



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102976618 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201210533837. 3

CN 101938971 A, 2011. 01. 05,

(22) 申请日 2012. 12. 11

CN 101094818 A, 2007. 12. 26,

(73) 专利权人 安泰科技股份有限公司

US 5314474 A, 1994. 05. 24,

地址 100081 北京市海淀区学院南路 76 号

JP 2007269675 A, 2007. 10. 18,

专利权人 北京安泰生物医用材料有限公司

US 5296026 A, 1994. 03. 22,

(72) 发明人 陈冬冬 仇越秀 梁新杰 张妮

US 20050142077 A1, 2005. 06. 30,

宋文娟 李强 高春雷 储云龙

CN 1130055 A, 1996. 09. 04,

审查员 王大龙

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387

代理人 刘春成 温泉

(51) Int. Cl.

C03C 12/00(2006. 01)

A61K 6/033(2006. 01)

A61K 6/027(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20100152318 A1, 2010. 06. 17,

US 20100152318 A1, 2010. 06. 17,

US 20080255265 A1, 2008. 10. 16,

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体及其制备方法。属于无机非金属材料领域。该粉体按质量百分比由以下原料制成, Al₂O₃: 25 ~ 35%, SiO₂: 30 ~ 45%, MO : 5 ~ 8%, Na₂O : 2 ~ 8%, ZnO : 5 ~ 10%, P₂O₅: 3 ~ 9%, CaF₂: 5 ~ 15% ;其中 MO 为 SrO 和 CaO 中的一种或两种的混合物。该粉体的制备方法依次包括如下步骤: 备料、熔制、水淬、粉碎、表面处理、烘干、研磨、筛分。本发明与现有技术相比具有成本低、产品质量稳定、力学综合性能优良, 阻碍 X 射线, 持续氟离子释放, 粒度分布均匀, 适用于工业化大批量生产的优点。

1. 一种水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体,其特征在于,该粉体按质量百分比由以下原料制成, Al_2O_3 :30 ~ 32%, SiO_2 :30 ~ 38%, Na_2O :6 ~ 8%, ZnO :5%, P_2O_5 :5 ~ 7%, CaF_2 :7 ~ 12%, SrO :1 ~ 5%, CaO :2-7%,且 SrO 和 CaO 含量总和为 7-8%。

2. 根据权利要求 1 所述的水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体,其特征在于, SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为 1.8 ~ 2:1。

3. 根据权利要求 1 所述的水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体,其特征在于,所述粉体的粒度为 1 ~ 20 μm 。

4. 根据权利要求 3 所述的水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体,其特征在于,所述粉体的 D_{50} 为 5 ~ 8 μm 。

5. 权利要求 1-4 任一所述的水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体的制备方法,依次包括备料、熔制、水淬、粉碎、表面处理、烘干、研磨、筛分工序,其特征在于,

在所述粉碎工序中,将经所述水淬工序获得的玻璃料进行湿法球磨从而得到原始料浆;

在所述表面处理工序中,将所述原始料浆加水稀释,其中原始料浆与水的体积比为 8 ~ 10:1,再向稀释后的原始料浆中加入酸溶液,其中所述酸溶液的体积占所述稀释后的原始料浆的体积的 1 ~ 20%,在室温下搅拌 1 ~ 1.5h 后湿法筛分,沉淀过滤去除悬浮液体得到粉料。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述湿法球磨是指将经所述水淬工序获得的玻璃料加入具有球磨介质的快速研磨机中,并向快速研磨机加入液体介质,然后以 600 ~ 800r/min 的转速研磨 0.5 ~ 2.5h。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述液体介质为水和乙醇中的一种或两种的混合物;玻璃料、球磨介质和液体介质的重量比为 1:1.5 ~ 2:1 ~ 1.5。

8. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在所述表面处理工序中,所述酸溶液为醋酸溶液和 / 或盐酸溶液。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,所述酸溶液的浓度为 2%。

10. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,

在所述备料工序中,按上述配比将所述玻璃粉料的原料加入快速研磨机中研磨 0.5 ~ 1h,然后在 60 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空烘干;

