

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年12月19日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/254947 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 3/097 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/109036
- (22) 国际申请日: 2023年7月25日 (25.07.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310698706.9 2023年6月14日 (14.06.2023) CN
- (71) 申请人: 爱迪特(秦皇岛)科技股份有限公司(AIDITE (QINHUANGDAO) TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。
- (72) 发明人: 赵丽佳(ZHAO, Lijia); 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。张佳新(ZHANG, Jiaxin); 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。李洪文(LI, Hongwen); 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。刘曼殊(LIU, Manshu); 中国河北省秦皇岛市经济技

术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。张楠(ZHANG, Nan); 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。熊昕宇(XIONG, Xinyu); 中国河北省秦皇岛市经济技术开发区都山路9号, Hebei 066004 (CN)。

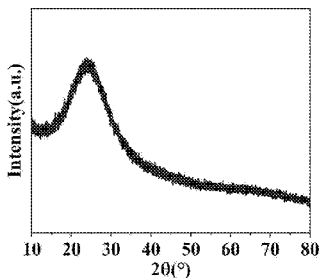
(74) 代理人: 北京高沃律师事务所(BEIJING GAOWO LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路11号6层602室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: AMORPHOUS PHASE LITHIUM SILICATE GLASS PRODUCT, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用

[图 1]



(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of dental restoration materials. Provided are an amorphous phase lithium silicate glass product, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method for the amorphous phase lithium silicate glass product provided in the present invention comprises the following steps: subjecting glass frit to heat treatment, so as to obtain an amorphous phase lithium silicate glass product, wherein the preparation raw materials of the glass frit comprises: SiO₂, Li₂O, Al₂O₃, P₂O₅ and an auxiliary agent, and the temperature of the heat treatment is 350-560 °C. The amorphous phase lithium silicate glass product prepared in the present invention is free of adhesion in terms of microstructure and macroscopically free of collapse, and has good edge stability and machinability; moreover, the amorphous phase lithium silicate glass product prepared in the present invention has relatively high linear transmittance.

(57) 摘要: 本发明提供了一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用, 涉及牙齿修复材料技术领域。本发明提供的非晶相硅酸锂玻璃制品的制备方法, 包括以下步骤: 将玻璃料进行热处理, 得到非晶相硅酸锂玻璃制品; 所述玻璃料的制备原料包括: SiO₂、Li₂O、Al₂O₃、P₂O₅和助剂; 所述热处理的温度为350~560°C。本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品不存在微观结构上的粘连, 宏观上不会出现崩缺的情况, 边缘稳定性较好, 具有优异的可切削性; 同时本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品具有较高的直线透过率。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称: 一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用

[0001] 本申请要求于2023年06月14日提交中国专利局、申请号为CN202310698706.9、发明名称为“一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用”的中国专利申请优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本发明涉及牙齿修复材料技术领域，具体涉及一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用。

背景技术

[0003] 玻璃陶瓷原料熔融后得到的玻璃料是玻璃状态，在制备修复体的切削与打磨过程中，纯玻璃材料易崩缺，导致修复体的边缘稳定性差，患者戴牙后边缘线不密合。边缘线不密合造成的危害主要有：导致菌斑堆积，产生或加重牙周炎症；导致过大的粘接缝隙，可能会使粘接剂过厚，长期咀嚼压作用下粘接剂破碎溶解，造成修复体边缘继发龋坏。

[0004] 目前临床上通常将高温结晶(一般 $>700^{\circ}\text{C}$)得到的二硅酸锂玻璃陶瓷用作牙齿修复的产品，如CN113501668A和CN106413626A均是采用含有二硅酸锂晶体的材料作为牙齿修复材料。但是二硅酸锂材料由于微观上的棒状互锁结构，直接进行切削的话，一方面极易造成切削用车针的损伤，另一方面也会使修复体边缘产生较大崩缺而影响修复体的最终就位。

[0005] 为解决材料的加工问题，材料制造商找到形成二硅酸锂材料过程的一种中间态-偏硅酸锂态，这种中间态相比二硅酸锂态，更易于切削。所以当前市场上主流的一般是易于切削的偏硅酸锂态产品，这类产品都是通过一次或多次热处理(热处理的温度在 600°C 以上)，使玻璃内部析出偏硅酸锂陶瓷相(陶瓷相占比一般 $\geq 50\%$)后进行切削与打磨，这样可以一定程度上保证打磨与切削效果。EP2284133B1使用以偏硅酸锂为主要晶相的硅酸锂制品用于制造牙科修复体，它内部的陶瓷相成分占比太高，导致对车针的磨损更大，且层片状或球状

的偏硅酸锂晶粒形貌在切削或打磨的过程中难免会由于微观结构的粘连导致宏观结构上的崩缺出现，边缘稳定性较差。

[0006] 而且，传统的二硅酸锂玻璃陶瓷材料和偏硅酸锂态产品在加工/制备过程中由于透光率低而无法观察修复体的缺陷，但患者戴牙后在进行日常的咀嚼等活动时，修复体上的缺陷很快会暴露出来，临床上一般表现为修复体断裂。

[0007] 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种非晶相硅酸锂玻璃制品及其制备方法和应用，本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品不存在微观结构上的粘连，宏观上不会出现崩缺的情况，边缘稳定性较好，具有优异的可切削性；同时本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品具有较高的直线透过率。

