



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107920868 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680029788.6

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2016.05.20

代理人 麦振声 黄念

(30)优先权数据

102015108178.4 2015.05.22 DE

(51)Int. Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.22

A61C 5/77(2017.01)

A61C 13/01(2006.01)

A61K 6/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/061403 2016.05.20

A61K 6/027(2006.01)

A61K 6/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/188892 EN 2016.12.01

C03C 3/097(2006.01)

C03C 4/00(2006.01)

C03C 10/04(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

(71)申请人 登士柏西诺德公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 德国萨有限责任公司

(72)发明人 M.福尔曼 U.舒泽

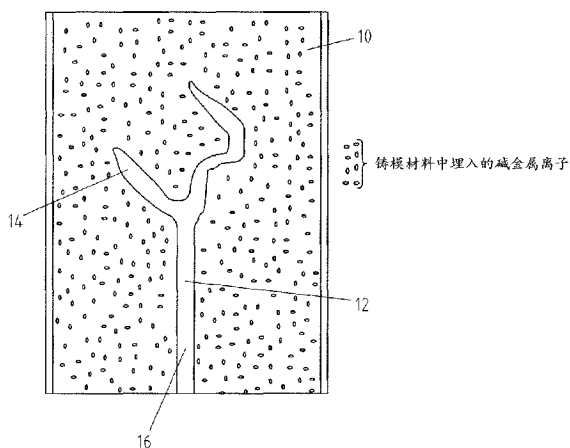
权利要求书3页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

制造牙科结构的方法和牙科结构

(57)摘要

本发明涉及制造牙科结构的方法,其用具有所述结构的阴形的空腔进行,所述空腔在铸模材料中形成,其中可流动的硅酸锂玻璃陶瓷被压入所述空腔中。由此通过用碱金属离子代替锂离子在该陶瓷结构中产生压缩表面应力,其中该模型富含碱金属化合物和/或该模型被含有碱金属离子的材料的层覆盖。



1. 制造牙科结构例如顶盖或牙冠的方法,其使用具有所述结构的阴形的空腔进行,所述空腔使用规定了空腔的形状并可被去除的模型在铸模材料中形成,其中可流动的硅酸锂玻璃陶瓷被压入所述空腔中,

其特征在于:

通过用更大直径的碱金属离子代替锂离子在该陶瓷结构中产生表面压缩应力,其中该模型富含碱金属化合物或该模型被含有碱金属离子的材料的层覆盖。

2. 根据权利要求1所述的方法,

其特征在于:

为了形成覆盖模型的层,使用含有钾离子的材料,并且该材料含有或包含至少一种来自一组无机或有机酸的盐,例如硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐或盐酸盐。

3. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

使用无机或有机酸的一种或多种盐的形式的碱金属化合物,例如硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐或盐酸盐。

4. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

所述层按厚度D施加,其中 $10\ \mu\text{m} \leq D \leq 100\ \mu\text{m}$ 。

5. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

模型或覆盖模型的层中的碱金属离子的重量百分比在0.5-10重量%的范围内。

6. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

硅酸锂玻璃陶瓷由玻璃熔体生产,所述玻璃熔体含有至少 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 K_2O ,至少一种成核剂如 P_2O_5 ,至少一种稳定剂如 ZrO_2 ,以及至少一种着色金属氧化物如 CeO_2 和/或 Tb_4O_7 作为起始组分。

7. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

所述玻璃熔体含有以下重量百分比的起始组分

- SiO_2 50-80, 优选52-70, 特别优选56-61

成核剂, 例如 P_2O_5 , 0.5-11, 优选3-8, 特别优选4-7

- Al_2O_3 0-10, 优选0.5-5, 特别优选1.5-3.2

- Li_2O 10-25, 优选13-22, 特别优选14-21

- K_2O 0-13, 优选0.5-8, 特别优选1.0-2.5

- Na_2O 0-1, 优选0-0.5, 特别优选0.2-0.5

- ZrO_2 0-20, 优选4-16, 特别是6-14, 特别优选8-12

- CeO_2 0-10, 优选0.5-8, 特别优选1.0-2.5

- Tb_4O_7 0-8, 优选0.5-6, 特别优选1.0-2.0

- 任选地, 一种或多种碱土金属的一种或多种氧化物, 所述碱土金属选自镁、钙、锶、钡, 0-20, 优选0-10, 特别优选0-5,

- 任选地,选自 B_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 和氟化物的一种或多种添加剂,0-6,优选0-4,

