

(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
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155446 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 41/81 (2006.01) **A61C 13/083** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/084893

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 29 日 (29.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910092490.5 2019 年 1 月 30 日 (30.01.2019) CN

(71) 申请人: 成都贝施美医疗科技股份有限公司(CHENGDU BESMILE MEDICAL TECHNOLOGY CORPORATION LIMITED) [CN/CN]; 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。

(72) 发明人: 鄢新章(YAN, Xinzhang); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。李蛟(LI, Jiao); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。马勤(MA, Qin); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。刘谋山(LIU, Moushan); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。吴丹(WU, Dan); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。刘帅(LIU, Shuai); 中国四川省成都市高新区天府三街 199 号太平洋保险金融大厦 A601, Sichuan 610000 (CN)。

(74) 代理人: 成都坤伦厚朴专利代理事务所(普通合伙)(CHENGDU KUNLUN HOPE PATENT AGENT FIRM (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国四川省成都市高新区剑南大道中段 1098 号世豪广场 A 座 2009 号, Sichuan 610094 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

(54) Title: PROCESS OF TREATING DENTAL ZIRCONIA

(54) 发明名称: 一种牙科用氧化锆处理技术

(57) Abstract: Disclosed is a process of treating dental zirconia, comprising performing color-masking treatment, surface roughening treatment, dyeing treatment, surface protection treatment, and additional protective film treatment on zirconia, and correspondingly a novel color-masking liquid, dyeing liquid and binding solution are provided.

(57) 摘要: 一种牙科用氧化锆处理方法, 包括对氧化锆进行遮色处理、表面粗糙化处理、染色处理、表面保护处理和增设防护膜处理, 并相应提出全新的遮色液、染色液和粘结性溶液。



WO 2020/155446 A1

一种牙科用氧化锆处理技术

技术领域

本发明属于口腔材料处理领域，具体涉及一种牙科用氧化锆处理技术。

背景技术

氧化锆是目前牙科修复界广泛使用的复合材料，具有优异的力学性能。但是在义齿修复过程中，材料除了具有优异的性能之外，还需要被赋予高度接近天然牙齿的美学效果。

人们对义齿美学效果的追求，使得氧化锆被制作为义齿时，至少存在以下两个难以解决的困难：（1）使用氧化锆制作种植义齿上部修复体时，不仅要求其通透性好，还要求其具有一定的遮盖效果，以避免种植体基台的金属颜色外透、影响美观。而通透性和遮盖效果间存在一定的矛盾性，难以解决。（2）在获得通透性、遮色性能都较为优异的氧化锆后，也无法直接将其作为种植体使用。这是因为，虽说患者的牙齿颜色看似只存在黄白两色，但在操作实践中，往往存在各种过渡色及特殊色，例如经常吸烟的人群牙齿可能为棕色甚至黑色。如果不根据患者牙齿实况进行染色，则会导致种植牙非常突兀；但如果现场比对染色，又存在操作麻烦、染色时间较长等问题。另外，氧化锆在染色时，其表面还会存在一些空隙，容易使细菌等物质渗入其中，影响义齿使用寿命甚至为患者带来新的口腔健康问题。

针对问题（1），现有的一般解决思路为：选用通透度低的氧化锆做基底，再在氧化锆表面做饰面瓷处理，利用瓷面遮盖金属；但这样做不仅工序繁琐、成本增加，而且还需考虑氧化锆和瓷面的结合问题，还需另外对瓷面的颜色进行调整，非常麻烦。业内也有选用通透度高的氧化锆做基底，基底完成后，再涂刷遮色材料以达到遮色效果；但遮色材料刷得过厚影响美观，刷得过薄则无法实现遮挡效果，难以把握涂刷技术，

另外还需考虑遮色材料与氧化锆结合的问题。更重要的是，无论是贴瓷还是涂刷的方法，都需在氧化锆基底外部增加一层材料、占用一定的空间，对于义齿这样对尺寸精确度要求较高的产品而言，如果要考虑增加的空间，会大大增加制作的难度和成本；如果不考虑增加的空间，又会影响义齿的安装和使用效果。

针对问题（2），现在一般以 VITA 比色板为参考，预先制备好 16 色或 26 色的义齿，在使用时再根据患者的需求进行选择。但这些颜色是以黄、红、灰为基调的；而如上所述，很多患者的牙齿并不局限于这些颜色，如果使用预先已制备好的义齿进行直接使用，难以符合当今的个性化需求。

因此，提供一种对牙科用氧化锆进行全方位处理的技术，使之既可以满足患者对牙齿美学的个性化需求，又能满足医生操作时的便捷性需求，具有重要的现实意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种对牙科用氧化锆进行全方位处理的技术。

为实现上述发明目的，本发明所采用的技术方案是：一种氧化锆处理方法，包括如下步骤：

（1）对氧化锆进行遮色处理，所述氧化锆为氧化锆粉末经预烧结后制成的氧化锆瓷块；

（2）对氧化锆进行染色处理；

（3）对氧化锆进行表面保护处理；

所述遮色处理的具体方法为：取遮色液涂刷于预烧结后的氧化锆表面，烘干后，将遮色液和氧化锆一起进行二次烧结。

优选的，所述遮色液的配方包括：按质量分数，95~98%的母液、1.3~1.6%的醇、0.03~3.40%的硝酸钾、0.1~0.3%的氯化钇、0.3~0.4%的柠檬酸；

所述母液的配方为：按质量分数，18~23%的乙二醇、1~5%的葡萄

糖酸、1~3%的柠檬酸、1~3%的硝酸镨和余量的水。

优选的，所述二次烧结的条件为：1530℃下保温 2h。

优选的，步骤（2）所述染色反应中，所述染色液为染色液 1，所述染色液 1 的配方按质量分数，包括：0.01~26%的着色剂，0.2~35%的分散剂，60~97%的溶剂。

优选的，所述着色剂为氯化铪、氯化铁和硝酸锰中的至少一种；和/或；所述分散剂为聚乙二醇。

优选的，所述聚乙二醇的质量分数为 10%。

优选的，所述氯化铪、氯化铁和硝酸锰同时存在，且所述氯化铪占所述染色液质量的 0.5~13%，所述氯化铁占所述染色液质量的 0.5~6%，所述硝酸锰占所述染色液质量的 0.01~6%。

优选的，步骤（2）所述染色反应中，所述染色液为染色液 2，所述染色液 2 的配方按质量分数，包括：0.01~48%的着色剂，0.1~5%的分散剂，0.05~2%的络合剂和 45~99%的溶剂。

优选的，所述着色剂为氯化铪、氯化铁、硝酸钆、硝酸锰、偏钒酸铵、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钴和硝酸镍中的一种或多种的混合物；和/或；所述分散剂为聚乙二醇、聚丙烯酸或聚氨酯中的任意一种；和/或；所述络合剂为柠檬酸、葡萄糖、乙二胺四乙酸、柠檬酸钠或 2,3-二巯基丁二酸中的任意一种。

优选的，步骤（3）所述表面保护处理，通过粘结性溶液实现；所述粘结性溶液的配方，按质量份数，包括：40~100 份基质、2~6 份稀释剂、3~5 份粘结性单体、6~15 份阻聚剂、30~55 份碳纳米管、20~60 份填料、1~8 份酒石酸和 30~70 份水。

优选的，所述粘结性溶液的使用方法为：将染色液与粘结性溶液混合得混合液，将所述混合液涂刷到氧化镨表面，高温结晶，即同时完成染色步骤和表面保护处理步骤；

或；将粘结性溶液涂刷在染色处理后的氧化镨表面，干燥即可。

优选的，所述稀释剂为甲基丙烯酸酯；和/或；所述粘结性单体为4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐；和/或；所述阻聚剂为叔丁基对苯二酚、对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚中的一种或多种混合物。

优选的，所述填料为二氧化硅、氧化铝、氟化钙、二氧化钛中两种或两种以上的混合物。

优选的，所述填料按二氧化硅、氧化铝、氟化钙、二氧化钛的熔点从高到低依次熔化，将熔化后的熔融液混匀后，淬冷，粉碎至粒径小于所述碳纳米管的直径。

优选的，所述氧化锆在进行染色处理前、遮色处理后，先进行表面粗糙化处理；所述表面粗糙化处理的具体方法包括如下步骤：

(1) 喷砂处理：用 $30\sim 60\ \mu\text{m}$ 的氧化锆粉末在 $0.2\sim 0.3\text{MPa}$ 大气压下对所述氧化锆喷砂 $5\sim 10\text{s}$ ；对喷砂后的氧化锆进行去离子水清洗 $3\sim 5$ 次；

