



(12) **Berichtigung der geänderten Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **103 36 913.9**
(22) Anmeldetag: **07.08.2003**
(43) Offenlegungstag: **17.03.2005**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **09.01.2014**
(45) Veröffentlichungstag
der geänderten Patentschrift: **03.05.2018**
(15) Korrekturinformation:
C5 Schrift berichtigt
(48) Veröffentlichungstag der Berichtigung: **21.02.2019**

(51) Int Cl.: **A61K 6/06** (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01)
A61C 13/00 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)
A61C 5/70 (2017.01)
A61C 5/50 (2017.01)

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

(62) Teilung in:
103 62 378.7; 103 62 377.9; 103 62 381.7

(73) Patentinhaber:
Ivoclar Vivadent AG, Schaan, LI

(74) Vertreter:
**Uexküll & Stolberg Partnerschaft von Patent- und
Rechtsanwälten mbB, 22607 Hamburg, DE**

(72) Erfinder:
**Schweiger, Marcel, Dipl.-Ing., Chur, CH;
Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz, LI; Bürke, Harald,
97222 Rimpf, DE; Höland, Wolfram, Prof. Dr.,
Schaan, LI**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials**

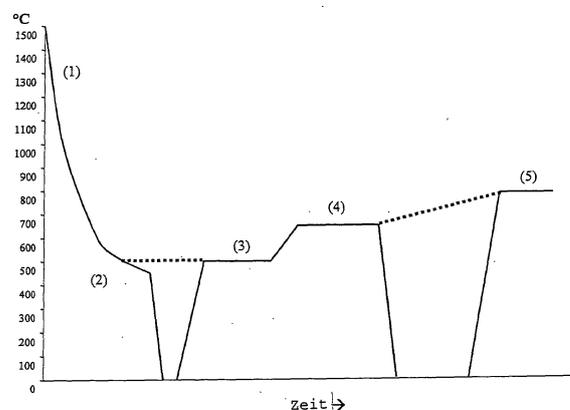
(57) Hauptanspruch: Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials in Form eines Lithiumsilicatrohlings, der Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase enthält, zur Herstellung einer dentalen Restauration, wobei der Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase durch maschinelle Verarbeitung oder durch Heißpressen zu einer gewünschten Geometrie geformt wird, um eine dentale Restauration zu bilden, und wobei der Lithiumsilicatrohling nach einem Verfahren herstellbar ist, bei dem:

(a) eine Schmelze eines Ausgangsglases gebildet wird, die die Anfangskomponenten SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 und P_2O_5 als Hauptkomponenten, aber kein La_2O_3 , enthält,

(b) die Schmelze des Ausgangsglases in eine Form gegossen wird, um einen Ausgangsglasrohling zu bilden, und der Glasrohling auf Raumtemperatur abgekühlt wird,

(c) der Ausgangsglasrohling einer ersten Wärmebehandlung bei einer ersten Temperatur unterworfen wird, um ein Glasprodukt zu ergeben, welches Keime enthält, die für die Bildung von Lithiummetasilicatkristallen geeignet sind, und

(d) das Glasprodukt aus Stufe (c) einer zweiten Wärmebehandlung bei einer zweiten Temperatur unterworfen wird, die höher als die erste Temperatur ist, um den Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicatkristallen als Hauptkristallphase zu erhalten.



Die oben angegebenen bibliografischen Daten entsprechen dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Berichtigung.

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	00002451121	A1
DE	29 49 619	A1
DE	197 50 794	A1
DE	16 96 473	B
DE	23 13 347	A
US	2001 / 0 031 446	A1
US	2003 / 0 073 563	A1
US	4 515 634	A
US	3 161 528	A
EP	0 160 797	A1
WO	02/ 045 614	A1

Borom et al.: „Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 58, Seiten 385 bis 391, September / Oktober 1975

Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC, „Nachschmelzen von Ivoclar-Patentbeispielen“, Ergebnisbericht

J. Deubener et al. "Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 163 (1993), 1- 12

P.W. McMillan et al. "The Structure and Properties of a Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramic", *Journal of Material Science* 1 (1966), 269-279

W. Höland, G. Beall, "Glass-ceramic technology", *American Ceramic Society* 2002, Westerville OH, USA; S. 75-83, S. 222-223

W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, "Control of nucleation in glass ceramics", *Phil. Trans. Soc. Lond. A* (2003) 361, 575-589

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials, das einfach durch maschinelle Verarbeitung geformt und anschließend zu geformten Produkten mit hoher Festigkeit umgewandelt werden kann.

[0002] Es besteht ein steigender Bedarf an Materialien, die zu dentalen restaurativen Produkten, wie z. B. Kronen, Inlays und Brücken, mit Hilfe von computergesteuerten Fräsmaschinen verarbeitet werden können. Derartige CAD/CAM-Verfahren sind sehr attraktiv, da sie es gestatten, den Patienten schnell mit der gewünschten Restauration zu versorgen. Somit wird eine sogenannte Stuhlbehandlung für den Zahnarzt möglich.

[0003] Materialien, die zur Verarbeitung über computergestütztes Design/computergestützte Verarbeitung (CAD/CAM)-Methoden geeignet sind, müssen jedoch ein sehr spezielles Eigenschaftsprofil erfüllen.

[0004] Zunächst müssen sie in der schließlich hergestellten Restauration ansprechende optische Eigenschaften, wie z. B. Transluzenz und Färbung, aufweisen, die das Aussehen der natürlichen Zähne imitieren. Sie müssen weiter eine hohe Festigkeit und chemische Beständigkeit zeigen, so dass sie die Funktion des natürlichen Zahnmateri als übernehmen können und diese Eigenschaften über eine ausreichend lange Zeitspanne aufrecht erhalten, während sie sich permanent in Kontakt mit Flüssigkeiten in der Mundhöhle befinden, die sogar aggressiv, wie z. B. sauer, sein können.

[0005] Zum zweiten und sehr wichtig ist es, dass es möglich sein sollte, sie in einfacher Weise zu der gewünschten Form ohne übermäßige Abnutzung der Werkzeuge und innerhalb kurzer Zeit maschinell zu verarbeiten. Diese Eigenschaft erfordert eine relativ niedrige Festigkeit des Materials und steht demzufolge im Gegensatz zu den oben erwähnten gewünschten Eigenschaften für die endgültige Restauration.

[0006] Die Schwierigkeit, die Eigenschaften von niedriger Festigkeit im Stadium des zu verarbeitenden Materials und einer hohen Festigkeit der endgültigen Restauration zu erzielen, wird durch die bekannten Materialien für eine CAD/CAM-Verarbeitung reflektiert, die insbesondere im Hinblick auf eine leichte maschinelle Verarbeitbarkeit unbefriedigend sind.

[0007] DE-A-197 50 794 offenbart Lithiumdisilicat-Glaskeramiken, die vornehmlich vorgesehen sind, um mittels eines Heißpressverfahrens zu der gewünschten Geometrie geformt zu werden, wobei das geschmolzene Material im viskosen Zustand verpresst wird. Es ist ebenfalls möglich, dass diese Materialien mittels computergestützter Fräsverfahren verformt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die maschinelle Verarbeitung dieser Materialien zu einer sehr hohen Abnutzung der Werkzeuge und sehr langen Verarbeitungszeiten führt. Diese Nachteile werden durch die hohe Festigkeit und Zähigkeit hervorgerufen, die den Materialien vornehmlich durch die kristalline Lithiumdisilicatphase verliehen werden. Es hat sich weiter gezeigt, dass die maschinell verarbeiteten Restaurationen lediglich eine geringe Kantenfestigkeit zeigen. Der Begriff „Kantenfestigkeit“ bezieht sich auf die Festigkeit von Teilen der Restauration, die lediglich eine geringe Dicke im Bereich von wenigen 1/10 mm haben.

[0008] Weitere Versuche zur Erzielung einer leichten maschinellen Verarbeitbarkeit zusammen mit einer hohen Festigkeit der endgültigen Restauration sind ebenfalls gemacht worden. EP-B-774 993 und EP-B-817 597 beschreiben keramische Materialien auf Basis von Al_2O_3 oder ZrO_2 , die in einem ungesinterten Zustand, der auch als „Grünzustand“ bezeichnet wird, maschinell verarbeitet werden. Die Grünkörper werden anschließend gesintert, um die Festigkeit zu steigern. Diese keramischen Materialien erleiden jedoch eine drastische Schrumpfung von bis zu 50%, bezogen auf das Volumen, (oder bis zu 30% linearer Schrumpfung) während des abschließenden Sinterschrittes. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Herstellung von Restaurationen mit genau den gewünschten Dimensionen. Die erhebliche Schrumpfung stellt ein besonderes Problem dar, wenn komplizierte Restaurationen hergestellt werden, wie z. B. eine mehrgliedrige Brücke.

[0009] Aus S. D. Stookey: „Chemical Machining of Photosensitive Glass“, Ind. Eng. Chem., 45, 115-118(1993) und S. D. Stookey: „Photosensitively Opacifiable Glass“ US-A-2 684 911 (1954) ist es ebenfalls bekannt, dass in Lithiumsilicat-Glaskeramiken zunächst eine metastabile Phase gebildet werden kann. Z. B. werden bei photosensitiven Glaskeramiken (Fotoform[®], FotoCeram[®]) Ag-Teilchen unter Verwendung von UV-Licht gebildet. Diese Ag-Teilchen dienen als Kristallisierungsmittel in einer Lithiummetasilicatphase. Die Bereiche, die dem Licht ausgesetzt waren, werden in einem anschließenden Schritt mit verdünnter HF ausgewaschen. Dieses Verfahren ist möglich, da die Löslichkeit der Lithiummetasilicatphase in HF viel höher ist, als die Löslichkeit des Ausgangsglases. Der nach dem Auflösungsverfahren (Fotoform[®]) verbleibende Glasteil kann mittels einer zusätzlichen Wärmebehandlung in eine Lithiumdisilicat-Glaskeramik (FotoCeram[®]) überführt werden.

[0010] Auch die Untersuchungen von Borom, z. B. M. -P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: „Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics“, J. Am. Ceram. Soc., 58, No. 9-10, 385-391 (1975) und M. -P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: „Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken“ DE-A-24 51 121 (1974) zeigen, dass eine Lithiumdisilicat-Glaskeramik zunächst in unterschiedlichen Mengen als metastabile Lithiummetasilicatphase kristallisieren kann. Es existieren jedoch auch Zusammensetzungen, die von Anfang an in Form der Disilicatphase kristallisieren und bei denen die Metasilicatphase überhaupt nicht vorhanden ist. Eine systematische Untersuchung dieses Effektes ist bisher noch nicht bekannt geworden. Aus den Untersuchungen von Borom ist es ebenfalls bekannt, dass die Glaskeramik, die Lithiummetasilicat als Hauptphase enthält, eine verringerte Festigkeit im Vergleich zu einer Glaskeramik hat, die lediglich eine Lithiumdisilicatphase enthält.

[0011] Somit zeigen die aus dem Stand der Technik bekannten Materialien eine Reihe von Nachteilen. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese Nachteile auszuräumen und insbesondere ein Material zur Verfügung zu stellen, welches vor allem einfach mit Hilfe computergestützter Fräs- und Schleifverfahren geformt und anschließend zu hochfesten Dentalprodukten umgewandelt werden kann, die ebenfalls eine hohe chemische Beständigkeit und ausgezeichnete optische Eigenschaften zeigen und eine drastisch reduzierte Schrumpfung während der abschließenden Umwandlung zeigen.

[0012] Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 30 gelöst. Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials in Form eines Lithiumsilicatrohlings, der Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase enthält, zur Herstellung einer dentalen Restauration,

wobei der Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase durch maschinelle Verarbeitung oder durch Heißpressen zu einer gewünschten Geometrie geformt wird, um eine dentale Restauration zu bilden, und wobei der Lithiumsilicatrohling nach einem Verfahren herstellbar ist, bei dem:

(a) eine Schmelze eines Ausgangsglases gebildet wird, die die Anfangskomponenten SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 und P_2O_5 als Hauptkomponenten, aber kein La_2O_3 , enthält,

(b) die Schmelze des Ausgangsglases in eine Form gegossen wird, um einen Ausgangsglasrohling zu bilden, und der Glasrohling auf Raumtemperatur abgekühlt wird,

(c) der Ausgangsglasrohling einer ersten Wärmebehandlung bei einer ersten Temperatur unterworfen wird, um ein Glasprodukt zu ergeben, welches Keime enthält, die für die Bildung von Lithiummetasilicat-kristallen geeignet sind, und

(d) das Glasprodukt aus Stufe (c) einer zweiten Wärmebehandlung bei einer zweiten Temperatur unterworfen wird, die höher als die erste Temperatur ist, um den Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat-kristallen als Hauptkristallphase zu erhalten.

