



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0128455
 (43) 공개일자 2016년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) *A61C 13/00* (2006.01)
A61C 13/083 (2006.01) *A61C 13/09* (2006.01)
C03C 23/00 (2006.01) *C03C 3/083* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
A61C 13/0006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7030031(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2012년10월11일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2014-7012102
 원출원일자(국제) 2012년10월11일
 심사청구일자 2014년05월30일

(85) 번역문제출일자 2016년10월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070224
 (87) 국제공개번호 WO 2013/053868
 국제공개일자 2013년04월18일

(30) 우선권주장
 11185340.4 2011년10월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
이보클라 비바덴트 아게
 리히텐슈타인 산 벤데러슈트라쎄 2 (우편번호 에 프엘 9494)

(72) 발명자
리츠버거, 크리스찬
 스위스, 씨에이치-9472 그랩스, 스피탈스트라쎄 60

아펠, 엘케
 스위스, 씨에이치-9479 오버산, 프라다베그 10
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
권혁록, 이정순

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **6가 금속 산화물을 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹 및 리튬 실리케이트 유리**

(57) 요약

본 발명은 특정한 6가 원소 산화물 함량을 갖고, 저온에서 결정화되며 치과용 재료로서 특히 적합한 리튬 실리케이트 유리 세라믹 및 리튬 실리케이트 유리에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

A61C 13/083 (2013.01)

A61C 13/09 (2013.01)

C03C 10/00 (2013.01)

C03C 23/007 (2013.01)

C03C 3/083 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

C03C 4/0021 (2013.01)

(72) 발명자

홀란드, 울프램

리히텐슈타인, 에프엘-9494 산, 임 에셀르 26

라인버거, 볼커

리히텐슈타인, 에프엘-9490 바두즈, 마레스트라췌
34

명세서

청구범위

청구항 1

MoO₃, WO₃ 및 그의 혼합물로부터 선택된 6가 금속 산화물을 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 6.1 wt.-%의 ZrO₂를 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹이 제외되는 것인 유리 세라믹.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 8.5 wt.-%의, 이트륨의 산화물, 원자수가 41 내지 79인 전이 금속의 산화물 및 이들 산화물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹이 제외되는 것인 유리 세라믹.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 2.0 wt.-% 미만, 특히 0.5 wt.-% 미만, 바람직하게는 0.1 wt.-% 미만의 K₂O를 포함하고 특히 바람직하게는 K₂O를 실질적으로 함유하지 않은 유리 세라믹.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 wt.-% 미만, 특히 0.5 wt.-% 미만, 바람직하게는 0.1 wt.-% 미만의 추가의 알칼리 금속 산화물을 포함하고, 특히 바람직하게는 이들 추가의 알칼리 금속 산화물을 실질적으로 함유하지 않은 유리 세라믹.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 6가 금속 산화물 또는 그의 혼합물을 0.1 내지 8.4 wt.-%, 특히 0.1 내지 8.0 wt.-%, 바람직하게는 1.5 내지 8.0 wt.-%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 5.0 wt.-%의 양으로 포함하는 유리 세라믹.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖고, 특히 5 vol.-% 초과, 바람직하게는 10 vol.-% 초과, 특히 바람직하게는 15 vol.-% 초과, 리튬 메타실리케이트 결정을 갖는 유리 세라믹.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖고, 특히 10 vol.-% 초과, 바람직하게는 20 vol.-% 초과, 특히 바람직하게는 30 vol.-% 초과, 리튬 디실리케이트 결정을 갖는 유리 세라믹.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 60.0 내지 85.0, 특히 65.0 내지 80.0, 바람직하게는 69.0 내지 77.0 wt.-%의 SiO₂를 유리 세라믹.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 12.0 내지 20.0 wt.-%, 특히 15.0 내지 17.0 wt.-%의 Li₂O를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 0 내지 10.0 wt.-%, 특히 2.0 내지 9.0 wt.-%, 바람직하게는 3.0 내지 7.5 wt.-%의 P₂O₅를 포함하는 유리 세라믹.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 성분 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두를 포함하는 유리 세라믹:

성분wt.-%

SiO₂ 69.0 내지 77.0

Li₂O 12.0 내지 20.0

6가 금속 산화물

또는 혼합물 2.0 내지 5.0

P₂O₅ 내지 7.0, 특히 3.0 내지 7.0.

Al₂O₃ 내지 6.0, 특히 3.0 내지 5.0.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트 및 적어도 1.5 MPa·m^{0.5}, 특히 1.8 MPa·m^{0.5} 초과의, K_{1c} 값으로서 측정된 파괴 인성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, SiO₂와 Li₂O를 1.7 내지 3.1, 특히 1.8 내지 3.0의 몰비로 또는 적어도 2.2, 특히 2.3 내지 2.5, 바람직하게는 약 2.4의 몰비로 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 15

제1항 내지 제6항, 제9항 내지 제12항 또는 제14항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 유리.

청구항 16

리튬 메타실리케이트 및/또는 리튬 디실리케이트 결정을 형성시키는데 적합한 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리로서, 제1항 내지 제6항, 제9항 내지 제12항 또는 제14항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹의 성분을 포함하는 리튬 실리케이트 유리.