(2) 热酸处理：将盐酸和硝酸混合均匀，所述盐酸的浓度为 $1\sim 2\text{mol/L}$ ，所述硝酸的浓度为 $1\sim 2\text{mol/L}$ ，所述盐酸和硝酸的体积比为 $1:2\sim 3$ ；加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 后，得混合酸溶液；将表面喷砂处理后的所述氧化锆浸泡在混合酸溶液 $10\sim 15\text{min}$ ；

(2) 使用去离子水清洗氧化锆 $3\sim 5$ 次。

优选的，所述氧化锆在进行表面保护处理后，再对氧化锆表面形成一层防护膜；所述防护膜形成方法具体为：在氧化锆表面涂刷一层硅烷偶联剂，干燥即可。

本发明具有以下有益效果：

(1) 本发明提供了对氧化锆基底的完整、全方位处理技术。通过本发明的技术处理，不仅可以满足患者对牙齿的个性化需求，也可以满足医生的便捷操作需求。

(2) 作为本发明技术方案的第一步，本发明首先提供了一种解决氧化锆通透性和遮色性间矛盾的全新思路：不对已制备完成的二氧化锆

进行贴片/涂刷等处理，而是对尚未进行二次烧结的二氧化锆陶瓷进行遮色液处理，随后再对带有遮色液的二氧化锆陶瓷进行二次烧结工艺，使遮色液的成分与二氧化锆陶瓷一起反应结晶，成为二氧化锆陶瓷的一部分。遮色液不仅与陶瓷结合紧密，且不会增加陶瓷的厚度，同时在通透性和遮盖效果间取得了很好的平衡。

(3) 获得通透性和遮色性均优异的氧化锆基底后，如何使其与患者的牙齿颜色相适应、同时便于医生操作，是本发明解决的第二个难题。本发明先对氧化锆进行表面粗糙化处理，通过调节表面粗糙化处理的参数，再结合染色液中聚乙二醇的用量调节，使聚乙二醇的用量达到 10% 时，氧化锆义齿的染色时间在 15s 以上后，氧化锆义齿的颜色不再变化，也不随染色时间的延长而加深。这样在实际操作时，即使医生对时间把控不是特别精确，也可以获得理想的牙齿颜色。

(4) 本发明还提供了一种粘结性溶液，该溶液可以与染色液混合使用，也可以在染色结束后使用。染色后，氧化锆表面还存在一些较大的孔隙，口腔中的细菌、酸、酶及其产物等容易渗透到孔隙中，进而造成口腔感染等危害。粘结性溶液可以在氧化锆表面形成一层防护膜，减少这类危害的发生。

粘结性溶液发挥作用的具体过程为：在制备粘结性溶液时，先将填料分散在反应体系中，再加入碳纳米管，使碳纳米管的管内和管外均粘附有填料和反应溶液，以碳纳米管为桥梁在氧化锆表面的孔隙内搭建支架，而碳纳米管管外的粘结性溶液（当粘结性溶液与染色液混合使用时，此时的粘结性溶液还混合有染色液）与孔隙的内壁结合，从而增加了含有粘结性溶液的染色液与氧化锆的粘结强度，增加氧化锆的使用寿命，减少褪色问题的发生。氧化锆表面的粗糙化处理使含有粘结性溶液的染色液更容易被吸附在孔隙内，也使碳纳米管更容易在其孔隙内搭建桥梁。

具体实施方式

一、本发明对牙科用氧化锆进行处理的第一步，即为解决氧化锆基底通透性和遮盖性间的矛盾的问题。具体解决方法如下：

本发明提供了一种改善/平衡牙科用氧化锆陶瓷通透性和遮盖性的产品（以下简称遮色液），其配方为：按质量分数，95~98%的母液、1.3~1.6%的醇、0.03~3.40%的硝酸钾、0.1~0.3%的氯化钇、0.3~0.4%的柠檬酸。

所述母液的配方为：按质量分数，18~23%的乙二醇、1~5%的葡萄糖酸、1~3%的柠檬酸、1~3%的硝酸锆和余量的水。

其中，所述硝酸钾可以使氧化锆基底在烧结后形成乳白色的遮色层，从而达到遮色的效果；硝酸钾浓度增加，一般而言，遮色效果也会增强。所述醇类因其良好的相容性，从而具有分散剂的作用。所述氯化钇起到催化剂的作用。

将所述遮色液除母液外的各组分准确称量后，常温下进行初混，再加入母液，充分搅拌溶解混匀，即得所需遮色液。

氧化锆瓷块制备时需要先经过压制、预烧结，进行初步成型和初步结晶；再进行二次烧结以提高其致密度和力学强度。所述前期的压制、预烧结等过程，按现有技术进行即可，遮色液具体用于预烧结后、二次烧结中。其具体方法为：取遮色液涂刷于预烧结后的氧化锆瓷块表面（单颗义齿表面的遮色液用量 $\leq 0.001\text{g}$ ，实际操作时蘸取少许遮色液进行无重复路径涂刷即可），重复涂刷两遍，然后放入烘箱 90℃烘干。半小时后取出，放入有锆珠的坩埚内，放进烧结炉中，设置烧结炉的温度曲线，1530℃下保温 2h，让遮色液与氧化锆瓷块共同完成二次烧结即可。

在氧化锆基底初步制作成型（已完成预烧结）、未进行二次烧结前，将所述遮色液涂刷在基底上，再将氧化锆基底进行二次烧结工序，使遮色液与氧化锆基底一起反应结晶，利用遮色液直接对氧化锆基底进行染色，使遮色层成为氧化锆基底内部的一部分，成为基底自带的颜色，遮色层与基底反应后结合紧密，不会额外增加基底的体积。

下面结合具体实施例，对本发明进行进一步的阐述。

实施例一：遮色液配方对效果的影响

1、使用上述方法制备 9 组遮色液，其中，各组遮色液的配方为：96.83%的母液、1.52%的乙醇、1.1%的硝酸钾、0.2%的氯化钼、0.35%的柠檬酸。所述母液的配方如表 1 所示，表中数字表示该组分在遮色液中占的质量分数，余量为去离子水，各组分总和为 100%。

本实施例中使用的氧化锆粉末购自上海凌颢金属材料有限公司，货号为 ZR-2。将氧化锆粉末在 150MPa 下保压 10min，等静压成型。随后在 1050℃下保温 2h，进行预烧结。随后取出完成预烧结的氧化锆瓷块，取等量各组遮色液涂刷于氧化锆瓷块表面，重复涂刷两遍，然后放入烘箱 90℃烘干。半小时后取出，放入有锆珠的坩埚内，放进烧结炉中，1530℃下保温 2h，完成二次烧结即可。同时设置对照组，即直接将完成预烧结的氧化锆瓷块在 1530℃下保温 2h，不进行遮色液涂刷处理。

表 1 各组所用母液的配方表

组别	乙二醇	葡萄糖酸	柠檬酸	硝酸锆
组 1	18%	3%	2%	2%
组 2	20%	3%	2%	2%
组 3	23%	3%	2%	2%
组 4	20%	1%	2%	2%
组 5	20%	5%	2%	2%
组 6	20%	3%	1%	2%
组 7	20%	3%	3%	2%
组 8	20%	3%	2%	1%
组 9	20%	3%	2%	3%

2、对各组氧化锆基底进行透光率检测、三点抗弯强度检测、厚度检测和遮色情况检测。其中，所述厚度检测为：分别检测各组氧化锆基底三点的厚度（各基底选择的三点位置相同），并分别与对照组的三点厚度进行对比，获得三组差异率，取平均值，厚度差异低于万分之一，视为无差异。所述遮色情况检测方法为：将各组制备的氧化锆基底分别套于相同的金属基台上，在日常光照情况下肉眼观察是否透色，并观察

通透性和美观程度。各组结果如表 2 所示。

表 2 各组二氧化锆基底结果展示

组别	透光率 (%)	抗弯强度 (MPa)	厚度差异	是否透色	通透性
组 1	21.2%	1201	无差异	否	优异
组 2	15.3%	1215	无差异	否	优异
组 3	19.2%	1209	无差异	否	优异
组 4	19.6%	1190	无差异	否	优异
组 5	21.5%	1196	无差异	否	优异
组 6	25.2%	1193	无差异	否	优异
组 7	20.5%	1201	无差异	否	优异
组 8	26.4%	1203	无差异	否	优异
组 9	31.5%	1207	无差异	否	优异
对照组	42.1%	1205	/	是	优异