在所述熔制工序中,将经过所述备料工序获得的烘干后的原料在 1400 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 1 ~ 2h,从而使原料熔化得到均匀一致的玻璃液;

在所述水淬工序中,将所述玻璃液倒入冷水中进行淬冷处理,从而获得玻璃块。

11. 根据权利要求 10 所述的制备方法,其特征在于,

在所述备料工序中,所述真空烘干的温度为 70 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

12. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,

在所述烘干工序中,将经过表面处理工序得到的粉料挤干后在 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 12 ~ 24h;

在所述研磨工序中,将经过烘干工序的得到的粉料放入快速研磨机中,以 300 ~ 500r/min 的转速研磨 10 ~ 30min;

在所述筛分工序中,采用 300 ~ 500 目筛子对研磨工序得到的粉料进行筛分。

水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属材料及其制备技术领域,特别涉及一种用于牙科的水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体及其制备方法。

背景技术

[0002] 牙科水基玻璃离子水门汀(简称玻璃离子, GIC)是一种广泛应用的齿科粘结修复材料,1972年,Wilson和Kent将GIC材料用于牙科,目前,牙科临床已经在多种情况下使用GIC,比如修复牙颈部缺损、修复乳牙、冠核成形、窝洞衬垫、冠桥粘固和窝沟封闭等。

[0003] 玻璃离子由粉剂和液剂组成。粉体即为氟铝硅酸盐玻璃粉,早期使用的液剂为聚丙烯酸水溶液,这种玻璃离子修复体是利用玻璃粉与聚丙烯酸发生酸碱反应形成聚羧酸水凝胶,然后在化学引发剂的作用下聚合产物与聚羧酸水凝胶彼此缠绕形成互贯聚合物的网络。粉液调和后约5分钟凝固,其中 H_2SiO_3 形成硅凝胶。粉液调和后,玻璃颗粒表面经聚酸侵蚀部分降解,释放 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 F^- 或金属氧化物复合物,其中 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 与含 $-COOH$ 基团的聚羧酸分子配位络合反应形成交联的聚酸盐凝胶网络基质(salt gel matrix)。 Al^{3+} 的结合位点(site bound)使基质可抵抗流动,这点与聚羧酸锌基质不同。固化反应完成缓慢,水门汀需经2周固化反应才完全。由于 Ca^{2+} 较容易析出,在固化初期(前3小时) Ca^{2+} 首先与聚羧酸交联,形成交联的聚羧酸钙凝胶基质,使新鲜调和的水门汀黏性增加,此反应非常迅速,此时的水门汀易吸水溶解。随着固化反应的继续进行,三价铝离子与聚羧酸进一步交联(至少再反应48小时),形成聚羧酸铝,水门汀才最终固化,并且坚硬不易溶解。反应时约20%~30%玻璃被酸攻击而分解。玻璃离子水门汀固化后最终形成结构复杂的复合物,复合物中未反应的玻璃颗粒被硅水凝胶包裹并通过含有水、氟化钙和聚丙烯酸铝的基质相结合在一起,材料也逐渐由糊状变为稳定、硬固的脆性材料。此种反应可形成良好的固位力,而且不必为降低微溶解而牺牲固位力或影响释氟抑龋性能。由于选用了玻璃粉,凝固后具有半透明性,色泽也与牙齿相似,生物相容性好,物理化学性能稳定等。