청구항 17

유리 및 유리 세라믹이 분말, 입상 물질, 블랭크 또는 치아 복원물의 형태로 존재하는 것인, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹 또는 제15항 또는 제16항에 따른 유리.

청구항 18

제15항 또는 제17항에 따른 출발 유리, 제16항 또는 제17항에 따른 핵을 갖는 유리 또는 제7항, 제9항 내지 제14항 또는 제17항 중 어느 한 항에 따른 주 결정 상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖는 유리 세라믹을 450 내지 950℃, 특히 450 내지 750℃, 특히 480 내지 750℃의 범위로 적어도 하나의 열 처리에 적용하는, 제1항 내지 제14항 또는 제17항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹 또는 제16항 또는 제17항에 따른 유리의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

(a) 출발 유리를 480 내지 500℃의 온도에서 열 처리에 적용하여 핵을 갖는 유리를 형성시키도록 하고,

(b) 핵을 갖는 유리를 520 내지 750℃의 온도에서 열 처리에 적용하여 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 유리 세라믹을 형성시키도록 하는 방법.

청구항 20

치과용 재료로서, 특히 치아 복원물을 코팅하기 위한, 바람직하게는 치아 복원물의 제조를 위한 제1항 내지 제14항 또는 제17항 중 어느 한 항에 따른 유리 세라믹 또는 제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 유리의 용도.

청구항 21

제21항에 있어서, 유리 세라믹 또는 유리를 가압성형 또는 기계처리에 의해 목적하는 치아 복원물, 특히 브릿지, 인레이, 온레이, 베니어, 부분 크라운, 지대치, 크라운 또는 파세트로 성형하는 것인 치아 복원물의 제조를 위한 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 MoO₃, WO₃ 및 그의 혼합물로부터 선택된 6가 금속 산화물을 함유하고 치과 진료에서 사용하기에, 바람직하게는 치아 복원물(dental restoration)의 제조에 특히 적합한 리튬 실리케이트 유리 세라믹 및 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 실리케이트 유리 세라믹은 대체로 매우 양호한 기계적 특성을 특징으로 하고, 그러한 이유로 이들은 치과 분야에서 장시간 동안 사용되어 왔고 그 분야에서 주로 치아 크라운(crown) 및 작은 브릿지(bridge)의 제조에 사용되어 왔던 것이다. 공지된 리튬 실리케이트 유리 세라믹은 대개 주 성분으로서 SiO₂, Li₂O, Na₂O 또는 K₂O, 및 조핵제, 예컨대 P₂O₅뿐만 아니라 추가 성분을 함유한다.

[0003] DE 24 51 121은 K₂O 및 Al₂O₃를 함유하는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 기재한다. 이들은 리튬 디실리케이트를 결정화하기 위해 상응하는 핵-함유 출발 유리로부터 상기 유리를 850 내지 870℃의 온도로 가열함으로써 제조된다. 유리 세라믹을 사용하는 목적이 개시되어 있지 않다.

[0004] EP 827 941은 치과용 소결성 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 기재하고, 이는 La₂O₃ 이외에도 K₂O 또는 Na₂O를 또한 함유한다. 리튬 디실리케이트 결정 상은 850℃의 온도에서 제조된다.

[0005] La₂O₃뿐만 아니라 K₂O도 또한 함유하는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 EP 916 625로부터 공지되어 있다. 리튬 디실리케이트를 형성시키기 위해 870℃에서 열 처리를 수행한다.

[0006] EP 1 505 041은 K₂O를 함유하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 기재하고, 이는, 리튬 메타실리케이트가 주 결정 상으로서 존재하는 경우, 예를 들어 CAD/CAM 공정에 의하여 매우 충분히 기계처리된 다음, 830 내지 850℃의 온도에서 추가 열 처리에 의해 고 강도 리튬 디실리케이트 유리 세라믹으로 전환되도록 할 수 있다.

[0007] EP 1 688 398은 더욱이 ZnO를 실질적으로 함유하지 않은 유사한 K₂O-함유 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 기재한다. 상기 세라믹에 830 내지 880℃에서의 열 처리를 적용하여 리튬 디실리케이트를 제조한다.

[0008] US 5,507,981은 치아 복원물의 제조 방법 및 이들 방법에서 사용될 수 있는 유리 세라믹을 기재한다. 이들은 특히, 대체로 Na₂O 또는 K₂O 중 어느 하나를 함유하는 낮은 수준의 Li₂O를 갖는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹이다.

[0009] US 6,455,451은 Li₂O 이외에도 알칼리 금속 산화물을 추가로 함유하는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹에 관한

것이다. 그러나, 목적하는 리튬 디실리케이트 결정 상의 제조는 800 내지 1000℃의 고온을 필요로 한다.