3、使用步骤 1 的组 2 中母液的配方制备母液，再以该母液制备 14 组遮色液（组 10～组 23），其中，各组遮色液的配方如表 3 所示，表中数字表示该组分在遮色液中占的质量分数。所述遮色液的具体使用方法为同上。

表 3 各组所用遮色液的配方表

组别	母液	醇的种类	醇	硝酸钾	氯化钬	柠檬酸
组 10	95.00%	乙醇	4.15%	0.30%	0.20%	0.35%
组 11	96.63%	乙醇	2.52%	0.30%	0.20%	0.35%
组 12	96.83%	乙醇	1.52%	0.30%	0.20%	0.35%
组 13	97.88%	乙醇	1.27%	0.30%	0.20%	0.35%
组 14	95.00%	乙醇	1.52%	2.93%	0.20%	0.35%
组 15	96.63%	乙醇	1.52%	1.30%	0.20%	0.35%
组 16	96.83%	乙醇	1.52%	1.10%	0.20%	0.35%
组 17	97.88%	乙醇	1.52%	0.05%	0.20%	0.35%
组 18	96.93%	乙醇	1.52%	1.10%	0.10%	0.35%
组 19	96.93%	乙醇	1.52%	1.10%	0.30%	0.35%
组 20	96.93%	乙醇	1.52%	1.10%	0.20%	0.20%
组 21	96.93%	乙醇	1.52%	1.10%	0.20%	0.40%
组 22	96.83%	乙二醇	1.52%	1.10%	0.20%	0.35%
组 23	96.83%	甲醇	1.52%	1.10%	0.20%	0.35%

4、对各组氧化锆基底进行透光率检测、三点抗弯强度检测、厚度检测和遮色情况检测。其中，所述厚度检测为：分别检测各组氧化锆基底三点的厚度（各基底选择的三点位置相同），并分别与空白对照组的

三点厚度进行对比，获得三组差异率，取平均值。所述遮色情况检测方法为：将各组制备的氧化锆基底分别套于相同的金属基台上，在日常光照情况下肉眼观察是否透色。各组结果如表 4 所示。

表 4 各组氧化锆基底结果展示

组别	透光率 (%)	抗弯强度 (MPa)	厚度差异	是否透色	通透性
组 10	26.5%	1209	无差异	否	优异
组 11	23.2%	1210	无差异	否	优异
组 12	28.4%	1210	无差异	否	优异
组 13	31.2%	1213	无差异	否	优异
组 14	17.2%	1198	无差异	否	优异
组 15	16.3%	1203	无差异	否	优异
组 16	15.2%	1217	无差异	否	优异
组 17	33.6%	1209	无差异	否	优异
组 18	19.2%	1213	无差异	否	优异
组 19	20.0%	1213	无差异	否	优异
组 20	16.3%	1208	无差异	否	优异
组 21	17.6%	1206	无差异	否	优异
组 22	16.1%	1213	无差异	否	优异
组 23	15.9%	1211	无差异	否	优异

实施例二：遮色液使用方法对效果的影响

1、使用实施例一组 16 的配方制备 8 组遮色液，再分别对本实施例各组采用不同的使用方法。其中，各组处理方法如表 5 所示。

表 5 各组遮色液使用方法对照表

组别	遮色液涂刷时机	遮色液涂刷次数	是否烘干	烘干温度
组 1	氧化锆基底二次烧结前	两遍	是	90℃
组 2	氧化锆基底二次烧结后	两遍	是	90℃
组 3	氧化锆基底二次烧结前	一遍	是	90℃
组 4	氧化锆基底二次烧结前	四遍	是	90℃
组 5	氧化锆基底二次烧结前	两遍	否	/
组 6	氧化锆基底二次烧结前	两遍	是	30℃
组 7	氧化锆基底二次烧结前	两遍	是	60℃
组 8	氧化锆基底二次烧结前	两遍	是	120℃

2、单独制备一组氧化锆基底，未进行遮色液涂刷，其余制备和烧结条件完全相同，作为空白对照组。各组结果如表 6 所示。其中，未烘干是指未进行烘干，直接进行烧结工艺。

表 6 各组氧化锆基底结果展示

组别	透光率 (%)	抗弯强度 (MPa)	厚度差异	是否透色	通透性
组 1	15.6%	1213	无差异	否	优异
组 2	33.7%	1203	+3‰	否	良好
组 3	29.3%	1207	无差异	是	优异
组 4	10.5%	1210	无差异	否	良好
组 5	28.6%	1198	无差异	否	良好
组 6	23.6%	1203	无差异	否	优异
组 7	21.3%	1205	无差异	否	优异
组 8	19.1%	1210	无差异	否	优异
空白对照组	43.2%	1207	/	是	优异

选用上述实施例一组 16 的配方，按实施例二组 1 的方法进行使用，获得氧化锆基底。随后对氧化锆基底进行染色处理。当然，也可以不对氧化锆基底进行遮色液处理，直接进行染色；只是可能通透性、遮色性会有所不及。

本发明提供下述两种染色处理方法。方法一为：制备染色液 1，对氧化锆基底进行表面粗糙化处理后，将氧化锆基底浸泡于染色液 1 中 15s 以上，随后取出氧化锆基底，再使用粘结性溶液对氧化锆基底进行表面保护处理。方法一的效果主要在于染色快速，且在特定时间后（15s）染色深度不再变化，方便医生的操作。

方法二为：制备染色液 2，制备粘结性溶液，将染色液 2 与粘结性溶液混合，将混合液涂刷到氧化锆基底表面，或将氧化锆基底浸入混合液内，随后高温结晶，最后在氧化锆基底表面涂刷一层硅烷偶联剂进行保护。方法二的效果主要在于染色方法简单，染色结束后会在氧化锆基底表面形成一层防护膜，延长基底使用寿命。

下面分别对方法一和方法二进行详述。

方法一：

1、所述染色液 1 的组分包括：着色剂、分散剂和溶剂。其中，所述着色剂占所述染色液质量的 0.01~26%，所述分散剂占所述染色液质量的 0.2~35%，所述溶剂占所述染色液质量的 60~97%。

所述着色剂为氯化铈、氯化铁和硝酸锰中的至少一种。优选的方案为，所述氯化铈、氯化铁和硝酸锰同时存在，且所述氯化铈占所述染色液质量的 0.5~13%，所述氯化铁占所述染色液质量的 0.5~6%，所述硝酸锰占所述染色液质量的 0.01~6%。所述分散剂为聚乙二醇；所述溶剂为去离子水。

所述染色液 1 的制备方法为：根据上述原料的重量称取原料，将氯化铈、氯化铁、硝酸锰和聚乙二醇加入到去离子水中，搅拌均匀，分装备用即可。

2、所述氧化锆基底的染色处理方法具体为：

(1) 对所述氧化锆基底进行表面粗糙化处理，具体为通过对所述氧化锆义齿进行表面喷砂处理和热酸处理来控制所述氧化锆义齿的表面粗糙度。

所述喷砂处理为：用 30~60 μm 的氧化锆粉末在 0.2~0.3MPa 大气压下对所述氧化锆义齿喷砂 5~10s。所述热酸处理为：将盐酸和硝酸混合均匀，加热至 70~80℃后，得混合酸溶液，将表面喷砂处理后的所述氧化锆义齿浸泡在 15~30mL 的混合酸溶液中。所述氧化锆义齿在混合酸溶液中的浸泡时间为 10~15min。所述盐酸的浓度为 1~2mol/L，所述硝酸的浓度为 1~2mol/L，所述盐酸和硝酸的体积比为 1:2~3。

(2) 使用去离子水清洗粗糙化处理后的氧化锆基底 3~5 次，随后使用染色液 1 浸泡氧化锆基底，浸泡时长为 15s 以上。在浸泡 15s 后，随着浸泡时间的加长，染色的颜色不会再继续加深。

