



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106659551 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201580041936.1

(22)申请日 2015.07.30

(30)优先权数据

14179340.6 2014.07.31 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/042839 2015.07.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/019114 EN 2016.02.04

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·扬斯 H·R·施纳格尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 黄海波

(51)Int.Cl.

A61C 13/00(2006.01)

A61K 6/00(2006.01)

A61K 6/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书31页

(54)发明名称

包括牙科铣削坯和着色溶液的组件套盒

(57)摘要

本发明涉及包含牙科铣削坯和着色溶液的组件套盒,所述牙科铣削坯料包含多孔氧化锆材料,所述着色溶液用于着色多孔氧化锆材料。所述多孔氧化锆材料包含:按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%,按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%,按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%,按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.2重量%,所述多孔氧化锆材料不包含按Fe₂O₃计算的超过0.01重量%量的Fe,重量%是相对于所述多孔氧化锆材料的重量而言的。所述着色溶液包含溶剂、着色剂,所述着色剂包含选自Tb、Er、Pr、Mn或它们的组合的金属离子,所述溶液不包含超过0.01重量%量的Fe离子,所述溶液不包含超过0.01重量%量的Bi离子,重量%是相对于所述多孔氧化锆材料的重量而言的。本发明还涉及制备牙科修复体的方法,所述方法包括以下步骤:提供如前述权利要求中任一项所述的包含多孔氧化锆材料的牙科铣削

坯,用所述多孔氧化锆材料机械加工出制品,所述制品具有带有外表面和内表面的牙科修复体的形状,提供如前述权利要求中任一项所述的着色溶液,将所述着色溶液施加到具有牙科修复体的形状的所述制品的表面的至少一部分。

1. 一种组件套盒,所述组件套盒包括:
包含多孔氧化锆材料的牙科铣削坯,
用于着色所述多孔氧化锆材料的着色溶液,
所述多孔氧化锆材料包含
按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%,
按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%,
按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%,
按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.2重量%,
所述多孔氧化锆材料不包含按Fe₂O₃计算超过0.01重量%量的Fe,
重量%是相对于所述多孔氧化锆材料的重量而言的,
所述着色溶液包含
溶剂,
着色剂,所述着色剂包含选自Tb、Er、Pr、Mn或它们的组合的金属离子,
所述溶液不包含超过0.01重量%量的Fe离子,
所述溶液不包含超过0.01重量%量的Bi离子,
重量%是相对于所述着色溶液的重量而言的。
2. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒,所述组件套盒还包括使用说明书,所述使用说明书包括将所述着色溶液施加到由所述多孔氧化锆材料机械加工出的制品的表面的至少一部分的所述工艺步骤,所述制品具有牙科修复体的形状。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒,所述着色溶液不包含以下中的至少一种:
选自Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo以及它们的组合的离子,每一种的量相对于所述溶液的重量而言大于0.01重量%;
选自SiO₂、TiO₂、ZrO₂以及它们的混合物的不溶性粒子。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒,所述着色溶液另外包含以下组分中的至少一种:
络合剂;
增稠剂;
标记物质;
添加剂;
以及它们的混合物。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒,所述着色溶液通过以下特征中的至少一者来表征:
pH值:0至9,如果所述溶液包含水;
粘度:在23°C下,1mPa*s至2,000mPa*s;
为透明的;
为有色的;
为贮存稳定的。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒,所述多孔氧化锆材料不包含以下组分

中的至少一种：

选自Tb、Er、Pr、Mn、Cu、Cr、V、Mo、Co的着色离子，其量相对于所述多孔氧化锆材料的重量而言超过0.01重量%，

玻璃，

玻璃陶瓷，

(二) 硅酸锂陶瓷，

或它们的组合。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，所述多孔氧化锆材料满足以下参数中的至少一个或全部：

(a) 未示出具有滞后回线的N₂吸附和/或解吸等温线；

(b) 平均晶粒尺寸：小于约100nm或小于约80nm或小于约60nm；

(c) BET表面：2m²/g至20m²/g；

(d) 双轴挠曲强度：8MPa至80MPa；

(e) 维氏硬度：25 (HV 0.5) 至150 (HV 1)。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的组件套盒，所述多孔氧化锆材料满足以下参数中的至少一个或全部：

(a) 示出具有滞后回线的N₂吸附和/或解吸等温线；

(b) 示出根据IUPAC分类和滞后回线的等温型IV的N₂吸附和解吸；

(c) 示出根据IUPAC分类的具有H1型滞后回线的IV型的N₂吸附和解吸等温线；

(d) 示出在0.70至0.95的p/p₀范围内根据IUPAC分类的具有H1型滞后回线的IV型的N₂吸附和解吸等温线；

(e) 平均连接孔径：10nm至100nm；

(f) 平均晶粒尺寸：小于约100nm；

(g) BET表面：10m²/g至200m²/g；

(h) 双轴挠曲强度：10MPa至70MPa；

(i) 维氏硬度：25 (HV 0.5) 至150 (HV 1)。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，所述牙科铣削坯通过以下特征中的至少一者来表征：

形状：立方体、圆柱体或圆盘；

尺寸：对于立方体形状：x、y和z维度超过19mm；对于圆柱体形状：直径超过19mm，长度超过19mm；

包括用于将所述牙科铣削坯附接到机械加工设备的装置。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，

所述牙科铣削坯的特征如下：

具有立方体、圆柱体或圆盘的形状，

包括用于将所述牙科铣削坯附接到机械加工设备的装置，

所述多孔氧化锆材料的特征如下：

x、y、z维度：至少19mm；

密度：30%至95%的理论密度；

收缩行为:各向同性,

所述多孔氧化锆材料包含:

按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%,

按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%,

按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%,

按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.20重量%,

所述多孔氧化锆材料不包含:

按Fe₂O₃计算超过0.01重量%量的Fe,

按Tb₂O₃计算超过0.01重量%量的Tb,

按Er₂O₃计算超过0.01重量%量的Er,

按MnO₂计算超过0.01重量%量的Mn,

玻璃、玻璃陶瓷或焦硅酸锂材料,

重量%是相对于所述多孔氧化锆材料的重量而言的,

所述着色溶液的特征如下:

包含20重量%至95重量%量的水作为溶剂,

包含着色剂,所述着色剂包含Tb、Er、Mn或它们的组合的离子,其量相对于所述金属离子的重量计算为0.2重量%至8重量%,

所述溶液不包含大于0.01重量%量的Fe离子,

所述溶液不包含大于0.01重量%量的Bi离子,

所述溶液不包含选自Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo或它们的组合且量大于约0.01重量%的离子,

重量%是相对于所述溶液的重量而言的,

所述着色溶液具有在0至9范围内的pH值,

在23℃下,所述着色溶液具有在1mPa*s至2,000mPa*s范围内的粘度。

11.一种制备牙科修复体的方法,所述方法包括以下步骤:

提供牙科铣削坯,所述牙科铣削坯包含如前述权利要求中任一项所述的多孔氧化锆材料,

用所述多孔氧化锆材料机械加工出制品,所述制品具有带有外表面和内表面的牙科修复体的形状,

提供如前述权利要求中任一项所述的着色溶液,

将所述着色溶液施加到具有所述牙科修复体的形状的所述制品的外表面的至少一部分,

任选地干燥所述制品,

任选地烧结所述制品以获得烧结的牙科修复体。

12.根据前述权利要求所述的方法,所述牙科修复体具有牙冠、牙桥、镶嵌物、高嵌体、镶面、牙套、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基台、正畸器具或它们的部分的形状。

包括牙科铣削坯和着色溶液的组件套盒

技术领域

[0001] 本发明涉及包括牙科铣削坯和着色溶液的组件套盒,牙科铣削坯包含具有荧光特性的多孔氧化锆材料,着色溶液用于向牙科铣削坯的氧化锆材料施加颜色。

背景技术

[0002] 基于氧化锆陶瓷材料的牙科铣削坯已在各种文献中有所描述,并且可商购获得。

[0003] 牙科铣削坯通常用于通过研磨工艺生产牙科修复体(例如牙冠和牙桥)。制作牙科铣削坯的氧化锆材料通常处于有利于其研磨的预烧结多孔阶段。然后将获得的牙科制品烧结到其最终密度,再将其放到患者口腔内。

[0004] 然而,纯氧化锆是白色的,与患者口腔内牙齿的天然颜色不匹配。

[0005] 要解决这一问题,在烧结之前通常用某些着色溶液处理经研磨的氧化锆材料。

[0006] 同样可商购获得的大多数着色溶液包含铁作为着色离子。铁离子似乎是实现期望牙齿颜色的完美候选。

[0007] WO 2012/125885 A1 (3M) 涉及包含ZrO₂和Al₂O₃以及至少一种包含Mn、Er或它们的混合物的组分的牙科陶瓷制品。据阐明该陶瓷制品相比于本领域中现有陶瓷制品表现出增强的美学外观。

[0008] WO 2013/022612 A1 (3M) 涉及用于选择性地处理牙科陶瓷表面的着色溶液,该溶液包含溶剂、效应剂和络合剂,由效应剂形成的效应可以着色、提供荧光性或其组合。发现可用的金属包括Fe、Mn、Er、Pr、Co和Bi。

[0009] US 2012/0012789 A1 (Yamada等人) 描述了包含Y₂SiO₅:Ce、Y₂SiO₅:Tb、(Y、Gd、Eu)B₃O₃、Y₂O₃:Eu、YAG:Ce、ZnGa₂O₄:Zn和BaMgAl₁₀O₁₇:Eu中的至少一种的荧光氧化锆材料。

[0010] US 2008/0303181 A1 (Holand等人) 描述了颜色匹配天然牙齿颜色的牙科材料,该材料包含经氧化铈稳定的ZrO₂、含一种或多种Fe、Pr、Tb、Er、Nd、Eu、Yb、M、其氧化物以及它们的组合的着色剂。

[0011] US 2012/0214134 A1 (Khan等人) 涉及一种牙科制品,其包括氧化钇稳定的四方氧化锆多晶陶瓷和不超过0.15重量%的以下一种或多种物质的一种或多种着色剂:Fe、Er、Co、Pr、Tb、Cr、Nd、Ce、V、Eu、Ho、Ni和Cu、其氧化物以及它们的组合。

[0012] FR 2781366 A1 (Norton Desmarquest Fine Ceramics公司) 描述了用氧化铁、氧化钇和氧化铈的色素共混物着色的用于假牙的氧化钇稳定的二氧化锆陶瓷组合物。

[0013] US 8,541,329 B2 (义获嘉公司(Ivoclar)) 涉及基于ZrO₂的组合物和由氧化物陶瓷制成的单色坯和多色坯。作为基于ZrO₂的优选组合物还包含按Pr₂O₃计算0.0001重量%至0.01重量%量的Pr、按Fe₂O₃计算0.005重量%至0.5重量%量的Fe、按Tb₂O₃计算0.0001重量%至0.1重量%量的Tb以及按Mn₂O₃计算0.0001重量%至0.1重量%量的Mn。

[0014] EP 2 692 311 A1 (3M) 涉及包含预烧结多孔氧化锆材料的牙科坯料,根据IUPAC分类该材料显示出等温型IV的N₂吸附和/或解吸。包括CeO₂、Fe₂O₃和Bi₂O₃的各种任选氧化物可存在于用于制备多孔氧化锆材料的气凝胶中。

- [0015] 然而,特别是在待满足的与现代牙科材料有关的要求方面,仍然有改善的空间。
- [0016] 患者和牙科医生现在对高端美学牙科修复的需求日益增长。

发明内容

- [0017] 本文所述发明的一个目标在于提供包含生产高度美观牙科修复体所需的组件套盒。
- [0018] 牙科修复体不仅应匹配天然牙齿的颜色,还应具有光泽的外观。
- [0019] 通过本文所述的组件套盒以及针对其生产和使用的相关工艺,可以实现这一目标。
- [0020] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组件套盒,该组件套盒包括
- [0021] 包含多孔氧化锆材料的牙科铣削坯,
- [0022] 用于着色多孔氧化锆材料的着色溶液,
- [0023] 多孔氧化锆材料包含
- [0024] 按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%,
- [0025] 按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%,
- [0026] 按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%,
- [0027] 按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.2重量%,
- [0028] 多孔氧化锆材料不包含按Fe₂O₃计算超过0.01重量%量的Fe,重量%是相对于多孔氧化锆材料的重量而言的,
- [0029] 着色溶液包含
- [0030] 溶剂,
- [0031] 包含选自Tb、Er、Pr、Mn或它们的组合的金属离子的着色剂,
- [0032] 溶液不包含超过0.01重量%量的Fe离子,
- [0033] 溶液不包含超过0.01重量%量的Bi离子,
- [0034] 重量%是相对于着色溶液的重量而言的。
- [0035] 本发明还涉及生产牙科修复体的方法,该方法包括以下步骤:
- [0036] 提供如本文所述包含多孔氧化锆材料的牙科铣削坯,
- [0037] 用多孔氧化锆材料机械加工出制品,该制品具有带有外表面和内表面的牙科修复体的形状,
- [0038] 提供如本文所述的着色溶液,
- [0039] 将着色溶液施加到具有牙科修复体形状的制品的外表面的至少一部分,
- [0040] 任选地干燥制品,
- [0041] 任选地烧结制品以获得烧结的牙科修复体。
- [0042] 本发明还涉及可通过本文所述的方法获得的牙科制品。
- [0043] 术语“牙科制品”是指待用于牙齿或口腔正畸领域,尤其用于制备或用作牙科修复体、牙齿模型和其部件的任何制品。
- [0044] 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、牙套、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基台、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)以及它们的部分。

[0045] 牙齿的表面不认为是牙科制品。牙科制品不应该包含对患者健康有害的组件并因此不含能够从牙科制品中迁移出的危害性和毒性组件。

[0046] 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研磨、磨削、钻孔等任何减成法加工出牙科制品、牙科工件、牙科支撑结构或牙科修复体。