[0004] 上世纪70年代玻璃离子作为商品第一次出现在欧洲市场。上世纪80年代随着夹层修复技术的问世,玻璃离子水门汀的研究又进一步深入。进入21世纪后,随着国人对口腔健康的重视越来越高,玻璃离子在我国也得到了广泛的应用,国内对玻璃离子的研究也开始蓬勃发展。调查表明,我国自然人中牙体缺损口腔疾病约占24%-53%,而牙体缺损修复术大多都要用到玻璃离子。性能优越的玻璃离子修复材料将成为牙体缺损修复不可缺少的一种产品。目前富士、3M、Kerr公司推出了高性能的玻璃离子产品被广泛应用。但是由于富士、3M、Kerr公司的玻璃离子产品价格昂贵,目前每套玻璃离子的价格在500~800元左右,并且上述几家公司有联手垄断,控制中国市场的倾向。目前临床应用以富士公司GC II型玻璃离子水门汀为主,其产品组成为 Al_2O_3 (50~55)%、 SiO_2 (30~35)%、 SrO (8~10)%、 ZnO (4.5~6.5)%、其他氧化物(0~7.5)%,其特点是高强度、性能稳定,但是价格昂贵。因此,若能开发出性能合格、价格低廉的玻璃离子水门汀材料则可以极大地降低目前的临床修复费用,从而让更多的患者接受治疗,同时打破国外垄断。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体。该玻璃粉体成本低、产品质量稳定、力学综合性能优良,适用于工业化生产。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述玻璃粉体的制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 CaF_2 、 ZnO 、 P_2O_5 、 Na_2O 为口腔修复材料玻璃粉体的原料,该粉体按质量百分比由以下原料制成, Al_2O_3 :25 ~ 35%, SiO_2 :30 ~ 45%, MO :5 ~ 8%, Na_2O :2 ~ 8%, ZnO :5 ~ 10%, P_2O_5 :3 ~ 9%, CaF_2 :5 ~ 15%;其中 MO 为 SrO 和 CaO 中的一种或两种的混合物。

[0008] 优选地,该粉体按质量百分比由以下原料制成, Al_2O_3 :25 ~ 33%, SiO_2 :30 ~ 43%, MO :5 ~ 8%, Na_2O :2 ~ 8%, ZnO :5 ~ 9%, P_2O_5 :4 ~ 8%, CaF_2 :7 ~ 12%;

[0009] 优选地, SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为 0.5 ~ 2:1,示例性的 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为 0.5:1、0.7:1、1:1、1.5:1、1.8:1、2:1,这样可以有效提高体系的机械性能。

[0010] 优选地,所述粉体的粒度小于 20 μm ,所述粉体的粒度分布均匀, d_{50} 为 5 ~ 8 μm 。

[0011] 本发明得到的玻璃粉体与液剂混合固化后的净固化时间约为 3 ~ 5.5min,抗压强度为 170~230MPa。

[0012] 由于 Ca^{2+} 较容易析出,在固化初期 Ca^{2+} 首先与聚羧酸交联,形成交联的聚羧酸钙凝胶基质,使新鲜调和的水门汀黏性增加,此反应非常迅速。因此通过对玻璃离子粉体中 CaF_2 的精确控制,可以精确调控玻璃离子水门汀调和后的固化时间;随着固化反应的继续进行, Al^{3+} 与聚羧酸进一步交联,形成聚羧酸铝, Al^{3+} 的结合位点使基质可抵抗流动,形成良好的固位力,因此可以通过对 Al_2O_3 的精确控制,来调控固化后玻璃离子水门汀的抗压强度。

[0013] 该玻璃粉体中还加入了高原子序数的金属氧化物 ZnO 、 SrO 和金属氟化物 (CaF_2),可以使固化后的玻璃离子水门汀具有 X 射线阻碍性和持续 F^- 释放的特性。

[0014] 除上述特性外,该玻璃离子粉体在与液剂调和后还具有以下特性:

[0015] (1) 溶解性

[0016] 水在玻璃离子水门汀中具有十分重要的作用,它是反应物的溶剂,能与 Al^{3+} 络合形成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;能水化反应产物, OH^- 替代 $-\text{COO}^-$ 后能破坏所形成的离子键,使离子键强度降低。因此,水能直接影响 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 与聚酸间的化学反应,对玻璃离子水门汀的性能将产生重要的影响。

[0017] 一般情况下,玻璃离子水门汀初期凝固需要 8 ~ 15min,在此期间,无论有无保护剂,若隔湿措施不完善,遇水侵袭则会使性能大为降低。同种玻璃离子水门汀被水侵袭时间越早则溶解性越高,待其完全固化后与水接触,由于此时 GIC 基质已形成较多,表面凝胶形成比较完善,而且固化是由表面向内部逐渐进行的,所以即使发生溶解,其溶解率也在临床可接受范围。