(3) 将染色完成后的氧化锆基底放入义齿烧结炉中按照 5℃/min 的升温速率升温到 1530℃，保温结晶 120min，随炉冷却即可。

(4) 优选的方案为，步骤 (2) 结束后，先将氧化锆基底浸泡在硅烷偶联剂中 1~2min，然后再浸泡在树脂粘结剂中 3~10min。浸泡完成后，再放到 90℃~150℃烘箱中干燥 30min，再放入义齿烧结炉中按照 5℃/min 的升温速率升温到 1530℃，保温结晶 120min，随炉冷却即可。

下面结合具体的实施例，对方法一进行进一步阐释。

实施例三：方法一的粗糙化处理效果展示

按照上述方法对氧化锆义齿进行表面粗糙化处理，总共设置 18 组，每组处理的具体参数见下表 7 所示，其中，将表面喷砂处理后的氧化锆义齿浸泡在 20mL 的混合酸溶液中，混合酸的加热温度为 80℃，以不处理作为对照组。

表 7 氧化锆义齿的表面粗糙化处理

组别	氧化锆义齿表面粗糙化处理						
	表面喷砂处理			热酸处理			
	粒径/ μm	大气压 /Mpa	处理时 间/s	盐酸浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	硝酸浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	盐酸和硝 酸体积比	浸泡时 间/min
组 1	30	0.2	5	1	1	1:2	10
组 2	30	0.2	7	1	1	1:2	12.5
组 3	30	0.2	10	1	1	1:2	15
组 4	30	0.3	5	1	1	1:3	10
组 5	30	0.3	7	1	1	1:3	12.5
组 6	30	0.3	10	1	1	1:3	15
组 7	45	0.2	5	1	2	1:2	10
组 8	45	0.2	7	1	2	1:2	12.5
组 9	45	0.2	10	1	2	1:2	15
组 10	45	0.3	5	1	2	1:3	10
组 11	45	0.3	7	1	2	1:3	12.5
组 12	45	0.3	10	1	2	1:3	15
组 13	60	0.2	5	2	1	1:2	10
组 14	60	0.2	7	2	1	1:2	12.5
组 15	60	0.2	10	2	1	1:2	15
组 16	60	0.3	5	2	1	1:3	10
组 17	60	0.3	7	2	1	1:3	12.5
组 18	60	0.3	10	2	1	1:3	15

将上述各组处理后的氧化锆义齿放入水中浸泡 2~5 分钟，然后晾干备用。

实施例四：方法一的染色液效果展示

配制染色液，使用的原料配方为：氯化钬、氯化铁、硝酸锰、聚乙二醇和去离子水，具体的原料配比见下表 8 所示。颜色显示结果为：每组中所配制的三组染色液的颜色均无明显的变化，组 a~组 c 颜色由橙

黄逐渐加深, 组 d~组 f 颜色由黄色逐渐加深, 组 g~组 i 颜色由灰红逐渐加深, 组 j~组 l 颜色由黄红逐渐加深。

表 8 染色液的配方表

组别	各原料的质量比%							
	氯化钬		氯化铁		硝酸锰		聚乙二醇	去离子水
	浓度 /mmol · L ⁻¹	用量	浓度 /mmol · L ⁻¹	用量	浓度 /mmol · L ⁻¹	用量		
组 a	5.4	3	5.7	1.2	5.3	0.5	2	93.3
	5.4	3	5.7	1.2	5.3	0.5	6	89.3
	5.4	3	5.7	1.2	5.3	0.5	10	85.3
组 b	6.1	3	6.4	1.2	6.6	0.5	2	93.3
	6.1	3	6.4	1.2	6.6	0.5	6	89.3
	6.1	3	6.4	1.2	6.6	0.5	10	85.3
组 c	7.5	3	7.2	1.2	7.7	0.5	2	93.3
	7.5	3	7.2	1.2	7.7	0.5	6	89.3
	7.5	3	7.2	1.2	7.7	0.5	10	85.3
组 d	5.4	1.2	5.7	1.5	5.3	0.3	2	95.0
	5.4	1.2	5.7	1.5	5.3	0.3	6	91.0
	5.4	1.2	5.7	1.5	5.3	0.3	10	87.0
组 e	6.1	1.2	6.4	1.5	6.6	0.3	2	95.0
	6.1	1.2	6.4	1.5	6.6	0.3	6	91.0
	6.1	1.2	6.4	1.5	6.6	0.3	10	87.0
组 f	7.5	1.2	7.2	1.5	7.7	0.3	2	95.0
	7.5	1.2	7.2	1.5	7.7	0.3	6	91.0
	7.5	1.2	7.2	1.5	7.7	0.3	10	87.0
组 g	5.4	1.1	5.7	0.8	5.3	0.7	2	95.4
	5.4	1.1	5.7	0.8	5.3	0.7	6	91.4
	5.4	1.1	5.7	0.8	5.3	0.7	10	87.4
组 h	6.1	1.1	6.4	0.8	6.6	0.7	2	95.4
	6.1	1.1	6.4	0.8	6.6	0.7	6	91.4
	6.1	1.1	6.4	0.8	6.6	0.7	10	87.4
组 i	7.5	1.1	7.2	0.8	7.7	0.7	2	95.4
	7.5	1.1	7.2	0.8	7.7	0.7	6	91.4
	7.5	1.1	7.2	0.8	7.7	0.7	10	87.4
组 j	5.4	0.8	5.7	0.9	5.3	0.9	2	95.4
	5.4	0.8	5.7	0.9	5.3	0.9	6	91.4
	5.4	0.8	5.7	0.9	5.3	0.9	10	87.4
组 k	6.1	0.8	6.4	0.9	6.6	0.9	2	95.4
	6.1	0.8	6.4	0.9	6.6	0.9	6	91.4

	6.1	0.8	6.4	0.9	6.6	0.9	10	87.4
组 1	7.5	0.8	7.2	0.9	7.7	0.9	2	95.4
	7.5	0.8	7.2	0.9	7.7	0.9	6	91.4
	7.5	0.8	7.2	0.9	7.7	0.9	10	87.4

实施例五：方法一中染色时长效果展示

选取表 8 的组 a 中颜色为橙黄，聚乙二醇含量为 6% 的染色液，对表 1 中处理后的氧化锆义齿进行染色，其染色时间和氧化锆义齿颜色变化见下表 9 所示。其中，染色时间指的是氧化锆义齿颜色不再发生变化的时间。结果显示：按照组 7 中的参数对氧化锆义齿进行处理后，氧化锆义齿达到指定颜色的时间和达到平衡的时间较短。

表 9 各组氧化锆义齿的染色时间和颜色变化

组别	染色时间/s	颜色变化
组 1	30	颜色较指定颜色偏浅
组 2	38	颜色较指定颜色偏浅
组 3	45	颜色较指定颜色偏浅
组 4	50	在 20s 后达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 50s 后颜色不再变化
组 5	60	在 22s 后达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 60s 后颜色不再变化
组 6	68	在 25s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 68s 后达到平衡颜色不再变化
组 7	35	在 15s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 35s 后达到平衡颜色不再变化
组 8	42	在 17s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 42s 后达到平衡颜色不再变化
组 9	48	在 20s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 48s 后达到平衡颜色不再变化
组 10	45	在 23s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 45s 后达到平衡颜色不再变化
组 11	52	在 27s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 52s 后达到平衡颜色不再变化
组 12	61	在 30s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 61s 后达到平衡颜色不再变化
组 13	58	在 26s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 58s 后达到平衡颜色不再变化
组 14	70	在 30s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 70s 后达到平衡颜色不再变化

组 15	81	在 35s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 81s 后达到平衡颜色不再变化
组 16	64	在 40s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 64s 后达到平衡颜色不再变化
组 17	75	在 45s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 75s 后达到平衡颜色不再变化
组 18	83	在 52s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 83s 后达到平衡颜色不再变化
对照组	120	在 60s 时达到指定颜色，随着染色时间的延长，颜色逐渐加深，在 120s 后达到平衡颜色不再变化

实施例六：方法一中聚乙二醇效果展示

选择按照组 7 中的参数对氧化锆义齿处理后，考察聚乙二醇的用量对染色时间的影响，具体见下表 10 所示。结果显示：当聚乙二醇含量为 10%时，义齿浸泡 15s 之后，随着浸泡时间延长义齿颜色保持不变。