[0013] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass es durch Verwendung eines Ausgangsglases mit sehr spezieller Zusammensetzung und eines speziellen Verfahrens möglich ist, eine Glaskeramik zu liefern, die metastabiles Lithiummetasilicat (Li_2SiO_3) als Hauptkristallphase anstelle von Lithiumdisilicat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) hat. Diese Lithiummetasilicat-Glaskeramik hat eine niedrige Festigkeit und Zähigkeit und kann demgemäß leicht maschinell zu der Form sogar von komplizierten dentalen Restaurationen verarbeitet werden, kann aber nach einer derartigen maschinellen Verarbeitung mit Hilfe einer Wärmebehandlung in ein Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukt umgewandelt werden, welches hervorragende mechanische Eigenschaften, ausgezeichnete optische Eigenschaften und sehr gute chemische Stabilität hat und lediglich einer sehr beschränkten Schrumpfung unterliegt.

[0014] Das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilicatmaterial enthält Lithiummetasilicat als eine Hauptkristallphase. Es kann aus einer Mischung gebildet sein, die die folgenden Anfangskomponenten enthält

Komponente	Gew.-%
SiO_2	64,0-73,0
Li_2O	13,0-17,0
K_2O	2,0-5,0
Al_2O_3	0,5-5,0
P_2O_5	2,0-5,0.

[0015] Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilicatmaterial außerdem die folgenden zusätzlichen Anfangskomponenten unabhängig voneinander enthält

Komponente	Gew.-%
ZnO	2,0-6,0
Na ₂ O	0,0-2,0
Me ^{II} O	0,0-5,0
ZrO ₂	0,0-2,0
färbende und fluoreszierende Metalloxide , aber kein La ₂ O ₃	0,5-7,5,

wobei Me^{II}O ein oder mehrere Mitglieder ist, die aus der Gruppe bestehend aus CaO, BaO, SrO und MgO ausgewählt sind.

[0016] Besonders bevorzugt ist ein wie oben beschriebenes Lithiumsilicatmaterial, welches aus einer Mischung gebildet ist, die die folgenden Anfangskomponenten unabhängig voneinander in den folgenden Mengen enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	65,0-70,0
Li ₂ O	14,0-16,0
K ₂ O	2,0-5,0
Al ₂ O ₃	1,0-5,0
P ₂ O ₅	2,0-5,0
ZnO	2,0-6,0
Na ₂ O	0,1-2,0
Me ^{II} O	0,1-5,0
ZrO ₂	0,1-2,0
färbende und fluoreszierende Metalloxide, aber kein La ₂ O ₃	0,5-3,5,

wobei Me^{II}O ein oder mehrere Mitglieder ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CaO, BaO, SrO und MgO ist, und

wobei das Metall des einen oder der mehreren färbenden und fluoreszierende Metalloxide aus der Gruppe bestehend aus Ta, Tb, Y, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe und Mn ausgewählt ist.

[0017] Die Passage "... unabhängig voneinander..." bedeutet, dass zumindest eine der bevorzugten Mengen gewählt ist und dass es demzufolge nicht notwendig ist, dass alle Komponenten in den bevorzugten Mengen vorhanden sind.

[0018] Als färbende Komponenten oder fluoreszierende Komponenten können z. B. Oxide von f-Elementen, aber kein La₂O₃, verwendet werden, d. h. die Liste der oben angegebenen Metalle ist nicht als abschließend anzusehen. Die färbenden oder fluoreszierenden Komponenten sorgen dafür, dass die Farbe des endgültigen dentalen Produktes zu der des natürlichen Zahnmaterials des fraglichen Patienten passt.

[0019] Bei der obigen Zusammensetzung fungiert P₂O₅ als Keimbildungsmittel für die Lithiummetasilicat-kristalle und eine Konzentration von mindestens 2 Gew.-% ist für die notwendige Keimbildung erforderlich. Anstelle von P₂O₅ sind ebenfalls andere Keimbildungsmittel, wie z. B. Verbindungen der Elemente Pt, Ag, Cu und W möglich.

[0020] Zusätzlich zu den oben erwähnten Komponenten kann die Glaskeramik außerdem weitere zusätzliche Komponenten, aber kein La₂O₃ enthalten, um die technische Verarbeitbarkeit des Glases zu verbessern. Der-

artige zusätzliche Komponenten können demzufolge insbesondere Verbindungen wie z. B. B_2O_3 und F sein, die im Allgemeinen 0 bis 5,0 Gew.-% ausmachen.

[0021] Ein wie oben beschriebenes Lithiumsilicatmaterial, welches aus einer Mischung gebildet ist, die anfänglich 67,0 bis 70,0 Gew.-% SiO_2 enthält, ist besonders bevorzugt.

[0022] Es ist weiter bevorzugt, dass die Lithiummetasilicat-kristallphase 20 bis 50 Vol.-% und insbesondere 30 bis 40 Vol.-% des Lithiumsilicatmaterials bildet. Ein derartiger Teil des Volumens führt dazu, dass die Kristalle ziemlich entfernt voneinander vorliegen und verhindert demnach eine zu hohe Festigkeit des Lithiumsilicatmaterials.

[0023] Die Lithiummetasilicat-kristalle sind vorzugsweise von lamellarer oder plättchenartiger Form. Dies führt zu einer sehr guten maschinellen Verarbeitbarkeit des Lithiumsilicatmaterials ohne Einsatz von großer Energie und ohne unkontrolliertes Brechen. Der letzte Aspekt des unkontrollierten Brechens ist z. B. bei Gläsern bekannt, die demzufolge für eine maschinelle Verarbeitung ungeeignet sind. Es wird angenommen, dass die bevorzugte Morphologie der Lithiummetasilicat-kristalle ebenfalls für die überraschend hohe Kantenfestigkeit der Produkte, z. B. von komplizierten dentalen Restaurationen, verantwortlich ist, die aus dem erfindungsgemäß verwendeten Lithiumsilicatmaterial hergestellt sind.

[0024] Das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilicatmaterial hat die Form eines Rohlings. Der Rohling nimmt üblicherweise die Form eines kleinen Zylinders oder eines rechteckigen Blockes ein. Die genaue Form hängt von dem speziellen Apparat ab, der für die gewünschte computergestützte maschinelle Verarbeitung des Rohlings verwendet wird.

[0025] Nach der maschinellen Verarbeitung hat das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilicatmaterial vorzugsweise die Form einer dentalen Restauration, z. B. eines Inlays, eines Onlays, einer Brücke, eines Stiffaufbaus, einer Verblendung, einer Schale, einer Facette, einer Krone, einer Teilkrone, eines Gerüsts oder einer Kappe.

[0026] Ein Lithiumdisilicatmaterial kann in einem Verfahren gebildet werden, welches einen Schritt beinhaltet, bei dem eine Phase gebildet wird, die hauptsächlich kristallines Lithiummetasilicat enthält, wobei das Lithiummetasilicat anschließend zu Lithiumdisilicat umgewandelt wird.

[0027] Ein dentales Produkt, welches aus Lithiumdisilicat hergestellt ist, kann in einem Verfahren gebildet werden, welches einen Schritt beinhaltet, bei dem eine Phase hergestellt wird, die hauptsächlich kristallines Lithiummetasilicat enthält, wobei das Lithiummetasilicat anschließend zu Lithiumdisilicat umgewandelt wird.

[0028] Ein Rohling des erfindungsgemäß verwendeten Lithiumsilicatmaterials ist mittels eines Verfahrens herstellbar, bei dem

(a) eine Schmelze eines Ausgangsglases hergestellt wird, die die Anfangskomponenten SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 und P_2O_5 als die Hauptkomponenten, aber kein La_2O_3 enthält,

(b) die Schmelze des Ausgangsglases in eine Form gegossen wird, um einen Ausgangsglasrohling zu bilden, und der Glasrohling auf Raumtemperatur abgekühlt wird,

(c) der Ausgangsglasrohling einer ersten Wärmebehandlung bei einer ersten Temperatur unterworfen wird, um ein Glasprodukt zu ergeben, welches Keime enthält, die zur Bildung von Lithiummetasilicat-kristallen geeignet sind,

(d) das Glasprodukt aus Schritt (c) einer zweiten Wärmebehandlung bei einer zweiten Temperatur unterworfen wird, die höher als die erste Temperatur ist, um den Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat-kristallen als Hauptkristallphase zu erhalten.

[0029] Bevorzugt ist ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem das Ausgangsglas von Schritt (a) außerdem ZnO , Na_2O , $Me^II O$, ZrO_2 , und färbende und fluoreszierende Metalloxide enthält, wobei $Me^II O$ ein oder mehrere Mitglieder ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CaO , BaO , SrO und MgO ist.

[0030] Besonders bevorzugt ist ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem das Ausgangsglas von Schritt (a) die folgenden Anfangskomponenten unabhängig voneinander in den folgenden Mengen enthält

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	65,0-70,0
Li ₂ O	14,0-16,0
K ₂ O	2,0-5,0
Al ₂ O ₃	1,0-5,0
P ₂ O ₅	2,0-5,0
ZnO	2,0-6,0
Na ₂ O	0,1-2,0
Me ^{II} O	0,1-5,0
ZrO ₂	0,1-2,0
färbende und fluoreszierende Metalloxide	0,5-3,5,

wobei Me^{II}O ein oder mehrere Mitglieder ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CaO, BaO, SrO und MgO ist, und

wobei das Metall (die Metalle) des einen oder der mehreren färbenden und fluoreszierende Metalloxide aus der Gruppe bestehend aus Ta, Tb, Y, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe und Mn ausgewählt ist (sind).

[0031] In Schritt (a) wird eine Schmelze eines Ausgangsglases hergestellt, welches die Komponenten der Glaskeramik enthält. Für diesen Zweck wird eine entsprechende Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien, wie z. B. Carbonaten, Oxiden und Phosphaten, hergestellt und auf Temperaturen von insbesondere 1300 bis 1600°C für 2 bis 10 Std. erwärmt. Um einen besonders hohen Grad an Homogenität zu erhalten, kann die erhaltene Glasschmelze in Wasser gegossen werden, um Glaskörner zu bilden, und die erhaltenen Glaskörner können erneut aufgeschmolzen werden.

[0032] In Schritt (b) wird die Schmelze des Ausgangsglases auf Raumtemperatur abgekühlt, um ein Glasprodukt zu ergeben. Dieser Abkühlungsschritt beinhaltet üblicherweise ebenfalls die Bildung eines Rohlings der gewünschten Form, indem die Schmelze des Ausgangsglases in eine entsprechende Form, z. B. eine Stahlform, gegossen wird.

[0033] Das Abkühlen wird vorzugsweise in kontrollierter Weise durchgeführt, um eine Entspannung des Glases zu gestatten und Spannungen in der Struktur zu vermeiden, die mit schnellen Temperaturänderungen verbunden sind. In der Regel wird die Schmelze demzufolge in vorgewärmte Formen z. B. bei einer Temperatur von 400°C gegossen oder langsam in einem Ofen abgekühlt.

[0034] In Schritt (c) wird das Ausgangsglasprodukt einer ersten Wärmebehandlung bei einer ersten Temperatur unterworfen, um die Bildung von Keimen für Lithiummetasilicat Kristalle zu bewirken. Diese erste Wärmebehandlung beinhaltet vorzugsweise eine Erwärmung des Glasproduktes für eine Dauer von 5 min. bis 1 Std. auf eine erste Temperatur von 450 bis 550°C. In einigen Fällen ist es zweckmäßig, Schritt (b) und Schritt (c) zu kombinieren, um den Glasgegenstand zu entspannen und die Keimbildung der Lithiummetasilicat Kristalle in einer einzelnen Wärmebehandlung zu bewirken. Demzufolge kann der Schritt (c) dadurch ersetzt werden, dass Schritt (b) derart verändert wird, dass während des Abkühlungsverfahrens eine Temperatur von etwa 450 bis 550°C für eine Dauer von etwa 5 bis 50 min. gehalten wird, um das Glasprodukt herzustellen, welches Keime enthält, die für die Bildung der Lithiummetasilicat Kristalle während Schritt (b) geeignet sind.