[0009] 为了实现上述发明目的，本发明提供以下技术方案：

[0010] 本发明提供了一种非晶相硅酸锂玻璃制品的制备方法，包括以下步骤：

[0011] 将玻璃料进行热处理，得到非晶相硅酸锂玻璃制品；

[0012] 所述玻璃料的制备原料包括： SiO_2 、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和助剂；

[0013] 所述热处理的温度为 $350 \sim 560^\circ\text{C}$ 。

[0014] 优选地，所述玻璃料的制备方法包括：将玻璃料的制备原料进行第一次熔制，将所得熔融玻璃浇注至水中，得到玻璃渣料；将所述玻璃渣料进行第二次熔制，将所得玻璃液进行浇注成型，得到玻璃料。

[0015] 优选地，所述第一次熔制的温度为 $1250 \sim 1600^\circ\text{C}$ ；所述第一次熔制的时间为 $1 \sim 8\text{h}$ 。

[0016] 优选地，所述第二次熔制的温度为 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ ；所述第二次熔制的时间为 $1 \sim 24\text{h}$ 。

[0017] 优选地，所述浇注成型包括依次进行地浇注、冷却固化和退火；

[0018] 所述退火的温度为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，保温时间为 $1 \sim 20\text{h}$ 。

[0019] 优选地，所述热处理的时间为 $2\text{min} \sim 20\text{h}$ 。

[0020] 优选地，所述热处理为一次热处理或多次热处理；所述多次热处理包括：将所述玻璃料加热至热处理的温度进行第一次热处理，然后随炉冷却至室温，重复所述第一次热处理和随炉冷却；或者将所述玻璃料进行梯度热处理。

- [0021] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的非晶相硅酸锂玻璃制品。
- [0022] 优选地，所述非晶相硅酸锂玻璃制品的直线透过率为75~95%。
- [0023] 本发明提供了上述技术方案所述非晶相硅酸锂玻璃制品在制备牙齿修复材料中的应用。
- [0024] 本发明提供了一种非晶相硅酸锂玻璃制品的制备方法，本发明将玻璃料在350~560℃进行热处理，得到的非晶相硅酸锂玻璃制品内部析出大量的小晶核，由于晶核的尺寸均较小，导致制品宏观上仍表现为玻璃的状态，微观成分也不能被X射线衍射(XRD)检出，这些晶核数量多且晶核之间相互独立，不存在微观结构上的粘连，所以经切削后宏观上不会出现崩缺的情况，边缘稳定性更好。在本发明中，由于小的晶核材料更容易被切削，所以使用同样的车针进行切削时，相比陶瓷相能够切削更多的材料，本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品更省车针，具有优异的可切削性。实施例结果表明，采用同一套车针，切削以偏硅酸锂为主要晶相的硅酸锂制品仅能切30~50颗，而切削本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可切出 ≥ 80 颗。
- [0025] 同时，本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品具有较高的直线透过率，优选为75~95%，本发明采用高直线透过率的非晶相硅酸锂玻璃制品制作牙齿修复材料，在加工/制备过程中，透明的状态更易发现修复体在加工过程中造成的缺陷，一方面可以降低修复体的返工率，另一方面也可以降低患者戴牙后修复体断裂的风险。
- [0026] 另外，偏硅酸锂态玻璃陶瓷产品热处理的温度较高，时间较长，能源损耗较大。本发明的热处理温度低、处理时间相对较短，更加节省能源。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1制备的非晶相硅酸锂玻璃制品的XRD图；
- [0028] 图2为对比例1制备的硅酸锂制品的XRD图；
- [0029] 图3为实施例7梯度热处理的工艺流程图；
- [0030] 图4为实施例2~7制备的非晶相硅酸锂玻璃制品的XRD图。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种非晶相硅酸锂玻璃制品的制备方法，包括以下步骤：

[0032] 将玻璃料进行热处理，得到非晶相硅酸锂玻璃制品；

[0033] 所述玻璃料的制备原料包括： SiO_2 、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和助剂；

[0034] 所述热处理的温度为 $350 \sim 560^\circ\text{C}$ 。

[0035] 本发明将玻璃料进行热处理，得到非晶相硅酸锂玻璃制品。在本发明中，所述玻璃料的制备方法优选包括：将玻璃料的制备原料进行第一次熔制，将所得熔融玻璃浇注至水中，得到玻璃渣料；将所述玻璃渣料进行第二次熔制，将所得玻璃液进行浇注成型，得到玻璃料。

[0036] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选在同一容器内进行混合；所述混合优选为手动混合或机械混合。在本发明中，所述第一次熔制的温度优选为 $1250 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，更优选为 $1400 \sim 1550^\circ\text{C}$ ，进一步优选为 $1450 \sim 1500^\circ\text{C}$ ；所述第一次熔制的时间优选为 $1 \sim 8\text{h}$ ，更优选为 $2 \sim 5\text{h}$ ，进一步优选为 $3 \sim 4\text{h}$ 。在本发明中，所述第一次熔制优选在空气中进行。本发明将第一次熔制后所得的熔融玻璃浇注至水中，直接水淬成玻璃渣料。在本发明中，所述第二次熔制的温度优选为 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ ，更优选为 $1450 \sim 1580^\circ\text{C}$ ，进一步优选为 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ ；所述第二次熔制的时间优选为 $1 \sim 24\text{h}$ ，更优选为 $8 \sim 24\text{h}$ ，进一步优选为 $10 \sim 20\text{h}$ 。在本发明中，所述第二次熔制优选在空气中进行。本发明利用第二次熔制使玻璃料的成分分布更加均匀。