[0047] 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)自身的形状不视为牙科铣削坯。

[0048] “氧化锆制品”应意指三维制品,其中x、y、z维度中的至少一个为至少约5mm,该制品包含至少80重量%、或至少90重量%、或至少95重量%的氧化锆。

[0049] “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、多孔并易碎的,而且与玻璃或玻璃陶瓷不同,它显示基本上完全结晶的结构。

[0050] “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、立方氧化锆及其混合物。

[0051] “整体牙科修复”应该指其表面上没有附着面料或镶面的牙科陶瓷制品。也就是说,整体牙科修复基本上只包括一种材料组合物。然而,如果需要,可应用薄釉层。

[0052] “玻璃”意指在热力学上是过冷和冻熔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。大部分玻璃含有作为其主要成分的二氧化硅和一定量的玻璃生成体。

[0053] 本文中所述的多孔陶瓷牙科材料不包含玻璃。“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,随后通过热处理使其部分结晶。玻璃陶瓷可指锂氧化物、硅氧化物和铝氧化物的混合物。

[0054] 本文中所述的多孔牙科材料不包含玻璃陶瓷。

[0055] “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。

[0056] “颗粒”意指具有几何上可测定形状的固体物质。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。

[0057] “密度”意指物体的质量与体积之比。密度的单位通常为g/cm³。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。

[0058] 可基于样本的所有外部尺寸来确定样本的体积。可利用确定的样本体积和样本质量计算出样本的密度。可由样本的质量和所用材料的密度计算出陶瓷材料的总体积。样本中小孔的总体积设想为样本体积的剩余部分(100%减去材料的总体积)。

[0059] 如果制品能够吸收一定量的液体(可与海绵相比),则将其分类为“吸收性的”。可被吸收的液体量取决于例如制品的化学性质、溶剂的粘度、制品的孔隙率和孔体积。例如,预烧结的陶瓷制品,即尚未烧结至全密度的制品,能够吸收一定量的液体。液体的吸收通常仅在制品具有开放式孔结构的条件下是可能的。

[0060] 在陶瓷技术领域,“多孔材料”是指包括由孔隙、小孔或孔形成的部分空间的材料。相应地,材料的“开放式蜂窝”结构有时称为“开放式多孔”结构,并且“封闭式蜂窝”材料

结构有时称为“封闭式多孔”结构。另外可发现,在本技术领域中有时使用“小孔”来代替术语“孔”。对于在不同材料样品处根据DIN 66133所测量的不同孔隙率(例如,使用得自美国Quantachrome Inc.的汞“Poremaster 60-GT”),可以确定材料结构分类“开孔”和“闭孔”。具有开孔或开放式多孔结构的材料可以被例如气体穿过。

[0061] “开孔”材料的典型值在15%和75%之间、或18%和75%之间、或30%和70%之间、或34%和67%之间、或40%和68%之间、或42%和67%之间。

[0062] 术语“闭孔”涉及“闭合孔隙率”。闭孔为从外面不可触及并且在环境条件下气体无法进入的那些小孔。

[0063] “平均连接孔径”意指材料的开孔的孔的平均尺寸。可如实施例部分中所述计算平均连接孔径。

[0064] 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。煅烧是在比进行预烧结步骤所需温度低的温度下进行的。

[0065] 术语“烧结”或“焙烧”可互换使用。预烧结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,典型烧结温度范围为 $1100^{\circ}C$ 至 $1550^{\circ}C$ 。烧结通常包括多孔材料致密化为具有较高密度的少孔材料(或具有较少蜂窝单元的材料),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)。

[0066] “各向同性烧结行为”意指在烧结过程期间出现的多孔主体烧结相对于方向x、y和z是基本上不变的。“基本上不变”意指相对于方向x、y和z的烧结行为的差异在不超过 $\pm 5\%$ 或 $\pm 2\%$ 或 $\pm 1\%$ 的范围内。

[0067] “溶液”应意指包含溶剂与溶解于其中的可溶组分的组合物。该溶液在环境条件下为液体。

[0068] “溶剂”为能够溶解着色剂的任何溶剂。溶剂如果与着色剂混合应为充分化学稳定的。即,溶剂应不被存在于组合物中的其它组分分解。

[0069] “可溶”意指组分(固体)可完全溶解于溶剂内。即,当物质在 $23^{\circ}C$ 下分散于水中时,能够形成单个分子(例如,葡萄糖)或离子(例如,钠阳离子或氯阴离子)。然而,溶解过程需要一些时间,例如,可能需要搅拌组合物几个小时以上(例如,约10或约20小时)。

[0070] “着色离子”应意指在人眼可见的光谱(例如,380nm至780nm)中具有吸收的离子,如果着色离子溶解于水中(例如,约 $0.6mol/l$),则得到着色的溶液(人眼可见的),并且/或者在用着色溶液处理并随后烧结的氧化锆制品中产生着色效果。

[0071] 溶液可被归类为“贮存稳定的”,如果其在相当长的时间(在环境条件下至少约4星期至超过约12个月)内保持稳定。贮存稳定的溶液通常在环境条件下(约 $23^{\circ}C$,约1013mbar)的贮存期间并未显示出着色剂的任何可见的(人眼可见的)沉淀,并且并未显示出溶液的分解或者单个组分或多个组分的沉淀。

[0072] 如果可见光束(约380nm至约780nm)不被溶液散射并且不能通过侧视进行观察(即,无丁达尔效应),则可以将该溶液表征为本发明意义上的“透明的”。然而,由于着色离子对光的吸收,可见光在光束方向上的穿透光束强度可能会减弱。

[0073] 如果(L*a*b*CIELAB颜色空间的)a*和b*值如下所述:a*在高于约5的范围内,b*在

高于约20的范围内,则将溶液定义为“有色的”。

[0074] 如果(L*a*b*CIELAB颜色空间的)CIELAB色空间如下所述:a*在 0 ± 5 或 0 ± 3 的范围内,b*在 0 ± 20 或 0 ± 10 的范围内,则将溶液定义为“无色的”。

[0075] CIELAB的三个坐标表示颜色的亮度(L*=0生成黑色,并且L*=100指示漫射白色;镜面白色可能更高),它在红色/品红色与绿色之间的位置(a*,负值指示绿色而正值指示品红色),和它在黄色与蓝色之间的位置(b*,负值指示蓝色,正值指示黄色)。

[0076] “荧光剂”应意指在可见光的区段(380nm至780nm)中示出荧光的试剂。

[0077] “溶胶”是指包含尺寸在1nm至100nm范围内的离散颗粒的连续液相。

[0078] “渗滤”是使用超滤膜从包含有机分子的溶液中完全移除、替换或降低盐或溶剂浓度的工艺。所述方法选择性地利用可渗透(多孔)的膜过滤器,以将溶液和悬浮液中的组分基于它们的分子尺寸而分开。

[0079] 术语“气凝胶”应当指三维低密度(即,小于约20%理论密度)的固体。气凝胶是源自凝胶的多孔材料,其中,用气体取代凝胶的液体组分。溶剂的去除经常是在超临界状况下进行的。在此过程期间,所述网络基本上不收缩并且可获得高度多孔、低密度的材料。

[0080] 术语“管式反应器”是指连续式水热反应器系统的受热部分(即受热区)。管式反应器可以是任何合适的形状。管式反应器的形状通常基于管式反应器的所需长度和用于加热管式反应器的方法来选择。例如,管式反应器可以是直的、U形的或盘绕的。管式反应器的内部部分可以是空的,或可以包括挡板、球或其它已知的混合技术。

[0081] “浇铸”意指一种制造方法,通过所述方法,将液体材料(例如,溶液或分散体)倾注到包含具有所需形状的中空腔体的模具中,然后使所述液体材料固化。

[0082] 所谓“机械加工”是指通过机器对材料进行铣削、磨削、切削、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。

[0083] “环境条件”是指本发明的溶液在贮存和处理过程中惯常经受的条件。环境条件可为例如900mbar至1100mbar的压力、10℃至40℃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℃至25℃和1000mbar至1025mbar。

[0084] 如果组合物不含有某种组分作为基本内容的话,则该组合物“基本上或大体不含”该组分。因此,不任意地向组合物中添加所述组分,或不任意地将所述组分与其它组分或与其它组分的成分结合。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。

[0085] 如本文所用,“一个”、“一种”、“所述”、“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。术语“包含”或“含有”及其变化形式在说明书和权利要求中出现时不具有限制的含义。另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0086] 为术语添加复数形式意指该术语应该包括单数和复数形式。例如,术语“添加剂”意指一种添加剂和更多种添加剂(例如,2、3、4种等)。

[0087] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、如下面描述的物理性能的量度等的所有数字在所有情况下均应理解为被术语“约”修饰。

[0088] 术语“包括”还应包括术语“基本上由.....组成”和“由.....组成”。

[0089] 结合像牙齿一样的颜色与像牙齿一样的荧光的问题目前在于要在维持高量蓝色荧光的同时,通常将天然牙齿着色成黄色或褐色,因此除去大量的蓝色。

[0090] 然而,这一问题不能完全避免。但通过着色离子的特殊组合,可最优化荧光效应并且可在比之前更深的牙齿颜色下获得可见的荧光。

[0091] 据发现,因为铈能在发出大量的蓝光以及绿光、黄光、橙光和红光的同时,产生自然荧光的光谱,所以它是向牙科氧化锆添加荧光的良好添加剂。

[0092] 然而,铁作为着色剂,由于具有宽泛的吸收带,即使以非常低的浓度存在,也可消除铈提供的几乎所有荧光。

[0093] 另一方面,铽具有更狭窄的吸收带,因此可实现更高收率的荧光。因此,铽和铈的组合有时是优选的。

[0094] 如本文所述的着色溶液中包含的某些着色离子与牙科铣削坯的氧化锆材料中包含的铈离子的组合不仅有利于牙齿着色的牙科修复体的制造或机械加工,而且还为牙齿着色的牙科修复体带来有光泽的明亮外观。

[0095] 通过将铈离子引入牙科铣削坯的氧化锆材料,可为牙科铣削坯的材料提供荧光特性。然而,这只有在不存在或存在痕量铁离子时才可能。

[0096] 另外,据发现,通过提供基本上不含铁但包含铟、铽和锰三种着色离子中的至少一种的着色溶液,可以生产几乎所有期望牙齿颜色(根据Vita™牙齿色标)的牙科修复体。

[0097] 因此,包含本文所述着色溶液的组件套盒因只需有限数量的着色氧化物,从经济方面来讲同样是有利的。

[0098] 由于多孔氧化锆材料包含Bi离子作为荧光剂,但基本上不含像Tb、Pr、Er、Mn、Fe及其组合的着色离子,因此该氧化锆材料的荧光比除Bi离子之外还包含一种本文所述着色离子的氧化锆材料的荧光更强烈。

[0099] 这样,从业者能够通过使用合适的着色溶液更自由地单个设计牙科修复体。

[0100] 本文所述的溶液和多孔氧化锆制品同样可用于通过整体块制备出牙科修复体。用整体块制备出牙科修复体需要解决牙科设备内的透明度需求,这通常通过荧光镶面材料来满足。

[0101] 根据本发明,不再需要使用荧光镶面材料。制备牙科研磨块的材料已经是发荧光的,并且着色溶液按照牙科研磨块的材料进行调配,即,不阻碍、不消除或不猝灭荧光。如上所述,这对于在不需要镶面材料的情况下生产通常基本上由氧化锆材料构成的所谓“整体修复体”尤其有利。

[0102] 还发现,尽管存在需要融入烧结的牙科修复体的晶体结构的其它离子,由牙科铣削坯的多孔氧化锆材料加工出的牙科制品也能在不对抗弯强度物理和机械性能等产生负面影响和/或变形的情况下,烧结成最终密度。

[0103] 本文所述的组件套盒包括牙科铣削坯。牙科铣削坯包含多孔氧化锆材料。

[0104] 牙科铣削坯的氧化锆材料的x、y和z维度的可用范围包括5mm至300mm或8mm至200mm。

[0105] 取决于生产方式,牙科铣削坯的多孔氧化锆材料的某些特性可以不同。

[0106] 如果多孔氧化锆材料是通过压制工艺之后进行加热步骤(例如,预烧结步骤)生产的,则多孔氧化锆材料满足以下参数中的至少一个或多个,有时可满足全部参数:

- [0107] 不示出具有滞后回线的N₂吸附和/或解吸等温线；
- [0108] 平均晶粒尺寸：小于约100nm、或小于约80nm、或小于约60nm；
- [0109] BET表面：2m²/g至20m²/g、或3m²/g至14m²/g、或3m²/g至10m²/g；
- [0110] 双轴挠曲强度：8MPa至80MPa、或20MPa至50MPa；
- [0111] 维氏硬度：25 (HV 0.5) 至150、或35至140 (HV 1)。
- [0112] 压制工艺和后续的预烧结或加热步骤的更多细节在下文中描述。
- [0113] 如果多孔氧化锆材料是通过包括煅烧气凝胶的步骤的方法生产的，则多孔氧化锆材料满足以下参数中的至少一个或多个，有时可满足全部参数：
- [0114] (a) 示出具有滞后回线的N₂吸附和/或解吸等温线；
- [0115] (b) 示出根据IUPAC分类和滞后回线的等温型IV的N₂吸附和解吸；
- [0116] (c) 示出根据IUPAC分类的具有H1型滞后回线的IV型的N₂吸附和解吸等温线；
- [0117] (d) 示出在0.70至0.95的p/p₀范围内根据IUPAC分类的具有H1型滞后回线的IV型的N₂吸附和解吸等温线；
- [0118] (e) 平均连接孔径：10nm至100nm、或10nm至80nm、或10nm至70nm、或10nm至50nm、或15nm至40nm；
- [0119] (f) 平均晶粒尺寸：小于约100nm、或小于约80nm、或小于约60nm、或10nm至100nm、或15nm至60nm；
- [0120] (g) BET表面：10m²/g至200m²/g、或15m²/g至100m²/g、或16m²/g至60m²/g；
- [0121] (h) 双轴挠曲强度：10MPa至70MPa、或15MPa至50MPa；
- [0122] (i) 维氏硬度：25 (HV 0.5) 至150、或35至140 (HV 1)。
- [0123] 发现下列特征的组合是尤其有益的：(a) 和 (h)、或 (a) 和 (b) 和 (h)、或 (b) 和 (c)、或 (c)、(e)、(g) 和 (h)。
- [0124] 如果需要，可如实施例部分中所述确定以上特征。
- [0125] 该生产方法的更多细节在下文中进一步描述。
- [0126] 令人惊奇的是，据发现，示出等温型IV(根据IUPAC分类)的N₂吸附和/或解吸，和/或具有滞后回线(尤其是0.70至0.95的p/p₀范围)的吸附解吸等温线的材料特别适合用于生产牙科修复体。
- [0127] 现有技术中描述的多孔氧化锆材料的BET表面通常在2m²/g至9m²/g的范围内，而本文所述多孔氧化锆材料的BET表面优选地大于约10m²/g。
- [0128] 与可商购获得的铣削坯材料的平均晶粒尺寸相比，本文中所述的多孔氧化锆制品中的氧化锆颗粒的平均晶粒尺寸小。
- [0129] 小晶粒尺寸的益处可在于，这通常导致更均匀的材料(从化学的角度来说)，这也会得到更均匀的物理特性。
- [0130] 因此，本文所述的多孔氧化锆材料可具有独特的特性组合，这有助于可靠生产高度美观的牙科陶瓷制品。
- [0131] 据发现，对于某些特性而言，有益的是，多孔氧化锆材料具有一定的平均连接孔径。平均连接孔径应该在特定范围内。它应该不太小，也应该不太大。
- [0132] 由于用于生产牙科铣削坯的多孔氧化锆陶瓷材料的材料具有纳米级颗粒尺寸和特定平均连接孔径，这种材料与可商购获得的(例如，来自3M ESPE的Lava™ Frame)的牙科

铣削坯的氧化锆陶瓷材料和通常通过压缩和压制氧化锆粉末(例如,来自Tosoh Comp的3Y-TZP氧化锆粉末)生产的牙科市场上其它可购买的氧化锆陶瓷相比较,具有不同的烧结行为。

[0133] 该材料的维氏硬度通常也在特定范围内。

[0134] 如果材料的维氏硬度过低,则可机械加工性在质量方面(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方面会下降。

[0135] 如果材料的维氏硬度过高,则机械加工工具的磨损会在非经济范围内增加,或者工具会使工件断裂和损坏。

[0136] 材料的双轴挠曲强度通常也在特定范围内。

[0137] 据发现,如果材料的双轴挠曲强度过低,则在铣削过程期间或者在牙科技术人员进行手动加工期间,材料往往会断裂。

[0138] 另一方面,如果材料的双轴挠曲强度过高,则在适当努力下通过铣削机器加工材料经常是不可能进行的。所使用的铣削工具或铣削材料经常趋于碎裂或破裂。在这种情况下,材料的成形必须通过例如使用Cerec™磨床(Sirona)来进行。

[0139] 据发现,具有上述特性的牙科铣削坯比可商购获得的牙科铣削坯更适合机械加工,例如,它在机械加工期间产生较少的粉尘。

[0140] 牙科铣削坯的多孔氧化锆材料包含

[0141] -按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%、或85重量%至95重量%,

[0142] -按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%、或0重量%至0.10重量%

[0143] -按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%、或4重量%至8重量%

[0144] -按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.20重量%、或0.03重量%至0.15重量%,

[0145] 多孔氧化锆材料不包含按Fe₂O₃计算超过0.01重量%、或超过0.005重量%、或超过0.003重量%、超过0.001重量%量的Fe,重量%是相对于多孔氧化锆材料的重量而言的。

[0146] 如果完全不存在或基本上不存在铁离子,则是优选的。因此,氧化锆材料基本上不含铁离子。然而,有时由于生产工艺,材料中仍存在痕量铁离子是不可避免的。

[0147] 然而,如果铁离子的含量(按氧化物计算)高于本文所述的范围,则无法完全实现牙科制品的有光泽的期望明亮外观。

[0148] 不受某些理论的束缚,据信通过将铁用作着色剂,引发荧光所需的紫外光或所发出的蓝色荧光本身会被铁离子吸收,或者甚至两者均被吸收并因此丧失期望的视觉外观。

[0149] 根据另一个实施方案,多孔氧化锆材料同样基本上不含以下氧化物之一或全部:V、Mo、Cr、Co、Cu、Pr、Er、Tb、Mn的氧化物或它们的混合物。

[0150] 即,通常完全不存在这些氧化物。然而,可能允许相对于多孔氧化锆材料的最多0.01重量%、或最多0.005重量%、或最多0.001重量%的痕量。

[0151] 如果存在痕量,则按以下量存在:

[0152] 按Cr₂O₃计算的Cr氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%,

[0153] 按CuO计算的Cu氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%,

[0154] 按V₂O₅计算的V氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%,

[0155] 按Mo₂O₃计算的Mo氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%,

- [0156] 按Pr₂O₃计算的Pr氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%,
- [0157] 按Er₂O₃计算的Er氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%
- [0158] 按MnO₂计算的Mn氧化物:小于0.01重量%或小于0.001重量%或小于0.0001重量%,
- [0159] 重量%是相对于多孔氧化锆材料的重量而言的。
- [0160] 根据另一个实施方案,多孔氧化锆材料基本上不含任何着色离子或为了给氧化锆材料赋予某种颜色而添加的离子。
- [0161] 除了多孔氧化锆材料,牙科铣削坯可同样通过以下特征来表征:
- [0162] 形状;
- [0163] 尺寸。
- [0164] 牙科铣削坯具有使研磨坯能够可逆地衔接或固定到机械加工设备的形状。合适的形状包括圆盘或块(例如,立方体、圆柱体)。
- [0165] 例如,牙科铣削坯在两个维度上可具有20mm至30mm的尺寸,例如,可具有位于该范围内的直径,并且在第三维度上可具有特定长度。用于制作单个牙冠的坯料长度可为15mm至30mm,用于制作单个牙桥的坯料长度可为40mm至80mm。用于制作单个牙冠的坯料的典型尺寸具有约24mm的直径和约19mm的长度。另外,用于制作单个牙桥的坯料的典型尺寸具有约24mm的直径和约58mm的长度。除上述维度之外,牙科铣削坯还可具有立方体、圆柱体或长方体的形状。如果一个坯料应制作出多于一个牙冠或牙桥,则较大的研磨坯料可能是有利的。对于这些情况,圆柱体或立方体形状的研磨坯料的直径或长度可在100mm至200mm范围内,并且厚度在10mm至30mm范围内。
- [0166] 如上所述,牙科铣削坯的多孔氧化锆材料可通过不同方法生产。
- [0167] 根据一个实施方案,可通过包括以下步骤的方法得到牙科铣削坯的多孔氧化锆材料:
- [0168] -混合材料中所包含各自氧化物的粉末以获得粉末混合物,以及
- [0169] -压制粉末混合物。
- [0170] 另选地,可通过包括以下步骤的方法得到多孔氧化锆材料:
- [0171] -用包含Bi金属离子的溶液混合氧化锆粉末,
- [0172] -干燥混合物以获得粉末,
- [0173] -压制粉末。
- [0174] 可通过摇动粉末或将粉末放入研磨机(例如,球磨机)并研磨粉末直至获得均一化的粉末混合物,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。
- [0175] 为了促进压制步骤,可根据需要添加压制助剂。
- [0176] 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。
- [0177] 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。
- [0178] 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。
- [0179] 然后将粉末混合物放入模具并压制成牙科铣削坯的形状。
- [0180] 要施加的压力通常在150MPa至200MPa的范围内。另选地,设定施加的压力使得所压制的陶瓷体达到一定密度,例如,就氧化锆而言,达到2.8g/cm³至3.2g/cm³的密度。

- [0181] 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。
- [0182] 根据另一个实施方案,可通过包括热处理或煅烧氧化锆气凝胶的步骤的方法获得牙科铣削坯的多孔氧化锆材料。
- [0183] 除氧化锆和氧化钇之外,气凝胶颗粒还包含Bi氧化物作为另外的组分。
- [0184] 氧化锆气凝胶可通常通过以下特征中的至少一个来表征:
- [0185] a. 包含平均初级粒径在2nm至50nm、或2nm至30nm、或2nm至20nm、或2nm至15nm范围内的结晶颗粒;
- [0186] b. 颗粒中结晶氧化锆的含量:至少85摩尔%;
- [0187] c. 具有至少3重量%、或在3重量%至10重量%范围内的有机含量;
- [0188] d. x、y、z维度:至少5、或至少8、或至少10、或至少20mm。
- [0189] 特征(a)和(b)或(a)和(c)或(a)和(d)或(b)和(c)的组合可以是优选的。
- [0190] 用于获取多孔氧化锆材料的热处理通常在如下条件下进行:
- [0191] 温度:900°C至1100°C、或950°C至1090°C;975°C至1080°C;
- [0192] 大气环境:空气或惰性气体(例如氮气、氩气);
- [0193] 持续时间:直至密度达到材料最终密度的40%至60%。
- [0194] 可用一个或多个步骤进行热处理或煅烧。
- [0195] 在第一热处理步骤中,可执行粘结剂烧出(binder burn-out),以从之前的加工步骤中去除所有有机添加剂来得到所谓的“白主体”。
- [0196] 在第二热处理步骤中,白主体的强度和/或硬度可被调节成满足如机械加工的过程的需要。就可机械加工坯料而言,烧结规程应该反映温度与强度和/或硬度的交互作用。
- [0197] 如果温度过低,则所得制品的硬度和/或强度可能过低。这会造成在后续机械加工步骤期间的问题,例如,破碎方面的问题。
- [0198] 另一方面,如果温度过高,则材料的硬度和/或强度会变得过高。这也会造成在后续机械加工步骤期间的问题,例如,机械加工工具耐久性的问题。
- [0199] 保压时间(即,气凝胶保持在该温度下所持续的时间)也有助于将强度和/或硬度调节至所选择机械加工技术的特定需要。然而,保压时间还可在0至24小时、或0.1至5小时的范围内。
- [0200] 如果保压时间过长,牙科铣削坯的材料会变得过硬以致于不能在适当条件下机械加工。
- [0201] 根据一个实施方案,可通过包括以下步骤的方法得到牙科铣削坯或多孔氧化锆制品的多孔氧化锆材料:
- [0202] 提供包含溶剂和Zr、Y、Bi的氧化物的结晶颗粒的氧化锆溶胶,
- [0203] 任选地浓缩氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶,
- [0204] 将溶胶与可聚合的有机基质混合(例如,将反应性表面改性剂添加到氧化锆溶胶和任选的引发剂中,该引发剂能够使表面改性的氧化锆溶胶颗粒聚合);
- [0205] 任选地将氧化锆溶胶铸模以提供铸成的氧化锆溶胶,
- [0206] 使氧化锆溶胶的可聚合有机基质固化以形成凝胶(有时也称为胶凝步骤),
- [0207] 从凝胶中除去溶剂(例如,首先通过溶剂置换方法从凝胶除去水(如果存在),以提供至少部分脱水的凝胶;之后进行另外的萃取步骤,其中例如通过超临界萃取来萃取剩余

的溶剂),以得到气凝胶。

[0208] 任选地将气凝胶切割成较小的片,

[0209] 热处理气凝胶,以得到例如可机械加工的材料或制品。

[0210] 如果将这种工艺与使用混合和研磨方法的工艺相比较,因其通常使得材料中的不同氧化物可以更均一地分布,所以根据这种工艺生产多孔陶瓷氧化锆材料可以是有利的。

[0211] 另外,使用的原材料通常包含较少杂质,因此通常可更好地控制多孔陶瓷氧化锆材料的总体化学组成。

[0212] 此外,减小了材料被所用研磨设备(例如,研磨球)产生的颗粒污染的风险。

[0213] 制备多孔陶瓷氧化锆材料的方法通常从提供ZrO₂颗粒的溶胶开始。在制备此类颗粒的方法中,可添加荧光剂Bi的盐。

[0214] 在表面改性剂(优选地,可交联表面改性剂(例如,自由基反应性表面改性剂))中添加ZrO₂颗粒的溶胶。

[0215] 根据需要,可将已用可交联剂进行表面改性的ZrO₂颗粒聚合化,从而提供包括交联ZrO₂颗粒的组合物。

[0216] 例如,随后,在煅烧和/或预烧结步骤期间,可以去除可交联表面改性剂。

[0217] 根据需要,将溶胶浇铸到模具中。该模具可具有将要提供的牙科铣削块的负形状。由于会因材料的热处理而造成的尺寸减小,导致模具的尺寸通常大于最终牙科铣削坯的尺寸。

[0218] 模具的形状没有特别的限制。

[0219] 浇铸的氧化锆溶胶通常经过热或辐射的处理,以便启动反应性表面改性剂的聚合。这个过程常常得到凝胶。

[0220] 当存在和期望时,可至少部分地从凝胶中去除水。

[0221] 例如,通过导致气凝胶(例如,嵌段形式)的超临界萃取技术,去除上述溶胶/凝胶工艺中的剩余溶剂。

[0222] 如果需要,气凝胶可被切成(例如)具有牙科铣削坯的形状的较小片。

[0223] 氧化锆溶胶是基于氧化锆的陶瓷颗粒的分散体。基于氧化锆的陶瓷颗粒中的氧化锆是结晶的,并且已观察为立方、四方、单斜、或它们的组合。由于立方晶相和四方晶相很难用X射线衍射技术来区分,因此通常将这两种晶相组合起来进行定量,并将其称作立方/四方晶相。“立方/四方”或“C/T”在涉及立方加四方结晶相时互换使用。可通过例如测量每一种晶相的X射线衍射峰的峰面积并使用公式(I)来确定立方/四方晶相的百分比。

