



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 51 885 A1** 2004.05.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 51 885.1**
(22) Anmeldetag: **30.10.2003**
(43) Offenlegungstag: **19.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C03C 10/00**
C03C 3/078, C03C 3/083

(66) Innere Priorität:
102 52 485.8 04.11.2002

(71) Anmelder:
**Wieland Dental Ceramics GmbH, 61191 Rosbach,
DE**

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70174 Stuttgart**

(72) Erfinder:
**Assmann, Steffen, Dr., 61169 Friedberg, DE;
Armbrust, Reinhard, 61118 Bad Vilbel, DE; Appel,
Peter, 61200 Wölfersheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Opale Glaskeramik sowie deren Herstellung und Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine opale Glaskeramik mit einer kontinuierlichen Glasphase, einer in dieser kontinuierlichen Glasphase diskontinuierlich verteilten weiteren Glasphase und einer Kristallphase aus tetragonalem Leucit beschrieben. Diese Glaskeramik enthält bestimmte Gehalte an SiO_2 , P_2O_5 und von Metalloxiden Me(IV)O_2 , $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$, Me(II)O und $\text{Me(I)}_2\text{O}$. Sie ist in besonderer Weise für dentale Zwecke, insbesondere als Dentalmaterial, als Bestandteil von Dentalmaterial oder als Zusatz zu Dentalmaterial, geeignet.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine opale Glaskeramik, Verfahren zur Herstellung dieser opalen Glaskeramik sowie ihre Verwendung für dentale Zwecke.

Stand der Technik

[0002] In Anlehnung an die Eigenschaften natürlich vorkommender Opale bezeichnet man als Opaleszenz die Eigenschaft eines Materials, im Auflicht bläulich bis weißlich zu erscheinen und im Durchlicht gelblich bis rötlich. Dementsprechend können Materialien mit dieser Eigenschaft als opaleszierende oder Opale Materialien benannt werden.

[0003] Opaleszenz in Gläsern wird ausführlich in der Literatur beschrieben, so zum Beispiel in dem Standardwerk „Glaschemie“ von W. Vogel, Springer Verlag, 1992. Das Phänomen der Opaleszenz beruht grundlegend auf der Dispersion kleinster Teilchen (Größenordnung 100 nm – 200 nm) in der Glasmatrix. Technisch kann die Opaleszenz beispielsweise durch Zusatz sogenannter Trübungsmittel (beispielsweise Fluoride, Phosphate, Borate) oder durch Entmischungssphänomene herbeigeführt werden.

[0004] Opale Gläser sind bereits in verschiedenen Zusammensetzungen bekannt. Beispielsweise offenbart die deutsche Auslegeschrift 2 313 074 phosphatgetrübte Opalgläser des Systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die europäische Offenlegungsschrift EP-A1-622 342 zeigt opaleszierende Gläser mit einer kontinuierlichen Glasphase und einer darin verteilten diskontinuierlichen Glasphase. Dieses Glas soll als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterialien, beispielsweise von Glaskeramiken, eingesetzt werden. Bekanntermaßen handelt es sich bei einer Glaskeramik um ein Material, das neben der Glasphase mindestens eine kristalline Phase aufweist. Beispiele für solche Keramiken finden sich z. B. in der DE 44 28 839 A1 und der DE 198 52 516 A1. In diesen beiden Schriften werden Keramiken beschrieben, die aus einer Glasphase bestehen, in die Leucit-Kristalle eingelagert sind. Glaskeramiken, die mehr als eine Kristallphase enthalten, sind aus der DE 44 23 793 C1 bekannt.

[0005] Wenn opale Gläser oder opale Glaskeramiken für dentale Zwecke eingesetzt werden sollen, so müssen sie eine ganze Reihe besonderer Anforderungen erfüllen. Zum einen dürfen sie keine Komponenten enthalten, die physiologisch in irgendeiner Weise bedenklich sind. Zum anderen müssen sie eine ausreichende chemische Beständigkeit aufweisen, um als dentaler Werkstoff geeignet zu sein. Schließlich müssen sie die zahntechnisch üblichen Verarbeitungsschritte ohne Verlust der ursprünglich vorhandenen Opaleszenz überstehen.

[0006] Gerade der letztgenannte Punkt der zahntechnischen Verarbeitbarkeit ohne Verlust der Opaleszenz ist von besonderer Bedeutung. Das opale Glas oder die opale Glaskeramik wird nämlich üblicherweise bei der zahntechnischen Verarbeitung zu einem Granulat geringer Korngröße zerkleinert. Dieses Granulat wird anschließend bei höheren Temperaturen, üblicherweise bis zu 1.100 °C, zu einem dichten Werkstoff gesintert. An diesen ersten Sinterschritt schließen sich dann häufig noch weitere thermische Behandlungen bei ähnlichen Temperaturen an. Nach all diesen Verarbeitungsschritten darf der ursprünglich Opale Werkstoff nicht transparent werden oder zu einem weißen opaken Material auskristallisieren. Beides würde nämlich zum Verlust der hier erwünschten Opaleszenz führen.