- [0010] WO 2008/106958은 산화지르코늄 세라믹을 베니어링(veneering)하기 위한 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 개시한다. 유리 세라믹은 Na₂O를 함유하고 800 내지 940℃에서 핵-함유 유리의 열 처리에 의해 제조된다.
- [0011] WO 2009/126317은 K₂O를 또한 함유하는 GeO₂-함유 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 기재한다. 주로 기계처리를 사용하여 유리 세라믹을 가공하여 치과용 제품을 형성시킨다.
- [0012] WO 2011/076422는 고 수준의 ZrO₂ 또는 HfO₂ 이외에도 K₂O를 또한 함유하는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹에 관한 것이다. 리튬 디실리케이트의 결정화는 800 내지 1040℃의 온도에서 실시된다.
- [0013] 공지된 리튬 디실리케이트 유리 세라믹에 공통되는 것은 이들은 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트의 침전을 수행하기 위해 800℃ 초과에서 열 처리를 필요로 한다는 점이다. 따라서 그들의 제조에 대량의 에너지가 필요하다. 추가로, 공지된 유리 세라믹을 사용하는 경우 알칼리 금속 산화물, 예컨대 K₂O 또는 Na₂O를 목적하는 특성을 갖는 유리 세라믹의 제조, 특히 목적 리튬 디실리케이트 주 결정 상의 형성에 명백하게 필요한 필수 성분으로서 대체로 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 따라서 제조 동안 리튬 디실리케이트의 결정화가 더 낮은 온도에서 수행될 수 있는 리튬 실리케이트 유리 세라믹에 대한 필요성이 있다. 추가로, 이들은 또한, 이전에 필수적인 것으로 여겨지는, 알칼리 금속 산화물, 예컨대 K₂O 또는 Na₂O뿐만 아니라, La₂O₃도 사용하지 않고 제조가능해야 하고, 주로 그의 광학적 및 기계적 특성을 기반으로 치아 복원물의 제조에 특히 적합해야 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 목적은 청구항 1 내지 청구항 14 또는 청구항 17 중 어느 한 항에 따른 리튬 실리케이트 유리 세라믹에 의해 달성된다. 또한, 본 발명의 대상은 청구항 15 또는 청구항 17에 따른 출발 유리, 청구항 16 또는 청구항 17에 따른 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리, 청구항 18 또는 청구항 19에 따른 유리 세라믹 및 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리의 제조 방법뿐만 아니라 청구항 20 또는 청구항 21에 따른 용도이다.
- [0016] 본 발명에 따른 리튬 실리케이트 유리 세라믹은 이것이 MoO₃, WO₃ 및 그의 혼합물로부터 선택된 6가 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 유리 세라믹은 6가 금속 산화물 또는 그의 혼합물을 0.1 내지 8.4 wt.-%, 특히 0.1 내지 8.0 wt.-%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 8.0 wt.-%, 훨씬 더욱 바람직하게는 2.0 내지 5.0 wt.-%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 형성이 또한, 종래의 유리 세라믹에 필수적인 것으로 여겨지는 다양한 성분, 특히알칼리 금속 산화물, 예컨대 K₂O의 부재하에, 심지어 매우 낮고 따라서 유리한 결정화 온도인 특히 520 내지 750℃에서도 달성된다는 것은 특히 놀라운 점이다. 유리 세라믹은 또한 치과용 재료(dental material)로서의 용도에 매우 유리한 광학적 및 기계적 특성뿐만 아니라 가공 특성의 조합도 갖는다.
- [0019] 따라서 본 발명에 따른 유리 세라믹은 바람직하게는 2.0 wt.-% 미만, 특히 0.5 wt.-% 미만, 바람직하게는 0.1 wt.-% 미만의 K₂O를 포함한다. 이는 특히 바람직하게는 K₂O를 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0020] 추가의 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 1.0 wt.-% 미만, 특히 0.5 wt.-% 미만, 바람직하게는 0.1 wt.-% 미만의 추가의 알칼리 금속 산화물을 포함하고, 특히 바람직하게는 이들 추가의 알칼리 금속 산화물을 실질적으로 함유하지 않는다. 용어 "추가의 알칼리 금속 산화물"은 Li₂O를 제외한 알칼리 금속 산화물을 지칭한다.
- [0021] 적어도 6.1 wt.-%의 ZrO₂를 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 제외한 유리 세라믹이 또한 바람직하다.