[0224]
$$\%C/T = 100 (C/T) \div (C/T+M) \quad (I)$$

[0225] 在公式(I)中,C/T是指立方/四方晶相衍射峰的峰面积,M是指单斜晶相衍射峰的峰面积,并且%C/T是指立方/四方晶相的重量%。以下将在实施例部分中更充分地描述x射线衍射测量的细节。

[0226] 通常,至少50重量%(在一些实施方案中,至少55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、或至少95重量%)的基于氧化锆的颗粒以立方或四方晶体结构(即立方晶体结构、四方晶体结构、或它们的组合)存在。通常期望立方/四方晶相的含量更大。

[0227] 本文所述的氧化锆溶胶中的氧化锆颗粒通常具有2nm至50nm(在一些实施方案中,

5nm至50nm、2nm至25nm、5nm至25nm、2nm至15nm、或甚至5nm至15nm)范围内的原生粒度。

[0228] 根据基于氧化锆的颗粒的制备方法,所述颗粒除无机氧化物之外还可包含至少一些有机材料。例如,如果所述颗粒采用水热方法制备,则一些有机材料可附接到基于氧化锆的颗粒的表面。虽然不愿受理论的束缚,据信有机材料源自原料中包含的羧化物物质(阴离子、酸、或二者),或作为水解和缩合反应的副产物而形成(即有机材料通常吸附在基于氧化锆的颗粒的表面)。例如,在一些实施方案中,基于氧化锆的颗粒包含以所述颗粒重量计至多15重量%(在一些实施方案中,至多12重量%、10重量%、8重量%、或甚至至多6重量%)的有机材料。

[0229] 虽然可使用多种已知方法中的任一种来提供基于氧化锆的颗粒,但是优选地使用水热技术来制备它们。在一个示例性实施方案中,氧化锆基溶胶通过水热处理含水金属盐(例如锆盐、钇盐、铋盐和任选的镧系元素盐或铝盐)溶液、悬浮液或它们的组合来制备。

[0230] 被选为可溶于水中的含水金属盐通常溶于含水介质中。含水介质可为水或者水与其它水溶性或和水混溶的材料的混合物。此外,通常选择在后续加工步骤中可移除并且为非腐蚀性的含水金属盐和可能存在的其它水溶性或与水混溶的材料。

[0231] 在原料中的至少大部分的溶解性盐通常为羧酸盐而非卤化物盐、含氧卤化物盐、硝酸盐或含氧硝酸盐。虽然不愿受理论的束缚,但是据信原料中的卤离子和硝酸根阴离子趋于致使形成主要为单斜晶相而不是更期望的四方或立方晶相的基于氧化锆的颗粒。此外,与卤化物和硝酸盐相比,羧酸盐和/或其酸与有机基质材料往往更相容。虽然可使用任何羧酸根阴离子,但是羧酸根阴离子通常具有不大于4个碳原子(例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、或它们的组合)。溶解性盐通常为乙酸盐。原料还可包含例如羧酸根阴离子的对应羧酸。例如,由乙酸盐制备的原料通常含有乙酸。

[0232] 一种示例性锆盐为乙酸锆盐,由式如 $ZrO((4-n)/2)n+(CH_3COO^-)_n$ 表示,其中n在1至2范围内。根据例如原料的pH值,锆离子可以多种结构存在。制备乙酸锆的方法描述于例如W.B.Blumenthal的“The Chemical Behavior of Zirconium”(锆的化学行为),第311-338页,新泽西州普林斯顿的D.Van Nostrand公司(D.Van Nostrand Company,Princeton,NJ)(1958)中。合适的乙酸锆含水溶液可从例如新泽西州弗莱明顿的伊利可创镁业公司(Magnesium Elektron,Inc.,Flemington,NJ)商购获得,其包含例如以溶液的总重量计至多17重量%、至多18重量%、至多20重量%、至多22重量%、至多24重量%、至多26重量%和至多28重量%的锆。

[0233] 相似地,示例性钇盐、镧系元素盐和铝盐通常具有羧酸根阴离子,并且是可商购获得的。然而,由于这些盐通常以比锆盐低得多的浓度水平使用,因此也可使用不是羧酸盐(例如乙酸盐)的盐(例如硝酸盐)。

[0234] 溶解于原料中的各种盐的总量可以很容易地根据原料所选定的总固体百分比来确定。可计算出各种盐的相对量,从而为氧化锆基粒子提供选定的组成。

[0235] 通常,原料的pH为酸性。例如,pH通常小于6,小于5,或甚至小于4(在一些实施方案中,在3至4范围内)。

[0236] 原料的液相通常主要是水(即,液相是含水基介质)。优选将水去离子化,以最大程度地减少向原料中引入的碱金属离子、碱土离子或二者。任选地,与水混溶的有机共溶剂在所述液相中的含量以所述液相的重量计为例如至多20重量%。适宜的共溶剂包括1-甲氧

基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、和N-甲基吡咯烷酮。

[0237] 进行水热处理时,原料中的各种溶解态盐类发生水解和缩合反应,以形成氧化锆基粒子。这些反应通常伴随酸副产物的释放。即,副产物通常为对应于羧酸锆盐加上原料中的任何其它羧酸盐的一种或多种羧酸。例如,如果所述盐类为乙酸盐,则水热反应形成的副产物为乙酸。

[0238] 任何合适的水热反应器都可用于制备氧化锆基粒子。反应器可为间歇式反应器或连续式反应器。与间歇式水热反应器相比,在连续式水热反应器中加热时间通常更短,并且温度通常更高。水热处理的时间可根据例如反应器的类型、反应器的温度和原料的浓度而有所不同。反应器内的压力可以是自生的(即,水在反应器温度下的蒸汽压),可以是液压的(即,由对抗约束抽吸流体而造成的压力),或者可由添加诸如氮或氩之类的惰性气体产生。合适的间歇式水热反应器购自例如伊利诺伊州莫林的帕尔仪器公司(Parr Instruments Co., Moline, IL)。一些合适的连续式水热反应器描述于例如美国专利5,453,262(Dawson等人)和5,652,192(Matson等人)中。

[0239] 在一些实施方案中,使原料通过连续式水热反应器。如本文所用,关于水热反应器系统的术语“连续式”意指连续地引入原料,并且从受热区连续地移除流出物。原料的引入和流出物的移除通常发生在反应器的不同位置。连续的引入和移除可以是持续式的或脉冲式的。

[0240] 管式反应器的维度可变化,并可结合原料的流速进行选择来为管式反应器内的反应物提供合适的停留时间。可使用任何合适长度的管式反应器,前提条件是停留时间和温度足以使原料中的锆转化成氧化锆基粒子。管式反应器通常具有至少0.5米(在一些实施方案中,至少1米、2米、5米、10米、15米、20米、30米、40米、或甚至至少50米)的长度。在一些实施方案中,管式反应器的长度小于500米(在一些实施方案中,小于400米、300米、200米、100米、80米、60米、40米,或甚至小于20米)。

[0241] 内径相对小的管状反应器有时是优选的。例如,通常使用内径不大于3厘米的管式反应器,因为用这些反应器可实现原料的快速加热。另外,与内径较大的那些反应器相比,对于内径较小的反应器来说,通过管式反应器的温度梯度较小。管式反应器的内径越大,这种反应器与间歇式反应器就越相似。然而,如果管式反应器的内径太小,则在操作期间由于材料在反应器壁上沉积而堵塞或部分地堵塞反应器的可能性增大。管式反应器的内径通常为至少0.1cm(在一些实施方案中,至少0.15cm、0.2cm、0.3cm、0.4cm、0.5cm、或甚至至少0.6cm)。在一些实施方案中,管式反应器的直径不大于3cm(在一些实施方案中,不大于2.5cm、2cm、1.5cm或甚至大于1厘米;在一些实施方案中,在0.1至2.5cm、0.2cm至2.5cm、0.3cm至2cm、0.3cm至1.5cm或甚至0.3cm至1cm的范围内)。

[0242] 在连续式水热反应器中,通常结合管式反应器的尺寸选择温度和停留时间,从而利用单一的水热处理使原料中至少90摩尔%的锆转化成基于氧化锆的颗粒。即,在单次穿过连续式水热反应器系统期间,原料中至少90摩尔%的溶解锆转化成氧化锆基粒子。

[0243] 另选地,可使用例如多步水热方法。例如,原料可通过第一次水热处理形成含锆中间体和副产物(例如羧酸)。通过从含锆中间体中除去第一次水热处理中产生的副产物的至少一部分,可形成第二原料。然后可对第二原料进行第二次水热处理,以形成含有氧化锆基粒子的溶胶。该方法的其它详情描述于例如US 7,241,437(Davidson等人)中。

[0244] 如果使用两步骤式水热方法,则包含锆的中间体的转化百分比通常在40摩尔%至75摩尔%范围内。可调整在第一水热处理中使用的条件以提供该范围内的转化。可使用任何合适的方法去除第一水热处理的至少一部分副产物。例如,可通过多种方法如蒸发、渗析、离子交换、沉淀和过滤,除去羧酸如乙酸。

[0245] 当涉及连续式水热反应器时,术语“停留时间”意指原料处于连续式水热反应器系统的受热部分内的平均时间长度。

[0246] 原料可以任何合适的流速通过管式反应器,只要停留时间的长度足以使溶解的锆转化成氧化锆基粒子即可。即,通常根据使原料中的锆转化成氧化锆基粒子所需的停留时间来选择流速。较高的流速对于增加生产能力以及对于最大程度地减少材料在管式反应器壁上的沉积是可取的。当增加反应器的长度时,或当既增加反应器的长度、又增加直径时,往往可采用较高的流速。通过管式反应器的流动可以是层流或湍流中的任一者。

[0247] 在一些示例性连续式水热反应器中,反应器温度在170°C至275°C、170°C至250°C、170°C至225°C、180°C至225°C、190°C至225°C、200°C至225°C,或甚至200°C至220°C范围内。如果温度大于约275°C,则对于一些水热反应器系统,压力可能不可接受地高。然而,如果温度低于170°C,则采用典型的停留时间时,原料中的锆向氧化锆基粒子的转化率可能为小于90重量%。

[0248] 水热处理的流出物(即,水热处理的产物)为氧化锆基溶胶。溶胶含有的氧化锆基粒子为至少3重量%,所述氧化锆基粒子在水性介质中为分散的、悬浮的或它们的组合。

[0249] 在一些实施方案中,基于氧化锆的颗粒可包含(a)以基于氧化锆的颗粒中的无机氧化物总摩尔数计0摩尔%至5摩尔%的镧系元素氧化物、和(b)以基于氧化锆的颗粒中的无机氧化物总摩尔数计1摩尔%至15摩尔%的氧化钇。

[0250] 氧化锆基粒子为晶体,并且平均原生粒度为不大于50纳米。在一些实施方案中,氧化铈、氧化镁、氧化镱和/或氧化钙可与氧化钇一起使用或替代氧化钇。

[0251] 在一些实施方案中,从氧化锆基溶胶中除去至少一部分水基介质。可采取任何已知的去除水基介质的方法。这种水基介质包含水,并且往往包含溶解的羧酸和/或其阴离子,羧酸和/或其阴离子存在于原料中或者是水热反应器内所发生反应的副产物。如本文所用,术语“羧酸和/或其阴离子”是指羧酸、这些羧酸的羧酸根阴离子或它们的混合物。在一些实施例中,从氧化锆基溶胶中除去这些溶解的羧酸和/或其阴离子的至少一部分的方法是可取的。氧化锆基溶胶可经历例如蒸发、干燥、离子交换、溶剂交换、渗滤或渗析中的至少一种,以例如浓缩、移除杂质、或与溶胶中存在的其它组分相容。

[0252] 在一些实施方案中,将氧化锆溶胶(由水热方法或其它方法制得)浓缩。随着去除流出物中存在的水的至少一部分,浓缩或干燥过程往往导致溶解的羧酸的至少一部分蒸发。

[0253] 在其它实施方案中,氧化锆基溶胶可例如经历渗析或渗滤。渗析和渗滤均有助于除去溶解的羧酸和/或其阴离子的至少一部分。对于渗析,可以将流出物的样本置于封闭的隔膜袋内,然后放置在水浴内。羧酸和/或羧酸根阴离子会从隔膜袋内的样本中扩散出去。即,这些物质将从流出物中向外扩散,穿过隔膜袋进入水浴中,以均衡隔膜袋内的浓度与水浴中的浓度。通常更换若干次浴中的水,以降低袋内物质的浓度。通常选择的隔膜袋容许羧酸和/或其阴离子扩散,但不容许氧化锆基粒子从隔膜袋向外扩散。

[0254] 对于渗滤,使用渗透膜来过滤样本。如果适当地选择过滤器的孔径,可以通过过滤器保留氧化锆粒子。溶解的羧酸和/或其阴离子穿过过滤器。用新鲜的水替换穿过过滤器的任何液体。在不连续的渗滤处理中,通常将样品稀释至预定体积,然后通过超滤浓缩回到初始体积。重复稀释和浓缩步骤一次或多次,直到羧酸和/或其阴离子被除去或降低到合格的浓度水平。在通常被称为等体积渗滤处理的连续渗滤处理中,以与滤除液体相同的速率加入新鲜的水。溶解的羧酸和/或其阴离子在被除去的液体中。

[0255] 虽然大部分钇、铈和镧(如果存在的话)掺入到结晶氧化锆粒子中,但这些金属中有一部分可在渗滤或渗析过程期间被除去。渗滤后溶胶的实际组成可能不同于渗析之前的组成。