- 任选地,原子序数为57、59-64、66-71的稀土金属,特别是镧、铈、镨、铈和铕的一种或多种氧化物,0-5,优选0-3。

8. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

所述玻璃熔体含有以下重量百分比的起始组分

SiO_2	58.1 ± 2.0
P_2O_5	3.0 ± 1.5
Al_2O_3	4.0 ± 2.5
Li_2O	16.5 ± 4.0
K_2O	2.0 ± 0.2
ZrO_2	10.0 ± 0.5
CeO_2	0-3, 优选 1.5 ± 0.6
Tb_2O_3	0-3, 优选 1.2 ± 0.4
Na_2O	0-0.5, 优选 0.2-0.5

9. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

由玻璃熔体形成粒料,并且粒料在温度 T_{W1} 下进行至少第一热处理 $W1$,持续时间 t_{w1} ,其中 $620^\circ C \leq T_{W1} \leq 800^\circ C$,特别是 $650^\circ C \leq T_{W1} \leq 750^\circ C$,和/或 $1 \text{分钟} \leq t_{w1} \leq 200 \text{分钟}$,优选 $10 \text{分钟} \leq t_{w1} \leq 60 \text{分钟}$ 。

10. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

第一热处理 $W1$ 以两个步骤进行,其中特别是在第一步骤中温度 T_{St1} 为 $630^\circ C \leq T_{St1} \leq 690^\circ C$,和/或在第二步骤中温度 T_{St2} 为 $720^\circ C \leq T_{St2} \leq 780^\circ C$ 和/或至温度 T_{St1} 的加热速率 A_{St1} 为 $1.5 \text{K/分钟} \leq A_{St1} \leq 2.5 \text{K/分钟}$ 和/或至温度 T_{St2} 的加热速率 A_{St2} 为 $8 \text{K/分钟} \leq A_{St2} \leq 12 \text{K/分钟}$ 。

11. 根据上述权利要求中至少一项所述的方法,

其特征在于:

在第一热处理 $W1$ 之后硅酸锂玻璃陶瓷粒料在温度 T_{W2} 下进行第二热处理 $W2$,持续时间 t_{w2} ,其中 $800^\circ C \leq T_{W2} \leq 1040^\circ C$,优选 $800^\circ C \leq T_{W2} \leq 870^\circ C$,和/或 $5 \text{分钟} \leq t_{w2} \leq 200 \text{分钟}$,优选 $5 \text{分钟} \leq t_{w2} \leq 30 \text{分钟}$ 。

12. 硅酸锂玻璃陶瓷的牙科陶瓷结构,特别是顶盖或牙冠,

其特征在于:

通过用更大直径的碱金属离子代替锂离子在牙科陶瓷结构中产生表面压缩应力。

13. 根据权利要求12所述的牙科陶瓷结构,

其特征在于:

碱金属离子是Na、K和/或Rb离子。

14. 根据权利要求12或13所述的牙科陶瓷结构,

其特征在于:

从表面向下至 $10 \mu\text{m}$ 深度的代替锂离子的碱金属离子的百分比为范围5-20重量%,和/或距离表面8- $12 \mu\text{m}$ 的深度处存在的碱金属离子为范围5-10重量%,和/或距离表面12- $14 \mu\text{m}$

的深度处存在的碱金属离子为范围4-8重量%，和/或距离表面14-18 μm 的深度处碱金属离子的范围在1-3重量%之间，其中碱金属离子的重量百分比逐层地减小。

15. 根据权利要求12至14中至少一项所述的牙科陶瓷结构，

其特征在于：

所述牙科陶瓷结构压靠金属或陶瓷的牙科支架，压在其上或压在其周围。

制造牙科结构的方法和牙科结构

[0001] 发明背景

本发明涉及一种制造牙科结构,例如顶盖或牙冠的方法,其使用具有所述结构的阴形的空腔进行,所述空腔在使用规定了空腔的形状并可被去除的模型的情况下在铸模材料(包埋物质)中形成,其中可流动的硅酸锂玻璃陶瓷被压入所述空腔中。本发明还涉及硅酸锂玻璃陶瓷的牙科陶瓷结构,特别是顶盖或牙冠。