[0035] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beinhaltet in Schritt (c) die erste Wärmebehandlung das Erwärmen des Ausgangsglasrohlings auf eine Temperatur von etwa 450 bis 550°C für eine Dauer von etwa 5 min. bis 1 Std.

[0036] In dem anschließenden Schritt (d) wird das Glasprodukt, welches die gewünschten Keime von Li₂SiO₃ aufweist, einer zweiten Wärmebehandlung bei einer zweiten Temperatur unterworfen, die höher als die erste Temperatur ist. Diese zweite Wärmebehandlung führt zu der gewünschten Bildung von Lithiummetasilicat Kristallen als vorherrschende und vorzugsweise als einzige Kristallphase und ergibt demzufolge eine Lithiummetasilicat-Glaskeramik. Vorzugsweise beinhaltet diese zweite Wärmebehandlung von Schritt (d) das Erwärmen des Glasproduktes, welches für die Bildung von Lithiummetasilicat Kristallen geeignete Keime enthält, auf eine zweite Temperatur von etwa 600 bis 700°C für eine Dauer von etwa 10 bis 30 min.

[0037] Das grundsätzliche Temperaturprofil eines solchen Verfahrens ist in **Fig. 1** beispielhaft angegeben. Bereits ausgehend von der Schmelze (**1**), d. h. zum Ende von Schritt (a), erniedrigt sich die Temperatur zur Entspannung des Produktes in einem Temperaturbereich von 500 bis 450°C (**2**). Die Temperatur kann anschließend auf Raumtemperatur gebracht (durchgezogene Linie), Schritt (b), und anschließend auf eine Temperatur von etwa 450 bis 550°C gebracht werden, oder sie kann im Temperaturbereich von 450 bis 500°C (gepunktete Linie) gehalten werden. In dem Bereich, der mit (**3**) bezeichnet ist, Schritt (c), tritt die Keimbildung bei einer Temperatur von 450 bis 550°C auf und sie wird durch P_2O_5 beeinflusst. Anschließend wird das Glasmaterial auf eine Temperatur im Bereich von 600 bis 700°C erwärmt und bei dieser Temperatur (**4**) gehalten, und während dieser Zeit bildet sich Lithiummetasilicat, Schritt (d). Anschließend kann das Material heruntergekühlt werden (durchgezogene Linie) auf z. B. Raumtemperatur zum Schleifen, Fräsen oder CAD/ CAM-Verarbeitung und anschließend auf eine Temperatur von etwa 700 bis 950°C gebracht werden, oder es kann direkt auf 700 bis 950°C (gepunktete Linie) gebracht werden, und bei dieser Temperatur (**5**) erfolgt die zweite Kristallisation, die Lithiumdisilicat bildet, und kann eine zusätzliche Wärmebehandlung oder ein Heißpressen durchgeführt werden.

[0038] In Abhängigkeit von der speziellen Zusammensetzung eines ausgewählten Ausgangsglases ist es für den Durchschnittsfachmann mit Hilfe von Differenzialthermoanalyse (DSC) und Röntgenbeugungsanalysen möglich, geeignete Bedingungen in Schritten (c) und (d) zu bestimmen, um zu Materialien zu kommen, die die gewünschte Morphologie und Größe der Lithiummetasilicat-kristalle haben. Um dieses Verfahren weiter zu veranschaulichen, zeigen die **Fig. 2** bis **Fig. 5** zusammen mit den Tabellen I und II in den Beispielen, wie relevante Daten unter Verwendung der genannten Messungen für Referenz **12** (nicht erfindungsgemäß) erhalten wurden, und sie sind demzufolge allgemein erhältlich. Außerdem gestatten diese Analysen die Identifizierung von Bedingungen, die die Bildung von unerwünschten anderen Kristallphasen vermeiden oder beschränken, wie z. B. des hochfesten Lithiumdisilicats oder von Cristobalit und Lithiumphosphat.

[0039] Im Anschluss an Schritt (d) ist es bevorzugt, die erhaltene Glaskeramik zu formen. Dies wird vorzugsweise durch Schritt (e) bewirkt, bei dem die Lithiummetasilicat-Glaskeramik zu einem Glaskeramikprodukt gewünschter Form maschinell verarbeitet wird, insbesondere der Form einer dentalen Restauration. Die maschinelle Verarbeitung wird vorzugsweise durch Beschleifen oder Fräsen durchgeführt. Es ist außerdem bevorzugt, dass die maschinelle Verarbeitung mittels eines Computers gesteuert wird, insbesondere durch Verwendung von CAD/CAM-basierenden Fräseinrichtungen. Dieses gestattet eine sogenannte Stuhlbehandlung des Patienten durch den Zahnarzt.

[0040] Es ist ein besonderer Vorteil der oben beschriebenen Glaskeramik, dass sie durch maschinelle Verarbeitung geformt werden kann, ohne dass die übermäßige Werkzeugabnutzung von den zähen und hochfesten Materialien des Standes der Technik beobachtet wird. Dies wird insbesondere durch die einfache Möglichkeit gezeigt, die oben beschriebenen Glaskeramiken zu polieren und zu beschleifen. Derartige Polier- und Beschleifverfahren erfordern demgemäß weniger Energie und weniger Zeit, um ein akzeptables Produkt herzustellen, welches die Form von sogar sehr komplizierten dentalen Restaurationen hat.

[0041] Lithiumdisilicat-Dentalrestaurationen können auf vielerlei unterschiedliche Weise hergestellt werden. Üblicherweise werden die CAD/CAM- und die Heißpress-Technik verwendet. Zahnärzte können ein CAD/CAM-Verfahren (Cerec 2[®], Cerec 3[®], Sirona[®]) verwenden, um am Stuhl eine vollkeramische Lithiumdisilicatrestauration herzustellen. Das endgültige Ergebnis ist immer eine dentale Restauration mit Lithiumdisilicat als Hauptkristallphase. Die Mikrostruktur des Ausgangsrohlings kann unterschiedlich sein. Der Rohling kann ein Lithiumsilicatglas, eine Lithiummetasilicatglaskeramik, eine Lithiumdisilicatglaskeramik oder eine Glaskeramik sein, die aus Lithiummeta- und -disilicat besteht.

[0042] Für die Herstellung einer dentalen Restauration durch die Heißpress-Technik wird der Lithiumsilicatglas-Ingots oder der Lithiummetasilicat-Ingots einer Wärmebehandlung bei etwa 700 bis 1200°C unterworfen, um ihn in einen viskosen Zustand zu überführen. Die Wärmebehandlung wird in einem speziellen Ofen (EP 500[®], EP 600[®], Ivoclar Vivadent AG) durchgeführt. Der Ingots wird in ein spezielles Einbettmaterial eingebettet. Während der Wärmebehandlung kristallisiert der Ingots. Die Hauptkristallphase ist dann Lithiumdisilicat. Die viskose Glaskeramik fließt unter einem Druck von 2 bis 12 bar in die Ausnehmung des Einbettmaterials, um die gewünschte Form der dentalen Restauration zu erhalten. Nach Abkühlung der Einbettungsform auf Raumtemperatur kann die Lithiumdisilicatrestauration durch Sandstrahlen entformt werden. Das Gerüst kann weiter mit einem Glas oder einer Glaskeramik durch Sinter- oder Heißpress-Technik beschichtet werden, um die endgültige dentale Restauration mit natürlicher Ästhetik zu erhalten.

[0043] Der Ingot, der Lithiummetasilicat und Lithiumdisilicat enthält, wird einer Wärmebehandlung bei etwa 700 bis 1200°C unterworfen, um ihn in einen viskosen Zustand zu überführen. Die Wärmebehandlung wird in einem speziellen Ofen durchgeführt (EP 500®, EP 600®, Ivoclar Vivadent AG). Der Glaskeramik-Ingot wird in ein spezielles Einbettmaterial eingebettet. Während der Wärmebehandlung kristallisiert die Glaskeramik weiter. Die Hauptkristallphase ist dann Lithiumdisilicat. Die viskose Glaskeramik fließt bei einem Druck von 2 bis 12 bar in die Ausnehmung des Einbettmaterials, um die gewünschte Form der dentalen Restauration zu erhalten. Nach Abkühlung der Einbettungsform auf Raumtemperatur kann die Lithiumdisilicatrestauration durch Sandstrahlen entformt werden. Das Gerüst kann weiter mit einem Glas oder einer Glaskeramik durch Sinter- oder Heißpress-Technik beschichtet werden, um die endgültige dentale Restauration mit natürlicher Ästhetik zu erhalten.

[0044] Zur Herstellung einer dentalen Restauration durch die CAD/CAM-Technik können die Lithiumsilicat- oder die Lithiummetasilicat-Blöcke mit Lithiumdisilicat als möglicher untergeordneter kristalliner Phase mit einer Festigkeit von etwa 80 bis 150 MPa leicht maschinell in einer CAM-Einheit, wie Cerec 2® oder Cerec 3® (Sirona, Deutschland) verarbeitet werden. Größere Fräsmaschinen wie z. B. DCS precimill® (DCS, Schweiz) sind ebenfalls geeignet. Der Block wird demzufolge in der Fräskammer mit Hilfe eines fixierten oder integrierten Halters positioniert. Die CAD-Konstruktion der dentalen Restauration wird mit Hilfe eines Scanning-Verfahrens oder einer optischen Kamera in Kombination mit einer Software durchgeführt. Das Fräsverfahren benötigt für eine Einheit 10 bis 15 min. Kopierfräseinheiten, wie Celay® (Celay, Schweiz), sind ebenfalls für die maschinelle Bearbeitung der Blöcke geeignet. Zunächst wird eine 1:1-Kopie der gewünschten Restauration in hartem Wachs hergestellt. Das Wachsmo- dell wird dann mechanisch gescannt und 1:1 mechanisch auf eine Schleif- einheit übertragen. Das Schleifverfahren wird demgemäß nicht durch einen Computer kontrolliert. Die gefräste dentale Restauration muss einer Wärmebehandlung unterworfen werden, um die gewünschte Lithiumdisilicat- Glaskeramik mit hoher Festigkeit und zahnähnlicher Farbe zu erhalten. Die Wärmebehandlung wird in einem Bereich von 700 bis 900°C für eine Dauer von etwa 5 bis 30 min. durchgeführt. Das Gerüst kann weiter mit einem Glas oder einer Glaskeramik durch Sinter- oder Heißpress-Technik beschichtet werden, um die endgültige dentale Restauration mit natürlichem Aussehen zu erhalten.

[0045] Blöcke mit Lithiumdisilicat als Hauptkristallphase können aufgrund der hohen Festigkeit und Zähigkeit der Glaskeramik lediglich in einer großen Fräsmaschine, wie z. B. DCS precimill® (DCS, Schweiz) gefräst werden. Der Block wird demzufolge in der Fräskammer mit einem fixierten Metallhalter positioniert. Die CAD-Konstruktion der dentalen Restauration wird mit Hilfe eines Scanning-Verfahrens in Kombination mit einer Software durchgeführt. Eine zusätzliche Wärmebehandlung im Bereich von 700 bis 900°C kann durchgeführt werden, um Oberflächenfehler zu schließen, die durch das Fräsverfahren herbeigeführt wurden. Das Gerüst kann weiter mit einem Glas oder einer Glaskeramik mittels Sinter- oder Heißpress-Technik beschichtet werden, um die endgültige dentale Restauration mit natürlichem Aussehen zu erhalten.

[0046] Es hat sich weiter gezeigt, dass die leicht maschinell verarbeitbare oben beschriebene Lithiummetasilicat-Glaskeramik zu einem Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukt mit Hilfe einer weiteren Wärmebehandlung umgewandelt werden kann. Die erhaltene Lithiumdisilicat-Glaskeramik hat nicht nur ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie z. B. hohe Festigkeit, sondern zeigt ebenfalls andere Eigenschaften, die für ein Material für dentale Restauration gefordert werden.