[0037] 在本发明中，所述浇注成型优选包括依次进行地浇注、冷却固化和退火。在本发明中，所述浇注优选在模具中进行；本发明对所述模具的形状没有特殊要求，根据产品的需要确定即可。在本发明中，所述冷却固化优选在室温中进行。在本发明中，所述退火的温度优选为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，更优选为 $240 \sim 280^\circ\text{C}$ ，进一步优选为 $250 \sim 260^\circ\text{C}$ ；保温时间优选为 $1 \sim 20\text{h}$ ，更优选为 $2 \sim 15\text{h}$ ，进一步优选为 $8 \sim 12\text{h}$ 。在本发明中，所述退火优选在空气中进行。

[0038] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括： SiO_2 $55 \sim 75\text{wt}\%$ ， Li_2O $10 \sim 25\text{wt}\%$ ， Al_2O_3 $0.5 \sim 12\text{wt}\%$ ， P_2O_5 $2 \sim 8\text{wt}\%$ ，助剂 $0.1 \sim 11\text{wt}\%$ ，着色剂 $0 \sim 10\text{wt}\%$ 。

- [0039] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括 SiO_2 55 ~ 75wt%，更优选为58 ~ 73wt%，进一步优选为59 ~ 65wt%。
- [0040] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括 Li_2O 10 ~ 25wt%，更优选为13 ~ 22wt%，进一步优选为15 ~ 20wt%。
- [0041] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括 Al_2O_3 0.5 ~ 12wt%，更优选为1 ~ 8wt%，进一步优选为2 ~ 6wt%。
- [0042] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括 P_2O_5 2 ~ 8wt%，更优选为4 ~ 6wt%，进一步优选为5wt%。
- [0043] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选包括助剂0.1 ~ 11wt%，更优选包括助剂2.3 ~ 10.8wt%，进一步优选为6.1 ~ 8.3wt%。在本发明中，所述助剂优选包括碱金属氧化物、二价金属氧化物、三价金属氧化物和四价金属氧化物中的一种或几种。在本发明中，所述碱金属氧化物优选包括 Na_2O 和 K_2O 中的一种或几种；所述二价金属氧化物优选包括 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 和 ZnO 中的一种或几种；所述三价金属氧化物优选包括 B_2O_3 、 La_2O_3 和 Bi_2O_3 中的一种或几种；所述四价金属氧化物优选包括 ZrO_2 和 TiO_2 中的一种或几种。在本发明中，所述助剂的作用是调整各成分的添加量及配比来调整玻璃体系的黏度、晶体析出时间及结晶过程中的晶体生长方向等。
- [0044] 在本发明中，所述助剂更优选包括 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 中的一种或几种。在本发明的具体实施例中，所述 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 的质量比优选为0 ~ 1:0 ~ 0.2:0 ~ 1:0 ~ 0.3:0 ~ 3:0 ~ 2:1 ~ 8:0 ~ 1，更优选为0.1 ~ 0.5:0.2:0.1 ~ 0.5:0.2 ~ 0.3:1 ~ 2.4:0.1 ~ 2:2 ~ 5:0.1 ~ 0.5。
- [0045] 在本发明中，所述玻璃料的制备原料优选还包括着色剂0 ~ 10wt%，更优选包括着色剂2.7 ~ 6.9wt%，进一步优选为3.1 ~ 4.7wt%。在本发明中，所述着色剂优选包括含锰化合物、含钴化合物、含镍化合物、含铜化合物、含铬化合物、含钒化合物、含铁化合物和稀土元素氧化物中的一种或几种。在本发明中，所述含锰化合物优选为 MnO_2 ；所述含钴化合物优选为 CoO ；所述含镍化合物优选为 Ni_2O_3 ；所述含铜化合物优选为 CuO ；所述含铬化合物优选为 Cr_2O_3 ；所述含

钒化合物优选为 V_2O_5 ；所述含铁化合物优选为 Fe_2O_3 ；所述稀土元素氧化物优选包括 Er_2O_3 、 CeO_2 和 Nd_2O_3 中的一种或几种。

[0046] 在本发明中，所述着色剂更优选包括 CoO 、 Fe_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 和 Nd_2O_3 中的一种或几种。在本发明的具体实施例中，所述 CoO 、 Fe_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 和 Nd_2O_3 的质量比优选为 $0 \sim 0.1:0 \sim 0.2:0 \sim 2:2 \sim 4:0 \sim 0.8$ ，更优选为 $0 \sim 0.1:0.1 \sim 0.2:0.1 \sim 0.5:2.5 \sim 3.5:0.1 \sim 0.5$ ，进一步优选为 $0.1:0.1 \sim 0.2:0.2 \sim 0.3:3.0 \sim 3.5:0.2 \sim 0.4$ 。

[0047] 得到玻璃料后，本发明将所述玻璃料进行热处理，得到非晶相硅酸锂玻璃制品。在本发明中，所述热处理的温度为 $350 \sim 560^\circ C$ ，优选为 $400 \sim 555^\circ C$ ，进一步优选为 $420 \sim 500^\circ C$ 。在本发明中，所述热处理的时间优选为 $2min \sim 20h$ ，更优选为 $20min \sim 15h$ ，进一步优选为 $3 \sim 5h$ 。在本发明中，由室温升温至所述热处理的温度的升温速率优选为 $5 \sim 200^\circ C/h$ ，更优选为 $20 \sim 50^\circ C/h$ 。