[0018] (2) 对牙髓刺激性

[0019] 玻璃离子粉体对牙髓刺激性小。且可释放一定量的氟离子,具有一定的抗菌性,且与边缘密合性较好,不易产生继发龋。因此,临床上常作为间接盖髓剂,但刺激性小不等于无刺激,直接盖髓仍用氢氧化钙。

[0020] (3) 粘接性

[0021] 玻璃离子水门汀与牙本质的黏结有多种模式。玻璃离子中的聚丙烯酸除与玻璃粒上的钙铝离子反应外,还可与牙本质中的羟基磷灰石上的钙离子结合,形成化学性黏结。甚至还可与牙本质胶原中的羧基、氨基发生反应,而获得较高的黏结力。有实验显示,经过表面预处理的黏结面比未经过表面预处理的黏结面相比,可获得更强的黏结力。这可能是由于经过表面处理后黏结面表层水流动性增强,不易形成玷污层,而玻璃离子水门汀为亲水性,固化前与水接触可影响其黏结性。

[0022] (4) 力学性能

[0023] 口腔材料的应用很大程度上取决于材料的力学性能是否和人体天然牙相匹配,因此研究开发与天然牙的力学性能相匹配并同时具有生物活性的材料是生物材料研究领域的重点。玻璃离子水门汀在力学性能方面表现出了一定的优势。尤其是在冠、桥、嵌体等固定修复体的粘接方面,由于玻璃离子水门汀中的聚丙烯酸除与玻璃粒上的钙铝离子反应外,还可与牙本质中的羟基磷灰石上的钙离子结合,形成化学性黏结。甚至还可与牙本质胶原中的羧基、氨基发生反应,从而获得较高的黏结力,是目前临床应用最广泛的口腔粘接材料。

[0024] 本发明的玻璃粉体中的各原料组分在玻璃离子水门汀体系中的作用如下:

[0025] SiO_2 : 玻璃形成体,它对形成稳定的玻璃来说是关键的。玻璃的 SiO_2 含量少于 0.1wt%,玻璃会变得不稳定,在合理的含量范围内,随着 SiO_2 含量的增加玻璃的软化点会升高,黏度变大,玻璃的化学稳定性和热稳定性增加,耐酸性增强,熔炼温度增高。

[0026] Al_2O_3 : 增加玻璃离子水门汀固化后的抗压强度和耐酸性,随着 Al_2O_3 含量的增加,玻璃离子水门汀固化后的抗压强度也随着增加。但 Al_2O_3 的增加也会导致玻璃熔制时不均匀的现象。

[0027] SrO 、 ZnO : 使固化后的玻璃离子水门汀具有 X 射线阻碍性。

[0028] Na_2O : 降低了玻璃熔制时的熔点,增加了玻璃液的流动性,这样大大降低了能量的消耗。

[0029] P_2O_5 : 与 Ca^{2+} 结合形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 提高体系生物相容性。

[0030] CaO 、 CaF_2 : 控制玻璃离子水门汀的固化时间,持续释放氟离子,预防龋齿。

[0031] 本发明得到的玻璃粉体可用于任何剂型的玻璃离子水门汀,比如可以用于水调和型玻璃离子水门汀,也可以与任何玻璃离子水门汀液剂混合使用,比如市售的富士公司 GC II 型玻璃离子水门汀液剂、发明专利 CN1451368 中公开的液剂、发明专利 CN 1679466 中公开的液剂、发明专利 CN102174141 中公开的液剂等,其中玻璃粉体与液剂混合的重量比为 (2 ~ 4) : 1,调和的方法按照本领域常规方法进行。

[0032] 上述玻璃粉体的制备方法依次包括如下工序: 备料、熔制、水淬、粉碎、表面处理、烘干、研磨、筛分,其中,

[0033] 在所述粉碎工序中,将经所述水淬工序获得的玻璃料进行湿法球磨从而得到原始料浆,优选地,湿法球磨是指将玻璃料加入具有球磨介质的快速研磨机中,并向快速研磨机加入液体介质,然后以 600 ~ 800r/min 的转速研磨 0.5 ~ 2.5h, 示例性的转速可以为 620r/min、650r/min、670r/min、690r/min, 研磨时间可以为 0.6h、0.8h、1.5h、1.8h、2.2h、2.4h;