[0047] Demgemäß umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumdisilicat-Glaskeramikproduktes ferner, dass

(f) die oben beschriebene Lithiummetasilicat-Glaskeramik einer dritten Wärmebehandlung unterworfen wird, um Lithiummetasilicatkristalle in Lithiumdisilicatkristalle umzuwandeln.

[0048] In diesem Schritt (f) wird eine Umwandlung der metastabilen Lithiummetasilicatkristalle zu Lithiumdisilicatkristallen bewirkt. Vorzugsweise beinhaltet diese dritte Wärmebehandlung eine vollständige Umwandlung zu Lithiumdisilicatkristallen und sie wird bevorzugt durch Erwärmen auf 700 bis 950°C für 5 bis 30 min. durchgeführt. Die geeigneten Bedingungen für eine gegebene Glaskeramik können bestimmt werden, indem XRD-Analysen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden.

[0049] Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass die Umwandlung zu einer Lithiumdisilicat-Glaskeramik lediglich mit einer sehr kleinen linearen Schrumpfung von nur etwa 0,2 bis 0,3% verbunden ist, was im Vergleich zu einer linearen Schrumpfung von bis zu 30% bei Sinterung von Keramiken fast vernachlässigbar ist.

[0050] Ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem der Lithiumsilicatrohling eine biaxiale Festigkeit von mindestens 90 MPa und eine Bruchzähigkeit von mindestens 0,8 MPam^{0.5} hat, ist bevorzugt.

[0051] Der Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase wird zu einer gewünschten Geometrie geformt, indem er maschinell verarbeitet oder heißgepresst wird, um ein geformtes Lithiumsilicatprodukt zu bilden.

[0052] Dabei ist der geformte Lithiumsilicatrohling eine dentale Restauration, und ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die dentale Restauration ein Inlay, ein Onlay, eine Brücke, ein Stiftaufbau, eine Verblendung, eine Schale, eine Facette, eine Krone, eine Teilkrone, ein Gerüst oder eine Kappe ist.

[0053] Ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei der die maschinelle Verarbeitung durch Schleifen oder Fräsen durchgeführt wird, bildet eine bevorzugte Ausführungsform, wobei ein Verfahren, bei dem die maschinelle Verarbeitung mit Hilfe eines Computers gesteuert wird, ganz besonders bevorzugt ist.

[0054] Ein wie oben beschriebenes Verfahren, welches außerdem beinhaltet, dass das geformte Lithiumsilicatprodukt einer dritten Wärmebehandlung bei einer dritten Temperatur von etwa 700 bis 950°C für eine Dauer von etwa 5 bis 30 min. unterworfen wird, bildet einen weiteren Gesichtspunkt, und dieses Verfahren ist besonders bevorzugt, wenn das der dritten Wärmebehandlung unterworfen Lithiumsilicatprodukt Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase enthält und die dritte Wärmebehandlung die Lithiummetasilicatkristalle zu Lithiumdisilicatkristallen als Hauptkristallphase der dentalen Restauration umwandelt.

[0055] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem die während der dritten Wärmebehandlung auftretende Schrumpfung kleiner als 0,5%, bezogen auf das Volumen, ist.

[0056] Ein Lithiumsilicatmaterial kann auch durch Heißpressen zu der gewünschten Geometrie verformt werden, um die dentale Restauration herzustellen. Dabei ist ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration bevorzugt, bei dem das Heißpressen beinhaltet, dass das Lithiumsilicatmaterial einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 500 bis 1200°C unterworfen wird, um das Lithiumsilicatmaterial in einen viskosen Zustand zu überführen, und das viskose Lithiumsilicatmaterial bei einem Druck von etwa 2 bis 12 bar in eine Form oder einen Pressstempel gepresst wird, um die dentale Restauration mit einer gewünschten Geometrie zu erhalten.

[0057] Ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem das der Wärmebehandlung und dem Pressen unterworfen Lithiumsilicatmaterial Lithiummetasilicatkristalle enthält, die während der Wärmebehandlung und des Pressens zu Lithiumdisilicatkristallen umgewandelt werden, ist besonders bevorzugt.

[0058] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bildet ein wie oben beschriebenes Verfahren, welches eine Steigerung der Festigkeit und der Bruchzähigkeit des Lithiumsilicatmaterials umfasst.

[0059] Bevorzugt ist ein wie oben beschriebenes Verfahren für die Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem die dentale Restauration eine biaxiale Festigkeit von mindestens 250 MPa und eine Bruchzähigkeit von mindestens 1,5 MPam^{0,5} hat.

[0060] Ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem außerdem die dentale Restauration endbehandelt wird, um ein natürliches Aussehen zu erhalten, wobei der Endbehandlungsschritt die Aufbringung einer Beschichtung auf die dentale Restauration beinhaltet, indem gepulverte Materialien aufgeschichtet werden oder ein Beschichtungsmaterial auf die nicht endbehandelte dentale Restauration heißgepresst wird, ist ebenfalls bevorzugt.

[0061] Ein wie oben beschriebenes Verfahren, bei dem die dritte Wärmebehandlung während eines Brennens der aufgeschichteten Materialien oder während des Heißpressens des Beschichtungsmaterials auf die nicht endbehandelte dentale Restauration erfolgt, ist besonders bevorzugt.

[0062] Somit wird schließlich ein Produkt erhalten, welches alle die vorteilhaften mechanischen, optischen und Stabilitätseigenschaften besitzt, die Lithiumdisilicatkeramiken für den Einsatz als dentale Restaurationsmaterialien attraktiv machen. Diese Eigenschaften werden jedoch ohne die Nachteile der konventionellen Materialien bei der Formung unter Verwendung eines auf CAD/CAM-basierten Verfahrens, insbesondere die übermäßige Abnutzung der Fräs- und Schleifwerkzeuge, erhalten.

[0063] Demgemäß ist mittels des obigen Verfahrens ein Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukt erhältlich, das Lithiumdisilicat als Hauptkristallphase aufweist. Das Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukt liegt in Form einer

dentalen Restauration vor. Es ist weiter bevorzugt, dass in der Lithiumdisilicat-Glaskeramik die Lithiumdisilicatkristalle 60 bis 80%, bezogen auf das Volumen, der Glaskeramik ausmachen.

[0064] Die Umwandlung der oben beschriebenen Lithiummetasilicat-Glaskeramik zu einem Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukt ist mit einer erstaunlich hohen Steigerung der Festigkeit um einen Faktor von bis zu 4 verbunden. Typischerweise hat die oben beschriebene Lithiummetasilicat-Glaskeramik eine Festigkeit von etwa 100 MPa, und die Umwandlung führt zu einer Lithiumdisilicat-Glaskeramik mit einer Festigkeit von mehr als 400 MPa (gemessen als biaxiale Festigkeit).

[0065] An den wie oben beschriebenen Lithiumsilicatrohling kann ein Halter angefügt und mit dem Rohling verbunden sein.

[0066] Ein wie oben beschriebener Lithiumsilicatrohling, bei dem der Halter aus einem anderen Material als der Rohling ist, bildet eine Ausführungsform.

[0067] Ein wie oben beschriebener Lithiumsilicatrohling, bei dem der Halter aus einer Legierung, einem Metall, einer Glaskeramik oder einer Keramik hergestellt ist, bildet eine bevorzugte Ausführungsform.

[0068] Ein wie oben beschriebener Lithiumsilicatrohling, bei dem der Halter aus dem gleichen Material wie der Rohling ist und einstückig mit dem Rohling ist, bildet eine weitere Ausführungsform.

[0069] Ein wie oben beschriebener Lithiumsilicatrohling, der mit Informationen versehen ist, wobei die Informationen auf dem Rohling sich auf das Material, die Größe und den Typ der Form beziehen, die aus dem Rohling maschinell hergestellt werden soll, bildet eine bevorzugte Ausführungsform.

[0070] Ein weiterer Aspekt betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lithiumsilicatrestauration, bei dem ein wie oben beschriebener Lithiumsilicatrohling hergestellt wird und anschließend eine dentale Restauration mit dem Lithiumsilicatrohling beschichtet wird.

[0071] Ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem ein dentales Gerüst mittels Heißpressen des Lithiumsilicatrohlings auf das dentale Gerüst beschichtet wird, ist bevorzugt.

[0072] Besonders bevorzugt ist ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem das dentale Gerüst eine Krone, eine Teilkrone, eine Brücke, eine Kappe, eine Schale, eine Verblendung oder ein Stiftaufbau ist, und ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem das dentale Gerüst aus einem Metall, einer Legierung, einer Keramik oder einer Glaskeramik hergestellt ist.

[0073] Ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem die Keramik Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, ein Zirkoniummischoxid, ein Aluminiummischoxid oder eine Kombination davon enthält, bildet eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform.

[0074] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bildet ein wie oben beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, bei dem der Lithiumsilicatrohling, der auf das Gerüst geschichtet wird, Lithiummetasilicat kristalle enthält, die während des Heißpressens des Lithiumsilicatrohlings auf das dentale Gerüst zu Lithiumdisilicat kristallen umgewandelt werden, oder bei dem der Lithiumsilicatrohling Keime enthält, die für die Bildung von Lithiummetasilicat kristallen geeignet sind und die während des Heißpressens des Lithiumsilicatrohlings auf das dentale Gerüst als Lithiumdisilicat kristalle kristallisieren.

[0075] Die Erfindung wird nachfolgend auf der Grundlage von Beispielen detaillierter erläutert.

Beispiele

[0076] Beispiele 1 bis 11 und 13, Erfindung 12 (Referenz) und 14 bis 15 (Vergleich) Insgesamt 12 unterschiedliche Lithiummetasilicat-Glaskeramikprodukte sowie zwei Keramiken zu Vergleichszwecken mit den in Tabelle III angegebenen chemischen Zusammensetzungen wurden hergestellt, indem die Schritte (a) bis (d) des oben beschriebenen Verfahrens durchgeführt wurden, und schließlich durch Schritt (e) des oben beschriebenen Verfahrens zu Lithiumdisilicat-Glaskeramikprodukten umgewandelt:

Zu diesem Zweck wurden Proben der entsprechenden Ausgangsgläser in einem Platin-Rhodium-Tiegel bei einer Temperatur von 1500°C und für eine Dauer von 3 Std. (a) erschmolzen.

[0077] Die erhaltenen Glasschmelzen wurden in Stahlformen gegossen, die auf 300°C vorgewärmt waren. Nach 1 min. wurden die Glasrohlinge in einen Ofen überführt, der auf eine Temperatur zwischen 450 und 550°C vorgewärmt war. Die genauen Werte $KB T$ [°C] und $KB t$ [min] sind für jede Probe in Tabelle III angegeben. Nach diesem Entspannungs- und Keimbildungsprozess (b) und (c) ließ man die Blöcke auf Raumtemperatur abkühlen. Die mit Keimen versehenen Proben waren homogen und transparent.

[0078] Die Glasrohlinge wurden dann Schritt (d) unterworfen, d. h. der zweiten Wärmebehandlung, um Lithiummetasilicat zu kristallisieren, was bedeutet, dass die Glasrohlinge einer Temperatur von etwa 650°C für eine Dauer von etwa 20 min. ausgesetzt wurden, mit Ausnahme von Beispiel 3, bei dem bei 600°C kristallisiert wurde.

[0079] Der Verlauf der Kristallisation wurde mit DCS-Messungen untersucht und die erhaltenen Kristallphasen wurden mit XRD analysiert, um die idealen Bedingungen für diese Wärmebehandlung festzustellen. „Ideale Bedingungen“ im Sinne der Erfindung liegen dann vor, wenn sich die zwei Kristallisationspeaks der Meta- und der Disilicat-Phase in einem solchen Ausmaß unterscheiden, dass in einem Herstellungsverfahren eine klare Unterscheidung realisiert werden kann, das bedeutet, dass beim Erwärmen einer Probe auf die erste Kristallisationstemperatur sichergestellt werden muss, dass beim Erreichen der gewünschten Temperatur innerhalb der Probe die Temperatur in äußeren Bereichen der Probe nicht die zweite Kristallisationstemperatur erreicht, d. h. je größer die Temperaturdifferenz der ersten und der zweiten Kristallisationstemperatur ist, desto größer kann die Probenmasse sein.

