性质,但也足够低,以免实质干扰要提供的陶瓷体的颜色。

[0108] 具体地讲,鉴于提供要由人眼见到的足够荧光,在陶瓷前体粉末中包含的氧化铋的量优选高于0.06mol%,更优选高于0.08mol%,最优选高于0.1mol%。因此,用作荧光体的铋或氧化铋的量高于用于为材料提供限定颜色的唯一用途,如FR 2 781 366 A1中所教导,据此,氧化铋的量在任何情况下保持低于0.2重量%,即,完全低于0.06mol%,因为这是其教导的基本特征。

[0109] 因此,根据A),陶瓷前体粉末可特别称为铋掺杂氧化锆,更具体地讲,铋掺杂氧化铋稳定化的氧化锆。

[0110] 铋掺杂氧化铋稳定化的氧化锆显示特别高的发射强度,不想受任何理论限制,这可由以下事实解释:在最终致密陶瓷体中,掺杂主结晶相,即,稳定化的氧化锆,而不是以低得多浓度包含的氧化铋。同样对于可由根据第二方面的方法得到的铋掺杂氧化铋稳定化的氧化锆,氧化锆的四方相稳定性不受用铋掺杂的负面方式所影响。

[0111] 具体地讲,为了为陶瓷体提供限定颜色,在着色填料中不使用氧化铋。根据这一具体实施方案,铋掺杂用于为陶瓷体提供荧光的唯一目的。与以上类似且更与FR 2 781 366 A1的教导相区别,为了防止由铋提供的荧光性质猝灭,陶瓷前体粉末优选不含铁(Fe)。

[0112] 在由这种方法得到的牙瓷体中,铋荧光体均匀地遍布牙瓷体的体积分布。在研磨后,即,在至少部分牙瓷体去掉表面区后,荧光性质完全保持。

[0113] 这对制备由荧光陶瓷材料制成的牙植入物或牙植入物牙基特别相关,因为植入物或牙基一般由从牙瓷块研磨得到。

[0114] 因此,优选所述方法进一步包括以下步骤:

[0115] E) 将牙瓷体研磨成牙制品,具体地讲,牙植入物或牙植入物牙基。

[0116] 根据具体情况,步骤C) 可进一步包括在脱脂后预烧结坯体的子步骤。因此,得到具有优良可加工性的中间体,这对制备牙植入物或牙植入物牙基可能特别优选。

[0117] 优选D) 烧结在含铋气氛存在下进行。因此,为了减少或防止铋扩散出陶瓷材料,可足够高地保持氧化铋蒸气压。

[0118] 关于含铋气氛的组成和产生,已描述为对根据第一方面的方法优选的特征同样对根据第二方面的方法优选。

[0119] 同样关于牙瓷体材料,已描述为对第一方面的方法优选的特征同样对第二方面的方法优选。

[0120] 如所述,通过第一方面的方法或通过第二方面的方法得到的牙瓷体中所含铋的量特别高于0.06mol%,优选高于0.08mol%,更优选高于0.1mol%。另外,牙瓷块中包含的铋的量特别低于0.7mol%,优选低于0.5mol%,更优选低于0.3mol%。

[0121] 因此,本发明也涉及牙瓷体,具体地讲,牙瓷块和最终牙制品,牙瓷体包含基于总组合物高于0.06mol%量的铋,优选高于0.08mol%,更优选高于0.1mol%。

[0122] 本发明通过以下实施例结合附图例示和说明。

[0123] 图1显示根据本发明方法制备的不同样品的发射光谱(对于365nm激发波长);并且

[0124] 图2显示根据本发明方法制备的样品的激发光谱(对于460nm发射波长)。

实施例

[0125] 实施例1 (涉及本发明的第一方面)

[0126] 将1.1g包含3.0mol%氧化铋的部分稳定化氧化锆粉末(Tosoh TZ-3YSB-E)用65kN(产生171MPa压力)压制成具有22mm直径的盘形坯体。