[0256] 氧化锆基溶胶包含分散和/或悬浮(即分散、悬浮、或它们的组合)于含水/有机基质中的基于氧化锆的颗粒。在一些实施方案中,基于氧化锆的颗粒可分散和/或悬浮于有机基质中,而无任何其它表面改性。可将有机基质直接添加到氧化锆基溶胶中。而且,例如,可在处理以去除至少一部分水之后、在处理以去除至少一部分羧酸和/或其阴离子之后、或者在两个处理之后,将有机基质添加到氧化锆基溶胶中。添加的有机基质通常包含随后被聚合和/或交联以形成凝胶的可聚合组合物。

[0257] 在一些实施方案中,氧化锆基溶胶可经历溶剂交换过程。可将沸点高于水沸点的有机溶剂添加到流出物。适用于溶剂交换方法中的有机溶剂的示例包括1-甲氧基-2-丙醇和N-甲基吡咯烷酮。然后可通过方法如蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥,除去水。根据用于除水的条件,溶解的羧酸和/或其阴离子的至少一部分也可以被除去。可将其它有机基质材料添加到处理过的流出物(即,可将其它有机基质材料添加到悬浮在溶剂交换过程中所用的有机溶剂中的氧化锆基粒子)。

[0258] 在一些实施方案中,用表面改性剂处理氧化锆基溶胶,以改善与有机基质材料的相容性。表面改性剂可由式A-B表示,其中A基团能够附着到基于氧化锆的颗粒的表面,而B是相容性基团。基团A可通过吸附、形成离子键、形成共价键或它们的组合附着到表面上。基团B可为反应性的或非反应性的,并且通常往往赋予氧化锆基粒子与有机溶剂、其它有机基质材料(如单体、低聚物或聚合物材料)或这两者相容(即,可混溶)的特性。例如,如果溶剂是非极性的,则基团B通常也选择为非极性的。合适的B基团包括芳族、脂族或既是芳族又是脂族的直链或支链烃。所述表面改性剂包括羧酸和/或其阴离子、磺酸和/或其阴离子、磷酸和/或其阴离子、膦酸和/或其阴离子、硅烷、胺和醇。合适的表面改性剂还描述于例如W0 2009/085926 (Ko1b等人)中,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0259] 可采用常规技术,将表面改性剂添加到基于氧化锆的颗粒中。可在任何从氧化锆基溶胶中除去羧酸和/或其阴离子的至少一部分之前或之后添加表面改性剂。可在从氧化锆基溶胶中除去水之前或之后添加表面改性剂。可在表面改性之前、之后或在表面改性的同时,添加有机基质。添加表面改性剂的各种方法还描述于例如W0 2009/085926 (Ko1b等人)中,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0260] 表面改性反应可在室温(如,20°C至25°C)或在高温(如,高达95°C)下进行。当表面改性剂是酸如羧酸时,通常可以在室温下对氧化锆基粒子进行表面改性。当表面改性剂是硅烷时,通常在高温下对氧化锆基粒子进行表面改性。

[0261] 有机基质通常包含聚合物材料或聚合物材料的前体(如具有可聚合基团的单体或

低聚物)以及溶剂。可采用常规技术,将基于氧化锆的颗粒与有机基质组合。例如,如果有机基质是聚合物材料的前体,则可以在聚合反应之前添加氧化锆基粒子。包含聚合物材料前体的复合材料通常在聚合之前成形。

[0262] 单体的代表性示例包括(甲基)丙烯酸酯基单体、苯乙烯基单体、和环氧基单体。反应性低聚物的代表性示例包括具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚酯、具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚氨酯、具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚醚、或丙烯酸类树脂。聚合材料的代表性示例包括聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、和聚苯乙烯。

[0263] 氧化锆基溶胶通常通过胶凝固化。优选地,胶凝过程允许形成大凝胶而无开裂,并且允许进一步加工凝胶而不导致开裂。例如,优选地,所述胶凝过程获得具有移除溶剂时不坍塌的结构凝胶。凝胶结构与超临界萃取可能需要的多种溶剂和条件相容,并且在所述溶剂和条件下是稳定的。此外,凝胶结构需要与超临界萃取流体(例如超临界CO₂)相容。换句话说讲,所述凝胶应稳定并且牢固,足以经受干燥,以制得稳定的凝胶,并且获得可加热以烧除有机物、预烧结以及致密化而不造成开裂的材料。优选地,所得凝胶具有相对小而均匀的孔尺寸,以有助于在低烧结温度下将它们烧结成高密度。然而优选地,凝胶的孔足够大,以允许有机燃料产物气体逸出,而不造成凝胶开裂。此外,胶凝步骤可以控制所得凝胶的密度,从而有助于后续的凝胶加工如超临界萃取、有机燃料和烧结。优选的是,所述凝胶包含最少量的有机材料或聚合物改性剂。

[0264] 本文所述凝胶包含基于氧化锆的颗粒。在一些实施方案中,所述凝胶包含至少两类在结晶相、组成或粒度方面不同的基于氧化锆的颗粒。我们已发现,与由醇盐制得的凝胶相比,颗粒基凝胶可产生较少的收缩,在进一步加工期间,由醇盐制得的凝胶经历显著并且复杂的缩合反应和结晶反应。结晶性质允许不同纳米级晶体相的组合。申请人已观察到,通过这些反应性颗粒的聚合形成凝胶,获得有回弹力的强效凝胶。申请人还已发现,使用溶胶与结晶颗粒的混合物,允许形成更强效和回弹力更大的凝胶以供进一步加工。例如,申请人观察到,包含立方和四方氧化锆粒子的混合物的凝胶在超临界萃取和有机燃料步骤期间较不易于开裂。

[0265] 该凝胶包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒,其中结晶金属氧化物颗粒的含量以凝胶总体积计在3体积%至20体积%范围内,其中至少70摩尔%(在一些实施方案中,至少75摩尔%、80摩尔%、85摩尔%、90摩尔%、95摩尔%、96摩尔%、97摩尔%、98摩尔%、或甚至至少99摩尔%;在70摩尔%至99摩尔%、75摩尔%至99摩尔%、80摩尔%至99摩尔%、或甚至85摩尔%至99摩尔%范围内)的结晶金属氧化物为ZrO₂。任选地,所述凝胶还可包含无定形非结晶氧化物源。

[0266] 在一些实施方案中,本文所述凝胶,结晶金属氧化物颗粒具有5纳米至50纳米范围内(在一些实施方案中,在5纳米至25纳米、5纳米至15纳米、或甚至5纳米至10纳米范围内)的平均原生粒度。通常,通过使用X射线衍射技术测量平均原生粒度。优选地,所述颗粒不附聚,但是也可使用具有一定聚集度的颗粒。

[0267] ZrO₂、Y₂O₃、Bi₂O₃和Al₂O₃的示例性来源包括由任何合适方法制得的结晶氧化锆基溶胶。上述溶胶是尤其适宜的。Y₂O₃、Bi₂O₃和Al₂O₃可存在于氧化锆基粒子中,和/或以单独的胶态粒子或可溶性盐形式存在。

[0268] 在一些实施方案中,对于本文所述凝胶,结晶金属氧化物颗粒包含第一多个颗粒

和不同的第二多个颗粒(即,因平均组成、一个或多个相、微观结构和/或尺寸而可分辨)。

[0269] 通常,本文所述的凝胶具有以所述凝胶总重量计至少3重量%(在一些实施方案中,至少4重量%、5重量%、10重量%、15重量%或甚至至少20重量%)的有机内容物。在一些实施方案中,本文所述凝胶具有以凝胶总重量计3重量%至30重量%、10重量%至30重量%、或甚至10重量%至20重量%范围内的有机内容物。

[0270] 任选地,本文所述凝胶包含Y₂O₃(例如,1摩尔%至15摩尔%、1摩尔%至9摩尔%、1摩尔%至5摩尔%、6摩尔%至9摩尔%、3.5摩尔%至4.5摩尔%、或甚至7摩尔%至8摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Y₂O₃)、Bi₂O₃(例如,至多0.1摩尔%的Bi₂O₃)、La₂O₃(例如,至多5摩尔%的La₂O₃)、或Al₂O₃(例如,至多0.5摩尔%的Al₂O₃)中的至少一种。

[0271] 在一种示例性凝胶中,结晶金属氧化物包含1摩尔%至5摩尔%范围内的Y₂O₃、0.01摩尔%至0.05摩尔%范围内的Bi₂O₃、0摩尔%至2摩尔%范围内的La₂O₃以及93摩尔%至97摩尔%范围内的ZrO₂。在另一个示例性凝胶中,结晶金属氧化物包含6摩尔%至9摩尔%范围内的Y₂O₃、0.01摩尔%至0.1摩尔%范围内的Bi₂O₃、0摩尔%至2摩尔%范围内的La₂O₃以及89摩尔%至94摩尔%范围内的ZrO₂。在另一个示例性凝胶中,结晶金属氧化物包含3.5摩尔%至4.5摩尔%范围内的Y₂O₃、0.01摩尔%至0.05摩尔%范围内的Bi₂O₃、0摩尔%至2摩尔%范围内的La₂O₃以及93.5摩尔%至96.5摩尔%范围内的ZrO₂。在另一个示例性凝胶中,结晶金属氧化物包含7摩尔%至8摩尔%范围内的Y₂O₃、0.01摩尔%至0.1摩尔%范围内的Bi₂O₃、0摩尔%至2摩尔%范围内的La₂O₃以及90摩尔%至93摩尔%范围内的ZrO₂。在一些实施方案中,任选氧化物的含量在10ppm至20,000ppm范围内。

[0272] 制备本文所述凝胶的一种示例性方法包括提供第一氧化锆溶胶,所述溶胶包含具有不大于15纳米(在一些实施方案中,在5纳米至15纳米范围内)平均原生粒度的结晶金属氧化物颗粒,其中至少70摩尔%(在一些实施方案中,至少75摩尔%、80摩尔%、85摩尔%、90摩尔%、95摩尔%、96摩尔%、97摩尔%、98摩尔%或甚至至少99摩尔%;在70摩尔%至99摩尔%、75摩尔%至99摩尔%、80摩尔%至99摩尔%或甚至85摩尔%至99摩尔%范围内)的结晶金属氧化物为ZrO₂。任选地浓缩所述溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶。

[0273] 添加共溶剂、表面改性剂和任选的单体,同时搅拌以获得均匀分散的溶胶。另外,将自由基引发剂(例如,紫外(UV)或热引发剂)添加到可自由基聚合的表面改性氧化锆溶胶中。

[0274] 任选地用N₂气吹扫所得溶胶以移除氧气。所得溶胶可通过光化辐射或在至少一个温度下加热一段时间来胶凝以形成凝胶,所述光化辐射或加热足以使包含自由基引发剂的自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合。通常,所得凝胶为半透明的强固凝胶。

[0275] 在一些实施方案中,用于制备本文所述气凝胶的溶胶包括基于氧化锆的颗粒,所述颗粒用可自由基聚合的表面处理剂/改性剂表面改性。

[0276] 示例性的可自由基聚合的表面改性剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸β-羧乙酯、和琥珀酸一-2-(甲基丙烯酰氧基乙基)酯。向包含氧化锆的纳米颗粒赋予极性特征和反应性的示例性改性剂为琥珀酸一(甲基丙烯酰氧基聚乙二醇)酯。示例性的可聚合表面改性剂可为含羟基可聚合单体与环状酸酐如琥珀酸酐、马来酸酐和邻苯二甲酸酐的反应产物。示例性聚合含羟基单体包括丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、和甲基丙烯酸羟丁酯。丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基官能聚环氧乙烷

和聚环氧丙烷也可用作可聚合的含羟基单体。示例性可聚合硅烷包括烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷(例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷;诸如3-(甲基丙烯酰氧基)丙甲基二乙氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷);甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷(例如,3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷;巯基烷基三烷氧基硅烷(例如,3-巯丙基三甲氧基硅烷);芳基三烷氧基硅烷(例如,苯乙烯乙基三甲氧基硅烷);乙烯基硅烷(例如,乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)。

[0277] 将表面改性剂添加到包含氧化锆的纳米粒子中的方法是本领域已知的。可在例如任何从包含氧化锆的溶胶中除去羧酸和/或其阴离子的至少一部分之前或之后添加表面改性剂。可在例如从包含氧化锆的溶胶中除去水之前或之后添加表面改性剂。可在例如表面改性之后或在表面改性的同时,添加有机基质。

[0278] 在一个示例性实施方案中,所述凝胶通过表面改性颗粒与任选单体的自由基聚合反应而形成。

[0279] 所述聚合反应可由任何适宜的方法如热或光辐射或紫外引发剂引发。示例性热引发剂包括(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(例如,以商品名“VAZO67”得自特拉华州威明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE))、偶氮双异丁腈(例如,以商品名“Vazo 64”得自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company))、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(例如,以商品名“Vazo 52”得自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company))、和1,1'-偶氮双(环己腈)(例如,以商品名“Vazo 88”得自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company))。也可使用过氧化物和氢过氧化物(例如过氧化苯甲酰和月桂基过氧化物)。引发剂的选择可受例如溶剂选择、溶解度和所期望的聚合温度的影响。优选的引发剂为以商品名“VAZO 67”得自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company)的2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。

[0280] 示例性紫外引发剂包括1-羟基环己基二苯甲酮(例如以商品名“IRGACURE 184”得自纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY))、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮(例如以商品名“IRGACURE 2529”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))、2-羟基-2-甲基苯丙酮(例如,以商品名“DAROCURE D111”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))、和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(例如以商品名“IRGACURE 819”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))。

[0281] 凝胶中的液体或溶剂可与第二液体交换,例如,通过使凝胶在第二液体中浸泡足够长的时间以允许交换发生。例如,可通过使凝胶浸泡于无水溶剂(例如,无水乙醇)中,移除凝胶中存在的水。