[0002] EP 1 543 797 A1公开了一种用于制造牙科陶瓷结构的方法,特别是用于压靠金属或陶瓷支架压在其上或压在其周围的方法,其中通过至少一个供给通道将可流动的陶瓷压入空腔,所述空腔对应于在马弗炉中的相应结构的阴形。

[0003] CH 668 699 A5 (= EP 0231 773 A1)公开了一种在可固化铸模材料中提供有陶瓷塞的蜡模型。在铸模材料已经固化之后,移除该塞,从而留下填充通道。蜡通过加热烧掉,从而留下模腔。将陶瓷材料引入到填充通道中,并借助于高度耐熔融的陶瓷柱塞将塑化的陶瓷材料压入空腔中。

[0004] I.L. Denry等, Enhanced Chemical Strengthening of Feldspathic Dental Porcelain, J Dent Res, October 1993, 第1429-1433页,和R.R. Seghi等, Effects of Ion Exchange on Hardness and Fracture Toughness of Dental Ceramics, The International Journal of Prosthodontics, Volume 5, No. 4, 1992, 第309-314页的出版物公开了由长石玻璃类型组成的复合陶瓷的研究,其中可能存在石榴石沉淀。为了提高强度,建议以两步骤方法,用锂离子代替钠离子,然后用钾离子代替锂离子。较小的离子也可以被铷离子代替。如果使用氧化铷,则能够使强度提高最多80%。然而,铷具有增加陶瓷的热膨胀系数的缺点。

[0005] EP 2 062 665 A1公开了一种用于制造铸模的陶瓷铸模材料及其制造方法。所述铸模材料由陶瓷颗粒混合物、粘合剂和混合流体制成,所述混合流体含有至少一种碱金属多磷酸盐。

[0006] DE 30 15 529 A1公开了一种改善牙科陶瓷的机械强度的方法。在这种方法中,修复体涂上釉质,使釉质中有碱金属离子交换。为此,将修复体浸入温度在200℃和釉质转变点之间的熔盐浴中。

[0007] 硅酸锂玻璃陶瓷作为陶瓷材料的使用已被证明在牙科技术中使用。来自玻璃陶瓷的粒料可以通过上述方法压入空腔中。

[0008] 发明简述

本发明的目的在于提供一种上述类型的方法和其中使用硅酸锂玻璃陶瓷作为陶瓷的牙科结构,其在结构制造后具有高强度。与已知的硅酸锂玻璃陶瓷相比,通过简单的措施可以实现强度增加。

[0009] 为了实现这个目的,主要提出通过用碱金属离子代替锂离子在陶瓷结构中产生压缩表面应力,其中铸模材料富含碱金属化合物和/或模型被含有碱金属离子的材料的层覆盖。

[0010] 特别地,本发明提供了使用含有钾离子的材料来形成产生表面压缩应力的层。

[0011] 为了使锂离子被更大的离子代替到必要的程度,从而通过表面压缩应力的发生实现所需的强度增加,使用无机或有机酸的盐形式的碱金属化合物,如硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐或盐酸盐,并且以层厚度D (其中 $10\ \mu\text{m}\leq D\leq 100\ \mu\text{m}$)施加。

[0012] 特别地,在铸模材料/模型/层中的碱金属离子例如钾离子、钠离子、铯离子或铷离子的百分比在0.5-10重量%的范围内。

[0013] 该模型特别是已知得自环(马弗炉)系统的蜡模型。

[0014] 令人惊讶地发现,当存在于硅酸锂玻璃陶瓷的成型体中的锂离子被更大的碱金属离子代替时,产生预应力并由此产生表面压缩应力,导致强度显著增加。

[0015] 特别地,本发明的特征在于待压制的陶瓷材料如粒料由具有以下重量百分比组成的玻璃熔体得到:

- SiO_2 50-80, 优选地52-70, 特别优选56-61
- 成核剂, 例如 P_2O_5 , 0.5-11, 优选地3-8, 特别优选4-7
- Al_2O_3 0-10, 优选地0.5-5, 特别优选1.5-3.2
- Li_2O 10-25, 优选地13-22, 特别优选14-21
- K_2O 0-13, 优选地0.5-8, 特别优选1.0-2.5
- Na_2O 0-1, 优选地0-0.5, 特别优选0.2-0.5
- ZrO_2 0-20, 优选地4-16, 特别是6-14, 特别优选8-12
- CeO_2 0-10, 优选地0.5-8, 特别优选1.0-2.5
- Tb_4O_7 0-8, 优选地0.5-6, 特别优选1.0 - 2.0
- 任选地, 一种或多种碱土金属的一种或多种氧化物, 所述碱土金属选自镁、钙、锶和钡, 0-20, 优选地0-10, 特别优选0-5,
- 任选地, 选自 B_2O_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 和氟化物的一种或多种添加剂, 0-6, 优选地0-4
- 任选地, 原子序数为57、59-64、66-71的稀土金属, 特别是镧、铈、镨、铈和铈的一种或多种氧化物, 0-5, 优选地0-3

其中总和为100重量%。

[0016] “任选地, 一种或多种氧化物”是指在玻璃熔体中包含一种或多种氧化物不是绝对必要的。

[0017] 以重量百分比计的下列组成是特别优选的:

SiO_2	58.1 ± 2.0
P_2O_5	5.0 ± 1.5
Al_2O_3	4.0 ± 2.5
Li_2O	16.5 ± 4.0
K_2O	2.0 ± 0.2
ZrO_2	10.0 ± 0.5
CeO_2	0-3, 优选地 1.5 ± 0.6
Tb_4O_7	0-3, 优选地 1.2 ± 0.4 ,
Na_2O	0-0.5, 优选地0.2-0.5

其中总和为100重量%。

[0018] 为了得到粒料,将玻璃熔体倒入相应的模具中。在冷却至室温之后,将如此得到的粒料在温度 T_{w1} 下至少进行第一热处理 $W1$,持续时间 t_{w1} ,其中 $620^{\circ}\text{C} \leq T_{w1} \leq 800^{\circ}\text{C}$,特别是 $650^{\circ}\text{C} \leq T_{w1} \leq 750^{\circ}\text{C}$ 和/或 $1\text{分钟} \leq t_{w1} \leq 200\text{分钟}$,优选 $10\text{分钟} \leq t_{w1} \leq 60\text{分钟}$ 。

[0019] 这一步骤导致晶核和偏硅酸锂晶体的形成。

[0020] 特别是为了获得最终结晶,特别是产生焦硅酸锂晶体或将偏硅酸盐晶体转化为焦硅酸盐晶体,在第一热处理 $W1$ 之后使硅酸锂玻璃陶瓷坯料在温度 T_{w2} 下经时间 t_{w2} 进行第二热处理 $W2$,其中 $800^{\circ}\text{C} \leq T_{w2} \leq 1040^{\circ}\text{C}$,优选 $800^{\circ}\text{C} \leq T_{w2} \leq 900^{\circ}\text{C}$ 和/或 $2\text{分钟} \leq t_{w2} \leq 200\text{分钟}$,优选 $3\text{分钟} \leq t_{w2} \leq 30\text{分钟}$ 。

[0021] 对于导致预结晶/最终结晶的热处理步骤,优选选择以下温度值和加热速率。关于第一热处理 $W1$,特别提供两步法,其中第一保持阶段在 640°C 至 680°C 的范围内,并且第二保持阶段在 720°C 至 780°C 的范围内。在每个保持阶段中,加热的坯料在一定的温度下保持一段时间;在第一阶段中,优选在35-45分钟之间,在第二阶段中优选在15-25分钟之间。

[0022] 上述类型的牙科陶瓷结构的特征特别在于,通过用碱金属离子代替锂离子而在牙科陶瓷结构中产生表面压缩应力。

[0023] 为了使表面压缩应力达到所需的程度,碱金属离子是Na、K和/或Rb离子。

[0024] 本发明的一个特定方面在于,从表面向下至 $10\mu\text{m}$ 深度的代替锂离子的碱金属离子的百分比为范围5-20重量%,和/或距离表面8- $12\mu\text{m}$ 的深度处存在的碱金属离子为范围5-10重量%,和/或距离表面12- $14\mu\text{m}$ 的深度处存在的碱金属离子为范围4-8重量%,和/或距离表面14- $18\mu\text{m}$ 的深度处碱金属离子的范围为1-3重量%,其中碱金属离子的重量百分比逐层地减小。