- [0022] 추가로, 적어도 8.5 wt.-%의, 이트륨의 산화물, 원자번호가 41 내지 79인 전이 금속의 산화물 및 이들 산화물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 제외한 유리 세라믹이 또한 바람직하다.
- [0023] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 바람직하게는 60.0 내지 85.0, 특히 65.0 내지 80.0, 바람직하게는 69.0 내지 77.0 wt.-%의 SiO₂를 포함한다.
- [0024] 유리 세라믹이 12.0 내지 20.0 wt.-%, 특히 15.0 내지 17.0 wt.-%의 Li₂O를 포함하는 것이 또한 바람직하다.
- [0025] SiO₂와 Li₂O의 몰비는 1.7 내지 3.1, 특히 1.8 내지 3.0인 것이 추가로 바람직하다. 리튬 디실리케이트의 제조가 이러한 광범위 내에서 달성된다는 것은 매우 놀라운 점이다. 구체적으로 2.0 미만의 비율에서 통상의 물질은 대개 리튬 디실리케이트 대신에 리튬 메타실리케이트를 형성시킨다.
- [0026] 추가의 바람직한 실시양태에서 SiO₂와 Li₂O의 몰비는 적어도 2.2, 특히 2.3 내지 2.5, 바람직하게는 약 2.4이며, 그 이유는 이렇게 하여 특히 고 강도를 갖는 유리 세라믹이 수득되기 때문이다.
- [0027] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 또한 조핵제를 포함할 수 있다. 이를 위해 P₂O₅가 특히 바람직하게 사용된다. 유리 세라믹은 바람직하게는 0 내지 10.0 wt.-%, 특히 2.0 내지 9.0 wt.-%, 바람직하게는 3.0 내지 7.5 wt.-%의 P₂O₅를 포함한다.
- [0028] 추가의 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 하기 성분 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두를 포함한다:
- [0029] 성분wt.-%
- [0030] SiO₂ 69.0 내지 77.0
- [0031] Li₂O 12.0 내지 20.0
- [0032] 6가 금속 산화물
- [0033] 또는 혼합물 2.0 내지 5.0
- [0034] P₂O₅ 0 내지 7.0, 특히 3.0 내지 7.0.
- [0035] Al₂O₃ 0 내지 6.0, 특히 3.0 내지 5.0.
- [0036] 더욱이 본 발명에 따른 유리 세라믹은 또한, 특히 3가 원소의 산화물, 추가의 4가 원소 산화물, 용융 가속화제, 착색제 및 형광제로부터 선택되는 추가 성분을 포함할 수 있다. 그러나, 유리 세라믹이 산화비소 및 산화안티몬을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이들 산화물은 용융물을 균질화하기 위한 작용제로서 기술적 응용을 위한 유리 세라믹에서 사용된다. 이들은 건강에 잠재적으로 피해가 되므로, 이들을 본 발명에 따른 유리 세라믹에서 피해야 하는데, 그 이유는 본 발명에 따른 유리 세라믹이 특히 치과용 재료로서 사용되기 때문이다.
- [0037] 적합한 3가 원소의 산화물은, 성분으로서 상기에서 이미 언급된, 특히 Al₂O₃, Y₂O₃ 및 Bi₂O₃ 및 그의 혼합물, 바람직하게는 Al₂O₃이다. 이들 산화물은 특히 0 내지 4.0 wt.-%의 양으로 사용된다.
- [0038] 용어 "추가의 4가 원소 산화물"은 SiO₂를 제외한 4가 원소의 산화물을 의미한다. 적합한 추가의 4가 원소 산화물의 예는 TiO₂, SnO₂, GeO₂ 및 ZrO₂, 특히 ZrO₂이다. 이들 산화물은 특히 0 내지 4.0 wt.-%의 양으로 사용된다.
- [0039] 적어도 하나의 3가 원소 산화물 및/또는 적어도 하나의 추가의 4가 원소 산화물을 포함하는 유리 세라믹이 바람직하다.
- [0040] 용융 가속화제의 예는 불소화물이다.
- [0041] 착색제 및 형광제의 예는 d- 및 f-원소의 산화물, 예컨대 Ti, V, Sc, Mn, Fe, Co, Ta, W, Ce, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Gd, Eu 및 Yb의 산화물이다. 예를 들어 Ag, Au 및 Pd의 금속 콜로이드는 또한 착색제로서 사용될 수 있고 게다가 조핵제로서 또한 작용할 수 있다. 이들 금속 콜로이드는 예를 들어 용융 및 결정화 과정 동안 상응하는 산화물, 염화물 또는 질산염을 환원시킴으로써 형성될 수 있다. 금속 콜로이드는 0.005 내지 0.5 wt.-%의 양으로 유리 세라믹에 존재할 수 있다.