[0007] Als letzte Anforderung sei noch erwähnt, daß die opalen Werkstoffe vorzugsweise bestimmte Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Werte, 25 °C bis 500 °C) besitzen sollten. Dies gilt insbesondere dann, wenn der dentale Werkstoff in metallkeramischen Dentalsystemen eingesetzt werden soll. Die WAK-Werte der dort eingesetzten erwünschten Metalle oder Metallegierungen liegen üblicherweise zwischen $13,5$ und $17,0 \times 10^{-6}/\text{K}$. Dementsprechend sollten die in Verbindung mit solchen Metallen oder Metallegierungen verwendeten opalen Werkstoffe WAK-Werte zwischen 11 und $16,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ besitzen.

Aufgabenstellung

[0008] Die beschriebenen Anforderungen werden von den aus dem Stand der Technik bekannten opalen Gläsern oder opalen Glaskeramiken entweder gar nicht oder nicht ausreichend erfüllt. Dementsprechend stellt sich die Erfindung die Aufgabe, opale Glaskeramiken zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden und die angesprochenen Anforderungen in ausreichendem Maße erfüllen. Insbesondere soll die opale Glaskeramik auch nach mehrfacher Wärmebehandlung eine hohe Opaleszenz aufweisen. Diese Wärmebehandlung soll insbesondere bei der Brenntemperatur des Metallkeramikverbundes durchgeführt werden, d. h. üblicherweise zwischen 700 °C und 950 °C. Vorzugsweise sollen sämtliche Anforderungen an eine dentale Verblendkeramik nach ISO 6872 und ISO 9693 erfüllt werden. Weiter soll der Wärmeausdehnungskoeffizient der opalen Glaskeramik vorzugsweise zwischen 11 und $16,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ liegen, damit das Material direkt als sogenanntes Opal-Dentin oder als sogenannte Opal-Schneide vom Zahntechniker eingesetzt werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird überraschend gelöst durch die opale Glaskeramik mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieser opalen Glaskeramik sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 14 beschrieben. Weiter umfaßt die Erfindung das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der opalen Glaskeramik mit den Merkmalen des Anspruchs 15 sowie den davon abhängigen Verfahrensansprüchen 16 und 17. Bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen opalen Glaskeramik für dentale Zwecke sind in den Ansprüchen 18 bis 20 definiert. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

[0010] Die erfindungsgemäße Opale Glaskeramik weist eine kontinuierliche Glasphase, eine in dieser kontinuierlichen Glasphase diskontinuierlich verteilte weitere Glasphase und eine kristalline Phase aus tetragonalem Leucit auf. Sie enthält (neben anderen fakultativ vorhandenen Komponenten) in jedem Fall die folgenden Komponenten, nämlich

- 50,0 Gew.-% bis 70 Gew.-% SiO_2 ,
- 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% $\text{Me(IV)}\text{O}_2$,
- 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$,
- 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% $\text{Me(II)}\text{O}$,
- 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% $\text{Me(I)}_2\text{O}$, und
- 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 .

[0011] Dabei setzen sich die mit allgemeinen Formeln benannten Metalloxide wie folgt zusammen:

- $\text{Me(IV)}\text{O}_2$ aus 0 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% TiO_2 und 0 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% ZrO_2 ,
- $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$ aus 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% Al_2O_3 und 0 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- $\text{Me(II)}\text{O}$ aus 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% CaO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% BaO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% MgO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% ZnO , und 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% SrO ,
- $\text{Me(I)}_2\text{O}$ aus 3,0 Gew.-% bis 18,0 Gew.-% K_2O , 3,0 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Na_2O und 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Li_2O .

[0012] Bei allen vorhergehenden und noch folgenden Angaben sind die Gew.-%-Werte auf die Glaskeramik bezogen.

[0013] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die opale Glaskeramik 0,2 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 enthält. Innerhalb dieses Bereiches sind P_2O_5 -Gehalte zwischen 0,3 Gew.-% und 0,5 Gew.-% weiter bevorzugt.

[0014] Wie eingangs erwähnt, können neben den oben genannten Komponenten fakultativ weitere Stoffe in der Glaskeramik enthalten sein.

[0015] So ist es bevorzugt, wenn die opale Glaskeramik bis zu 2,0 Gew.-% B_2O_3 , insbesondere bis zu 1,5 Gew.-% B_2O_3 , enthält.