[0282] 通过从本文所述氧化锆凝胶中移除溶剂,而无过度收缩(例如不大于10%),形成本文所述气凝胶。凝胶结构必须足够坚固,以耐受干燥(溶剂移除)期间至少一定的收缩和开裂。

[0283] 气凝胶可通过经由超临界萃取干燥凝胶而制得。在一些实施方案中,通过在制备凝胶时所用溶剂的超临界条件下干燥凝胶,来制备气凝胶。

[0284] 在本文所述气凝胶的一些实施方案中,结晶金属氧化物颗粒具有2nm至50nm(在一些实施方案中,5nm至50nm、2nm至25nm、5nm至25nm、2nm至15nm、或甚至5nm至15nm)范围内的平均原生粒度。

[0285] 通常,本文所述气凝胶具有以所述气凝胶总重量计至少3重量%(在一些实施方案中,至少4重量%、5重量%、10重量%、15重量%或甚至至少20重量%)的有机内容物。在一些实施方案中,本文所述气凝胶具有以所述气凝胶总重量计3重量%至30重量%、10重量%至30重量%、或甚至10重量%至20重量%范围内的有机内容物。

[0286] 任选地,本文所述气凝胶包含Y2O3(例如,1摩尔%至15摩尔%、1摩尔%至9摩尔%、1摩尔%至5摩尔%、6摩尔%至9摩尔%、3.5摩尔%至4.5摩尔%、或甚至7摩尔%至8摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Y2O3)、Bi2O3(例如,至多0.1摩尔%的Bi2O3)、Al2O3(例如,至多0.5摩尔%的Al2O3)中的至少一种。一种示例性气凝胶包含1摩尔%至5摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Y2O3,0.01摩尔%至0.05摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Bi2O3,0摩尔%至2摩尔%范围内的结晶金属氧化物为La2O3,并且93摩尔%至99摩尔%范围内的结晶金属氧化物为ZrO2。另一个示例性气凝胶包含6摩尔%至9摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Y2O3,0.01摩尔%至0.1摩尔%范围内的结晶金属氧化物为Bi2O3,0摩尔%至2摩尔%范围内的结晶金属氧化物为La2O3,并且89摩尔%至94摩尔%范围内的结晶金属氧化物为ZrO2。在另一个示例性气凝胶中,结晶金属氧化物包含3.5摩尔%至4.5摩尔%范围内的Y2O3、0.01摩尔%至0.05摩尔%范围内的Bi2O3、0摩尔%至2摩尔%范围内的La2O3,以及93.5摩尔%至96.5摩尔%范围内的ZrO2。在另一个示例性气凝胶中,结晶金属氧化物包含7摩尔%至8摩尔%范围内的Y2O3、0.01摩尔%至0.1摩尔%范围内的Bi2O3、0摩尔%至2摩尔%范围内的La2O3,以及90摩尔%至93摩尔%范围内的ZrO2。在一些实施方案中,希望存在足量的氧化物,使得无裂缝结晶金属氧化物制品具有牙齿的着色。

[0287] 本文所述气凝胶通常具有3%至20%(在一些实施方案中,3%至15%、3%至14%、或甚至8%至14%)范围内的氧化物体积百分比。具有较低氧化物体积百分比的气凝胶趋于非常脆并且在超临界干燥或后续加工期间开裂。具有较高氧化物含量的气凝胶趋于在有机燃料期间开裂,因为挥发性副产物更难从更致密的结构中逸出。

[0288] 在一些实施方案中,本文所述的气凝胶具有范围在100m²/g至300m²/g(在一些实施方案中,150m²/g至250m²/g)范围内的表面积和范围在10nm至20nm的连续孔通道尺寸。在一些实施方案中,本文所述的气凝胶的结构是3nm至10nm(在一些实施方案中,4nm至8nm)尺寸的氧化物颗粒与由乙酸根基团和聚合单体组成的有机物的复合材料。有机物的量通常占气凝胶的10重量%至20重量%。

[0289] 本文所述气凝胶可例如如下制得:提供包含结晶金属氧化物颗粒的第一氧化锆溶胶,所述氧化物颗粒具有至多50nm(在一些实施方案中,2nm至50nm、5nm至25nm、2nm至15nm、或甚至5nm至15nm)的平均原生粒度,其中至少70摩尔%(在一些实施方案中,至少75摩尔%、80摩尔%、85摩尔%、90摩尔%、95摩尔%、96摩尔%、97摩尔%、98摩尔%或甚至至少99摩尔%;在70摩尔%至99摩尔%、75摩尔%至99摩尔%、80摩尔%至99摩尔%、或甚至85摩尔%至99摩尔%范围内)的结晶金属氧化物为ZrO2。然后,任选地将第一氧化锆溶胶浓缩

以提供浓缩的氧化锆溶胶。添加共溶剂、表面改性剂和任选的单体,同时搅拌,以获得均匀分散的溶胶,其中所述共溶剂是任选的。

[0290] 将自由基引发剂(例如紫外(UV)或热引发剂)添加到可自由基聚合的表面改性氧化锆溶胶中。任选地,用N₂气吹扫所得溶胶以移除氧气。然后所得溶胶通过光化辐射或在至少一个温度下加热一段时间来胶凝以形成凝胶,所述光化辐射或加热足以使包含自由基引发剂的自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合。通常,所得凝胶为半透明的强固凝胶。接着通过醇交换,从凝胶中移除水(如果存在的话)以提供至少部分脱水的凝胶。然后通过经由超临界萃取,从部分脱水的凝胶中移除醇(如果存在的话),将凝胶转变成气凝胶,以提供所述气凝胶。

[0291] 在一个示例性实施方案中,从至少部分脱水的凝胶中移除第一液体溶剂包括用第二液体溶剂替换第一液体溶剂,然后缓慢升高至少部分脱水的凝胶的温度和压力,直至获得第二溶剂的超临界条件,然后将压力缓慢释放至1巴,以提供整体的气凝胶。

[0292] 在一些实施方案中,第一液体溶剂与第二溶剂的完全交换在超临界条件下实施。在一些实施方案中,第一液体溶剂可与第二溶剂混溶。该方法包括将至少部分脱水的凝胶放置在压力容器中,所述容器具有足够体积的第一液体溶剂以完全浸没所述凝胶,将第二溶剂泵送到温度高于第二溶剂临界温度的高压釜中,直至达到大于第二溶剂的临界压力的压力,通过将附加量的第二溶剂泵送到压力容器中,同时将第一溶剂和第二溶剂的混合物排出到单独容器中,使压力容器中的超临界压力保持足够长的时间以完成溶剂交换,然后将压力缓慢释放至1巴,以提供整体的气凝胶。通常,所述第二溶剂为二氧化碳。

[0293] 本文所述的组件套盒包含着色溶液。着色溶液适于并设计成与本文所述牙科铣削坯的氧化锆材料结合地使用。

[0294] 在某些实施方案中,本文所述的溶液满足以下参数中的至少一个或多个,有时全部:

[0295] pH值:如果着色溶液包含水,pH值为0至9、或1至8、或2至7;

[0296] 粘度:1mPa*s至10,000mPa*s、或1mPa*s至6,000mPa*s、或1mPa*s至2,000mPa*s(在23°C下测量);

[0297] 为透明的;

[0298] 为有色的。

[0299] 如果需要,可确定这些参数,如实施例部分中所概括。

[0300] 如果溶液为包含水的(水性)溶液,则其pH值通常在0至9的范围内,即,从强酸性到弱碱性。

[0301] 如果溶液的pH值在该范围之外,则其可能难以得到贮存稳定的溶液。具体地,非着色剂的阳离子可能开始从溶液沉淀。

[0302] 如果溶液不包含络合剂,则在酸性范围内的pH值通常为优选的。然而,如果溶液包含络合剂,则pH值可在从弱酸到弱碱的范围内(例如,4至9、或5至8)。

[0303] 通常,溶液具有足够的粘度,以使得足够量的溶液可不仅被施加到氧化锆制品的表面,而且能够迁移到氧化锆制品的孔内。

[0304] 将粘度调节到如上所指的值的有益之处可在于溶液可被更准确地施加到多孔氧化锆制品的特定部分或区域。

[0305] 如果溶液的粘度太高,则溶液可能不能够充分地进入氧化锆材料的孔。另一方面,如果溶液的粘度太低,则溶液可能迁移到孔内太快,并且可能扩散到整个制品内。

[0306] 在另一个实施方案中,溶液为透明的。

[0307] 在另一个实施方案中,包含溶剂和着色离子的溶液在380nm至780nm的范围内显示光吸收。这意味着,对于人眼而言溶液看起来为有色的(相比于例如水)。

[0308] 着色溶液还包含用于着色离子的溶剂。如果需要,可使用不同溶剂的混合物。

[0309] 合适的溶剂包括水、醇(特别是低沸点醇,例如,沸点低于约100℃)和酮。

[0310] 溶剂应当能够溶解所用的着色离子。

[0311] 可用于溶解包含在溶液中的阳离子的溶剂的具体示例包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇、丙酮、乙二醇、甘油以及它们的混合物。

[0312] 通常,络合剂存在于溶剂中的量足以溶解溶剂中着色剂的至少阳离子或者足以防止这些阳离子沉淀。

[0313] 溶剂的量通常足以溶解包含在溶剂中或添加到溶剂的组分。

[0314] 着色剂

[0315] 溶液包含不是铁的至少一种着色剂。

[0316] 通常在制备溶液的过程中添加着色剂,着色剂作为盐包含阳离子和阴离子。

[0317] 着色溶液可仅包含以下着色离子中的一者:Er、Pr、Mn或Tb的离子,或者它们的组合:Er和Pr;Er和Mn;Er和Tb;Pr和Mn;Pr和Tb;Mn和Tb;Er、Pr和Mn;Er、Pr和Tb;Er、Mn和Tb;Pr、Mn和Tb、Er、Pr、Mn和Tb。

[0318] 镨和铽的吸收带比类似于Fe的其它着色离子窄。因而,通过使用Pr、Tb或它们的混合物,可以得到较高收率的荧光。

[0319] 作为氧化锆的添加剂的镨产生有时不希望的另外橙色荧光,因为期望的荧光颜色为蓝色或蓝色/绿色。

[0320] 有时铽比镨更优选,因为铽本身并不产生(不期望颜色的)荧光,因此并不影响由荧光剂(像例如Bi)形成的预期荧光颜色。

[0321] 除了这些阳离子,本文所述的溶液还可以包含其它着色剂,着色剂选自列于元素周期表(在18列表格)中的那些以及被分类成稀土元素(包括Ce、Nd、Gd、Ho、Tm、Yb和Lu)和/或稀土元素的副族和/或第3、4、5、6、7、9、10、11族的过渡金属的盐,只要它们不对材料的荧光产生负面影响即可。不应包含可消减期望的荧光或导致非牙齿颜色的样品的元素或离子。因此,以下通常不存在的元素或这些元素的离子包括:Sm、Eu、Dy以及它们的混合物。

[0322] 可使用的阴离子包括OAc⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、ONC⁻、SCN⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、戊二酸根、乳酸根、葡糖酸根、丙酸根、丁酸根、葡糖醛酸根、苯甲酸根、酚根、卤素阴离子(氟离子、氯离子、溴离子)以及它们的混合物。

[0323] 另外,着色溶液可包括以下组分中的至少一者或全部:

[0324] -络合剂;

[0325] -增稠剂;

[0326] -标记物质;

[0327] -添加剂;

[0328] -以及它们的混合物。

[0329] 例如,着色溶液可包含一种或多种络合剂。

[0330] 添加络合剂可有利于改善溶液的贮存稳定性,加速添加到溶液中的盐的溶解过程和/或增加可溶解于溶液中的盐的量。

[0331] 络合剂通常能够与正存在于溶液中的金属离子形成络合物。所形成的络合物应当可溶于溶剂。通常,所形成的络合物在溶剂中的可溶性比在水中好。

[0332] 例如,相对于着色剂中所含离子的摩尔量而言,可使用至少化学计量比率的络合剂。如果着色剂中的络合剂与阳离子的摩尔比等于或大于约1或约2或约3,则可得到良好的结果。

[0333] 如果络合剂所用的量太低,则着色剂可能不完全溶解。如果络合剂所用的量太高,则过量的络合剂本身可能保持不溶解。

[0334] 络合剂通常作为溶液的单组份进行添加。然而,它也可以着色剂阴离子的形式添加或存在。

[0335] 示例包括乙酰丙酮、冠醚、穴状化合物、乙二胺三乙酸及其盐、乙二胺四乙酸及其盐、次氨基三乙酸及其盐、柠檬酸及其盐、三乙烯四胺、吡啶、聚丙烯酸盐、聚天门冬酰胺盐(poly asparagate)、酸性酞、酞菁、水杨酸盐、甘氨酸盐、乳酸盐、丙二胺、抗坏血酸盐、草酸及其盐以及它们的混合物。

[0336] 具有阴离子基团作为络合配体的络合剂可能是优选的。至少部分络合配体应该是阴离子性的。像纯胺一样只具有不带电荷的络合配体(或甚至带阳离子配体)的络合剂(如pH值为8至14条件下的乙二胺)可能产生不了充分稳定的溶液。

[0337] 通常,络合剂存在于溶剂中的量足以溶解溶剂中着色剂的至少阳离子或者足以防止这些阳离子沉淀。

[0338] 着色溶液还可以包含一种或多种增稠剂。

[0339] (一种或多种)某些增稠剂能够通过以下特征中的至少一个来表征:

[0340] 粘度:约1mPa*s至约2,000mPa*s或约100mPa*s至约1,500mPa*s(在23°C下,以50s⁻¹的剪切速率测量);

[0341] 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;

[0342] 不包含例如S、P的元素。

[0343] 可使用的增稠剂包括多元醇(包括,聚乙烯醇)、乙二醇醚(例如PEG 200、PEG 400、PEG 600、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚),二元醇和多元醇(包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇)、甘油醚、多糖、黄原胶、甲基纤维素以及它们的混合物。