- [0042] 하기에 사용된 용어 "주 결정 상"은 다른 결정 상과 비교하여 가장 높은 부피 비율을 갖는 결정 상을 지칭한다.
- [0043] 본 발명에 따른 유리 세라믹은 한 실시양태에서 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 갖는다. 특히 유리 세라믹은 총 유리 세라믹에 대해, 5 vol.-% 초과, 바람직하게는 10 vol.-% 초과, 특히 바람직하게는 15 vol.-% 초과,의 리튬 메타실리케이트 결정을 포함한다.
- [0044] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, 유리 세라믹은 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는다. 특히 유리 세라믹은 총 유리 세라믹에 대해, 10 vol.-% 초과, 바람직하게는 20 vol.-% 초과, 특히 바람직하게는 30 vol.-% 초과,의 리튬 디실리케이트 결정을 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 특히 양호한 기계적 특성을 특징으로 하고 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹의 열 처리에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 이는 특히, 상응하는 출발 유리 또는 핵을 갖는 상응하는 리튬 실리케이트 유리의 열 처리에 의해 형성될 수 있다.
- [0046] 놀랍게도 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 심지어 종래의 유리 세라믹에 필수적인 것으로 여겨지는 성분의 부재하에서도 매우 양호한 기계적 및 광학적 특성 및 가공 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 그의 특성의 조합으로 상기 세라믹은 심지어 치과용 재료, 특히 치아 복원물의 제조를 위한 재료로서도 사용가능하게 된다.
- [0047] 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 특히, 적어도 $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 특히 대략 $1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 초과,의 K_{IC} 값으로서 측정된 파괴 인성을 갖는다. 이 값은 빅커스(Vickers) 방법을 사용하여 측정하고 니이하라 방정식(Niihara's equation)을 사용하여 계산하였다.
- [0048] 또한, 본 발명은 리튬 메타실리케이트 및/또는 리튬 디실리케이트 결정을 형성시키는데 적합한 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리에 관한 것이고, 여기서 유리는 본 발명에 따른 상기-기재된 유리 세라믹의 성분을 포함한다. 따라서, 이러한 유리는 이것이 MoO_3 , WO_3 및 그의 혼합물로부터 선택된 6가 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 유리의 바람직한 실시양태에 관해서는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 상기에서 기재된 바람직한 실시양태를 참조한다.
- [0049] 본 발명에 따른 핵을 갖는 유리는 상응하게 구성된 본 발명에 따른 출발 유리의 열 처리에 의해 제조될 수 있다. 그 다음, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은 추가의 열 처리에 의해 형성될 수 있고, 결국 추가의 열 처리에 의해 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹으로 전환될 수 있거나, 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 또한 바람직하게는 핵을 갖는 유리로부터 직접 형성될 수 있다. 출발 유리, 핵을 갖는 유리 및 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹은, 그 결과, 고 강도 리튬 디실리케이트 유리 세라믹의 제조를 위한 전구체로서 여겨질 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 특히 분말, 입상 물질 또는 블랭크(blank), 예를 들어 일체식(monolithic) 블랭크, 예컨대 판상체(platelet), 직육면체 또는 원통, 또는 분말 미가공 압분체(green compact)의 형태로, 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로 소결된 형태로 존재한다. 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 이들 형태로 용이하게 추가로 가공될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 또한 치아 복원물, 예컨대 인레이(inlay), 온레이(onlay), 크라운, 베니어(veneer), 파세트(facet) 또는 지대치(abutment)의 형태로 존재할 수 있다.
- [0051] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 핵을 갖는 유리의 제조 방법에 관한 것이고, 여기서 상응하게 구성된 출발 유리, 본 발명에 따른 핵을 갖는 유리 또는 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을 450 내지 950°C, 특히 450 내지 750°C, 바람직하게는 480 내지 750°C의 범위로 적어도 하나의 열 처리에 적용한다.
- [0052] 따라서 본 발명에 따른 출발 유리는 이것이 MoO_3 , WO_3 및 그의 혼합물로부터 선택된 6가 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 게다가, 이는 바람직하게는 또한, 리튬 실리케이트 유리 세라믹, 특히 리튬 디실리케이트 유리 세라믹의 형성을 가능하게 하기 위해, 적합한 양의 SiO_2 및 Li_2O 를 포함한다. 추가로, 출발 유리는 또한, 여전히 추가 성분을 포함할 수 있으며, 이는 본 발명에 따른 리튬 실리케이트 유리 세라믹에 관해 상기에서 제공된 바와 같다. 유리 세라믹에 관해 바람직한 것으로서 제공된 모든 그러한 실시양태는 또한 출발 유리에 관해 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 따른 방법으로, 핵을 갖는 유리는 대개, 특히 480 내지 500°C의 온도에서 출발 유리의 열 처리에 의

하여 제조된다. 그 다음, 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 바람직하게는, 대개 520 내지 750 °C에서 추가의 열 처리를 통해 핵을 갖는 유리로부터 제조된다.