表 10 聚乙二醇用量对浸泡时间的影响

组别	各原料的质量比%					义齿浸泡时间/s						
	氯化钨	氯化铁	硝酸锰	聚乙二醇	去离子水	5	10	15	30	120	240	600
组 1	3	1.2	0.5	2	93.3	偏浅	偏浅	正常	稍偏深	偏深	偏深	偏深
组 2	3	1.2	0.5	6	89.3	偏浅	偏浅	正常	稍偏深	偏深	偏深	偏深
组 3	3	1.2	0.5	10	85.3	偏浅	偏浅	正常	正常	正常	正常	正常
组 4	3	1.2	0.5	20	75.3	偏浅	偏浅	正常	正常	正常	正常	正常
组 5	4	0.8	0.3	10	84.9	偏浅	偏浅	正常	正常	正常	正常	正常
组 6	5	0.6	0.2	10	84.2	偏浅	偏浅	正常	正常	正常	正常	正常
组 7	6	0.4	0.2	10	83.4	偏浅	偏浅	正常	正常	正常	正常	正常

实施例七：方法一的保护处理

将实施例六中的组 3 染色完成后的义齿，浸泡在硅烷偶联剂中 1~2min，然后再浸泡在树脂粘结剂中 3~10min，使树脂粘结剂渗入氧化锆义齿表面的微观孔隙中，将浸入孔隙中的染色液封存，并在氧化锆义齿的表面形成一层透明的膜，有效的避免了义齿的褪色，以及人口腔中的

细菌、酸、酶及其产物渗透到氧化锆义齿表面的孔隙中。浸泡完成后，将氧化锆义齿放到 90℃~150℃烘箱中干燥 30min，再放入义齿烧结炉中按照 5℃/min 的升温速率升温到 1530℃，保温结晶 120min，随炉冷却即可。

其中，树脂粘结剂为含有 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯（MDP）磷酸单体的树脂粘结剂，树脂粘结剂和硅烷偶联剂均为牙科常用的试剂。

方法二：

1、所述染色液 2 的组分包括：着色剂、分散剂、络合剂和溶剂。其中，所述着色剂占所述染色液质量的 0.01~48%，所述分散剂占所述染色液质量的 0.1~5%，所述络合剂占所述染色液质量的 0.05~2%，所述溶剂占所述染色液质量的 45~99%。

其中，所述着色剂为氯化铒、氯化铁、硝酸钆、硝酸锰、偏钒酸铵、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钴和硝酸镍中的一种或多种的混合物；所述分散剂为聚乙二醇、聚丙烯酸或聚氨酯；所述络合剂为柠檬酸、葡萄糖、乙二胺四乙酸、柠檬酸钠或 2,3-二巯基丁二酸；所述溶剂为去离子水。将不同着色剂进行混合后可得到不同颜色的染色液，可为蓝色、灰色、四环素黄、四环素灰、四环素棕、棕、粉色、红色、紫色、绿色或黑色中的任意一种颜色。

所述染色液的制备方法为：将各组分加入溶剂中，混匀即可。

2、所述粘结性溶液的组分为：40~100 份基质、2~6 份稀释剂、3~5 份粘结性单体、6~15 份阻聚剂、30~55 份碳纳米管、20~60 份填料、1~8 份酒石酸和 30~70 份水。

其中，所述基质为双酚 A-双甲基丙烯酸缩水甘油酯（Bis-GMA）、环氧树脂和 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯（MDP）；或，双酚-s-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚、环氧树脂和 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯。所述基质的优选方案为：将双酚 A-双甲基丙烯酸缩水甘油酯、环氧树脂和 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯进行混合，各物质质量比为 1:1:1~3。

所述稀释剂为甲基丙烯酸酯 (MMA)，所述粘结性单体为 4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐 (4-META)。所述阻聚剂为叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、对苯二酚 (HQ) 和对叔丁基邻苯二酚 (TBC) 中的一种或多种混合物。所述阻聚剂的优选方案为：将叔丁基对苯二酚、对苯二酚和对叔丁基邻苯二酚按质量比为 1:1:1 进行混合。

所述填料为将多种金属氧化物进行预处理后得到；所述金属氧化物为二氧化硅、氧化铝、氟化钙和二氧化钛中两种或两种以上的混合物。优选为，二氧化硅、氧化铝和氟化钙的混合物，其质量比为 1:1:1。具体的预处理过程为：将所述金属氧化物按照其熔点从高到低依次熔化，混合均匀后进行淬冷，然后进行研磨。研磨后的粒径小于所述碳纳米管的直径。

所述粘结性溶液的制备方法为：

(1) 将双酚 A-双甲基丙烯酸缩水甘油酯、环氧树脂和 10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯按比例加入水中混合均匀，然后加入甲基丙烯酸酯和 4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐搅拌均匀后备用。

(2) 将二氧化硅、氧化铝和氟化钙按照熔点从高到低依次进行熔化，具体为：先熔化氧化铝，然后熔化二氧化硅，最后熔化氟化钙，将熔化后的熔融液体在氟化钙的熔点下保温 15~30min，以达到物相平衡。保温结束后，将熔融液体放入水中淬冷，使熔融液体凝固成固体，并至该固体的温度为 200~300℃时，放入油中冷却至室温；将固体取出晾干后，进行粉碎，粉碎至粒径小于碳纳米管的直径即可，即填料的粒径随所使用的碳纳米管的直径进行变化，始终保持填料的粒径小于碳纳米管的直径，优选为小于碳纳米管直径的 1/4~1/2，即得到填料粉末。

(3) 将步骤 (2) 得到的填料粉末加入到步骤 (1) 中得到的混合液体中，然后进行超声分散，振动频率为 12~16kHz，分散时间为 10~20min；然后加入叔丁基对苯二酚、对苯二酚和对叔丁基邻苯二酚的混合物，搅拌均匀，得混合液；最后向混合液中加入碳纳米管，碳纳米管

的直径为 10~20nm，长度为 0.5~2 μm ，继续进行超声分散，振动频率为 19~25kHz，分散时间为 15~30min。

(4) 向步骤 (3) 所得的溶液中加入酒石酸 (TA)，用以调节整个反应体系的固化时间，提高其可操作性，搅拌均匀后得到粘结性溶液。同时，可根据实际情况，向粘结性溶液中加入适量的水，来调节粘结性溶液的稠度。

3、所述氧化锆基底的染色处理方法具体为：

(1) 按方法一的表面粗糙化处理方法，对氧化锆基底进行粗糙化处理。并进行相应的清洗，必要时还可以进行中和反应后在进行清洗。

(2) 将所述染色液 2 加入所述粘结性溶液中。所述粘结性溶液的取用量根据实际需要染色的氧化锆义齿进行常规选择，并通过控制染色液中金属离子的浓度来调节染色液颜色的深浅，从而控制染色液与粘结性溶液混合后最终呈现的颜色，最终根据病人牙齿的颜色，将氧化锆义齿染成与病人牙齿颜色一致。具体的：粘结性溶液与染色液 2 的体积比为 1~3:1，根据该配比调节染色液与粘结性溶液混合后溶液的颜色，而该混合后溶液的颜色与病人牙齿的颜色一致，从而使氧化锆义齿染色后的颜色与病人牙齿的颜色一致。

具体的染色过程为：根据病人牙齿颜色，用 2mm 染色笔蘸少量加有粘结性溶液的染色液往义齿表面涂刷，涂刷量根据病人牙齿颜色深浅进行控制，涂刷好之后放到 90℃~150℃烘箱中干燥 30min，然后取出放入义齿烧结炉中按照 5℃/min 的升温速率升温到 1530℃，保温结晶 120min，随炉冷却即可。也可将氧化锆义齿放入加有粘结性溶液的染色液中，观察到氧化锆义齿的颜色与病人的颜色一致后，将氧化锆义齿取出，再进行后续烧结操作。

进一步优化方案，为了使含有粘结性溶液的染色液与氧化锆义齿粘结的更加牢固，可在氧化锆义齿的表面涂刷一层硅烷偶联剂，从而提高含有染色液的粘结性溶液与氧化锆义齿的粘结强度。

下面结合具体实施例，对方法二进行进一步阐释。

实施例八：方法二的不同颜色的染色液 2

1、配制颜色为蓝色的染色液 2，使用的原料配方为：硝酸钼、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 11 所示。

表 11 蓝色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
硝酸钼		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	用量				颜色由浅蓝色至蓝色渐加深，最终显示为正常蓝色
6.2	1	1	0.2	97.8	
7.6	2	1	0.2	96.8	
8.7	3	1	0.2	95.8	

2、配制颜色为灰色的染色液 2，使用的原料配方为：硝酸锰、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 12 所示。