[0048] 在本发明中，所述热处理优选为一次热处理或多次热处理。在本发明中，所述多次热处理的热处理次数优选为 $1 \sim 5$ 次，更优选为 $1 \sim 3$ 次。

[0049] 在本发明中，所述多次热处理优选包括：将所述玻璃料加热至热处理的温度进行第一次热处理，然后随炉冷却至室温，重复所述第一次热处理和随炉冷却。在本发明中，所述多次热处理过程中，每次热处理的温度独立为 $350 \sim 560^\circ C$ ，独立优选为 $400 \sim 555^\circ C$ ，进一步独立优选为 $420 \sim 500^\circ C$ 。在本发明中，所述每次热处理的时间独立优选为 $2min \sim 20h$ ，更独立优选为 $20min \sim 15h$ ，进一步独立优选为 $3 \sim 5h$ 。

[0050] 在本发明中，所述多次热处理优选包括：将所述玻璃料进行梯度热处理。在本发明中，所述梯度热处理优选包括：先以第一升温速率升温至中间温度进行第一保温，然后以第二升温速率升温至终温进行第二保温。在本发明中，所述第一升温速率优选为 $50 \sim 200^\circ C/h$ ，更优选为 $100 \sim 150^\circ C/h$ ；所述中间温度优选为 $350 \sim 450^\circ C$ ，更优选为 $380 \sim 420^\circ C$ ；所述第一保温的时间优选为 $3 \sim 20h$ ，更优选为 $5 \sim 15h$ ；所述第二升温速率优选为 $5 \sim 30^\circ C/h$ ，更优选为 $10 \sim 20^\circ C/h$ ；所述终温优选为 $450 \sim 560^\circ C$ ，更优选为 $500 \sim 555^\circ C$ ；所述第二保温的时间优选为 $20min \sim 20h$ ，更优选为 $1 \sim 10h$ 。在本发明的具体实施例中，所述梯度热处理包

括：以50℃/h的升温速率升温至420℃，保温3h，然后以30℃/h的升温速率升温至555℃，保温20min。

[0051] 本发明采用上述热处理参数得到的产品为玻璃态或类玻璃态，是非晶相硅酸锂玻璃制品。作为优选的方案，本发明采用多次热处理，更有利于提高非晶相硅酸锂玻璃制品的可切削性。

[0052] 在本发明中，所述热处理优选在空气中进行。在本发明中，所述热处理后，优选随炉冷却至室温，得到非晶相硅酸锂玻璃制品。

[0053] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的非晶相硅酸锂玻璃制品。在本发明中，所述非晶相硅酸锂玻璃制品的直线透过率优选为75~95%，更优选为80~90%。

[0054] 本发明提供了上述技术方案所述非晶相硅酸锂玻璃制品在制备牙齿修复材料中的应用，优选应用于制备牙科修复体。在本发明中，所述牙科修复体优选包括贴面、嵌体、全冠和牙桥中的一种或几种。本发明对所述应用的具体方法没有特殊要求，采用本领域技术人员所熟知的应用方法即可。

[0055] 下面将结合本发明中的实施例，对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0056] 实施例

[0057] 将玻璃料的制备原料置于同一容器内进行混合；将充分混合的制备原料进行第一次熔制，得到的熔融玻璃通过直接浇注到水中淬成玻璃渣料；

[0058] 将所述玻璃渣料进行第二次熔制，将得到的玻璃液浇注至模具中，然后依次经冷却固化和退火，得到玻璃料；

[0059] 将所述玻璃料进行热处理，随炉冷却至室温，得到非晶相硅酸锂玻璃制品。

[0060] 实施例采用的玻璃料的制备原料以及工艺参数如表1所示。

[0061] 表1实施例的原料组成以及工艺参数

	成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
玻璃料的原料成分组成 (wt%)	SiO ₂	65	59	60	73	63	58
	Li ₂ O	15	20	17	10	13	22
	Al ₂ O ₃	5	8	6	2	3	1
	P ₂ O ₅	5	8	6	2	8	4
	Na ₂ O	1	0.1	0.5	0.3	0.1	/
	K ₂ O	/	/	0.2	/	/	0.2
	MgO	1	/	0.1	/	0.5	0.2
	BaO	/	0.2	/	/	/	0.3
	ZnO	2	/	3	1	2.4	2

	B ₂ O ₃	/	/	0.1	2	/	/
	ZrO ₂	2	1	3	5	3	8
	TiO ₂	0.5	1	1	/	0.1	0.1
	CoO	/	/	0.1	/	0.1	/
	Fe ₂ O ₃	/	0.1	0.1	0.1	/	0.2
	Er ₂ O ₃	/	0.2	0.3	0.1	2	0.5
	CeO ₂	3.5	2	2.5	4	4	3
	Nd ₂ O ₃	/	0.4	0.1	0.5	0.8	0.5
第一次熔制	温度	1500℃	1550℃	1550℃	1600℃	1450℃	1500℃
	时间	3h	2h	5h	3h	8h	5h
第二次熔制	温度	1550℃	1580℃	1580℃	1580℃	1600℃	1500℃
	时间	3h	2h	6h	10h	2h	20h
退火	温度	300℃	200℃	280℃	260℃	300℃	240℃
	时间	2h	10h	8h	10h	12h	15h
热处理	温度	555℃	560℃	350℃	560℃	420℃	500℃
	时间	20min	3h	20h	5h	20h	15h