[0080] Um das Verfahren weiter zu veranschaulichen, zeigt **Fig. 2** einen DSC-Plot von Referenz 12 einer gequenchten und gepulverten Glasprobe, die mit einer Aufheizrate von 10 K/min erwärmt wurde. Die Kristallisation von Lithiummetasilicat (**1**), die Kristallisation von Lithiumdisilicat (**2**) sowie die Glasübergangstemperatur (**3**) und die Temperatur für die erste Kristallisation (**4**) sind eindeutig aus dem DSC-Plot erkennbar.

[0081] Ebenfalls wird ein Beispiel für die Analyse der Phasenentwicklung mittels Hochtemperatur-XRD für dasselbe Referenz 12 angegeben. **Fig. 3** zeigt demgemäß die Messung einer Glasprobe bei einer konstanten Aufheizrate von 2 K/min. Es ist aus der Messung erkennbar, dass in diesem Fall die Kristallisation des Lithiummetasilicats (**1**) bei einer Temperatur von 510°C erfolgt und dass in diesem Fall die Auflösung des Lithiummetasilicats und die Kristallisation des Lithiumdisilicats (**2**) bei einer Temperatur von 730°C erfolgt.

[0082] **Fig. 4** stellt eine Phasenanalyse mittels XRD von Referenz 12 nach Keimbildung bei 500°C für 7 min. und erster Kristallisation bei 650°C und 20 min. dar.

[0083] Die entsprechenden Daten sind in Tabelle I zusammengefasst:

Tabelle I:

1 d-Abstand in 0,1 nm des Scans	2 d-Abstand in 0,1 nm des Musters	3 Index
4,628	4,690	LS 020
3,296	3,301	LS 111
	2,708	LS 130
2,685	2,700	LS 200
2,355	2,342	LS 131
2,333	2,331	LS 002

[0084] **Fig. 5** zeigt eine SEM-Mikrophotographie, rückgestreute Elektronen, der gleichen Probe mit der gleichen thermalen Historie, wobei die Oberfläche mit 1% HF für 8 s. geätzt wurde. Es sind eindeutig Löcher erkennbar, die die früheren Lithiummetasilicatkristalle zeigen.

[0085] Die erhaltenen Blöcke waren nun für Schritt (e) fertig, d. h. das Formen der Lithiummetasilicat-Glaskeramik zu der gewünschten Form entweder durch Schneiden mittels Sägen oder durch Fräsen in einer CAD-CAM-Fräsmaschine (d. h. CEREC 3®). Die erhaltenen Lithiummetasilicat-Glaskeramikrohlinge wurden auf ihre maschinelle Verarbeitbarkeit und ihre Kantenfestigkeit analysiert. 10 Scheiben wurden aus einem Stab mit 12 mm Durchmesser zur Messung der biaxialen Festigkeit geschnitten. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in

Tabelle IV angegeben. 10 weitere Scheiben wurden hergestellt und einer dritten Wärmebehandlung (f) unterworfen.

[0086] Im Falle von Rohlingen, die färbende und fluoreszierende Oxide enthielten, schienen die Rohlinge im Zustand des Metasilicates eine rötliche oder bläuliche Farbe zu haben. Dieser Effekt verschwand jedoch, sobald sich die Disilicatphase gebildet hatte, und die Rohlinge nahmen die Farbe an, die gewünscht war.

[0087] Schließlich wurden die Lithiummetasilicat-Glaskeramikrohlinge einer zweiten Kristallisation, Schritt (f), bei 850°C für 10 min. unterworfen, mit Ausnahme von Beispiel 3, bei dem bei 830°C kristallisiert wurde, d. h. die dritte Wärmebehandlung, die im Allgemeinen bei Temperaturen von 700 bis 950°C, vorzugsweise 820 bis 880°C und für eine Dauer von 5 bis 30 min., vorzugsweise 5 bis 20 min., durchgeführt wird, um das Lithium metasilicat zu Lithiumdisilicat umzuwandeln.

[0088] Die erhaltenen Produkte wurden auf ihre Kristallphasen analysiert. Zur weiteren Veranschaulichung des Verfahrens ist die Phasenanalyse für Referenz 12 nach Keimbildung bei 500°C für 7 min., erster Kristallisation bei 650°C für 20 min. und zweiter Kristallisation bei 850°C für 10 min. in **Fig. 6** gezeigt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle II zusammengefasst:

Tabelle II:

1 d-Abstand in 0,1 nm des Scans	2 d-Abstand in 0,1 nm des Musters	3 Index
5,369	5,420	LS2 110
3,986	3,978	LP 120
3,855	3,834	LP 101
3,714	3,737	LS2 130
3,629	3,655	LS2 040
3,562	3,581	LS2 111
2,929	2,930	LS2 131
2,901	2,908	LS2 200
2,379	2,388	LS2 002
2,346	2,35	LS2 221
2,283	2,29	LS2 151
2,050	2,054	LS2 241

[0089] **Fig. 7** zeigt eine SEM-Mikrographie, rückgestreute Elektronen, der gleichen Probe mit der gleichen thermalen Historie, wobei die Oberfläche mit 3% HF für 30 s. geätzt wurde, was dazu führte, dass die Glasphase weggeätzt wurde und die Lithiumdisilicat Kristalle verblieben.

[0090] Zusätzlich zu der Analyse auf Kristallphasen wurden die Proben ebenfalls auf ihre biaxiale Festigkeit und ihre chemische Beständigkeit analysiert. Weiter wurde ihre Transluzenz bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle IV angegeben.

[0091] In Tabelle IV sind die festgestellten Kristallphasen wie folgt bezeichnet:

- LS - Lithiummetasilicat
- LS2 - Lithiumdisilicat
- LP - Lithiumphosphat

wobei die Hauptphase durch Fettdruck markiert ist.

[0092] Zum Erhalt von Informationen über die maschinelle Verarbeitbarkeit wurden Tests auf einer Cerec® durchgeführt, wobei für jeden Test neue Werkzeuge verwendet wurden. Ein „Lego®-Baustein“ diente als Modell, der aus allen Zusammensetzungen, die diesem Test unterworfen wurden, und aus einer mit Leucit verstärkten

Glaskeramik des Namens ProCAD® von Ivoclar Vivadent AG gefräst wurde. Die Abfolge der Behandlung war wie folgt: Zunächst wurde ein Rohling von ProCAD® gefräst, dann wurde ein Rohling der zu testenden Keramik gefräst, und danach wurde wiederum ein ProCAD®-Rohling gefräst. Die maschinelle Verarbeitbarkeit erwies sich als „sehr gut“ für den Fall, dass die zum Fräsen des Rohlings der zu testenden Keramik erforderliche Zeit weniger als 95% der zum Fräsen des ProCAD®-Rohlings erforderlichen Zeit betrug. Zeiten im Bereich von 95 bis 105% dieser Zeit führten zur Note „gut“ für die maschinelle Verarbeitbarkeit, Zeiten im Bereich von 105 bis 115% zu „akzeptabel“ und Zeiten oberhalb 115% zu „schlecht“. Die mittlere für das Fräsverfahren erforderliche Zeit betrug 14,0 min.

[0093] Zum Vergleich der maschinellen Verarbeitbarkeit der Testproben mit einer anderen Glaskeramik wurde ein Rohling mit der Zusammensetzung hergestellt, wie sie in DE 197 50 794 offenbart ist, und er wurde dem oben beschriebenen Test unterworfen. Nach 15 min. wurde der Test abgebrochen, da lediglich 10% des zu fräsenden Volumens bereits gefräst war und die zum Fräsen verwendeten Werkzeuge waren bereits abgenutzt, was mit keinem der Testproben passierte.

Die Kantenfestigkeit wurde wie folgt bestimmt:

[0094] Mit Hilfe einer Fräseinheit (CEREC 3®) wurden Rohlinge gefräst, um Lego-Bausteine zu ergeben. Mit einem 1,6 mm zylindrischen Diamantschneider wurden Blindlöcher gefräst. Die Qualität dieser Blindlöcher wurde bestimmt, indem der Bereich der abgebrochenen Ecken mit denen einer Referenzprobe (ProCAD®) verglichen wurde. Das Verhältnis des Bereichs der abgebrochenen Ecken zu dem Bereich der Blindlöcher ist ein Maß für die Kantenfestigkeit.

Eine Kantenfestigkeit wird als „sehr gut“ angesehen, wenn die genannten Bereiche kleiner sind als die der Referenz, sie wird als „gut“ angesehen, wenn die Verhältnisse ungefähr gleich sind, und sie wird als „akzeptabel“ angesehen, wenn die Fläche größer als 110% der Referenzprobe ist.

[0095] Die chemische Beständigkeit wurde gemäß ISO 6872 bestimmt, d. h. als Masseverlust nach 16 h in 4% Essigsäure bei 80°C. „Gut“ bedeutet, dass die Löslichkeit gemäß diesem Verfahren unterhalb 100 µg/cm² ist.

[0096] Die Festigkeit wurde als Biaxialfestigkeit nach ISO 6872 oder als 3-Punkt-Biegefestigkeit nach WN 843-1 bestimmt:

Stäbe mit 12 mm Durchmesser wurden gegossen und einmal kristallisiert. Aus diesen Stäben wurden 20 Scheiben mit einer Dicke von 1,2 mm herausgesägt. 10 dieser Scheiben wurden dann geglättet, und die Oberflächen der Scheiben wurden unter Verwendung von SiC-Papier mit Korngröße 1000 poliert. Die Biaxialfestigkeit wurde gemessen, so wie es in ISO 6872 offenbart ist. Die anderen 10 Scheiben wurden ein zweites Mal bei 800 bis 900°C kristallisiert, um die Lithiumdisilicatphase zu ergeben. Diese verfestigten Proben wurden auf beiden Seiten geglättet, und die Oberflächen wurden unter Verwendung von SiC-Papier mit Korngröße 1000 poliert. Die Biaxialfestigkeit wurde dann gemäß ISO 6872 bestimmt.

[0097] Demgegenüber wurde die Biegefestigkeit bei Stäben mit den Dimensionen 25·3,5·3,0 mm bestimmt, die aus einem Block von Lithiummetasilicat-Glaskeramik herausgesägt wurden. Diese Stäbe wurden geglättet, um zu Stäben mit den Dimensionen 25·2,5·2,0 mm zu führen, die dann unter Verwendung von SiC-Papier mit Korngröße 1000 poliert wurden. Die Kanten wurden ebenfalls mit SiC-Papier mit Korngröße 1000 abgeschrägt. Die Spannweite betrug 20 mm. Die Ergebnisse sind mit den Ergebnissen zur Biaxialfestigkeit vergleichbar.

[0098] Zusätzlich hierzu wurde die Bruchzähigkeit durch Aufbringung einer Vickers-Einprägung auf eine polierte Oberfläche und Bestimmung der Größe von den von den Ecken ausgehenden Fehlstellen bestimmt (Einprägungskraftverfahren...IF). Dieses Verfahren ist als Vergleichsverfahren nützlich, es liefert jedoch keine absoluten Werte. Zu Vergleichszwecken wurden Messungen an eingekerbten Biegeproben (SENG, SEVNB) durchgeführt. Für die Lithiumdisilicat-Glaskeramiken wurden Bruchzähigkeitswerte > 2 MPam^{0,5} erhalten.

[0099] In Tabelle II sind die Werte für die Biaxialfestigkeit und die Bruchzähigkeit der Proben angegeben, die die Disilicatphase aufwiesen, d. h. solcher Proben, die zweimal kristallisiert wurden. Zusätzlich hierzu werden Quotienten angegeben, die das Verhältnis der Biaxialfestigkeit des Disilicatsystems zu der Biaxialfestigkeit des Metasilicatsystems (biaxialer Verfestigungsfaktor) oder das Verhältnis der Bruchzähigkeit des Disilicatsystems zu der Bruchzähigkeit des Metasilicatsystems (Verfestigungsfaktor K1C) wiedergeben.