- [0054] 따라서, 종래의 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 사용한 경우보다 리튬 디실리케이트의 결정화를 위해 본 발명에 따라 훨씬 더 낮은 온도가 사용된다. 따라서 절약된 에너지는 명백한 이점을 나타낸다. 놀랍게도, 이러한 낮은 결정화 온도는 또한, 종래의 유리 세라믹에 필수적인 것으로 여겨지는 성분, 예컨대 알칼리 금속 산화물의 부재하에 가능하다.
- [0055] 출발 유리를 제조하기 위해, 절차는 특히 적합한 출발 물질, 예컨대 탄산염, 산화물, 인산염 및 불소화물의 혼합물을 2 내지 10 h 동안 특히 1300 내지 1600°C의 온도에서 용융시키는 것이다. 특히 높은 균질성을 달성하기 위해, 수득된 유리 용융물을 물에 부어 입상 유리 물질을 형성시키도록 하고, 그 다음, 수득된 입상 물질을 다시 용융시킨다.
- [0056] 그 다음 용융물을 몰드에 부어 출발 유리의 블랭크, 소위 고체 유리 블랭크 또는 일체식 블랭크를 제조할 수 있다.
- [0057] 용융물을 다시 물에 도입하여 입상 물질을 제조하도록 하는 것이 또한 가능하다. 그 다음 이러한 입상 물질을, 분쇄 및 임의로 추가 성분, 예컨대 착색제 및 형광제의 첨가 후, 가압성형하여, 블랭크, 소위 분말 미가공 압분체를 형성시킬 수 있다.
- [0058] 마지막으로, 출발 유리를 또한 가공하여 과립화 후 분말을 형성시킬 수 있다.
- [0059] 그 다음, 출발 유리는, 예를 들어 고체 유리 블랭크, 분말 미가공 압분체의 형태 또는 분말의 형태로, 450 내지 950°C의 범위로 적어도 하나의 열 처리에 적용된다. 제1 열 처리를 초기에 480 내지 500°C 범위의 온도에서 수행하여 리튬 메타실리케이트 및/또는 리튬 디실리케이트 결정을 형성시키는데 적합한 핵을 갖는 본 발명에 따른 유리를 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 제1 열 처리는 바람직하게는 10분 내지 120분, 특히 10분 내지 30분의 기간 동안 수행한다. 그 다음, 핵을 갖는 유리를 바람직하게는, 더 높은 온도, 특히 570°C 초과에서 적어도 하나의 추가 온도 처리에 적용하여 리튬 메타실리케이트 또는 리튬 디실리케이트의 결정화를 수행한다. 이러한 추가 열 처리는 바람직하게는, 10분 내지 120분, 특히 10분 내지 60분, 특히 바람직하게는 10분 내지 30분의 기간 동안 수행한다. 리튬 디실리케이트를 결정화하기 위해, 추가 열 처리는 대개 520 내지 750°C에서 수행한다.
- [0060] 따라서, 방법의 바람직한 실시양태에서
- [0061] (a) 출발 유리를 480 내지 500°C의 온도에서 열 처리에 적용하여 핵을 갖는 유리를 형성시키도록 하고,
- [0062] (b) 핵을 갖는 유리를 520 내지 750°C의 온도에서 열 처리에 적용하여 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 유리 세라믹을 형성시키도록 한다.
- [0063] (a) 및 (b)에서 수행되는 열 처리의 지속시간은 바람직하게는 상기에서 제공된 바와 같다.
- [0064] 본 발명에 따른 방법에서 수행되는 적어도 하나의 열 처리는 또한 본 발명에 따른 유리 또는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 열간 가압성형(hot pressing) 또는 표면 소결(sintering-on) 동안 실시될 수 있다.
- [0065] 치아 복원물, 예컨대 브릿지, 인레이, 온레이, 크라운, 베니어, 파셋트 또는 지대치는 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리로부터 제조될 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 치아 복원물의 제조를 위한 그의 용도에 관한 것이다. 유리 세라믹 또는 유리를 가압성형 또는 기계처리에 의해 목적하는 치아 복원물로 성형하는 것이 바람직하다.
- [0066] 가압성형은 대개 증가된 압력 및 증가된 온도에서 수행한다. 가압성형을 700 내지 1200°C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 2 내지 10 bar의 압력에서 가압성형을 수행하는 것이 추가로 바람직하다. 가압성형 동안, 목적하는 형상 변화는 사용된 물질의 점성류에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 출발 유리, 특히 본 발명에 따른 핵을 갖는 유리, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 가압성형에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 특히 블랭크, 예를 들어 고체 블랭크 또는 분말 미가공 압분체의 형태로, 예를 들어 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로 소결된 형태로 사용할 수 있다.
- [0067] 기계처리는 대개, 물질 제거 공정에 의해, 특히 밀링 및/또는 분쇄에 의해 수행된다. 기계처리를 CAD/CAM 공정의 일부로서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 출발 유리, 본 발명에 따른 핵을 갖는 유리, 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 기계처리에

사용할 수 있다. 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 특히 블랭크, 예를 들어 고체 블랭크 또는 분말 미가공 압분체의 형태로, 예를 들어 미소결된, 부분 소결된 또는 고밀도로 소결된 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 리튬 디실리케이트 유리 세라믹을 바람직하게는 기계처리에 사용한다. 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 또한 더 낮은 온도에서 열 처리에 의해 제조된 아직 완전히 결정화되지 않은 형태로 사용할 수 있다. 이는 더 용이한 기계처리, 및 따라서 기계처리를 위한 더 간단한 장비의 사용이 가능하다는 이점을 갖는다. 이러한 부분적으로 결정화된 물질의 기계처리 후, 후자를 대개, 더 높은 온도, 특히 약 520 내지 750°C에서 열 처리에 적용하여 리튬 디실리케이트의 추가 결정화를 수행하도록 한다.

[0068] 일반적으로, 가압성형 또는 기계처리에 의해 목적하는 바와 같이 성형된 치아 복원물의 제조 후, 후자를 또한 특히 열 처리하여, 사용된 전구체, 예컨대 출발 유리, 핵을 갖는 유리 또는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹을, 리튬 디실리케이트 유리 세라믹으로 전환시키거나 리튬 디실리케이트의 결정화를 증가시키거나 예를 들어 사용된 다공성 분말 미가공 압분체의 다공도를 감소시키도록 할 수 있다.

[0069] 그러나, 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 본 발명에 따른 유리는 또한 예를 들어 세라믹 및 유리 세라믹의 코팅 물질로서 적합하다. 따라서 본 발명은 또한, 특히 세라믹 및 유리 세라믹의 코팅을 위한 본 발명에 따른 유리 또는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 용도에 관한 것이다.

[0070] 본 발명은 또한 세라믹 및 유리 세라믹의 코팅 방법에 관한 것이고, 여기서 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리를 세라믹 또는 유리 세라믹에 도포하고 증가된 온도에 적용한다.

[0071] 이는 특히 표면 소결, 바람직하게는 표면 가압성형(pressing-on)에 의해 실시될 수 있다. 표면 소결을 사용하는 경우, 유리 세라믹 또는 유리를, 예를 들어 분말로서, 통상의 방식으로, 코팅될 물질, 예컨대 세라믹 또는 유리 세라믹에 도포한 다음, 증가된 온도에서 소결시킨다. 바람직한 표면 가압성형을 사용하는 경우, 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리를, 예를 들어 700 내지 1200°C의 증가된 온도에서, 예를 들어 2 내지 10 bar의 압력을 인가하면서, 예를 들어 분말 미가공 압분체 또는 일체식 블랭크의 형태로 표면 가압성형한다. EP 231 773에 기재된 방법 및 거기에 개시된 프레스 퍼니스(press furnace)를 특히 이를 위해 사용할 수 있다. 적합한 퍼니스는 예를 들어 이보클라 비바덴트 아게(Ivoclar Vivadent AG), 리히텐슈타인)로부터의 프로그래마트(Programat) EP 5000이다.