[0034] 在所述表面处理工序中,将所述原始料浆加水稀释,其中原始料浆与水的体积比为 (8 ~ 10) : 1,再向稀释后的原始料浆中加入酸溶液,其中所述酸溶液的体积占所述稀释

后的原始料浆的体积的 1 ~ 20%，示例性的可以为 2%、6%、8%、10%、15%、18%，在室温下搅拌 1 ~ 1.5h 后湿法筛分，沉淀过滤去除悬浮液体得到粉料。

[0035] 更优选地，在所述粉碎工序中，所述球磨液体介质为水和乙醇中的一种或两种的混合物；玻璃料、球磨介质和液体介质的重量比为 1:1.5 ~ 2:1 ~ 1.5，示例性的可以为 1:1.6:1、1:1.7:1.5、1:1.8:1.2、1:2:1、1:1.8:1.5；所述球磨介质可以是氧化锆球石。

[0036] 优选地，在所述表面处理工序中，所述酸溶液为醋酸溶液和 / 或盐酸溶液，更优选地，所述酸溶液的浓度为 2%。

[0037] 优选地，在所述备料工序中，按上述配比将所述玻璃粉料的原料加入快速研磨机中研磨 0.5 ~ 1h，然后在 60 ~ 120℃ 条件下真空烘干，所述真空烘干的温度优选为 70 ~ 90℃，示例性的烘干温度可以为 70℃、80℃、90℃、100℃、110℃。

[0038] 优选地，在所述熔制工序中，将经过所述备料工序获得的烘干后的原料在 1400 ~ 1600℃ 条件下保温 1 ~ 2h，从而使原料熔化得到均匀一致的玻璃液，示例性的熔制温度可以为 1410 ~ 1420℃、1450 ~ 1465℃、1520 ~ 1530℃、1560 ~ 1565℃、1580 ~ 1595℃、1415℃、1455℃、1480℃、1490℃、1550℃、1568℃、1585℃、1590℃，保温时间可以为 1.2h、1.5h、1.8h；高温熔制的设备可以为铂金坩埚并将其在电阻炉内加热。

[0039] 优选地，在所述水淬工序中，将所述玻璃液倒入冷水中进行淬冷处理，从而获得玻璃块。

[0040] 优选地，在所述烘干工序中，将经过表面处理工序得到的粉料挤干后在 60 ~ 80℃ 条件下烘干 12 ~ 24h，示例性的烘干温度可以为 65℃、68℃、70℃、75℃、78℃，烘干时间为 13h、15h、18h、20h、23h、24h；

[0041] 优选地，在所述研磨工序中，将经过烘干工序的得到的粉料放入快速研磨机中，以 300 ~ 500r/min 的转速研磨 10 ~ 30min，示例性的转速可以为 310 ~ 320r/min、350 ~ 370r/min、380 ~ 400r/min、450 ~ 470r/min、330r/min、360r/min、380r/min、410r/min、455r/min、485r/min、490r/min，研磨时间为 12min、15min、19min、22min、25min、28min、29min；

[0042] 优选地，在所述筛分工序中，采用 300 ~ 500 目筛子对研磨工序得到的粉料进行筛分。

[0043] 本发明的有益效果：与现有技术相比具有成本低、产品粒度分布均匀、质量稳定、与牙科水基玻璃离子水门汀液剂材料匹配固化后力学综合性能优良，可以形成互贯聚合物的网络，这种互贯聚合物的网络固位力好，增强了玻璃离子固化后的物理性能，降低了溶解性，提高了齿科材料的品质。另外，本发明的玻璃粉体阻碍 X 射线，持续氟离子释放，能够替代国外进口产品满足患者临床的需求，适用于工业化生产的优点。所制备的牙科水基玻璃离子水门汀玻璃粉体粒径 (d_{50}) 约为 5-8 μm ；与牙科水基玻璃离子水门汀液剂调和，净固化时间约为 3-5.5min，抗压强度约为 170-230MPa；达到国外进口同类产品的水平。可用于冠、桥、嵌体等固定修复体的粘接，牙体缺损的修复，如乳牙的充填、恒牙颈部楔状缺损的修复及 V、IV 类洞的充填修复，洞衬及垫底等。另外，本发明玻璃粉体的制备方法采用了湿法球磨和湿法筛分的方法，从而使制备出的粉体粒度分布均匀。