表 12 灰色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
硝酸锰		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/mmol·L ⁻¹	用量				颜色由浅灰色至灰色逐渐加深，最终显示为正常灰色
4.9	0.05	1	0.2	98.75	
6.1	0.10	1	0.2	98.70	
9.1	0.15	1	0.2	98.65	

3、配制颜色为四环素黄的染色液，使用的原料配方为：氯化铊、硝酸锰、偏钒酸铵、硝酸铈、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 13 所示。

表 13 四环素黄染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%											颜色显示			
氯化铊		硝酸锰		偏钒酸铵		硝酸铈		聚乙二 醇	柠 檬 酸	去离子 水		颜色由浅 逐渐加深， 最终显示 为正常四 环素黄		
浓 度	用 量	浓 度	用 量	浓 度	用 量	浓 度	用 量							
5.6	2.833	3.5	0.266	4.3	0.005	4.1	2.86				1		0.2	92.836
6.8	4.25	4.7	0.4	6.5	0.075	5.7	2.86				1		0.2	91.215
8.4	8.5	6.2	0.8	8.1	0.015	7.6	2.86				1		0.2	86.625

注：表 13 中浓度单位为 mmol/L 。

4. 配制颜色为四环素灰的染色液，使用的原料配方为：氯化铊、氯

化铁、硝酸锰、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 14 所示。

表 14 四环素灰染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%									颜色显示
氯化铈		氯化铁		硝酸锰		聚乙 二醇	柠檬 酸	去离子 水	
浓度	用量	浓度	用量	浓度	用量				颜色由浅逐渐加深,最终显示为正常四环素灰
6.5	2	4.5	0.466	5.6	0.733	1	0.2	95.601	
8.2	3	6.2	0.7	7.1	1.1	1	0.2	94.0	
10.3	6	7.2	1.4	8.8	2.2	1	0.2	89.2	

注：表 14 中浓度单位为 mmol/L。

5. 配制颜色为四环素棕的染色液，使用的原料配方为：氯化铈、氯化铁、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 15 所示。

表 15 四环素棕染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%							颜色显示
氯化铈		氯化铁		聚乙二 醇	柠檬酸	去离子 水	
浓度 /mmol·L ⁻¹	用量	浓度 /mmol·L ⁻¹	用量				颜色由浅逐 渐加深，最 终显示为正 常四环素棕
4.1	2.333	6.9	0.733				
5.2	3.5	8.8	1.1				
6.4	7	10.5	2.2				

6. 配制颜色为棕色的染色液，使用的原料配方为：氯化铈、氯化铁、硝酸镨、硝酸钴、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 16 所示。

表 16 棕色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%										颜色显示				
氯化铈		氯化铁		硝酸镨		硝酸钴		聚乙二 醇	柠 檬 酸	去离子 水	颜色由浅 逐渐加深, 最终显示 为正常棕 色			
浓 度	用 量	浓 度	用 量	浓 度	用 量	浓 度	用 量							
2.6	2.266	2.8	0.733	3.1	0.016	3.2	0.05					1	0.2	95.735
4.1	2.3	4.2	1.1	4.3	0.025	5.3	0.075					1	0.2	95.3
5.3	6.8	5.1	2.2	5.1	0.05	7.1	0.15	1	0.2	89.6				

注：表 16 中浓度单位为 mmol/L。

7. 配制颜色为粉色的染色液，使用的原料配方为：氯化铯、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 17 所示。

表 17 粉色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
氯化铯		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	用量				颜色由浅粉色至粉色逐渐加深，最终显示为正常粉色
7.8	5	1	0.2	93.8	
12.5	10	1	0.2	88.8	
16.3	20	1	0.2	78.8	

8. 配制颜色为红色的染色液，使用的原料配方为：氯化铯、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 18 所示。

表 18 红色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
氯化铯		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/mmol·L ⁻¹	用量				颜色由浅红色至红色逐渐加深，最终显示为正常红色
25.6	10	1	0.2	88.8	
31.2	20	1	0.2	78.8	
36.4	40	1	0.2	58.8	

9. 配制颜色为紫色的染色液，使用的原料配方为：硝酸钼、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 19 所示。

表 19 紫色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
硝酸钼		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/mmol·L ⁻¹	用量				颜色由浅紫色至紫色逐渐加深，最终显示为正常紫色
38.8	1	1	0.2	95.8	
45.2	4	1	0.2	94.8	
54.6	6	1	0.2	92.8	

10. 配制颜色为绿色的染色液，使用的原料配方为：硝酸镍、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 20 所示。

表 20 绿色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%					颜色显示
硝酸镍		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	用量				
8.9	0.01	1	0.2	98.79	
10.5	0.03	1	0.2	98.77	

13.6	0.05	1	0.2	98.75	正常绿色
------	------	---	-----	-------	------

11. 配制颜色为黑色的染色液，使用的原料配方为：氯化铈、氯化铁硝酸铈、聚乙二醇、柠檬酸和去离子水，具体的原料配比和颜色显示见下表 21 所示。

表 21 黑色染色液的配比及颜色显示

各原料的质量比%									颜色显示
氯化铈		氯化铁		硝酸铈		聚乙二醇	柠檬酸	去离子水	
浓度 /mmol · L ⁻¹	用量	浓度 /mmol · L ⁻¹	用量	浓度 /mmol · L ⁻¹	用量				颜色由浅 逐渐加深，最终 显示为正常黑色
5.8	10	7.2	0.5	4.1	2.5				
7.1	20	8.1	1	5.4	5				
12.0	40	9.6	2	6.5	10				

由以上各表配制的染色液可以看出，随着金属离子浓度的增加，染色液的颜色液相应的增加。

实施例九：方法二中粘结性溶液

按照上述方法配制粘结性溶液，具体的成分配比见下表 22 所示。

表 22 粘结性溶液的成分配比

组别	Bis-GMA	环氧树脂	MDP	MMA	4-META	TBHQ	HQ	TBC	碳纳米管	二氧化硅	氧化铝	氟化钙	TA	水
组a	15	15	15	2	3	2	2	2	30	8	8	8	3	35
组b	15	15	30	2.5	3.3	2.5	2.5	2.5	35	10	10	10	4	40
组c	15	15	45	3	3.6	3	3	3	40	12	12	12	5	45
组d	20	20	20	4	4	4	4	4	45	14	14	14	6	50
组e	20	20	40	5	4.3	4.5	4.5	4.5	50	18	18	18	7	55
组f	20	20	60	6	4.6	5	5	5	55	20	20	20	8	60

注：表 22 中粘结性溶液的各成分配比的单位为：重量份。

实施例十：方法二中对氧化锆基底的粗糙化处理

按照上述方法对氧化锆进行表面粗糙化处理，总共设置 18 组，每组处理的具体参数见下表 23 所示，其中，将表面喷砂处理后的氧化锆义齿浸泡在 20mL 的混合酸溶液中，混合酸的加热温度为 80℃。

表 23 氧化锆义齿的表面粗糙化处理

组别	氧化锆义齿表面粗糙化处理						
	表面喷砂处理			热酸处理			
	粒径/ μ m	大气压 /Mpa	处理时 间/s	盐酸浓度 /mol · L ⁻¹	硝酸浓度 /mol · L ⁻¹	盐酸和硝 酸体积比	浸泡时 间/min
组 1	30	0.2	5	1	1	1:2	10
组 2	30	0.2	7	1	1	1:2	12.5
组 3	30	0.2	10	1	1	1:2	15
组 4	30	0.3	5	1	1	1:3	10
组 5	30	0.3	7	1	1	1:3	12.5
组 6	30	0.3	10	1	1	1:3	15
组 7	45	0.2	5	1	2	1:2	10
组 8	45	0.2	7	1	2	1:2	12.5
组 9	45	0.2	10	1	2	1:2	15
组 10	45	0.3	5	1	2	1:3	10
组 11	45	0.3	7	1	2	1:3	12.5
组 12	45	0.3	10	1	2	1:3	15
组 13	60	0.2	5	2	1	1:2	10
组 14	60	0.2	7	2	1	1:2	12.5
组 15	60	0.2	10	2	1	1:2	15
组 16	60	0.3	5	2	1	1:3	10
组 17	60	0.3	7	2	1	1:3	12.5
组 18	60	0.3	10	2	1	1:3	15