[0062] 实施例7

[0063] 与实施例1的制备方法基本相同，不同之处仅在于，热处理为梯度热处理，具体的工艺如图3所示：以50℃/h的升温速率升温至420℃，保温3h，然后以30℃/

h的升温速率升温至555℃，保温20min；然后随炉冷却至室温，得到非晶相硅酸锂玻璃制品。

[0064] 对比例1

[0065] 与实施例1的制备方法基本相同，不同之处仅在于，将热处理的温度调整为650℃，得到的样品为以偏硅酸锂为主要晶相的硅酸锂制品。

[0066] 对比例2

[0067] 与实施例1的制备方法基本相同，不同之处仅在于，将热处理的温度调整为300℃，得到玻璃料。

[0068] 测试例1

[0069] 图1为实施例1制备的非晶相硅酸锂玻璃制品的XRD图。由图1可以看出，实施例1制备的样品XRD为“馒头峰”，是典型的非结晶态样品。实施例2~7制备的非晶相硅酸锂玻璃制品的XRD图如图4所示，与图1类似，均为典型的非结晶态样品。

[0070] 图2为对比例1制备的硅酸锂制品的XRD图，由图2可以看出，由于对比例1采用更高的热处理温度，得到的样品为以偏硅酸锂为主要晶相的硅酸锂制品。

[0071] 对比例2制备的产品为玻璃料，牙齿修复体在切削过程中断裂，不能被完整的切削出来。

[0072] 测试例2

[0073] 准备8套相同的全新车针，分别对实施例1~7和对比例1所得的样品进行切削，切削实施例1制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出80颗牙齿修复体，切削实施例2制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出88颗牙齿修复体，切削实施例3制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出83颗牙齿修复体，切削实施例4制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出84颗牙齿修复体，切削实施例5制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出82颗牙齿修复体，切削实施例6制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出85颗牙齿修复体；切削实施例7制备的非晶相硅酸锂玻璃制品可以切出100颗牙齿修复体；切削对比例1制备的硅酸锂制品切出32颗牙齿修复体后车针无法继续使用。可以看出，本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品更容易被切削，更省车针。

[0074] 测试例3

[0075] 将实施例1~7和对比例1~2所得的样品分别切割成长×宽×厚=25mm×25mm×1mm尺寸的小片，使用雾度仪测试各样品的直线透过率，结果见表2。

[0076] 表2实施例1~7和对比例1~2所得样品的直线透过率

样品	直线透过率 (Tt) ,%
实施例 1	90.63
实施例 2	91.72
实施例 3	85.65
实施例 4	84.95

实施例 5	88.23
实施例 6	89.65
实施例 7	84.56
对比例 1	25.75
对比例 2	90.12

[0077] 由表2可以看出，本发明制备的非晶相硅酸锂玻璃制品具有更高的直线透过率，在加工/制备过牙齿修复材料程中，透明的状态更易发现修复体的缺陷，一方面可以降低修复体的返工率，另一方面避免了患者戴牙后的修复体断裂。

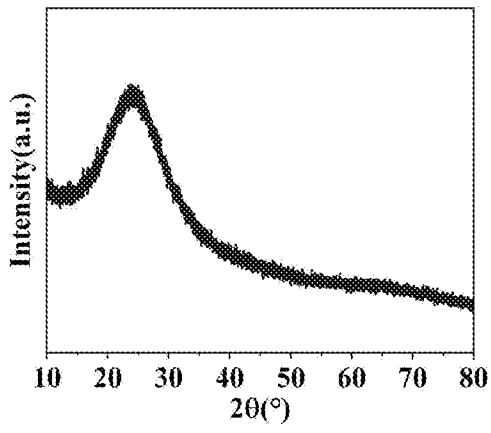
[0078] 以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

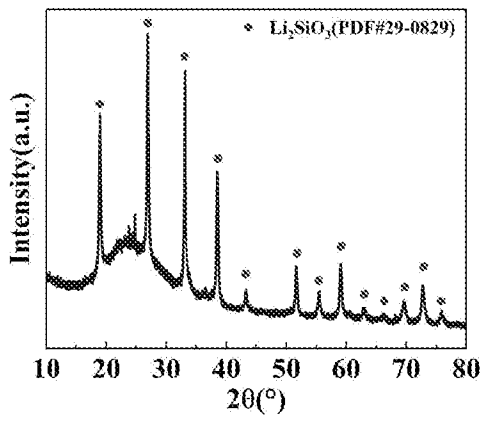
- [权利要求 1] 一种非晶相硅酸锂玻璃制品的制备方法，包括以下步骤：
将玻璃料进行热处理，得到非晶相硅酸锂玻璃制品；
所述玻璃料的制备原料包括： SiO_2 、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和助剂；
所述热处理的温度为 $350 \sim 560^\circ\text{C}$ 。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述玻璃料的制备方法包括：将玻璃料的制备原料进行第一次熔制，将所得熔融玻璃浇注至水中，得到玻璃渣料；将所述玻璃渣料进行第二次熔制，将所得玻璃液进行浇注成型，得到玻璃料。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述第一次熔制的温度为 $1250 \sim 1600^\circ\text{C}$ ；所述第一次熔制的时间为 $1 \sim 8\text{h}$ 。
- [权利要求 4] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述第二次熔制的温度为 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ ；所述第二次熔制的时间为 $1 \sim 24\text{h}$ 。
- [权利要求 5] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述浇注成型包括依次进行地浇注、冷却固化和退火；
所述退火的温度为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，保温时间为 $1 \sim 20\text{h}$ 。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述玻璃料的制备原料包括： SiO_2 55 ~ 75wt%， Li_2O 10 ~ 25wt%， Al_2O_3 0.5 ~ 12wt%， P_2O_5 2 ~ 8wt%，助剂0.1 ~ 11wt%；还包括着色剂0 ~ 10wt%。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述助剂包括碱金属氧化物、二价金属氧化物、三价金属氧化物和四价金属氧化物中的一种或几种。
- [权利要求 8] 根据权利要求6或7所述的制备方法，其特征在于，所述助剂包括 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 中的一种或几种。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述热处理的时间为 $2\text{min} \sim 20\text{h}$ 。