具体实施方式

[0044] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明并不限于此。

[0045] 实施例 1-4 玻璃粉体及其制备

[0046] 根据本发明牙科水基玻璃离子水门汀的玻璃粉体的化学原料组分,采用本发明的制备方法,制备了四批玻璃粉体即下面表格中的四个实施例。其中,

[0047] 表 1 为本发明四个实施例玻璃粉体的原料成分表;

[0048] 表 2-A 和表 2-B 为本发明玻璃粉体制备方法的四个实施例的工艺步骤和工艺参数表;

[0049] 表 3 为本发明实施例 3 制备的玻璃粉体的粒度分布情况。

[0050] 表 1 本发明玻璃粉体的原料成分表(质量 %)

成分 编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	CaF ₂	SrO	CaO
	实施例 1	25	43	5	9	4	9	2
实施例 2	33	33	2	7	8	11	6	0
实施例 3	30	38	6	5	7	7	5	2
实施例 4	32	30	8	5	5	12	1	7

[0052] 表 2-A 本发明玻璃粉体制备方法的工艺步骤和工艺参数表

实施 例编 号	备料		熔制		水淬	粉碎			
	研磨 时间 (h)	干燥 温度 (°C)	保温 温度 (°C)	保温 时间 (h)	—	液体 介质	玻璃料: 球磨 石: 液体介质 (重量比)	转 速 (r/min)	时间 (h)
1	0.5	70	1400	1	—	水	1: 1.5: 1	800	0.5
2	0.75	80	1500	1	—	乙醇	1: 1.7: 1	700	2
3	0.5	90	1600	2	—	乙醇	1: 2: 1.5	600	1.5
4	1	80	1450	1.5	—	水	1: 1.8: 1	750	1.75

[0054] 表 2-A 中“-”表示水淬步骤不在具体叙述,仅是将玻璃液倒入冷水中进行淬冷处理。

[0055] 表 2-B 本发明玻璃粉体制备方法的工艺步骤和工艺参数表

[0056]

实施例 编号	表面处理			烘干		研磨		筛分
	原始料 浆：水 (体积 比)	酸及含 量 (体积 %)	搅 拌 时 间 (h)	温 度 (°C)	保 温 时 间 (h)	转 速 (r/min)	时 间 (min)	筛 子 目 数
1	8: 1	醋酸, 1	1.5	60	24	500	10	400
2	9: 1	盐酸, 2	1	60	20	400	20	400
3	10: 1	盐酸, 4	1.5	70	15	300	30	300
4	10: 1	醋酸, 5	1	80	12	300	30	500

[0057] 表 3 本发明实施例 3 制备的玻璃粉体的粒度分布表

[0058]

编号	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
实施例 3	1.273 μm	5.008 μm	19.916 μm

[0059] 从表 3 中可以看出本发明制得的玻璃粉体的粒度分布均匀, D₅₀ 约为 5 μm。

[0060] 实施例 5-8 是实施例 1-4 制备的玻璃粉体的性能测试例。

[0061] 其中, 净固化时间的测定方法如下:

[0062] 首先, 将加热到 23°C ± 2°C 的金属模置于铝箔上, 再向金属模内注满受试水门汀糊剂, 并将其表面刮平。

[0063] 待调和结束后 60s 时, 将由金属模、铝箔片和水门汀试样组成的组合件置于金属固位块上, 并将之一起放入存储盒内。此外, 还应确保金属模、铝箔片和金属固位块之间的充分贴合。