[0016] Alternativ oder zusätzlich kann die Opale Glaskeramik vorzugsweise bis zu 3,0 Gew.-% CeO_2 , insbesondere bis zu 1,0 Gew.-% CeO_2 , enthalten.

[0017] Ebenfalls bevorzugt sind nach der Erfindung opale Glaskeramiken, die alternativ oder zusätzlich bis zu 2,0 Gew.-% Fluor enthalten. Bei solchen Glaskeramikzusammensetzungen sind solche mit Fluor-Gehalten zwischen 0,1 Gew.-% und 1,5 Gew.-% besonders hervorzuheben.

[0018] Von den insgesamt beanspruchten und beschriebenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken sind solche mit bestimmten Zusammensetzungen weiter bevorzugt, da sie in besonderer Weise für dentale Zwecke einsetzbar sind.

[0019] So sind opale Glaskeramiken nach der Erfindung hervorzuheben, bei denen der SiO_2 -Gehalt zwischen 53,0 Gew.-% und 68,0 Gew.-% liegt.

[0020] Alternativ oder zusätzlich sind Opale Glaskeramiken als bevorzugt zu nennen, die zwischen 10,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% Al_2O_3 enthalten, sowie solche, die bis zu 0,8 Gew.-% Sb_2O_3 und dabei vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,8 Gew.-% Sb_2O_3 , insbesondere zwischen 0,5 Gew.-% bis 0,8 Gew.-% Sb_2O_3 , enthalten.

[0021] Weiter hervorzuheben sind erfindungsgemäße opale Glaskeramiken, bei denen die Gehalte an K_2O und Na_2O alternativ oder zusätzlich zu den bisher genannten Ausführungen 7,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K_2O beziehungsweise 4,0 Gew.-% bis 12,0 Gew.-% Na_2O betragen.

[0022] Weiter bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Glaskeramiken, bei denen der CaO -Gehalt bis zu 2,0 Gew.-% und dabei vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% beträgt. Der CaO -Gehalt liegt insbesondere zwischen 1,0 Gew.-% und 1,5 Gew.-% CaO .

[0023] Auch erfindungsgemäße Glaskeramiken, deren BaO -Gehalt bis zu 0,5 Gew.-% und dabei vorzugsweise bis zu 0,3 Gew.-% BaO beträgt, sind bevorzugt.

[0024] Besonders hervorzuheben sind schließlich opale Glaskeramiken nach der Erfindung, die aus den Komponenten

- 55,0 Gew.-% bis 66,0 Gew.-% SiO_2 ,
- 13,0 Gew.-% bis 23,0 Gew.-% Al_2O_3 ,
- 0 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Sb_2O_3 ,

- 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO,
- 0 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO,
- 8,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K₂O,
- 5,0 Gew.-% bis 12,0 Gew.-% Na₂O,
- 0 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Li₂O,
- 0,3 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P₂O₅,
- 0 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% B₂O₃,
- 0 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% CeO₂ und
- 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% F.

bestehen. Bei diesen sind wiederum solche Glaskeramiken bevorzugt, die sich wie folgt zusammensetzen:

- 62,0 Gew.-% bis 66,0 Gew.-% SiO₂,
- 13,0 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Al₂O₃,
- 0,5 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Sb₂O₃,
- 1,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO,
- 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO,
- 11,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K₂O,
- 5,0 Gew.-% bis 6,0 Gew.-% Na₂O,
- 0,1 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Li₂O,
- 0,4 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P₂O₅,
- 0,3 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% F.

[0025] Die opalen Glaskeramiken nach der Erfindung besitzen vorzugsweise einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25 °C bis 500 °C) von $11 \times 10^{-6}/K$ bis $16,5 \times 10^{-6}/K$ bei einer Brenntemperatur zwischen 700 °C und 950 °C. Dies macht solche Glaskeramiken in besonderer Weise für dentale Zwecke geeignet.

[0026] Wie eingangs beschrieben, weisen die erfindungsgemäßen Glaskeramiken eine kontinuierliche Glasphase, eine in dieser kontinuierlichen Glasphase diskontinuierlich verteilte weitere Glasphase und eine Kristallphase aus tetragonalem Leucit auf. Diese mikroheterogene Struktur konnte durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden. Diese zeigen, daß die Größe der Leucitkristalle im Regelfall unterhalb 50 µm, insbesondere zwischen 0,5 µm und 25 µm, liegt. Die im Regelfall tropfenförmig vorliegende diskontinuierliche Glasphase zeigt Ausscheidungsbereiche/Ausscheidungströpfchen mit Größen von im Regelfall zwischen 100 nm und 200 nm.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der opalen Glaskeramiken nach der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die die Glaskeramik bildenden Komponenten zunächst erschmolzen werden, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 1.400 °C und 1.600 °C. Anschließend wird die so erhaltene Zusammensetzung, vorzugsweise nach Granulieren, wärmebehandelt. Diese Wärmebehandlung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1.000 °C, vorzugsweise zwischen 700 °C und 950 °C.