[0100] Die Transluzenz wurde nach der zweiten Kristallisation bestimmt: ein Teststück mit 16 mm Durchmesser und mit einer Dicke von 2 mm wurde hergestellt und auf beiden Seiten poliert. Der Kontrastwert CR wur-

de gemäß BS 5612 (Britischer Standard) unter Verwendung eines Spektralcolumeters (Minolta CM-3700d) bestimmt. Die Bestimmung des Kontrastwertes bestand aus zwei Einzelmessungen. Das zu analysierende Teststück wurde hierfür vor einen schwarzen Keramikkörper mit einer Reflektion von 4% maximal und danach vor einen weißen Keramikkörper mit einer Reflektion von 86% minimal angeordnet und wurde dann colorimetrisch analysiert. Bei Verwendung von hochtransparenten Teststücken wird Reflektion/Absorption hauptsächlich durch den keramischen Hintergrund hervorgerufen, während die Reflektion durch das Teststück hervorgerufen wird, wenn ein opakes Material verwendet wird. Das Verhältnis von reflektiertem Licht bei schwarzem Hintergrund zu reflektiertem Licht bei weißem Hintergrund ist das Maß für den Kontrastwert, wobei vollständige Transluzenz zu einem Kontrastwert zu 0 und vollständige Opazität zu einem Kontrastwert von 1 führt. Die Proben wurden wie folgt bewertet:

außerordentlich: $CR < 0,4$

sehr gut: $0,4 < CR < 0,5$

TABELLE III

Bsp. Nr.	KB T [°C]	KB t [min]	wt %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	500	10		69,3	73,0	64,0	68,1	70,1	69,0	68,6	69,9	68,6	68,8	70,0	67,4	68,4	68,3	67,7
	490	30		4,4	4,4	4,2	4,2	4,5	4,3	4,3	4,4	2,0	5,0	5,0	4,0	2,7	4,3	4,2
	500	10		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	2,0	1,1	1,1	0,1	1,0		
	500	30		4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	520	5		15,3	17,0	13,0	15,0	15,5	15,2	15,1	15,4	15,1	15,1	15,0	14,8	15,0	15,1	14,9
	500	10		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	3,0	1,1	1,1	1,1	3,0	0,0	0,0

Bsp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	A2	A3	A4	A5
P ₂ O ₅	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	5,0	3,8	2,0	3,8	3,5	3,8	3,8
MgO	1,0	0,0	1,0	0,0	5,0	1,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,9	0,5	0,1	1,0	1,0
ZrO ₂										2,0		0,1	0,1		
ZnO	5,2	0,7	6,0	3,9	0,0	3,6	4,1	2,4	4,3	3,2	6,0	4,7	5,2	5,1	5,0
TiO ₂															
V ₂ O ₅												0,2			
Fe ₂ O ₃															
MnO ₂												0,2			
CeO ₂			2,0									2,0	1,0		
Y ₂ O ₃														2,4	
La ₂ O ₃												0,3			3,4
Pr ₂ O ₃															
Ta ₂ O ₅															
Tb ₄ O ₇												0,5			
Er ₂ O ₃												0,3			
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

TABELLE IV

Bsp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
vorhandene Phasen nach 1. Kristallisation	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS
vorhandene Phasen nach 2. Kristallisation	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP					
Biaxiale Festigkeit nach 2. Kristallisation	359	424	250	314	324	472	426	404	356	319
Biaxialer Verfestigungsfaktor	3,0	2,4	2,5	3,4	2,4	3,5	3,5	2,3	3,2	2,7
K1C [MPm ^{0,5}] nach 2. Kristallisation	1,6	2,2	1,9	1,9	1,8	2,3	1,8	2,4	1,9	1,8
K1C Verfestigungsfaktor	1,8	1,7	2,6	2,5	1,6	2,4	2,0	1,9	1,9	1,8
Schleifzeit im Vergleich zu ProCAD	93%	103%	95%	89%	98%	93%	94%	105%	94%	94%
maschinelle Verarbeitbarkeit	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut	sehr gut
Kantenfestigkeit	gut	sehr gut	gut	gut	gut	gut	akzeptabel	gut	akzeptabel	gut
Transluzenz	sehr gut	n.gemes.	n.gemes.	n.gemes.	n.gemes.	außerord.	n.gemes.	n.gemes.	akzeptabel	n.gemes.
chemische Beständigkeit (ISO 6872)	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut

Bsp. Nr.	11	12	13	14	15
vorhandene Phasen nach 1. Kristallisation	LS, LS2	LS	LS	LS2	LS2
vorhandene Phasen nach 2. Kristallisation	LS2, LP, LS	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP
Biaxiale Festigkeit nach 2. Kristallisation	301	381	389	440	405
Biaxialer Verfestigungsfaktor	1,7	3,0	3,1	2,2	2,1
K1C [MPm ^{0,5}] nach 2. Kristallisation	2,1	1,9	2,0	1,8	1,9
K1C Verfestigungsfaktor	1,6	2,1	1,8	1,0	1,5
Schleifzeit im Vergleich zu ProCAD	115%	90%	91%	119%	129%
maschinelle Verarbeitbarkeit	akzeptabel	sehr gut	sehr gut	schlecht	schlecht
Kantenfestigkeit	gut	sehr gut	sehr gut	gut	gut
Transluzenz	n.gemes.	n.gemes.	n.gemes.	n.gemes.	n.gemes.
chemische Beständigkeit (ISO 6872)	gut	gut	gut	gut	gut

[0101] Die Daten in Tabelle II zeigen, dass die Lithiummetasilicat-Glaskeramik eine sehr gute maschinelle Verarbeitbarkeit und eine hohe Kantenfestigkeit mit der einfachen Möglichkeit verbindet, sie durch eine einfache Wärmebehandlung zu Lithiumdisilicat-Glaskeramiken umzuwandeln, die eine sehr hohe Biegefestigkeit sowie eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und gute Transluzenz haben, alles Eigenschaften, die sie sehr attraktiv als Material machen, welches für die Herstellung von dentalen Restaurationen nützlich ist.

[0102] Im Folgenden werden einige Beispiele detaillierter beschrieben:

Beispiel 1:

[0103] Das Glas wurde bei einer Temperatur von 1500°C für 3 Std. erschmolzen und dann in Stahlformen gegossen, die auf 300°C erwärmt waren. Nach 1 min. wurden die Glasstäbe in einen Abkühllofen überführt und bei 500°C für 10 min. getempert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0104] Das Glas war homogen und transparent.

[0105] Im Anschluss wurde der Glasstab einer ersten Kristallisation bei 650°C für eine Dauer von 20 min. unterworfen.

[0106] Von einem so keramisierten Stab wurden Scheiben eines runden Stabs herausgeschnitten und die Biaxialfestigkeit bestimmt. Der Phasengehalt wurde mittels XRD (Röntgenbeugung) analysiert. Lithiummetasilicat war die einzige Phase, die festgestellt wurde. Die Biaxialfestigkeit betrug 119 +/- 25 MPa.

[0107] Ebenfalls wurde die Fräszeit für Testkörper bestimmt. Die Fräszeit des Testkörpers war 1 min. weniger als die von ProCAD®, welches als Referenz verwendet wurde.

[0108] Die Kantenfestigkeit war gut.

[0109] Zusätzlich wurden 10 Scheiben einer zweiten Kristallisation bei 850°C für eine Dauer von 10 min. unterworfen und die Biaxialfestigkeit und die Bruchzähigkeit bestimmt.

[0110] Die biaxiale Festigkeit betrug 395 +/- 117 MPa, was einem Verfestigungsfaktor von 3,0 entspricht.

[0111] Die Bruchzähigkeit (IF) betrug 1,6 MPam^{0.5}.

[0112] Die Transluzenz war sehr gut.

[0113] Die chemische Stabilität nach ISO 6872 (4% Essigsäure, 80°C, 16 h) betrug 37 µg/cm².

Beispiel 6:

[0114] Glasstäbe wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt. Das Glas war wiederum homogen und transparent.

[0115] Die erste Kristallisation wurde bei 650°C für eine Dauer von 20 min. durchgeführt.

[0116] Lithiummetasilicat wurde als die Hauptphase bestimmt, wobei ebenfalls Spuren von Lithiumdisilicat vorhanden waren. Die biaxiale Festigkeit betrug 135 +/- 24 MPa.

[0117] Erneut wurde die Fräszeit für einen Testkörper bestimmt. Die Fräszeit des Testkörpers war 1 min. kürzer als die für ProCAD®, welches erneut als Referenz verwendet wurde.

[0118] Die Kantenfestigkeit war sehr gut.

[0119] Nachdem eine zweite Kristallisation gemäß Beispiel 1 durchgeführt wurde, betrug die biaxiale Festigkeit 472 +/- 85 MPa, was einem Verfestigungsfaktor von 3,5 entspricht.

[0120] Die Bruchzähigkeit (IF) betrug 2,3 MPam^{0.5}.

[0121] Die Transluzenz war außerordentlich.

Beispiel 9

[0122] Glasstäbe wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt. Das Glas war wiederum homogen und transparent.

[0123] Die erste Kristallisation wurde bei 650°C für eine Dauer von 20 min. durchgeführt.

[0124] Lithiummetasilicat wurde als einzige Phase nachgewiesen. Die biaxiale Festigkeit betrug 112 +/- 13 MPa.

[0125] Erneut wurde die Fräszeit für einen Testkörper bestimmt. Die Fräszeit des Testkörpers war 1 min. kürzer als die für ProCAD®, welches erneut als Bezug verwendet wurde.

[0126] Die Kantenfestigkeit war gut.

[0127] Nach Durchführung einer zweiten Kristallisation entsprechend Beispiel 1 betrug die biaxiale Festigkeit 356 +/- 96 MPa, was einem Verfestigungsfaktor von 3,16 entspricht.

[0128] Die Bruchzähigkeit (IF) betrug 1,9 MPam^{0.5}.

[0129] Die Transluzenz war akzeptabel.

Beispiel 15 (Vergleich):

[0130] Glasstäbe wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt. Das Glas war wiederum homogen und transparent.

[0131] Die erste Kristallisation wurde bei 650°C für eine Dauer von 20 min. durchgeführt.

[0132] Lithiumdisilicat wurde als Hauptphase bestimmt und Lithiummetasilicat war lediglich in Spuren vorhanden. Die biaxiale Festigkeit betrug 194 +/- 35 MPa.

[0133] Erneut wurde die Fräszeit für einen Testkörper bestimmt. Die Fräszeit des Testkörpers war 4 min. länger als die für ProCAD®, welches erneut als Referenz verwendet wurde.

[0134] Die Kantenfestigkeit war schlecht.

[0135] Nach einer zweiten Kristallisation, die gemäß Beispiel 1 durchgeführt wurde, betrug die biaxiale Festigkeit 405 +/- 80 MPa, was einem Verfestigungsfaktor von 2,09 entspricht.

[0136] Die Bruchzähigkeit (IF) betrug 1,88 MPam^{0,5}.

[0137] Die Transluzenz war sehr gut.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials in Form eines Lithiumsilicatrohlings, der Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase enthält, zur Herstellung einer dentalen Restauration, wobei der Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase durch maschinelle Verarbeitung oder durch Heißpressen zu einer gewünschten Geometrie geformt wird, um eine dentale Restauration zu bilden, und wobei der Lithiumsilicatrohling nach einem Verfahren herstellbar ist, bei dem:

(a) eine Schmelze eines Ausgangsglases gebildet wird, die die Anfangskomponenten SiO₂, Li₂O, K₂O, Al₂O₃ und P₂O₅ als Hauptkomponenten, aber kein La₂O₃, enthält,

(b) die Schmelze des Ausgangsglases in eine Form gegossen wird, um einen Ausgangsglasrohling zu bilden, und der Glasrohling auf Raumtemperatur abgekühlt wird,

(c) der Ausgangsglasrohling einer ersten Wärmebehandlung bei einer ersten Temperatur unterworfen wird, um ein Glasprodukt zu ergeben, welches Keime enthält, die für die Bildung von Lithiummetasilicatkristallen geeignet sind, und

(d) das Glasprodukt aus Stufe (c) einer zweiten Wärmebehandlung bei einer zweiten Temperatur unterworfen wird, die höher als die erste Temperatur ist, um den Lithiumsilicatrohling mit Lithiummetasilicatkristallen als Hauptkristallphase zu erhalten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der die Lithiummetasilicatphase 20 bis 50 Vol.-% des Lithiumsilicatmaterials bildet.