[0072] 코팅 공정의 종결 후, 본 발명에 따른 유리 세라믹이 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트와 함께 존재하는 것이 바람직한데, 그 이유는 그것이 특히 양호한 특성을 갖기 때문이다.

[0073] 본 발명에 따른 유리 세라믹 및 그의 전구체로서의 본 발명에 따른 유리의 상기-기재된 특성 때문에, 이들은 치과 진료에서 사용하기에 특히 적합하다. 따라서 본 발명의 대상은 치과용 재료로서, 특히 치아 복원물의 제조를 위한 또는 치아 복원물, 예컨대 크라운, 브릿지 및 지대치를 위한 코팅 물질로서 본 발명에 따른 유리 세라믹 또는 본 발명에 따른 유리의 용도이다.

[0074] 마지막으로, 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹을 또한 다른 유리 및 유리 세라믹과 함께 혼합하여 목적하는 바와 같이 조정된 특성을 갖는 치과용 재료를 제조하도록 할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 유리 또는 본 발명에 따른 유리 세라믹을 적어도 하나의 다른 유리 및/또는 하나의 다른 유리 세라믹과 조합하여 포함하는 조성물, 특히 치과용 재료는 본 발명의 추가 대상을 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 유리 또는 본 발명에 따른 유리 세라믹은 특히 무기-무기 복합물의 주성분으로서 또는 복수의 다른 유리 및/또는 유리 세라믹과 조합하여 사용될 수 있고, 여기서 복합물 또는 조합물은 특히 치과용 재료로서 사용될 수 있다. 조합물 또는 복합물은 특히 바람직하게는 소결된 블랭크의 형태로 존재할 수 있다. 무기-무기 복합물 및 조합물의 제조를 위한 다른 유리 및 유리 세라믹의 예는 DE 43 14 817, DE 44 23 793, DE 44 23 794, DE 44 28 839, DE 196 47 739, DE 197 25 553, DE 197 25 555, DE 100 31 431 및 DE 10 2007 011 337에 개시되어 있다. 이들 유리 및 유리 세라믹은 규산염, 붕산염, 인산염 또는 알루미늄노실리케이트의 군에 속한다. 바람직한 유리 및 유리 세라믹은 SiO₂-Al₂O₃-K₂O 유형 (입방체 또는 정방 정계 류사이트 결정을 가짐), SiO₂-B₂O₃-Na₂O 유형, 알칼리-실리케이트 유형, 알칼리-아연-실리케이트 유형, 실리코포스페이트 유형, SiO₂-ZrO₂ 유형 및/또는 리튬-알루미늄노실리케이트 유형 (스포듀민 결정을 가짐)이다. 상기 유리 또는 유리 세라믹을 본 발명에 따른 유리 및/또는 유리 세라믹과 혼합함으로써, 예를 들어 열팽창 계수를 6 내지 20 · 10⁻⁶ K⁻¹의 광범위로 목적하는 바에 따라 조정할 수 있다.

[0075] 본 발명을 실시예에 의하여 하기에 더 상세히 설명한다.