[0127] 然后,使所得坯体经过热处理,用于脱脂(在约300°至350°C),并灼烧碳残余物(在约700°C),随后在1050°C预烧结。

[0128] 然后,在坩锅中放入预烧结体与预定量铋化合物,即,硝酸中的1%硝酸铋(通过100mg五水硝酸铋加到10ml 1%硝酸得到)或氧化铋(III)。

[0129] 具体地讲,将具有20.5mm外径和18mm高度的中空圆筒形氧化铝容器放入具有42 x 92 x 25.8mm内部尺寸的坩锅。在放置预烧结体区域以外的坩锅区域放置容器。

[0130] 对于各样品,将不同量硝酸铋或氧化铋(III)放入氧化铝容器,在硝酸铋在溶液中的情况下,在干燥室中干燥。相应量在表1中给出:

[0131] 表1

[0132]

样品编号	铋化合物	铋化合物质量	溶液体积(μl)	Bi原子质量(μg)
1	硝酸铋	0.1	10	43.08
2	硝酸铋	0.5	50	215.41

3	硝酸铋	1.0	100	430.82
4	硝酸铋	2		861.65
5	硝酸铋	5		2154.12
6	硝酸铋	7		3015.76
7	硝酸铋	8		3446.59
8	氧化铋	10		8969.90
9	氧化铋	100		89699.3

[0133] 然后,在从铋化合物蒸发产生的含铋气氛存在下进行预烧结体烧结。具体地讲,在1450℃烧结温度下驻留2小时。

[0134] 如图2中所示,根据本发明方法制备的样品3在315nm产生最大激发。如图1中进一步所示,产生的最大发射在455或460nm,由此用8.97mg铋原子质量(样品8)得到样品的最高荧光强度。

[0135] 因此,使用硝酸铋和氧化铋二者引起在烧结过程期间产生含铋气氛,因此以足以赋予接近类似于天然牙齿之一的荧光性质的量结合铋,具体为氧化铋形式。具体地讲,由于在一种情况下氧化铋蒸发,在另一种情况下硝酸铋蒸发和氧化,产生含氧化铋的气氛。

[0136] 另外的试验已显示,使用用较高浓度硝酸铋溶液(100mg/ml)作为铋源渗透的氧化锆样品同样引起在烧结期间产生含铋气氛。

[0137] 在UV光下目视检查样品显示,样品的上侧,即,直接暴露于含铋气氛的一侧,均匀用铋掺杂。因此,在这一侧上均匀结合铋。

[0138] 图1中所示的结果还表明,通过一定量铋化合物放入坩锅,并且铋化合物在含铋气氛中浓缩,可调节荧光强度。

[0139] 在坩锅中对3.45mg原子铋质量得到在365nm下类似于天然牙齿之一的荧光强度。因此,假定约100ml坩锅内部空间体积,铋的最佳质量浓度为约0.035g/l。

[0140] 实施例2(涉及本发明的第二方面)

[0141] 制备铋掺杂氧化钇

[0142] 通过在硝酸(10%)中溶解19.96g六水硝酸铋(III) ($Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$)和脲(CH_4N_2O),并加入硝酸中五水硝酸铋(III) ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$) (10mg/1ml)的2.15ml溶液,制备铋掺杂氧化钇($Y_2O_3:Bi$)粉末。

[0143] 然后在95℃在旋转蒸发器中在200mbar真空干燥混合物。

[0144] 然后在空气中在氧化铝坩锅在1000℃灼烧粉末1小时。

[0145] 将由灼烧得到的饼破开,并粉碎成粗粉。用去离子水洗涤该粉末,以去除剩余流,并在旋转蒸发器中干燥。然后将粉末用250 μ m筛孔过筛。

[0146] 制备陶瓷前体粉末

[0147] 使氧化锆粉末TZ-3YSB-E与 $Y_2O_3:Bi$ 共混。具体地讲,根据表2,用1重量%或5重量% $Y_2O_3:Bi$ 粉末制备10g两种混合物。