[0344] 可使用的聚乙二醇类可由下式表示:

[0345] R1-(CH₂-CH₂-O)_m-R1

[0346] 其中R1=氢、酰基、烷基、芳基、烷基芳香基、聚丙二醇、聚四氢呋喃、优选地为氢、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m=约2至约100,000,优选地约10至约20,000,更优选地约20至约2,000。

[0347] 聚乙二醇的平均分子量(M_w)应在约100至约5,000,000的范围内,优选地在约500至约1,000,000的范围内,更优选地在约1000至约100,000的范围内。

[0348] 着色溶液还可以包含标记物质。

[0349] 添加标记物质可有利于增加在使用期间溶液的可见度,特别是溶液为透明和无色的情况。

[0350] 因而,医师可易于确定氧化锆制品的表面部分已经施加溶液,并且该部分还未进行处理,应保持未处理。另一方面,如果标记物质为有机物质,则(一种或多种)标记物质在稍后的烧结步骤期间被烧掉,因此未结合到氧化锆制品的晶体结构内。

[0351] 可使用的标记物质示例的示例包括食品着色剂,例如核黄素(E101)、胭脂红4R(E124)、绿色S(E142)。

[0352] 本文所述的着色溶液还可包含一种或多种添加剂。

[0353] 可添加到着色溶液的添加剂包括氧化还原稳定剂(例如,甲氧基苯酚对苯二酚、Topanol A,以及它们的混合物)、缓冲剂(例如,乙酸盐或氨基缓冲剂以及它们的混合物)、防腐剂(例如,山梨酸或苯甲酸以及它们的混合物),以及它们的混合物。

[0354] 然而,(一种或多种)添加剂不需要存在,如果它们存在,则当施加溶液时其存在量通常不有害于所要达到的目的。

[0355] 根据一个实施方案,着色溶液不包含以下组分中的至少一个或全部:

[0356] • 大于0.01重量%或超过0.005重量%或大于0.003重量%或大于0.001重量%量的Fe的离子,重量%是相对于着色溶液的重量而言的;

[0357] • 大于0.01重量%或大于0.005重量%或大于0.001重量%量的Bi的离子,重量%是相对于着色溶液的重量而言的;

[0358] • 选自Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo或它们的组合的离子,每种离子的量大于约0.01重量%或大于约0.005重量%或大于约0.001重量%,重量%是相对于着色溶液的重量而言的;

[0359] • 在贮存大于约2小时时从溶液中沉降的固体颗粒。

[0360] 因而,本文所述的溶液基本上不含Fe或Bi的离子或者仅可包含可能存在于原材料中不可避免的痕量Fe或Bi。

[0361] 另外,溶液通常也不包含固体颗粒,因为一旦将着色溶液施加到氧化锆制品的表面,固体颗粒就可或将保持在氧化锆制品的表面上。因而,本文所述的溶液未将固体颗粒分散到溶剂或浆料中。

[0362] 着色溶液可包含以下量的相应组分:

[0363] (一种或多种)溶剂可以如下量存在:

[0364] -下限:至少15重量%、或至少20重量%、或至少30重量%;

[0365] -上限:最大99重量%、或最大95重量%、或最大90重量%;

[0366] -范围:15重量%至99重量%、或30重量%至90重量%。

[0367] (一种或多种)着色剂可以如下量存在(按离子计算):

[0368] -下限:至少0.05重量%、或至少0.2重量%、或至少0.3重量%;

[0369] -上限:最大10重量%、或最大8重量%、或最大5重量%;

[0370] -范围:0.05重量%至10重量%、或0.3重量%至5重量%。

[0371] (一种或多种)络合剂可以如下量存在:

[0372] -下限:至少0.2重量%、或至少1重量%、或至少2重量%;

[0373] -上限:最大35重量%、或最大25重量%、或最大15重量%;

- [0374] -范围:0.2重量%至35重量%、或2重量%至15重量%。
- [0375] (一种或多种)增稠剂可以如下量存在:
- [0376] -下限:至少1重量%、或至少2重量%、或至少3重量%;
- [0377] -上限:最大20重量%、或最大15重量%、或最大10重量%;
- [0378] -范围:1重量%至20重量%、或3重量%至10重量%。
- [0379] (一种或多种)标记剂可以如下量存在:
- [0380] -下限:至少0.001重量%、或至少0.01重量%、或至少0.1重量%;-上限:最大2重量%、或最大1重量%、或最大0.5重量%;
- [0381] -范围:0.001重量%至2重量%、或0.1重量%至0.5重量%。
- [0382] (一种或多种)添加剂可以如下量存在:
- [0383] -下限:至少0.001重量%、或至少0.01重量%、或至少0.1重量%;-上限:最大5重量%、或最大2重量%、或最大1重量%;
- [0384] -范围:0.001重量%至5重量%、或0.1重量%至1重量%。
- [0385] 除非另有定义,否则重量%以整个着色溶液的量计。
- [0386] 着色剂的给定重量%基于着色剂中所含金属离子的量计。
- [0387] 因而,本文所述的溶液中包含的组分可以如下量存在:
- [0388] -溶剂:15重量%至99重量%、或30重量%至90重量%;
- [0389] -着色剂:0.05重量%至10重量%、或0.5重量%至5重量%(相对于金属离子计算);
- [0390] -络合剂:0.2重量%至35重量%、或2重量%至15重量%;
- [0391] -增稠剂:1重量%至20重量%、或3重量%至10重量%;
- [0392] -标记剂:0.001重量%至2重量%、或0.1重量%至0.5重量%;
- [0393] -添加剂:0.001重量%至5重量%、或0.1重量%至1重量%。
- [0394] 本文所述的着色溶液通常装在器皿中,例如容器、瓶或烧瓶。
- [0395] 根据具体实施方案,器皿可具有笔的形状,该笔包括壳体、刷头端、可移除顶盖以及用于存储本文所述溶液的贮存器。
- [0396] 刷头端通常附接或固定到外壳的前端。贮存器通常固定或附接到外壳的后端。可移除顶盖通常用于在贮存期间保护刷头端。
- [0397] 使用笔可有利于着色溶液的施加并且将有助于医生节省时间。
- [0398] 当前,着色溶液通常提供于瓶中并且利用单独的刷或甚至通过将整个陶瓷浸渍于着色溶液中而施加到多孔陶瓷。这通常伴随着着色溶液的大量浪费。通过使用笔,基本上不会浪费着色溶液。
- [0399] 另外,具有顶盖的笔将防止笔在不使用时变干。
- [0400] 为单独的溶液提供单独的笔还可能有利于将组合物施加到(一种或多种)多孔牙科陶瓷的表面上。迄今为止,通常仅使用一个刷并且在施加另外的溶液之前不得不对该刷进行彻底清洁。
- [0401] 然而,如果针对一种颜色提供一支笔,则在施加过程中颜色的切换非常容易并且对于牙科技术人员来说更节省时间,同时,还可以使用这种设备混合不同的颜色,随后将不同的颜色施加到陶瓷表面。

[0402] 贮存器的体积可在约1ml至约10ml、或约2ml至约5ml的范围内。贮存器可为可移除的或者可固定到笔的外壳。

[0403] 根据一个实施方案,贮存器为可替换的。可替换的贮存器可具有圆筒或子弹的形状。

[0404] 刷头端通常包含刷毛。刷毛由可选自人造或天然材料的材料制成。人造材料包括聚酰胺(尼龙)、聚酯以及它们的混合物。天然材料通常包括不同种类的动物毛发。刷头端也可以是可移除的或可替换的。

[0405] 从笔延伸的刷头端的长度通常在约5mm至约20mm、或约8mm至约15mm的范围内。如果刷毛太短,则将溶液施加到牙科修复体的内部可能是困难的。另一方面,如果刷毛太长,则对于牙科应用而言刷本身的操作可能变得不实用。

[0406] 刷头端在其基部的厚度通常在约0.3mm至约5mm、或约1mm至约4mm的范围内。如果顶端太宽,则将溶液施加到牙科修复体的内部可能有困难。另一方面,如果顶端太窄,则对于牙科应用而言刷本身的操作可能变得不实用。

[0407] 此外,如果刷头端的长度和厚度太低或太高,则其将难以恰当地施加溶液,以使得施加的溶液太少或太多。两者均不利于实现准确着色的牙科陶瓷。

[0408] 刷头端的形状应为渐缩的,并且如果需要,当施加压力时成扇形散开。因而,刷头端应具有一些柔韧性。具有这些特性的刷头端可用于绘制细线并且还可用于在较大的区域上涂刷。

[0409] 发现如下刷头端的组合为有利的,该刷头端包括具有长度为约8mm至约15mm的刷毛和粘度大于约200mPa*s或大于约500mPa*s(在23°C下测量)的本文所述的溶液。此类组合有利于将溶液准确地施加在(一种或多种)多孔牙科陶瓷的表面上。

[0410] 该溶液可通过混合其组分来制备。这可通过在室温下或通过施加热和/或同时搅拌来完成。

[0411] 施加热和/或搅拌可有助于加速着色剂进入溶剂内的溶解过程。组合物通常搅拌直到着色剂的阳离子完全溶解于溶剂中。如果需要,可添加如上所述的添加剂。可通过过滤去除不期望的沉淀。

[0412] 本文所述的组件套盒还可包括以下组件的一者或全部:

[0413] -使用说明书;

[0414] -可用于向牙科铣削坯的氧化锆材料施加着色溶液的施用装置。

[0415] -用于将牙科铣削坯可逆地固定或附接到接卸加工设备的装置或保持装置。

[0416] 使用说明书通常包含本文所述的有关机械加工工艺的信息和待施加的参数以及可用于将加工好的制品烧结成最终密度的烧结条件。

[0417] 可在本文所述的组件套盒中包括的施用装置或设备的示例包括刷、海绵、(中空)针、笔和混合设备。

[0418] 混合设备的示例包括混合井凹、托盘、板和玻片。

[0419] 组件套盒还可包括使用说明书,以指导医生如何将溶液施加到多孔氧化锆牙科制品,并且任选地可根据需要指导医生如何将着色的氧化锆牙科制品烧结到最终密度。

[0420] 将牙科铣削坯附接或固定到机械加工设备,尤其是此类设备的夹持设备,可同样通过利用合适的装置提供坯而实现。

- [0421] 合适的装置包括框架、凹口、压模以及它们的组合。
- [0422] 在另一个实施方案中，牙科铣削坯被固定于或包含在固定设备中。包含牙科铣削坯的固定设备接着可用作用于将铣削坯附接到机械加工设备的装置。
- [0423] 可通过夹持、胶粘、旋入以及它们的组合来实施将铣削坯固定到固定设备。
- [0424] 可用的固定设备包括框架(开口和闭合的)或短柱。使用固定设备可有助于用机械加工设备制备牙科制品。
- [0425] 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)中描述了可用固定设备的示例。这些文献中针对固定设备的描述的内容以引用方式并入本文。
- [0426] 本发明还涉及生产牙科修复体的方法。此类方法通常包括以下步骤：
- [0427] -提供如本文所述包含多孔氧化锆材料的牙科铣削坯，
- [0428] -用多孔氧化锆材料机械加工出制品，该制品具有如本文所述带有外表面和内表面的牙科修复体的形状，
- [0429] -提供如本文所述的着色溶液，
- [0430] -将着色溶液施加到具有牙科修复体形状的制品的外表面的至少一部分，
- [0431] -任选地干燥制品，
- [0432] -任选地烧结制品以获得烧结的牙科修复体。
- [0433] 通常，机械加工步骤利用或使用铣削或磨削设备来完成。这些设备可从3M ESPE(Lava™ Form)或Sirona(CEREC™ inLab CAD/CAM)商购获得。
- [0434] 机械加工步骤可用研磨、钻孔、切割、雕刻或磨削设备执行。
- [0435] 可用的铣削参数包括：
- [0436] -研磨工具的旋转速度：5,000至40,000转/分钟；
- [0437] -进料速率：20至5,000mm/min；
- [0438] -研磨切割器直径：0.8至4mm。
- [0439] 制备氧化锆牙科制品的方法还可包括烧结通过机械加工多孔氧化锆牙科铣削坯所获得制品的步骤。
- [0440] 烧结将导致形成氧化锆牙科制品，有时也被称为结晶金属氧化物制品。
- [0441] 如果进行，则应在导致牙科陶瓷制品具有可接受的像牙齿一样颜色(例如，符合Vita™色标的颜色)的条件下完成焙烧或烧结步骤。
- [0442] 可用的烧结条件可通过以下参数中的一个或多个来表征：
- [0443] -温度：900℃至1500℃、或1000℃至1400℃、或1100℃至1350℃、或1200℃至1400℃、或1300℃至1400℃、或1320℃至1400℃、或1340℃至1350℃；
- [0444] -大气环境：空气或惰性气体(例如氮气、氩气)；
- [0445] -持续时间：直至密度达到材料最终密度的约95%或约98%、或约99%至约100%；
- [0446] -保压时间：1至24小时或2至12小时；
- [0447] -压力：环境压力。
- [0448] 可被使用的加热炉为可商购获得的Lava™Therm(3M ESPE)。
- [0449] 在焙烧过程中，多孔牙科制品被烧结成其最终形状，从而在尺寸、密度、硬度、抗弯强度和/或粒度方面发生变化。

[0450] 保压时间(即制品保持在该温度下的持续时间)实际上是不严格的。保压时间可以是零。然而,保压时间还可在0至24小时或0.1至5小时的范围内。

[0451] 焙烧温度和保压时间(也就是说,保持特定温度的时段)通常是关联的。较高温度通常只需要短的保压时间。因此,保压时间可持续0(例如,如果焙烧温度是1550℃)至10小时(例如,如果焙烧温度是1100℃)、或0.1至8小时。