3. Verwendung nach Anspruch 1, bei der das Lithiummetasilicat 30 bis 40 Vol.-% des Lithiumsilicatmaterials bildet.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Lithiummetasilicatkristalle lamellare Form oder Plättchenform haben.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der der Lithiumsilicatrohling eine biaxiale Festigkeit von mindestens 90 MPa und eine Bruchzähigkeit von mindestens 0,8 MPam^{0,5} hat.

6. Verwendung eines Lithiumsilicatmaterials in Form eines Rohlings nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Rohling einen Halter aufweist, um ihn in einer Maschine zu befestigen.

7. Verwendung nach Anspruch 6, bei der der Halter an den Rohling angefügt und mit diesem verbunden ist.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, bei der der Halter aus einem anderen Material als der Rohling ist.

9. Verwendung nach Anspruch 8, bei der der Halter aus einer Legierung, einem Metall, einer Glaskeramik oder einer Keramik hergestellt ist.

10. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, bei der der Halter aus dem gleichen Material wie der Rohling hergestellt und mit dem Rohling einstückig ist.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei der der Rohling mit Informationen versehen ist, wobei die Informationen auf dem Rohling das Material, die Größe und den Typ der Form, die aus dem Rohling maschinell hergestellt werden soll, beinhalten.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der die dentale Restauration ein Inlay, ein Onlay, eine Brücke, ein Stiftaufbau, eine Verblendung, eine Schale, eine Facette, eine Krone, eine Teilkronen, ein Gerüst oder eine Kappe ist.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei der die maschinelle Verarbeitung durch Schleifen oder Fräsen durchgeführt wird.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der die maschinelle Verarbeitung mittels eines Computers gesteuert wird.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei der außerdem das geformte Lithiumsilicatprodukt einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 700 bis 950°C für eine Dauer von etwa 5 bis 30 min. unterworfen wird.

16. Verwendung nach Anspruch 15, bei der das Lithiumsilicatprodukt, welches der Wärmebehandlung unterworfen wird, Lithiummetasilicat als Hauptkristallphase aufweist und bei der die Wärmebehandlung die Lithiummetasilicat-Kristalle zu Lithiumdisilicat-Kristallen als Hauptkristallphase der dentalen Restauration umwandelt.

17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, bei der die während der Wärmebehandlung auftretende Schrumpfung kleiner als 0,5%, bezogen auf das Volumen, ist.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der ein Lithiumsilicatmaterial durch Heißpressen zu der gewünschten Geometrie geformt wird, um die dentale Restauration zu bilden.

19. Verwendung nach Anspruch 18, bei der das Heißpressen beinhaltet, dass das Lithiumsilicatmaterial einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 500 bis 1200°C unterworfen wird, um das Lithiumsilicatmaterial in einen viskosen Zustand zu überführen, und das viskose Lithiumsilicatmaterial bei einem Druck von etwa 2 bis 12 bar in eine Form oder einen Stempel gepresst wird, um die dentale Restauration mit einer gewünschten Geometrie zu erhalten.

20. Verwendung nach Anspruch 19 bei der das Lithiumsilicatmaterial, welches der Wärmebehandlung und dem Pressen unterworfen wird, Lithiummetasilicat-Kristalle aufweist, die während der Wärmebehandlung und des Pressens zu Lithiumdisilicat-Kristallen umgewandelt werden.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, 19 und 20, bei der die Wärmebehandlung eine Erhöhung der Festigkeit und der Bruchzähigkeit des Lithiumsilicatmaterials beinhaltet.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, bei der die dentale Restauration eine biaxiale Festigkeit von mindestens 250 MPa und eine Bruchzähigkeit von mindestens 1,5 MPam^{0,5} hat.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, welche außerdem die Endbehandlung der dentalen Restauration beinhaltet, um ein natürliches Aussehen zu erhalten, wobei der Endbehandlungsschritt das Aufbringen einer Beschichtung auf die dentale Restauration durch Aufschichten von gepulverten Materialien oder durch Heißpressen eines Beschichtungsmaterials auf die nicht endbehandelte dentale Restauration beinhaltet.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 15 bis 17 und 19 bis 23, bei der die Wärmebehandlung während eines Brennens der aufgeschichteten Materialien oder des Heißpressens des Beschichtungsmaterials auf die nicht endbehandelte dentale Restauration erfolgt.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der eine dentale Restauration mit dem Lithiumsilicatrohling beschichtet wird.

26. Verwendung nach Anspruch 25 bei der ein dentales Gerüst durch Heißpressen des Lithiumsilicatrohlings auf das dentale Gerüst beschichtet wird.

27. Verwendung nach Anspruch 26, bei der das dentale Gerüst eine Krone, eine Teilkrone, eine Brücke, eine Kappe, eine Schale, eine Verblendung oder ein Stiftaufbau ist.

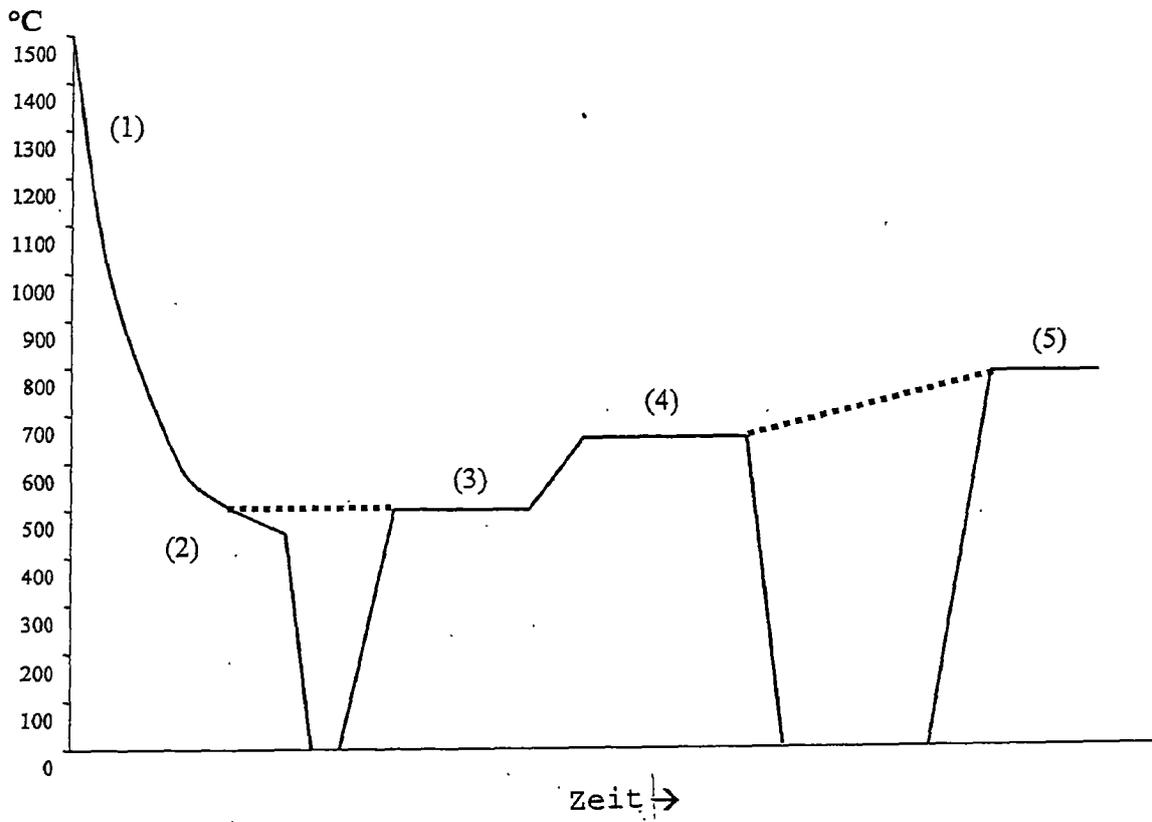
28. Verwendung nach Anspruch 27, bei der das dentale Gerüst aus einem Metall, einer Legierung, einer Keramik oder einer Glaskeramik hergestellt ist.

29. Verwendung nach Anspruch 28, bei der die Keramik Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, ein Zirkoniummischoxid, ein Aluminiummischoxid oder eine Kombination davon enthält.

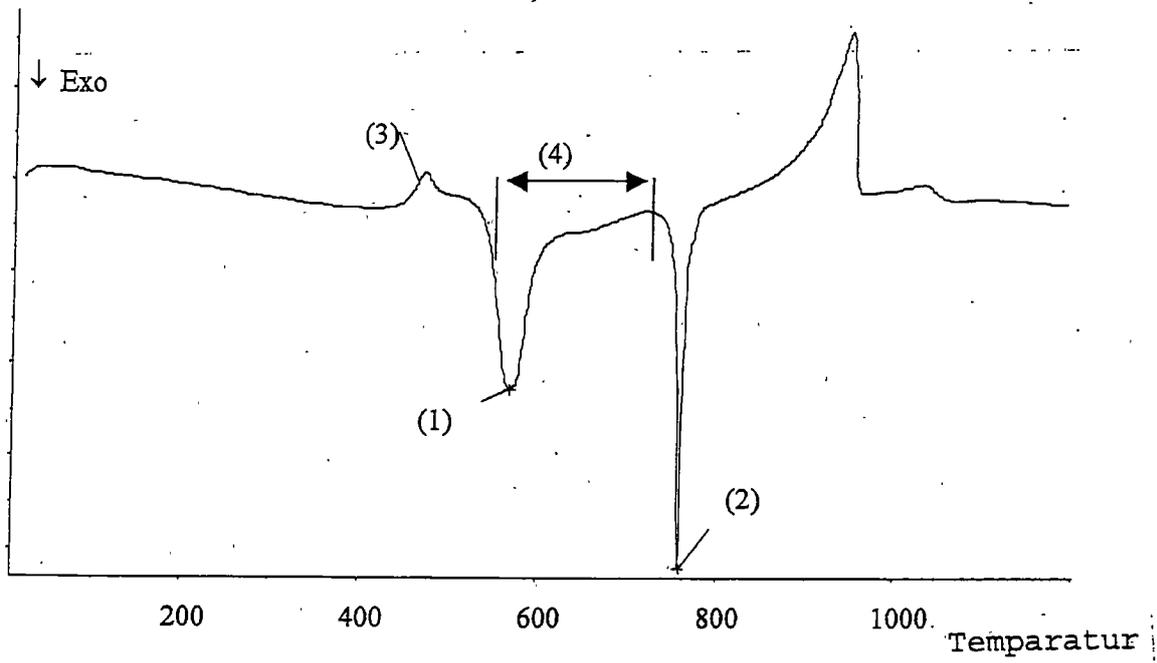
30. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 29, bei der der Lithiumsilicatrohling, der auf das Gerüst geschichtet wird, Lithiummetasilicat Kristalle enthält, die während des Heißpressens des Lithiumsilicatrohlings auf das dentale Gerüst zu Lithiumdisilicat Kristallen umgewandelt werden