将上述各组处理后的氧化锆义齿放入水中浸泡 2~5 分钟，然后晾干备用。

实施例十一：方法二的一种实施方式的染色效果展示

选择表 11~表 21 中的任意一种颜色的染色液，与表 22 中的 6 组粘结性溶液进行混合，将混合液的颜色调节至与病人牙齿的颜色一致即可。具体可通过增加或减少金属离子的浓度来调节染色液颜色的深浅，从而调节混合液的颜色，使其达到与病人牙齿的颜色一致为止。其中，粘结性溶液与染色液 2 的体积比为 1:1。

将混合后的含有粘结性溶液的 6 组染色液分别对表 23 中经过处理

后的氧化锆义齿进行染色，即表 23 中每组处理的氧化锆义齿分别用 6 组染色液进行上色。染色结果详见下表 24 所示，其中粘结强度为含有粘结性溶液的染色液与处理后氧化锆义齿的粘结强度。结果显示：组 7 处理的氧化锆义齿与组 d 配制的粘结性溶液和染色液进行混合后，与氧化锆义齿的粘结效果最好。

表 24 染色结果及粘结强度

氧化锆义齿表面粗糙化处理组别	粘结性溶液组别	效果显示	染色液与氧化锆义齿的粘结强度 (MPa)
组 1	组 a	在 40s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	25.62 ± 0.65
	组 b	在 46s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	27.23 ± 0.15
	组 c	在 52s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.12 ± 0.31
	组 d	在 64s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.69 ± 0.21
	组 e	在 72s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.21 ± 0.17
	组 f	在 82s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.98 ± 0.11
组 2	组 a	在 45s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	25.77 ± 0.31
	组 b	在 52s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.63 ± 0.45
	组 c	在 59s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.31 ± 0.21
	组 d	在 68s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.21 ± 0.55
	组 e	在 78s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.99 ± 0.12
	组 f	在 90s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	39.45 ± 0.07
组 3	组 a	在 48s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	27.56 ± 0.65

	组 b	在 55s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.12 ± 0.61
	组 c	在 62s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.66 ± 0.31
	组 d	在 70s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.55 ± 0.54
	组 e	在 81s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.82 ± 0.40
	组 f	在 93s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.45 ± 0.21
组 4	组 a	在 55s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.33 ± 1.02
	组 b	在 58s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.18 ± 0.77
	组 c	在 64s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.68 ± 0.36
	组 d	在 71s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.11 ± 0.46
	组 e	在 84s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.99 ± 0.24
	组 f	在 95s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.40 ± 0.17
组 5	组 a	在 60s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.61 ± 0.79
	组 b	在 63s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.81 ± 0.65
	组 c	在 65s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.31 ± 0.11
	组 d	在 73s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.78 ± 0.23
	组 e	在 86s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.24 ± 0.45
	组 f	在 98s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.03 ± 0.02
组 6	组 a	在 65s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.08 ± 0.73
	组 b	在 68s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.54 ± 0.46
	组 c	在 73s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.06 ± 0.31
	组 d	在 75s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.98 ± 0.25

	组 e	在 89s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.05 ± 0.32
	组 f	在 102s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.44 ± 0.12
组 7	组 a	在 72s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	40.15 ± 0.49
	组 b	在 75s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	45.12 ± 0.47
	组 c	在 78s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	47.68 ± 0.10
	组 d	在 81s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	56.27 ± 0.98
	组 e	在 90s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	51.82 ± 0.12
	组 f	在 105s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	48.11 ± 0.47
组 8	组 a	在 81s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.56 ± 0.19
	组 b	在 83s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.01 ± 0.37
	组 c	在 85s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.89 ± 0.21
	组 d	在 87s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.56 ± 0.14
	组 e	在 93s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.99 ± 0.11
	组 f	在 107s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.05 ± 0.21
组 9	组 a	在 85s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.89 ± 0.22
	组 b	在 88s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.56 ± 0.14
	组 c	在 90s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.06 ± 0.17
	组 d	在 91s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.77 ± 0.21
	组 e	在 96s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	37.05 ± 0.11
	组 f	在 110s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.66 ± 0.05
组 10	组 a	在 90s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.03 ± 0.13

	组 b	在 92s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.05 ± 0.14
	组 c	在 94s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.90 ± 0.33
	组 d	在 96s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	37.09 ± 0.14
	组 e	在 99s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	37.93 ± 0.12
	组 f	在 112s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	38.01 ± 0.01
组 11	组 a	在 96s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.76 ± 0.34
	组 b	在 97s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	35.69 ± 0.37
	组 c	在 99s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.08 ± 0.54
	组 d	在 101s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	38.07 ± 0.44
	组 e	在 103s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	38.97 ± 0.34
	组 f	在 113s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	38.41 ± 0.15
组 12	组 a	在 102s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	34.85 ± 0.69
	组 b	在 103s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.06 ± 0.61
	组 c	在 105s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	36.97 ± 0.60
	组 d	在 107s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	39.00 ± 0.37
	组 e	在 110s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	37.99 ± 0.32
	组 f	在 116s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	37.06 ± 0.13
组 13	组 a	在 88s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	26.88 ± 0.84
	组 b	在 89s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	27.48 ± 0.71
	组 c	在 91s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.31 ± 0.70
	组 d	在 93s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.24 ± 0.51

	组 e	在 96s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.98 ± 0.44
	组 f	在 110s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.78 ± 0.11
组 14	组 a	在 84s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	27.09 ± 0.23
	组 b	在 87s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.07 ± 0.54
	组 c	在 89s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.79 ± 0.56
	组 d	在 90s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.88 ± 0.37
	组 e	在 93s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.14 ± 0.08
	组 f	在 105s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.98 ± 0.04
组 15	组 a	在 80s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.08 ± 0.66
	组 b	在 84s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.00 ± 0.46
	组 c	在 86s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.15 ± 0.34
	组 d	在 88s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.55 ± 0.30
	组 e	在 91s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.01 ± 0.29
	组 f	在 101s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.66 ± 0.15
组 16	组 a	在 76s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	28.99 ± 0.45
	组 b	在 80s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.74 ± 0.23
	组 c	在 83s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.01 ± 0.21
	组 d	在 86s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.74 ± 0.24
	组 e	在 88s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.09 ± 0.16
	组 f	在 97s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.01 ± 0.16
组 17	组 a	在 71s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	29.47 ± 0.41

	组 b	在 77s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.83 ± 0.45
	组 c	在 80s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.01 ± 0.14
	组 d	在 84s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.97 ± 0.24
	组 e	在 86s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.06 ± 0.10
	组 f	在 93s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.62 ± 0.01
组 18	组 a	在 64s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	30.15 ± 0.59
	组 b	在 74s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	31.26 ± 0.49
	组 c	在 79s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.88 ± 0.47
	组 d	在 81s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	33.65 ± 0.40
	组 e	在 83s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.98 ± 0.18
	组 f	在 89s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	32.01 ± 0.11
对照组	组 a	在 34s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	20.18 ± 0.89
	组 b	在 37s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	22.34 ± 0.75
	组 c	在 42s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	23.56 ± 0.44
	组 d	在 46s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	24.12 ± 0.24
	组 e	在 50s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	23.31 ± 0.13
	组 f	在 53s 后涂刷在氧化锆义齿表面的溶液开始凝固	22.03 ± 0.10

实施例十二：方法二的另一种实施方式的染色方法展示

方法二的另一种实施方式为：不将染色液 2 与粘结性溶液进行混合。先使用染色液 2 对已完成表面粗糙化处理的氧化锆基底进行染色，待观察氧化锆与病人牙齿的颜色一致时，则停止染色，将氧化锆进行烘干，然后放入粘结性溶液中浸泡 1~20min，将氧化锆孔隙内的染色液进行封

存，将氧化锆表面的孔隙填满，在氧化锆表面形成一层保护膜，避免了人在使用氧化锆义齿的过程中，空腔中的细菌、酶等物质进入到孔隙中，进而引起感染等危害。最后取出，放入义齿烧结炉中按照 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 1530°C ，保温结晶 120min，随炉冷却即可。

1. 一种氧化锆处理方法，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 对氧化锆进行遮色处理，所述氧化锆为氧化锆粉未经预烧结后制成的氧化锆瓷块；