- [权利要求 10] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述热处理为一次热处理或多次热处理；所述多次热处理包括：将所述玻璃料加热至热处理的温度进行第一次热处理，然后随炉冷却至室温，重复所述第一次热处理和随炉冷却；或者将所述玻璃料进行梯度热处理。
- [权利要求 11] 根据权利要求10所述的制备方法，其特征在于，所述梯度热处理包括：先以第一升温速率升温至中间温度进行第一保温，然后以第二升温速率升温至终温进行第二保温；
所述第一升温速率为 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ；所述中间温度为 $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ；
所述第一保温的时间为 $3 \sim 20\text{h}$ ；
所述第二升温速率为 $5 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ；所述终温为 $450 \sim 560^{\circ}\text{C}$ ；所述第二保温的时间为 $20\text{min} \sim 20\text{h}$ 。
- [权利要求 12] 权利要求1～11任一项所述制备方法制备得到的非晶相硅酸锂玻璃制品。
- [权利要求 13] 根据权利要求12所述的非晶相硅酸锂玻璃制品，其特征在于，所述非晶相硅酸锂玻璃制品的直线透过率为 $75 \sim 95\%$ 。
- [权利要求 14] 权利要求12～13任一项所述非晶相硅酸锂玻璃制品在制备牙齿修复材料中的应用。

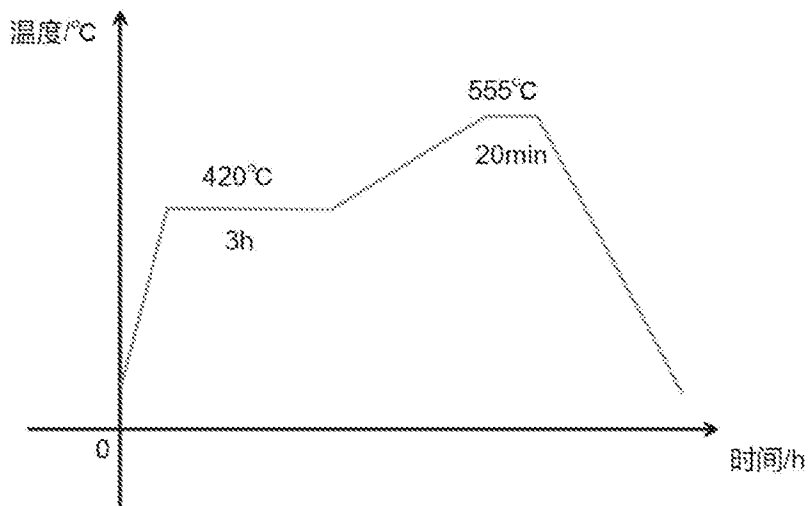
[图 1]



[图 2]



[图 3]

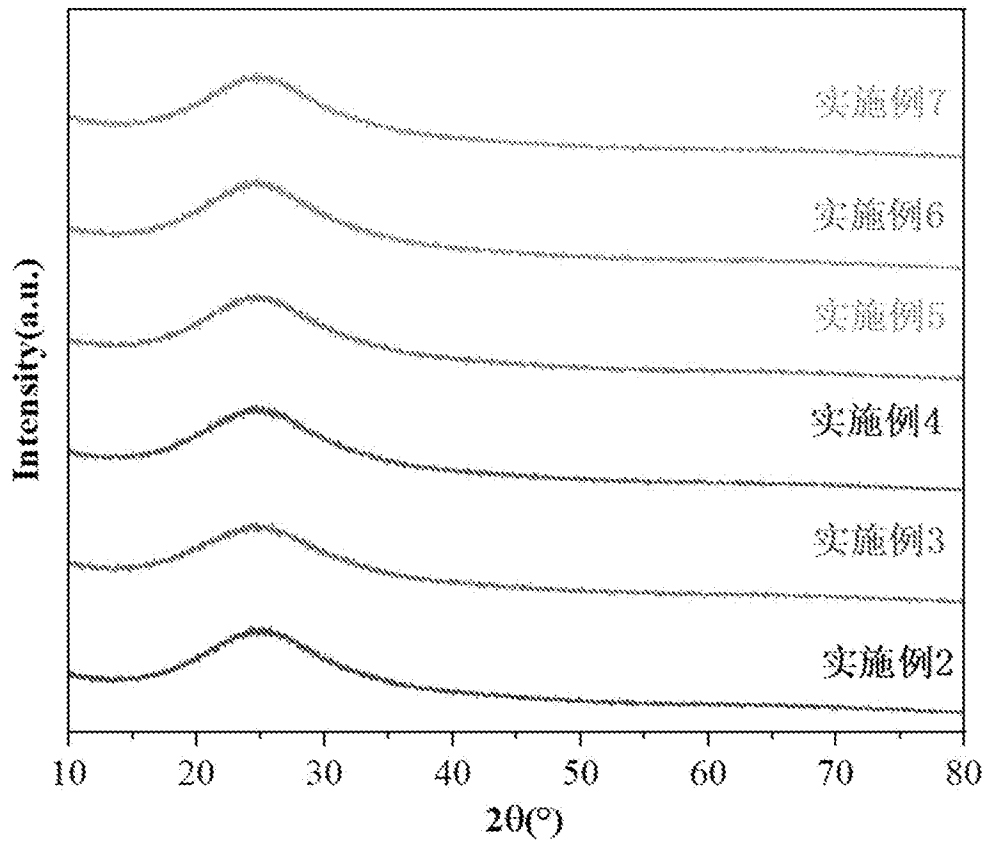


细则 26,
26.08.2023

细则 26,
26.08.2023

细则 26,
26.08.2023

[图 4]