[0025] 本发明的特征还在于通过上述方法步骤得到的粒料,其然后压制以形成牙科陶瓷结构。

[0026] 本发明的进一步的方面、优点和特征不仅从权利要求和从它们得到的特征(单独和/或组合)得出,而且从下面的示例性实施方案中得出。

[0027] 按重量百分比如下的起始组合物

SiO ₂	59.8
P ₂ O ₅	5.5
Al ₂ O ₃	3
Li ₂ O	15.1
K ₂ O	1.2
ZrO ₂	9.7
B ₂ O ₃	2.7
Na ₂ O	0.2
CeO ₂	1.4
Tb ₄ O ₇	1.4
Pr ₆ O ₁₁	0.1
Y ₂ O ₃	0.4
V ₂ O ₅	0.3
MnO ₂	0.1

在鼓式混合机中混合,直至得到视觉上均匀的混合物。

[0028] 将该混合物倒入耐高温铂合金坩锅中,在1500℃的温度下熔融5小时。然后将熔体倒入模具中以得到具有以下尺寸的矩形棒:长度15mm,宽度4.1mm,高度1.2mm。使棒冷却,取出并进行两个热处理步骤;在第一热处理步骤中,它们以2K/分钟的速率加热到660℃并在该温度下保持40分钟。然后将它们以10K/分钟的加热速率加热到750℃。样品在此温度下保持20分钟。这些热处理,被称为第一热处理步骤,影响成核,并形成偏硅酸锂晶体。然后在850℃的温度下进行最终结晶8分钟,从而形成焦硅酸锂晶体或由偏硅酸锂晶体形成焦硅酸锂晶体。然后将它们冷却至室温。然后通过ISO 6872中给出的方法测定棒的三点弯曲强度。为此,将样品(棒)以10mm的间距安装在两个支撑件上。加载活塞作用在棒之间的样品上,与样品接触的尖端半径为0.8mm。平均弯曲强度值为165 N/mm²,标准偏差为10 N/mm²。

[0029] 采用相同的方法获得粒料,用于压入具有棒尺寸的空腔。

[0030] 包含磷酸盐结合的方石英的包封空腔的铸模材料富含重量百分比为1%的钾离子。将含粒料的铸模材料引入到压制炉中。然后以大约900℃的压制温度将塑化的粒料压入空腔中。然后冷却到室温,除去硅酸锂玻璃陶瓷体(样品),并如前所述进行三点弯曲强度测定。准备并测试了十个这样的样品。平均弯曲强度值为195 N/mm²,标准偏差为15 N/mm²。

[0031] 样品的显微照片进一步显示,从表面向下到10μm至15μm的深度,钾离子的百分比在6.5-8重量%的范围内。

[0032] 在第二个测试系列中,将与样品尺寸相对应的蜡体作为模型埋入铸模材料中,然后将蜡在引入铸模材料和蜡体的炉中燃烧掉。该蜡富含钾离子,钾离子占1重量%。然后如上所述将塑化的硅酸锂玻璃陶瓷粒料压入空腔中,并在冷却并除去样品体后,按ISO 6872中所述测定三点弯曲强度。10个样品的平均弯曲强度值为215 N/mm²,标准偏差为15 N/mm²。

[0033] 在进一步的测试系列中,蜡模型没有富含钾离子,而是蜡模型被含有钾离子的盐层覆盖。使用硝酸钾作为盐,层厚度为100μm。

[0034] 在烧掉蜡之后,作为其结果(对于测试系列2),钾离子扩散到限定空腔的铸模材料的壁中,如已经描述的通过压制硅酸锂玻璃陶瓷粒料制备了十个样品。

[0035] 如已经描述的那样进行的三点测量产生230 N/mm²的平均弯曲强度值,标准偏差为20 N/mm²。

[0036] 附图简述

本发明的进一步的细节、优点和特征不仅可以在权利要求、其中存在的特征(单独和/或组合)中找到,而且可以在附图中存在的优选实施方案的以下描述中找到,其中:

图1显示了具有空腔的硬化的铸模材料,

图2示出了阳模型的第一实施方案,和

图3示出了阳模型的第二实施方案。

[0037] 优选实施方案的描述

图1是具有空腔12的硬化铸模材料10的横截面图。空腔12的上部是要制造的牙科结构的阴模14。下部是浇口通道16,用于将塑化的硅酸锂玻璃陶瓷粒料压入阴模14中。具有浇口通道16的阴模14在相应的阳模型放置于马弗模具中之后形成,马弗模具的内部空间充满铸模材料。铸模材料硬化后,马弗模具被去除,硬化的铸模材料被加热,使得阳模型的材料能够熔化并流出铸模材料。硅酸锂玻璃陶瓷然后被压入由此形成的空腔。具有浇口部分22,24

的相应的阳模型18,20示于图2和3中。

[0038] 根据图2要制造的牙科结构的阳模型18由富含碱金属化合物的蜡或类似材料制成。根据图3,阳模型20由蜡或类似材料制成,并被包含碱金属离子的材料的层覆盖。与阴模的浇口通道16相对应的棒状部件22,24由蜡或类似材料制成,并且必须不含有碱金属离子。

[0039] 根据本发明的另一方面,铸模材料也可以分别含有碱金属化合物和离子,或分别含有阳模型18,20的碱金属化合物和/或离子的替代物。

[0040] 为了制造牙科结构,将硅酸锂玻璃陶瓷压入空腔12中。为此,将铸模材料10引入炉中,以便在硅酸锂玻璃陶瓷已经变成可流动之后通过浇口通道16将其压入空腔12。由于阳模型18,20和/或铸模材料10的材料分别包含碱金属离子和化合物,陶瓷材料的锂离子被碱金属离子代替,结果产生表面压缩应力。