[0148] 表2

[0149]

样品编号	$Y_2O_3:Bi$ 粉末百分数(重量%)	$Y_2O_3:Bi$ 粉末质量(g)	氧化锆粉末质量(g)
10	1.0	0.1	9.9
11	5.0	0.5	9.5

[0150] 在混合器烧杯中得到混合物,并在高速混合器中在800rpm混合1分钟。

[0151] 然后压制样品,并如以上关于实施例1所述烧结。

[0152] 荧光测量对365nm激发波长显示在约415nm最大发射。最大激发在约328nm,另一个最大值在304nm。

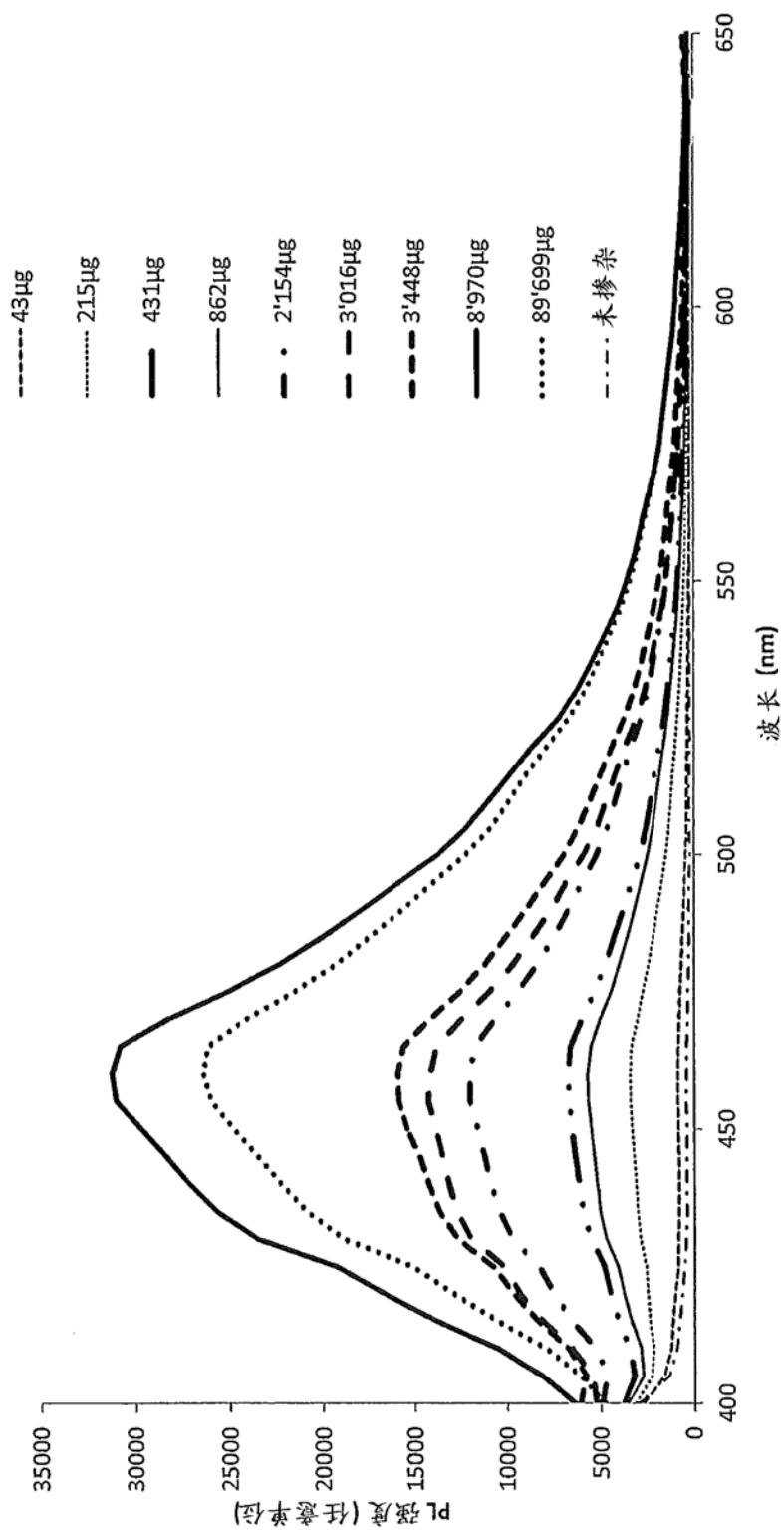


图 1

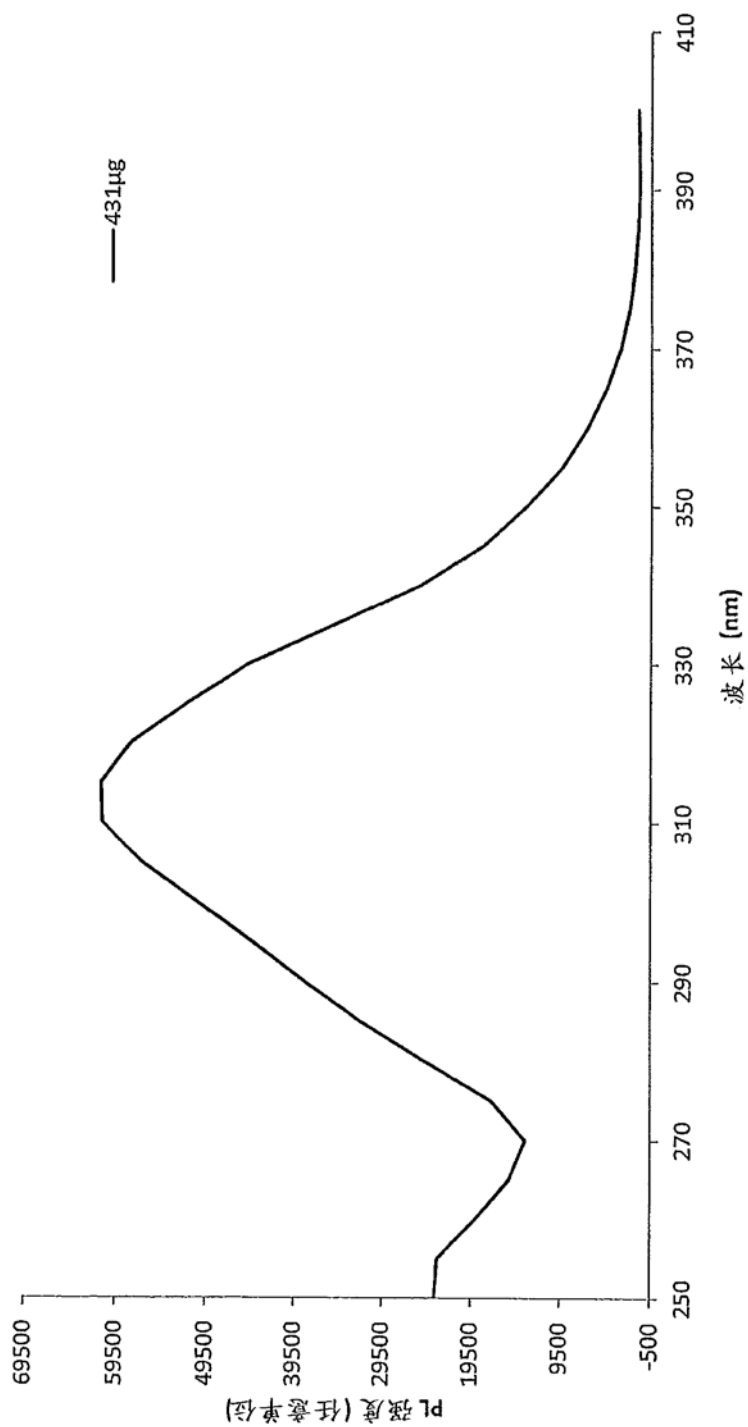


图 2