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

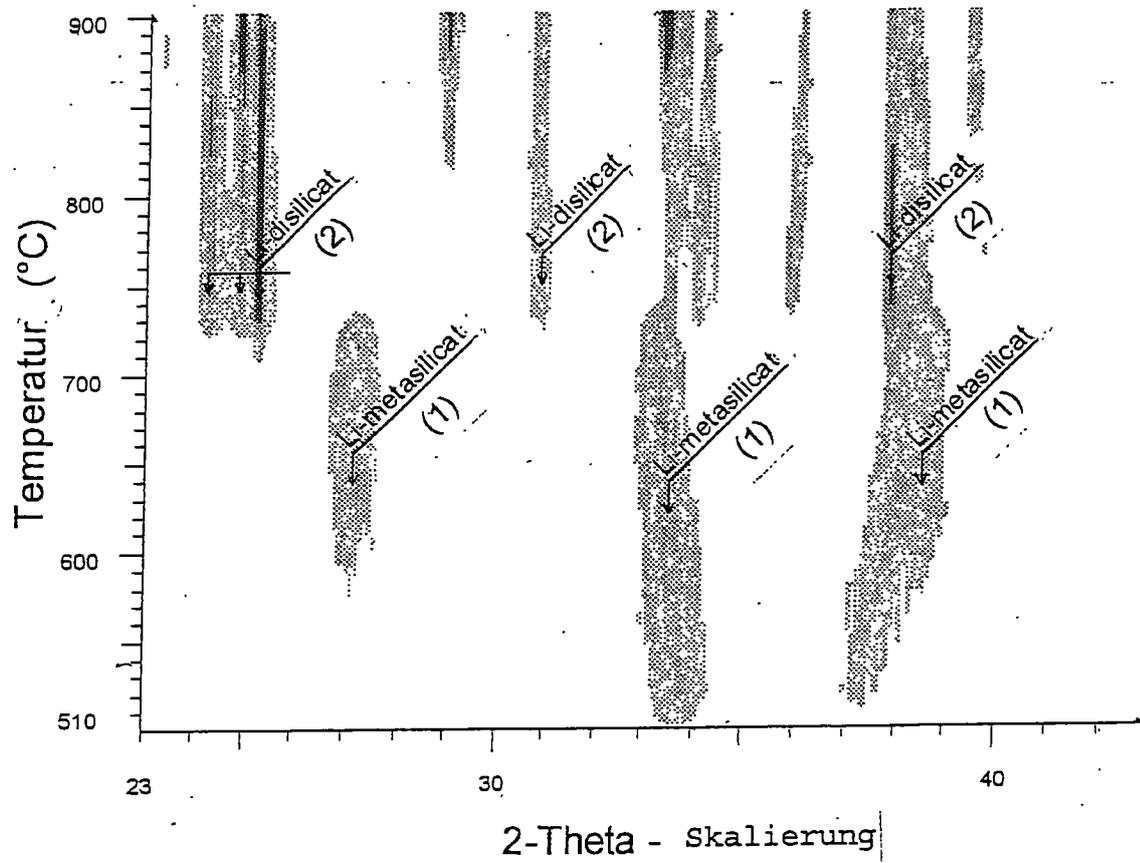
Anhängende Zeichnungen



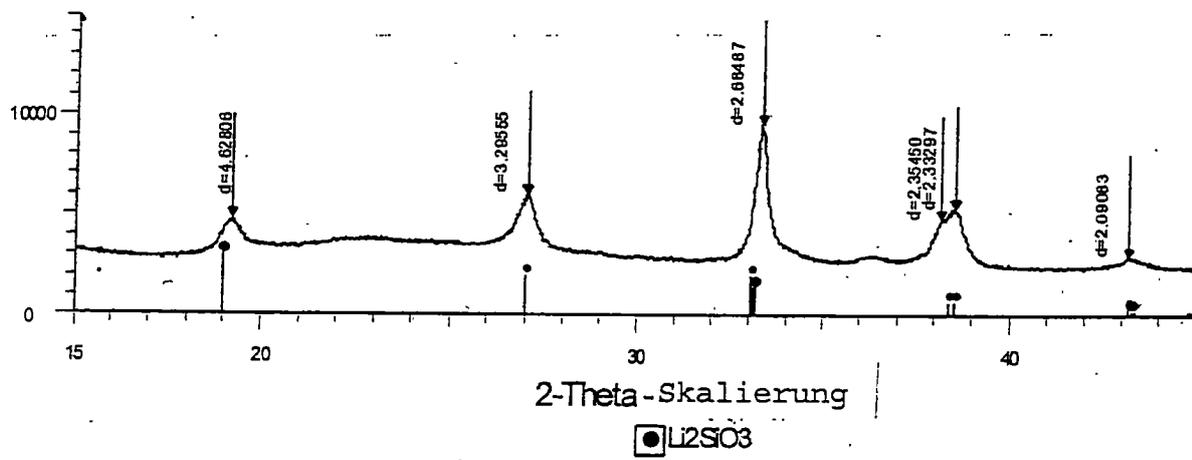
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

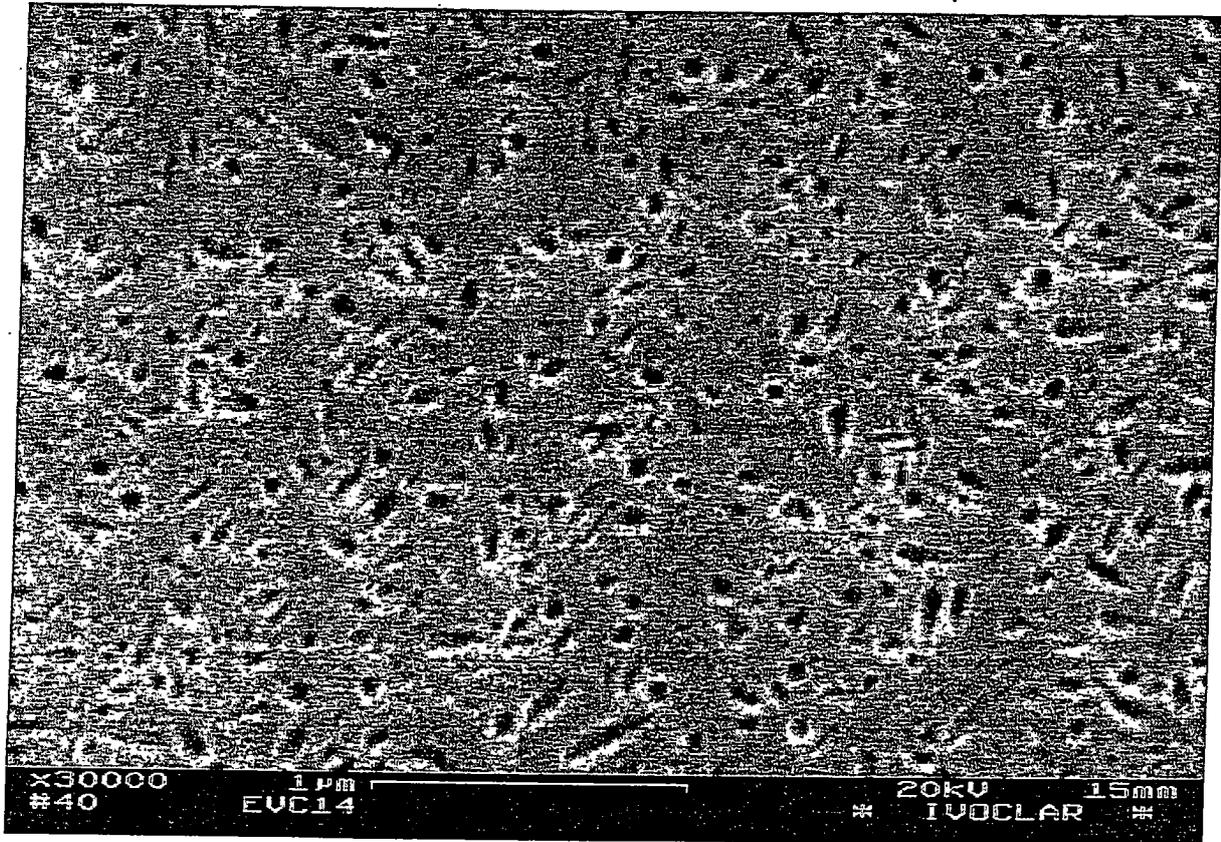
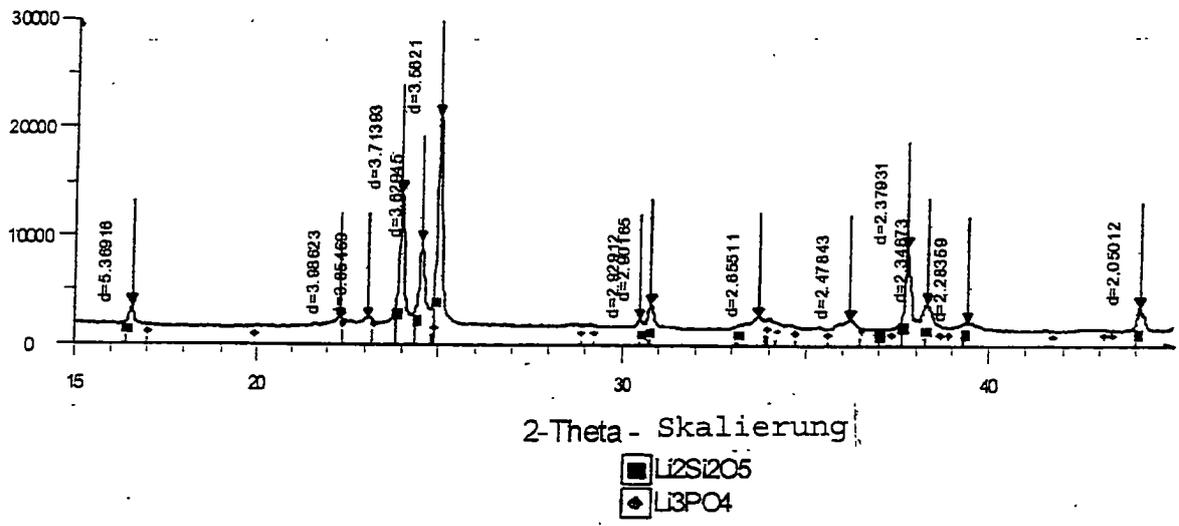
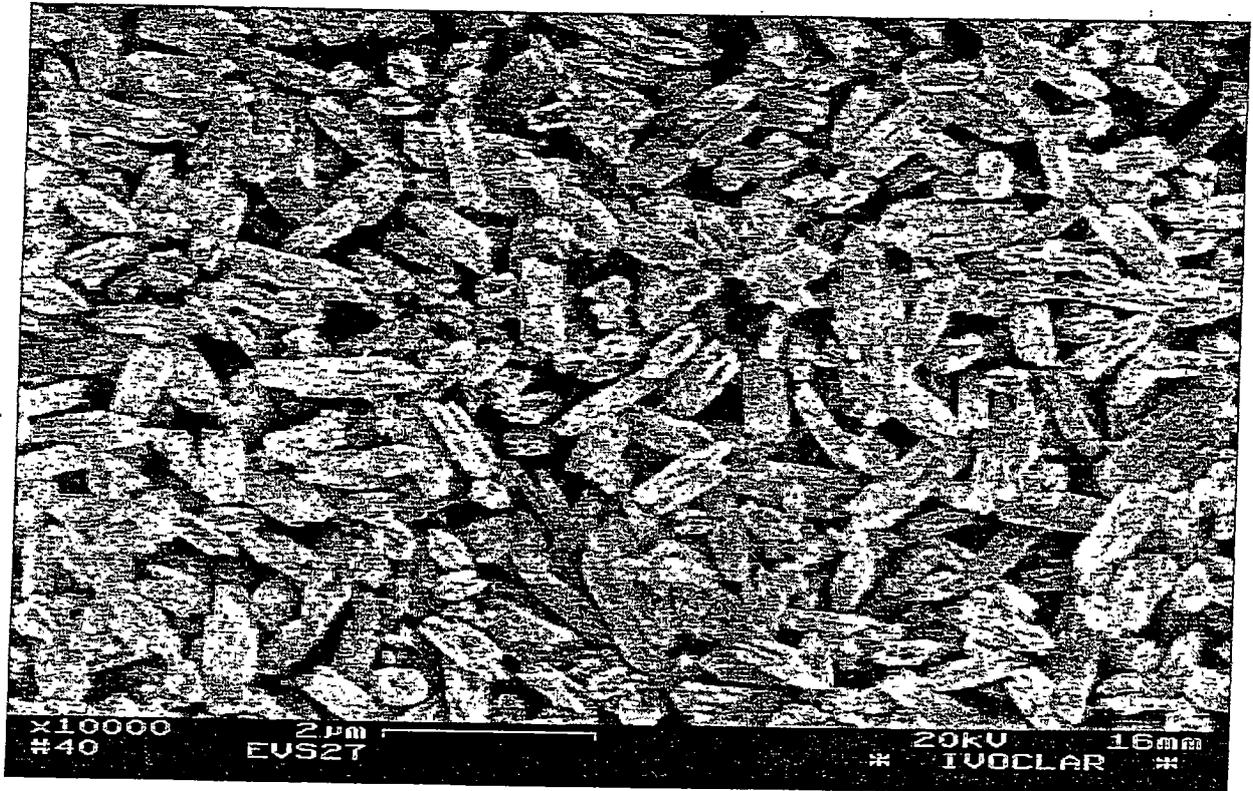


Figure 5



Figur 6



Figur 7