(2) 对氧化锆进行染色处理；

5 (3) 对氧化锆进行表面保护处理；

所述遮色处理的具体方法为：取遮色液涂刷于预烧结后的氧化锆表面，烘干后，将遮色液和氧化锆一起进行二次烧结。

2. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述遮色液的配方包括：按质量分数，95~98%的母液、1.3~1.6%的醇、0.03~

10 3.40%的硝酸钾、0.1~0.3%的氯化钇、0.3~0.4%的柠檬酸；

所述母液的配方为：按质量分数，18~23%的乙二醇、1~5%的葡萄糖酸、1~3%的柠檬酸、1~3%的硝酸锆和余量的水。

3. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述二次烧结的条件为：1530℃下保温 2h。

15 4. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：步骤(2)所述染色处理中，所述染色液为染色液 1，所述染色液 1 的配方按质量分数，包括：0.01~26%的着色剂，0.2~35%的分散剂，60~97%的溶剂。

5. 根据权利要求 4 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述着色剂为氯化钇、氯化铁和硝酸锰中的至少一种；和/或；所述分散剂为聚
20 乙二醇。

6. 根据权利要求 5 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述聚乙二醇的质量分数为 10%。

7. 根据权利要求 5 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述氯化钇、氯化铁和硝酸锰同时存在，且所述氯化钇占所述染色液质量的 0.5~
25 13%，所述氯化铁占所述染色液质量的 0.5~6%，所述硝酸锰占所述染色液质量的 0.01~6%。

8. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：步骤(2)

所述染色处理中，所述染色液为染色液 2，所述染色液 2 的配方按质量分数，包括：0.01~48%的着色剂，0.1~5%的分散剂，0.05~2%的络合剂和 45~99%的溶剂。

9. 根据权利要求 8 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述着色剂为氯化铒、氯化铁、硝酸钼、硝酸锰、偏钒酸铵、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钴和硝酸镍中的一种或多种的混合物；和/或；所述分散剂为聚乙二醇、聚丙烯酸或聚氨酯中的任意一种；和/或；所述络合剂为柠檬酸、葡萄糖、乙二胺四乙酸、柠檬酸钠或 2,3-二巯基丁二酸中的任意一种。

10. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：步骤（3）所述表面保护处理，通过粘结性溶液实现；所述粘结性溶液的配方，按质量份数，包括：40~100 份基质、2~6 份稀释剂、3~5 份粘结性单体、6~15 份阻聚剂、30~55 份碳纳米管、20~60 份填料、1~8 份酒石酸和 30~70 份水。

11. 根据权利要求 10 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述粘结性溶液的使用方法为：将染色液与粘结性溶液混合得混合液，将所述混合液涂刷到氧化锆表面，高温结晶，即同时完成染色步骤和表面保护处理步骤；

或；将粘结性溶液涂刷在染色处理后的氧化锆表面，干燥即可。

12. 根据权利要求 10 所述的氧化锆处理方法，其特征在于：所述稀释剂为甲基丙烯酸酯；和/或；所述粘结性单体为 4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐；和/或；所述阻聚剂为叔丁基对苯二酚、对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚中的一种或多种混合物。

13. 根据权利要求 10 所述的氧化锆处理方法，其特征在于：所述填料为二氧化硅、氧化铝、氟化钙、二氧化钛中两种或两种以上的混合物。

14. 根据权利要求 13 所述的氧化锆处理方法，其特征在于：所述填料按二氧化硅、氧化铝、氟化钙、二氧化钛的熔点从高到低依次熔化，

将熔化后的熔融液混匀后，淬冷，粉碎至粒径小于所述碳纳米管的直径。

15. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述氧化锆在进行染色处理前、遮色处理后，先进行表面粗糙化处理；所述表面粗糙化处理的具体方法包括如下步骤：

5 (1) 喷砂处理：用 $30\sim 60\ \mu\text{m}$ 的氧化锆粉末在 $0.2\sim 0.3\text{MPa}$ 大气压下对所述氧化锆喷砂 $5\sim 10\text{s}$ ；对喷砂后的氧化锆进行去离子水清洗 $3\sim 5$ 次；

 (2) 热酸处理：将盐酸和硝酸混合均匀，所述盐酸的浓度为 $1\sim 2\text{mol/L}$ ，所述硝酸的浓度为 $1\sim 2\text{mol/L}$ ，所述盐酸和硝酸的体积比为
10 $1:2\sim 3$ ；加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 后，得混合酸溶液；将表面喷砂处理后的所述氧化锆浸泡在混合酸溶液 $10\sim 15\text{min}$ ；

 (2) 使用去离子水清洗氧化锆 $3\sim 5$ 次。

16. 根据权利要求 1 所述氧化锆处理方法，其特征在于：所述氧化锆在进行表面保护处理后，再对氧化锆表面形成一层防护膜；所述防护
15 膜形成方法具体为：在氧化锆表面涂刷一层硅烷偶联剂，干燥即可。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/084893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/81(2006.01)i; A61C 13/083(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)

C04B; A61C

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)

CNABS, VEN, DWPI, CNKI, ELSEVIER: 牙齿, 义齿, 氧化锆, 染色, 遮色, 粘结, 喷砂, 酸洗, dental, zirconia, zirconium oxide, colorant, coloring, staining, opaque, adhesive, blasting, pickling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109608233 A (CHENGDU BEISHIMEI MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 April 2019 (2019-04-12) description, paragraphs [0006]-[0017]	1-16
Y	CN 105963035 A (CHENGDU BESMILE BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 28 September 2016 (2016-09-28) description, paragraphs [0005]-[0012]	1-16
Y	CN 103622837 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 12 March 2014 (2014-03-12) description, paragraphs [0004]-[0021]	1-16
Y	CN 105854080 A (CHENGDU BESMILE BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 17 August 2016 (2016-08-17) description, paragraphs [0004]-[0008]	15
A	US 2018235847 A1 (JAMES R GLIDEWELL DENTAL CERAM, INC.) 23 August 2018 (2018-08-23) entire document	1-16



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

“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

10 September 2019

Date of mailing of the international search report

27 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/084893

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109608233	A	12 April 2019	None			
CN	105963035	A	28 September 2016	None			
CN	103622837	A	12 March 2014	CN	103622837	B	06 April 2016
CN	105854080	A	17 August 2016	WO	2017185475	A1	02 November 2017
US	2018235847	A1	23 August 2018	DE	102018103906	A1	23 August 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/084893

A. 主题的分类 C04B 41/81(2006.01)i; A61C 13/083(2006.01)i 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																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B; A61C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) CNABS, VEN, DWPI, CNKI, ELSEVIER: 牙齿, 义齿, 氧化锆, 染色, 遮色, 粘结, 喷砂, 酸洗, dental, zirconia, zirconium oxide, colorant, coloring, staining, opaque, adhesive, blasting, pickling																				
C. 相关文件 <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>Y</td> <td>CN 109608233 A (成都贝施美医疗科技股份有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 说明书6-17段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105963035 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书5-12段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103622837 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 说明书4-21段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105854080 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书4-8段</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018235847 A1 (JAMES R GLIDEWELL DENTAL CERAM INC) 2018年 8月 23日 (2018 - 08 - 23) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 109608233 A (成都贝施美医疗科技股份有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 说明书6-17段	1-16	Y	CN 105963035 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书5-12段	1-16	Y	CN 103622837 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 说明书4-21段	1-16	Y	CN 105854080 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书4-8段	15	A	US 2018235847 A1 (JAMES R GLIDEWELL DENTAL CERAM INC) 2018年 8月 23日 (2018 - 08 - 23) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 109608233 A (成都贝施美医疗科技股份有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 说明书6-17段	1-16																		
Y	CN 105963035 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书5-12段	1-16																		
Y	CN 103622837 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 说明书4-21段	1-16																		
Y	CN 105854080 A (成都贝施美生物科技有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书4-8段	15																		
A	US 2018235847 A1 (JAMES R GLIDEWELL DENTAL CERAM INC) 2018年 8月 23日 (2018 - 08 - 23) 全文	1-16																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 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 “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																				
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 10日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 27日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 陈龙 电话号码 (86-10)62084092																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/084893

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)
CN	109608233	A	2019年 4月 12日	无	
CN	105963035	A	2016年 9月 28日	无	
CN	103622837	A	2014年 3月 12日	CN 103622837 B	2016年 4月 6日
CN	105854080	A	2016年 8月 17日	WO 2017185475 A1	2017年 11月 2日
US	2018235847	A1	2018年 8月 23日	DE 102018103906 A1	2018年 8月 23日