[0452] 一般来说,调节烧结或焙烧条件,使得与理论上可得到的密度相比,烧结牙科陶瓷制品的密度等于或大于约98%。

[0453] 根据一个实施方案,着色溶液用于选择性地施加到具有牙科修复体形状的制品外表面的仅一部分上。即,溶液仅施加到制品表面的部分上而不是整个表面上。

[0454] 根据另一个实施方案,溶液施加到具有牙科修复体形状的制品的整个表面上。例如,这可通过将制品浸入着色溶液中来实现。

[0455] 施加有着色溶液的多孔氧化锆制品处于预烧结阶段。此类制品通常具有开孔并且因而可描述为具有吸收性。

[0456] 将溶液选择性地施加到多孔氧化锆制品的表面通常通过例如使用刷子涂刷来实现。然而,溶液也可通过使用海绵、织物、刷笔或者通过上文更详细描述喷涂设备来施加。

[0457] 通常在室温(约23℃)下用溶液处理氧化锆制品约0.5至约5分钟,优选地约1至约3分钟。优选不使用压力。

[0458] 溶液渗透到制品当中的深度为约5mm时,即认为已足够。如果需要,渗透深度可如下确定:

[0459] 将塑料网(网目尺寸500 μ m)放在装有着色溶液的平杯中,所述着色溶液中另外还含有一定量的着色剂(例如100ppm的罗丹明B)。将尺寸为 \varnothing ≈约 24mm、高度=30mm的预烧结氧化锆材料的测试棒(LAVA™ Frame;3M ESPE)放置在塑料网上,用着色溶液浸泡2分钟;浸渍深度:5mm。从溶液中取出氧化锆材料并切成薄片。完成边缘切割并用荧光显微镜分析溶液向陶瓷中的渗透。如果可以在整个浸渍深度范围上而不只是在小边界区域(约2mm)上检测到添加的着色剂,则认为溶液的渗透行为满足医师的要求。

[0460] 干燥经处理的氧化锆材料不是绝对必要的,但为了缩短焙烧所需的时间和避免不希望的颜色效果不均,干燥可以是优选的。可简单地通过将制品存放在环境条件下的表面上数小时(约1至约3小时)来实现干燥。

[0461] 本发明还涉及通过本文所述的方法可获得的或获得的牙科制品,尤其是牙科修复体。

[0462] 牙科制品可具有牙冠、牙桥、镶嵌物、高嵌体、镶面、牙内冠、牙冠和桥联框架、植入物、基台、矫正器具(例如,托架、颊面导管、夹板和按钮)以及它们的一部分的形状。

[0463] 本文所述组件套盒中包含的牙科铣削坯尤其可用于制作整体牙科修复体。

[0464] 经过烧结步骤的陶瓷牙科制品可通常通过以下特征中的至少一个或多个来表征:

[0465] -密度:完全烧结密度为理论密度的至少约98.5%(在一些实施方案中,约99%、99.5%、99.9%、或甚至至少约99.99%)

[0466] -维氏硬度:450MPa至2200MPa,或500MPa至1800MPa.HV(2);

[0467] -四方晶相的晶相含量:1重量%至100重量%、或10重量%至100重量%;立方晶相的晶相含量:30重量%至100重量%、或50重量%至90重量%;

- [0468] -双轴挠曲强度:450MPa至2,200MPa、或500MPa至2,000MPa。
- [0469] 本文所述组件套盒的一个优选实施方案的特征如下:
- [0470] 牙科铣削坯的特征如下:
- [0471] • 具有立方体、圆柱体或圆盘形状,
- [0472] • 包括用于将牙科铣削坯附接到机械加工设备的装置,
- [0473] 多孔氧化锆材料的特征如下:
- [0474] • BET表面:2至20m²/g;
- [0475] • 双轴挠曲强度:8MPa至80MPa;
- [0476] • x、y、z维度:至少19mm;
- [0477] • 密度:30%至95%的理论密度;
- [0478] • 收缩行为:各向同性,
- [0479] 多孔氧化锆材料包含:
- [0480] • 按ZrO₂计算的Zr氧化物:80重量%至97重量%,
- [0481] • 按Al₂O₃计算的Al氧化物:0重量%至0.15重量%,
- [0482] • 按Y₂O₃计算的Y氧化物:1重量%至10重量%,
- [0483] • 按Bi₂O₃计算的Bi氧化物:0.01重量%至0.20重量%,
- [0484] 多孔氧化锆材料不包含:
- [0485] • 按Fe₂O₃计算,超过0.01重量%量的Fe,
- [0486] • 按Tb₂O₃计算,超过0.01重量%量的Tb,
- [0487] • 按Er₂O₃计算,超过0.01重量%量的Er,
- [0488] • 按MnO₂计算,超过0.01重量%量的Mn,
- [0489] • 玻璃、玻璃陶瓷或焦硅酸锂材料,
- [0490] 重量%是相对于多孔氧化锆材料的重量而言的。
- [0491] 着色溶液的特征如下:
- [0492] • 含量为20重量%至95重量%的水作为溶剂,
- [0493] • 包含着色剂,该着色剂包含Tb、Er、Mn或它们的组合的离子,其量相对于金属离子的重量计算为0.2重量%至8重量%,
- [0494] • 溶液不包含大于0.01重量%量的Fe离子,
- [0495] • 溶液不包含大于0.01重量%量的Bi离子,
- [0496] • 溶液不包含选自Dy、Sm、Eu、Cr、Cu、V、Mo或它们的组合且大于约0.01重量%量的离子,
- [0497] • 重量%是相对于所述溶液的重量而言的,
- [0498] • 着色溶液的pH值在0至9的范围内,
- [0499] • 在23°C下,着色溶液的粘度在1至2,000mPa*s的范围内。
- [0500] 本发明牙科组合物中使用的所有组分应当是充分生物相容的,即,所述组合物不会在活体组织中产生毒性、损伤或免疫反应。
- [0501] 本文中所述的牙科制品通常不含有会危害本发明所要实现的预定目的的组分或添加剂。因此,其添加量会最终导致产生非牙齿颜色牙科制品的组分或添加剂,通常不被包含在牙科制品中。通常,如果不能从本领域技术人员知道的Vita™颜色代码系统给制品分配

颜色,则将该制品表征为不是牙齿颜色的。另外,将使牙科修复体的机械强度降低到可能发生机械失效的程度的组分,也经常不被包括在牙科制品中。

[0502] 本文所述牙科铣削坯的氧化锆材料不包括玻璃、玻璃陶瓷材料、焦硅酸锂陶瓷材料或它们的组合。

[0503] 另外,制备本文所述的氧化锆材料通常也不需要应用热等静压步骤(HIP)。

[0504] 本文引用的专利、专利文献和出版物的全部公开内容均全文以引用方式并入本文,如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本发明范围和实质的前提下,对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。本领域技术人员将理解在不脱离本发明实质和范围的前提下可作出许多本发明另选实施方案。

[0505] 以下的实施例用来说明本发明,而非限制本发明的范围。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均按重量计。

实施例

[0506] 除非另外指明,否则所有份数和百分比均以重量计,所有的水均为去离子水,并且所有的分子量均为重均分子量。此外,除非另外指明,否则所有的实验均在环境条件(23°C; 1013毫巴)下进行。

[0507] 测量

[0508] 离子浓度

[0509] 如果需要,离子的浓度可通过X射线荧光光谱分析(XRF)来测定。一些XRF装置提供了直接测量液体溶液中离子浓度的可能性,例如,日本理学株式会社(Rigaku, Japan)的ZSX Primus II。

[0510] 荧光

[0511] 可使用包含以下部件(尤其适用于窄发射带)的光学设置来测定荧光特性:GC America G-Light作为光源,发出波长在409nm左右的光线;Ulbricht球;光纤(得自Topsensor Systems)作为光导管;和A/D转换器。用具有盘的形状的样品(直径>10mm,厚度为1.0mm)覆盖Ulbricht球的开口。在用激发辐射(紫光)透照该样品的同时,测量其光发射光谱。较短波长的激发辐射还适用于荧光测量。

[0512] 另一个选项为例如利用分光光度计(例如Colour i7;X-Rite)来测量样品的减免光谱(emission spectrum)。通常进行两个测量:一个是使用例如包括UV范围的D65光源照射的减免光谱,一个是利用例如不包括UV范围的D65光源照射的减免光谱。随后将两个光谱彼此从对方减去,产生的曲线示出(一种或多种)荧光效应。410nm和540nm之间的区域被定义为荧光的区域,而550nm和710nm之间的区域被定义为背景。从荧光区域的信号强度减去背景区域的信号强度,得到相对荧光强度。

[0513] 选择这种测量方法可为优选的,因为其还产生有关样品的颜色信息(即,L*a*b*值)。

[0514] 另选地,可将样品放置在用于检测薄层色谱板的UV光箱中。如果需要,可通过人眼检测荧光,因为样品相对于暗背景更亮。

[0515] 平均晶粒尺寸

[0516] 如果需要,可用样线分析确定平均晶粒尺寸。使用70,000倍放大率的FESEM显微图来进行晶粒尺寸测量。每个样本使用烧结体的不同区域的三个或四个显微图。画出穿过每个显微图的高度大致等间距间隔开的十条水平线。在每条线上观察到的晶界交叉点的数量被计数并用于计算交叉点之间的平均距离。每条线的平均距离乘以1.56以确定晶粒度,并且针对每个样本的所有显微图的所有线对该值取平均。

[0517] 密度

[0518] 如果需要,可通过Archimedes技术测量烧结材料的密度。在精密天平(标示为“AE 160”,得自新泽西州海茨敦的梅特勒仪器公司(Mettler Instrument Corp., Hightstown, NJ))上使用密度测定套件(标识为“ME33360”,得自梅特勒仪器公司)进行测定。在该方法中,首先将样品在空气中称量(A),然后浸没于水中(B)。将水蒸馏并且去离子。将一滴润湿剂(以商品名“TERGITOL-TMN-6”获自康涅狄格州丹伯里的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Danbury, CT))添加到250mL水中。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, $\rho_{rel} = (\rho / \rho_t) 100$ 。

[0519] 维氏硬度

[0520] 如果需要,可在进行以下修改的情况下,根据ISO 843-4确定维氏硬度:使用碳化硅磨削纸材(P400和P1200)磨削样本的表面。将测试力调节成样本的硬度水平。所使用的测试力在0.2kg和2kg之间并且针对每个凹痕施加15s。测量最少10个凹痕,以确定平均维氏硬度。可用硬度测试仪Leco M-400-G(莱科仪器公司)进行测试。

[0521] 双轴挠曲强度

[0522] 如果需要,可在进行以下修改的情况下,根据ISO 6872(2008)测定双轴挠曲强度:可使用干燥的切割锯将样品锯成具有1至2mm厚度的晶片。样品的直径应在12和20mm之间。将每个晶片置中在三个钢球的载体上,其中载体直径为14mm。与晶片接触的冲头直径为3.6mm。以0.1mm/min的速率将冲头推送到晶片上。测量6个样品的最小值,以确定平均强度。可在Instron 5566万能测试机(德国英斯特朗公司(Instron Deutschland GmbH))中进行测试。

[0523] 参考样品1(全部荧光):

[0524] 制备包含去离子水(166.74g)、醋酸铋(16.63g)和EDTA二铵(16.63g)的组合物。

[0525] 将粘结的ZrO₂(Y-TZP)(60.0g)浸入制备的组合物(0.8g)和水(20.0g)的混合物中。然后在60℃下干燥混合物并筛滤所得粉末。

[0526] 将粉末压制成圆盘。将圆盘去除粘结并进行预烧结,然后在1450℃下烧结至全密度。

[0527] 参考样品2(无荧光):

[0528] 将粘结的ZrO₂(TZP)压制成圆盘。将圆盘去除粘结并进行预烧结,然后在1450℃下烧结至全密度。

[0529] 发明实施例1:

[0530] 制备包含9.040g去离子水、0.800g PEG(分子量35000)、0.060g乙酸铋水合物和0.100g柠檬酸三铵的组合物。

[0531] 用该组合物渗透参考样品1的预烧结圆盘2分钟,然后干燥3小时。将干燥的圆盘在1450℃下烧结至全密度。

[0532] 发明实施例2:

[0533] 制备包含9.054g去离子水、0.800g PEG (分子量35000)、0.046g乙酸镨水合物和0.100g柠檬酸三铵的组合物。

[0534] 用该组合物渗透参考样品1的预烧结圆盘2分钟,然后干燥3小时。将干燥的圆盘在1450°C下烧结至全密度。

[0535] 比较例:

[0536] 制备包含9.156g去离子水、0.800g PEG (分子量35000) 和0.044g柠檬酸铁铵的组合物。

[0537] 用该组合物渗透参考样品1的预烧结圆盘2分钟,然后干燥3小时。将干燥的圆盘在1450°C下烧结至全密度,并在紫外光下对所得陶瓷与所有其它样品的荧光一起进行分析。

[0538] 结果:

[0539] 参考样品1:强蓝色荧光。

[0540] 参考样品2:紫外光灯在白色样品上反射的紫罗兰色。

[0541] 发明实施例1:深绿色荧光。

[0542] 发明实施例2:深绿色荧光/深黄色荧光。

[0543] 比较例:非常微弱的荧光。

[0544] 仅掺有铋离子的氧化锆材料相比于未掺有铋的相同材料显示出深蓝色荧光。这表明添加铋离子导致得到发出荧光的氧化锆材料(参见参考实施例1和2)。

[0545] 当铁离子浓度处于或超过Vita™经典色板上的A1牙齿颜色水平时(例如,A3、B3),掺有铋离子并用铁离子基着色溶液着色的氧化锆材料的荧光量不足以用于牙科应用(参见比较例)。

[0546] 相比于此,结合掺有铋的氧化锆材料使用铋离子基着色溶液可产生更深的颜色(例如Vita™经典色板上的B3牙齿颜色),同时维持高强度的荧光(参见发明实施例1)。