细则 26,
26.08.2023

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/109036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/097(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNKI; WPABS; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; ISL WEB OF SCIENCE: 爱迪特, 义获嘉伟瓦登特公司, 牙, 硅酸锂, 二硅酸锂, 偏硅酸锂, 焦硅酸锂, 氧化硅, 氧化锂, 氧化铝, 氧化磷, teeth, lithium silicate, lithium metasilicate, lithium disilicate, silicon oxide, lithium oxide, aluminum oxide, phosphorus oxide, SiO₂, Li₂O, Al₂O₃, P₂O₅**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1688397 A1 (IVOCLAR AG) 09 August 2006 (2006-08-09) description, paragraphs 0015-0050	1-10, 12-14
X	EP 1688398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 09 August 2006 (2006-08-09) description, paragraphs 0015-0052	1-10, 12-14
X	CN 106232542 A (IVOCLAR VIVADENT AG) 14 December 2016 (2016-12-14) description, paragraphs 0018-0050	1-10, 12-14
X	US 2005098064 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 12 May 2005 (2005-05-12) claims 1-52	1-10, 12-14
A	CN 112551894 A (SHANDONG SINOCERA FUNCTIONAL MATERIAL CO., LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) claims 1-23	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2023

Date of mailing of the international search report

07 November 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/109036

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1688397	A1	09 August 2006	JP	2010111578	A	20 May 2010
				JP	5123328	B2	23 January 2013
				US	2020375707	A1	03 December 2020
				US	11369460	B2	28 June 2022
EP	1688398	A1	09 August 2006	EP	2261184	A2	15 December 2010
				EP	2261184	A3	08 June 2011
				EP	2261184	B1	22 March 2017
				EP	2261184	B8	31 May 2017
				EP	1688398	B1	16 April 2014
				US	2016368814	A1	22 December 2016
				US	10214443	B2	26 February 2019
CN	106232542	A	14 December 2016	US	2019039944	A1	07 February 2019
				US	10737972	B2	11 August 2020
				US	2017144919	A1	25 May 2017
				US	10131569	B2	20 November 2018
				WO	2015173230	A1	19 November 2015
				EP	2944619	A1	18 November 2015
				KR	20170008746	A	24 January 2017
				KR	102287782	B1	09 August 2021
				JP	2017520498	A	27 July 2017
				JP	6700199	B2	27 May 2020
				CA	2944409	A1	19 November 2015
				HK	1211567	A0	27 May 2016
				US	2005098064	A1	12 May 2005
US	7816291	B2	19 October 2010				
US	2008125303	A1	29 May 2008				
US	8047021	B2	01 November 2011				
EP	2305614	A2	06 April 2011				
EP	2305614	A3	11 May 2011				
EP	2305614	B1	27 November 2019				
ES	2859782	T3	04 October 2021				
DK	2269960	T3	14 March 2016				
PL	2269960	T3	30 June 2016				
HUE	027211	T2	28 October 2016				
AT	553071	T	15 April 2012				
DE	202004021965	U1	08 July 2013				
JP	2015227283	A	17 December 2015				
JP	6322163	B2	09 May 2018				
EP	2479153	A2	25 July 2012				
EP	2479153	A3	24 April 2013				
EP	2479153	B1	01 July 2020				
ES	2565514	T3	05 April 2016				
JP	2017128502	A	27 July 2017				
EP	2269960	A2	05 January 2011				
EP	2269960	A3	11 May 2011				
EP	2269960	B1	06 January 2016				
ES	2806031	T3	16 February 2021				
JP	2005053776	A	03 March 2005				
JP	4777625	B2	21 September 2011				
EP	3795545	A1	24 March 2021				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/109036

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		DE 10336913 A1	17 March 2005
		DE 10336913 B4	09 January 2014
		DE 10336913 C5	03 May 2018
		DE 10336913 C9	21 February 2019
		EP 1505041 A1	09 February 2005
		EP 1505041 B1	11 April 2012
		JP 2019011246 A	24 January 2019
		EP 2284133 A2	16 February 2011
		EP 2284133 A3	11 May 2011
		EP 2284133 B1	16 December 2020
		JP 2011016720 A	27 January 2011
		US 2008120994 A1	29 May 2008
		US 8042358 B2	25 October 2011
		US 7316740 B2	08 January 2008
		JP 2010168278 A	05 August 2010
		JP 5735747 B2	17 June 2015
		DE 202004021964 U1	03 July 2013
-----	-----	-----	-----
CN 112551894 A	26 March 2021	None	
-----	-----	-----	-----