- [0076] 실시예
- [0077] 실시예 1 내지 7 - 조성 및 결정 상
- [0078] 표 I에 제공된 조성을 갖는 본 발명에 따른 총 7개의 유리 및 유리 세라믹을, 상응하는 출발 유리를 용융시킨 후에 제어된 핵형성 및 결정화를 위해 열처리함으로써 제조하였다.
- [0079] 이를 위해, 100 내지 200 g 중량의 출발 유리를 맨 먼저 1400 내지 1500℃에서 통상의 원료로부터 용융시키고, 여기서 용융은 버블 또는 스트리크(streak)의 형성 없이 매우 용이하게 가능하였다. 출발 유리를 물에 붓는 것에 의해, 유리 프리트(frit)을 제조한 다음, 이를 1 내지 3 h 동안 1450 내지 1550℃에서 재차 용융시켜 균질화하였다.
- [0081] *실시예 1 내지 6의 경우에, 수득된 유리 용융물을 이어서 예비가열된 몰드에 부어 유리 일체식 구조를 제조하도록 하였다.
- [0082] 실시예 7의 경우에, 수득된 유리 용융물을 1400℃로 냉각하고 물에 붓는 것에 의해 미립자 입상 물질로 전환시켰다. 입상 물질을 건조시키고 입자 크기가 < 90 μm인 분말로 분쇄하였다. 이 분말을 약간의 물로 습윤화하고 20 MPa의 가압 압력에서 가압성형하여 분말 미가공 압분체를 형성시켰다.
- [0083] 그 다음, 유리 일체식 구조 (실시예 1 내지 6)뿐만 아니라 분말 미가공 압분체 (실시예 7)를 열 처리에 의해 본 발명에 따른 유리 및 유리 세라믹으로 전환시켰다. 또한, 제어된 핵형성 및 제어된 결정화를 위해 사용된 열처리를 표 I에 제공하였다. 하기 의미가 적용된다:
- [0084] T_N 및 t_N 핵형성에 사용된 온도 및 시간
- [0085] T_C 및 t_C 리튬 디실리케이트의 결정화에 사용된 온도 및 시간
- [0086] LP 리튬 오르토포스페이트
- [0087] 480 내지 500℃의 범위에서의 제1 열처리 결과 핵을 갖는 리튬 실리케이트 유리가 형성되었고, 이들 유리는 단지 20분 내지 30분 내에 520 내지 750℃에서 추가 열 처리로 인해, X-선 회절 시험에 의해 확립된 바와 같이, 주 결정 상으로서 리튬 디실리케이트를 갖는 유리 세라믹으로 이미 결정화되었음을 알 수 있다.
- [0088] 제조된 리튬 디실리케이트 유리 세라믹은 CAD/CAM 공정에 의해 또는 열간 가압성형에 의해 다양한 치아 복원물의 형태로 매우 충분히 기계처리가능하였고, 그 복원물은 또한 필요에 따라 베니어와 함께 제공되었다.
- [0089] 이들은 또한, 특히 치아 복원물 상으로, 예를 들어 목적하는 바와 같이 치아 복원물을 베니어링하도록, 열간 가압성형에 의해 코팅물로서 도포되는 것이 가능하였다.
- [0090] 실시예 8 - 분말 압분체를 통한 가공
- [0091] 실시예 1, 3, 4, 5 및 6에 따른 유리 세라믹을 평균 입자 크기가 < 90 μm인 분말로 분쇄하였다.
- [0092] 제1 변법에서, 수득된 분말을 압축 보조물(pressing auxiliary)을 사용하거나 사용하지 않고 분말 압분체로 가압성형하고 후자를 800 내지 1100℃의 온도에서 부분 또는 고밀도로 소결시킨 다음, 기계처리에 의해 또는 열간 가압성형에 의해 추가로 가공하여 치아 복원물을 형성시켰다.
- [0093] 제2 변법에서, 수득된 분말을 압축 보조물을 사용하거나 사용하지 않고 분말 압분체로 가압성형한 다음, 기계처리에 의해 또는 열간 가압성형에 의해 추가로 가압성형하여 치아 복원물을 형성시켰다. 특히, 기계처리 후 수득된 치아 복원물을 이어서 900 내지 1100℃의 온도에서 고밀도로 소결시켰다.
- [0094] 변법 둘 다를 사용하여, 치과용 세라믹 및 치과용 유리 세라믹 상의 크라운, 캡(cap), 부분 크라운 및 인레이뿐만 아니라 코팅물을 제조하였다.
- [0095] 실시예 9 - 핵을 갖는 유리의 열간 가압성형
- [0096] 실시예 7에 따른 조성을 갖는 유리를, 상응하는 원료를 산화물 및 탄산염의 형태로 터블러(Turbula) 믹서에서 30분 동안 혼합한 다음, 혼합물을 백금 도가니에서 120분 동안 1450℃에서 용융시킴으로써 제조하였다. 용융물을 물에 붓는 것으로서 미립자 입상 유리 물질을 수득하도록 하였다. 이러한 입상 유리 물질을 150분 동안 1530℃에서 다시 용융시켜 특히 높은 균질성을 갖는 유리 용융물을 수득하도록 하였다. 온도를 30분 동안 1500

℃로 감소시킨 다음, 직경이 12.5 mm인 원통형 유리 블랭크를, 예비가열되고, 분리가능한 철강 몰드 또는 그라 파이트 몰드에 부었다. 그 다음, 수득된 유리 실린더를 490℃에서 핵형성시키고, 응력-경감시켰다.

[0097] 그 다음, 핵형성된 유리 실린더를 EP600 프레스 퍼니스 (이보클라 비바덴트 아게)를 사용하여, 970℃의 가압 온도에서 열간 가압성형에 의해 가공하여, 치아 복원물, 예컨대 인레이, 온레이, 베니어, 부분 크라운, 크라운, 적층 물질 및 적층물을 형성시켰다. 각각의 경우에, 리튬 디실리케이트가 주 결정 상으로서 검출되었다.

[0098] <표 1>

실시 예	1	2	3	4	5	6	7
조성	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%
SiO ₂	73.8	73.8	69.4	73.8	76.4	73.8	76.3
Li ₂ O	15.3	15.3	19.7	15.3	12.7	15.3	15.9
P ₂ O ₅	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	7.0	-
Al ₂ O ₃	3.5	-	3.5	3.5	3.5	-	3.6
ZrO ₂	-	3.5	-	-	-	-	-
MoO ₃	4.0	-	4.0	2.0	4.0	-	2.1
WO ₃	-	4.0	-	2.0	-	3.9	2.1
SiO ₂ /Li ₂ O 몰비	2.39	2.39	1.75	2.39	3.00	2.39	2.39
광학적 특성 (부은 후)	투명	투명	투명	투명	불투명 유리	불투명 유리	투명
T _g /°C	471	466	456	470	479	460	471
T _N /°C	490	490	480	490	500	480	490
t _N /min.	10	10	10	10	10	10	10
T _C /°C	520	700	650	740	750	750	750
t _C /min.	20	20	20	30	30	20	30
주 결정 상 RT-XRD	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트	리튬 디실리케이트
기타 상	Li ₃ PO ₄	-	LP, 석영	-	LP	LP	-

[0099]