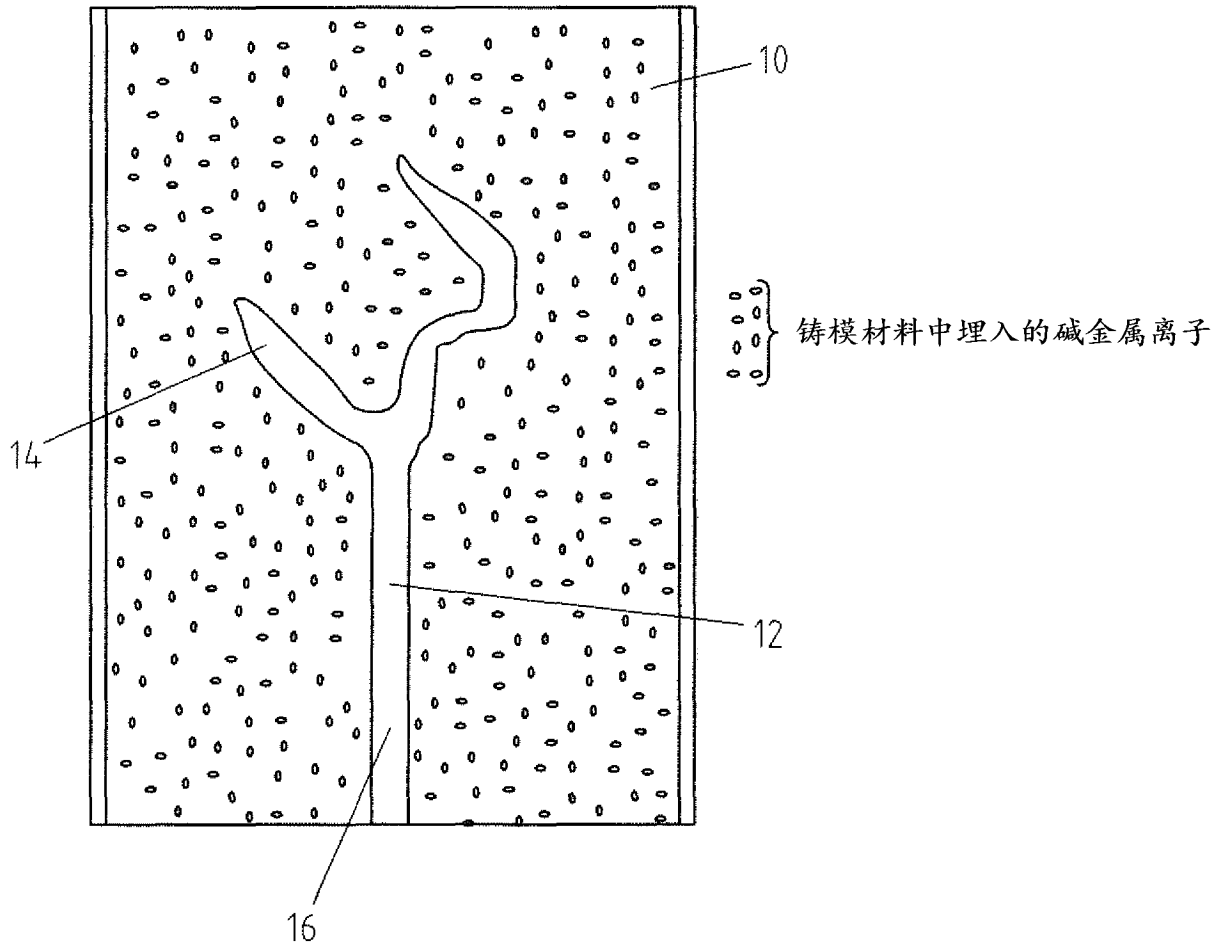



图 1

 蜡中埋入的碱金属离子

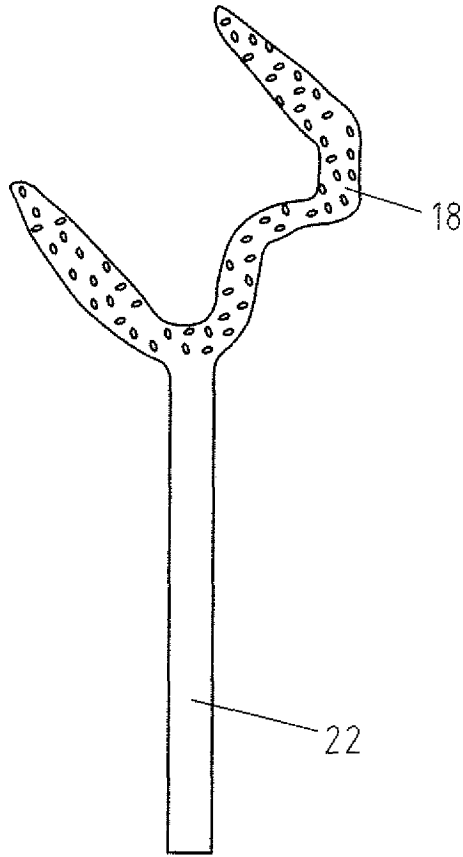


图 2

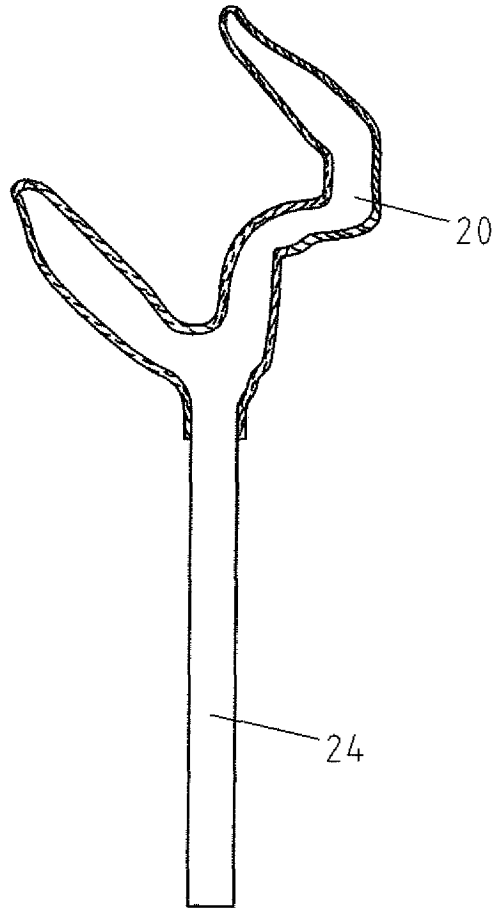


图 3