<p>A. 主题的分类</p> <p>C03C 3/097(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: C03C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNTEXT;CNKI;WPABS;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT;ISI_WEB OF SCIENCE: 爱迪特, 义获嘉伟瓦登特公司, 牙, 硅酸锂, 二硅酸锂, 偏硅酸锂, 焦硅酸锂, 氧化硅, 氧化锂, 氧化铝, 氧化磷, teeth, lithium silicate, lithium metasilicate, lithium disilicate, silicon oxide, lithium oxide, aluminum oxide, phosphorus oxide, SiO₂, Li₂O, Al₂O₃, P₂O₅</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 1688397 A1 (IVOCLAR AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0050段</td> <td>1-10、12-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1688398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0052段</td> <td>1-10、12-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106232542 A (义获嘉伟瓦登特公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第0018-0050段</td> <td>1-10、12-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2005098064 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2005年5月12日 (2005 - 05 - 12) 权利要求1-52</td> <td>1-10、12-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112551894 A (山东国瓷功能材料股份有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 权利要求1-23</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	EP 1688397 A1 (IVOCLAR AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0050段	1-10、12-14	X	EP 1688398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0052段	1-10、12-14	X	CN 106232542 A (义获嘉伟瓦登特公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第0018-0050段	1-10、12-14	X	US 2005098064 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2005年5月12日 (2005 - 05 - 12) 权利要求1-52	1-10、12-14	A	CN 112551894 A (山东国瓷功能材料股份有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 权利要求1-23	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	EP 1688397 A1 (IVOCLAR AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0050段	1-10、12-14																		
X	EP 1688398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2006年8月9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第0015-0052段	1-10、12-14																		
X	CN 106232542 A (义获嘉伟瓦登特公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 说明书第0018-0050段	1-10、12-14																		
X	US 2005098064 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2005年5月12日 (2005 - 05 - 12) 权利要求1-52	1-10、12-14																		
A	CN 112551894 A (山东国瓷功能材料股份有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 权利要求1-23	1-14																		
国际检索实际完成的日期	2023年10月17日	国际检索报告邮寄日期	2023年11月7日																	
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	张玲榕 电话号码 (+86) 0512-88997633																	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/109036

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
EP	1688397	A1	2006年8月9日	JP	2010111578	A	2010年5月20日
				JP	5123328	B2	2013年1月23日
				US	2020375707	A1	2020年12月3日
				US	11369460	B2	2022年6月28日
EP	1688398	A1	2006年8月9日	EP	2261184	A2	2010年12月15日
				EP	2261184	A3	2011年6月8日
				EP	2261184	B1	2017年3月22日
				EP	2261184	B8	2017年5月31日
				EP	1688398	B1	2014年4月16日
				US	2016368814	A1	2016年12月22日
				US	10214443	B2	2019年2月26日
CN	106232542	A	2016年12月14日	US	2019039944	A1	2019年2月7日
				US	10737972	B2	2020年8月11日
				US	2017144919	A1	2017年5月25日
				US	10131569	B2	2018年11月20日
				WO	2015173230	A1	2015年11月19日
				EP	2944619	A1	2015年11月18日
				KR	20170008746	A	2017年1月24日
				KR	102287782	B1	2021年8月9日
				JP	2017520498	A	2017年7月27日
				JP	6700199	B2	2020年5月27日
				CA	2944409	A1	2015年11月19日
				HK	1211567	A0	2016年5月27日
US	2005098064	A1	2005年5月12日	US	2009291820	A1	2009年11月26日
				US	7816291	B2	2010年10月19日
				US	2008125303	A1	2008年5月29日
				US	8047021	B2	2011年11月1日
				EP	2305614	A2	2011年4月6日
				EP	2305614	A3	2011年5月11日
				EP	2305614	B1	2019年11月27日
				ES	2859782	T3	2021年10月4日
				DK	2269960	T3	2016年3月14日
				PL	2269960	T3	2016年6月30日
				HUE	027211	T2	2016年10月28日
				AT	553071	T	2012年4月15日
				DE	202004021965	U1	2013年7月8日
				JP	2015227283	A	2015年12月17日
				JP	6322163	B2	2018年5月9日
				EP	2479153	A2	2012年7月25日
				EP	2479153	A3	2013年4月24日
				EP	2479153	B1	2020年7月1日
				ES	2565514	T3	2016年4月5日
				JP	2017128502	A	2017年7月27日
				EP	2269960	A2	2011年1月5日
				EP	2269960	A3	2011年5月11日
				EP	2269960	B1	2016年1月6日
ES	2806031	T3	2021年2月16日				
JP	2005053776	A	2005年3月3日				
JP	4777625	B2	2011年9月21日				
EP	3795545	A1	2021年3月24日				

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/109036

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		DE 10336913 A1	2005年3月17日
		DE 10336913 B4	2014年1月9日
		DE 10336913 C5	2018年5月3日
		DE 10336913 C9	2019年2月21日
		EP 1505041 A1	2005年2月9日
		EP 1505041 B1	2012年4月11日
		JP 2019011246 A	2019年1月24日
		EP 2284133 A2	2011年2月16日
		EP 2284133 A3	2011年5月11日
		EP 2284133 B1	2020年12月16日
		JP 2011016720 A	2011年1月27日
		US 2008120994 A1	2008年5月29日
		US 8042358 B2	2011年10月25日
		US 7316740 B2	2008年1月8日
		JP 2010168278 A	2010年8月5日
		JP 5735747 B2	2015年6月17日
		DE 202004021964 U1	2013年7月3日

CN	112551894	A	2021年3月26日
			无