[0064] 待调和结束 90s 时, 小心地将硬度计垂直向下移至水门汀的表面, 并滞留 5s。随后, 进行一次试测试, 以确定受试水门汀的近似固化时间, 并在 30s 内反复进行压痕试验, 直到用放大倍数为 2 倍的放大镜检查不到压头针在水门汀表面刻画出一完整的压痕环时为止。如有必要的话, 可以再压痕试验过程中对压头进行清洁处理。不过, 必须在 10s 时限之内, 并自近似固化时间前 30s 开始反复进行压痕试验。

[0065] 最后, 将自调和结束时直到压头在水门汀表面刻画不出一完整的压痕环时为止所需的时间, 记为受试试样的固化时间。

[0066] 抗压强度的测定方法如下:

[0067] 首先, 在室温 23°C ± 2°C 的环境下, 将按照本文要求的调和和方法调和后的受试水门汀糊剂在 60s 之内, 充填到内径为 4.0mm ± 0.1mm, 高 6.0mm ± 0.1mm 的对开模具中。

[0068] 为使对开模具内的水门汀混合料紧密无空隙, 免受空气泡的不良影响, 应该将最适用部分的混合料注入对开模具内。同时, 使用一适合的器具向一边用力压紧, 如此一直到对开模具被注满过量混合料时为止。然后, 在将装好料的对开模具置于金属底板上并继续加压。

[0069] 然后,刮去对开模边缘的混合料,盖上金属板并挤压,在将对开模具与金属板一并用夹具夹紧。待水门汀混合料调制结束后 120s 时,将上述组合件整个放入存储盒。

[0070] 待水门汀混合料调和结束后 60s 时,从对开模具上取下金属板,再将受试试样的端面磨平,使其端面平面与其长轴线垂直。打磨时,一般选用 400[#]湿的碳化硅砂纸为宜,但是无论如何不应把受试试样的端平面打磨的太粗糙。

[0071] 磨平而且凭目测检查没发现有空气泡或毛边增多时,则立即打开对开模具,取出受试试样,并剔除任一有缺陷的受试试样。

[0072] 如此制备的试样应立即浸没在 37℃ ±1℃ 温度的去离子水或蒸馏水中,持续浸泡 23h ±0.5h。

[0073] 待水门汀混合料调制结束后 24h 时,将每件端面平滑的受试试样夹于机械性能试验机的压板之间,并沿受试试样的长轴线施加压力。随后,记录受试试样碎裂时机械性能试验机的读数,即为试样的抗压强度。

[0074] 实施例 5

[0075] 取实施例 1 制得的玻璃粉体 3.3g,再取富士公司 GC II 型玻璃离子水门汀液剂 1.0g,将它们分别置于调拌纸上备用,用塑料调刀将粉体均匀的分成两部分,先将第一部分全加入液剂中混合 10 秒,再将余下的粉体加入其中混合 15-20 秒得到受试水门汀糊剂,按照上述方法测定玻璃粉体与液剂配合固化后的净固化时间和抗压强度,结果见表 4。

[0076] 实施例 6

[0077] 将实施例 5 中实施例 1 制得的玻璃粉体换为实施例 2 制备的玻璃粉体,其他与实施例 5 相同,性能测试结果见表 4。

[0078] 实施例 7

[0079] 将实施例 5 中实施例 1 制得的玻璃粉体换为实施例 3 制备的玻璃粉体,其他与实施例 5 相同,性能测试结果见表 4。

[0080] 实施例 8

[0081] 将实施例 5 中实施例 1 制得的玻璃粉体换为实施例 4 制备的玻璃粉体,其他与实施例 5 相同,性能测试结果见表 4。

[0082] 同时设定对比例:采用富士公司 GC II 型玻璃离子水门汀,粉剂与液剂的调和方法按照说明书进行,性能测试结果见表 4。

[0083] 表 4 本发明玻璃粉体与液剂配合固化后的性能测试结果

[0084]

序号	净固化时间(min)	抗压强度(MPa)
实施例 5	5.1	198
实施例 6	5.5	208
实施例 7	4.8	225
实施例 8	4.8	215

对比例	5.0	210
-----	-----	-----

[0085] 从表 4 中可以看出,本发明玻璃粉体与液剂配合固化后性能优良,达到了富士公司 GC II 型玻璃离子水门汀的水平。