[0028] Wie bereits erwähnt, kann die Wärmebehandlung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik mehrfach durchgeführt werden, insbesondere bei der Brenntemperatur, wie sie später bei einer dentalkeramischen Verarbeitung erforderlich ist. Vorzugsweise wird die Wärmebehandlung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik über Zeiträume zwischen 5 Minuten und 4 Stunden, vorzugsweise zwischen 10 Minuten und 30 Minuten durchgeführt.

[0029] Für jede Art von Anwendung, insbesondere aber für dentale Anwendungen kann die erfindungsgemäße opale Glaskeramik in Form eines Pulvers oder Granulats bereitgestellt werden. Zu diesem Zweck kann das Material bei seiner Herstellung nach der Wärmebehandlung in die gewünschte Form pulverisiert oder granuliert, beispielsweise kleingemahlen werden. Übliche Teilchengrößen derartiger Pulver oder Granulate liegen üblicherweise zwischen 5 µm und 250 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 90 µm.

[0030] Weiter umfaßt die Erfindung die Verwendung der opalen Glaskeramik nach der Erfindung für dentale Zwecke, insbesondere als Dentalmaterial, als Bestandteil von Dentalmaterial oder als Zusatz zu Dentalmaterial. In dieser Anwendung zeigen sich die Vorteile der opalen Glaskeramik in besonderer Weise. Im Rahmen solcher Anwendungen sind die beanspruchten Glaskeramiken insbesondere als opaleszierende Dentine oder als opaleszierende Schneiden einsetzbar. Dies gilt vorzugsweise für die Anwendung in metallkeramischem Zahnersatz. Dabei kommen die erfindungsgemäßen Vorteile besonders bei Verwendungen zum Tragen, bei denen die im metallkeramischen Zahnersatz verwendeten Metalle oder Metallegierungen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25 °C bis 500 °C) zwischen $13,5 \times 10^{-6}/K$ und $17,0 \times 10^{-6}/K$ aufweisen. In gleicher Weise wie als Dentin oder als Schneide sind die erfindungsgemäßen Glaskeramiken auch als Material für sogenannte Inlays, Onlays, und Veneers einsetzbar.

[0031] Mit der beschriebenen erfindungsgemäßen Verwendung macht sich in besonderer Weise bemerkbar, daß die erfindungsgemäßen opalen Glaskeramiken eine stabile intensive Opaleszenz gerade auch bei mehrfachem Brennen zur Herstellung von Zahnersatz aufweisen. Dieser Vorteil und weitere Vorteile könnten auf die

überraschend niedrigen P_2O_5 -Gehalte sowie auf die überraschend niedrigen Gehalte an Erdalkalioxiden, im Vergleich zu bereits bekannten Materialien zurückzuführen sein.

[0032] So können die beispielsweise in der eingangs erwähnten EP-A1-622 342 genannten opalen Materialien mit höheren P_2O_5 - und Erdalkalioxid-Gehalten zu einer Eintrübung beim Mehrfachbrennen führen, was mit der Bildung von phosphatischen Ausscheidungsprodukten erklärt werden kann. Solche Erscheinungen werden durch die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Materialien offensichtlich vermieden.

[0033] Der erfindungsgemäße Vorteil der stabilen Opaleszenz bei den erfindungsgemäßen Glaskeramiken zeigt sich insbesondere bei deren Verwendung in dentalen metallkeramischen Systemen, d. h. in solchen mit einem Grundgerüst/Grundkörper aus Metallen oder Metallegierungen. Derartige Metalle oder Metallegierungen besitzen üblicherweise Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Werte, 25 °C bis 500 °C) zwischen $13,5 \times 10^{-6}/K$ und $17,0 \times 10^{-6}/K$. Dementsprechend sollten die beispielsweise zur Verblendung verwendeten Keramiken WAK-Werte zwischen $11 \times 10^{-6}/K$ und $16,5 \times 10^{-6}/K$ besitzen. Keramiken mit derartigen WAK-Werten können nach der Erfindung zuverlässig hergestellt werden und zwar durch Erschmelzen/Zusammenschmelzen der jeweiligen Komponenten und anschließende Wärmebehandlung. Demgegenüber muß beispielsweise bei der eingangs erwähnten EP-A1-622 342 das dort erhaltene Opalglas nach dessen Herstellung noch in einem weiteren Verfahrensschritt mit zusätzlichen Bestandteilen zu einer opalen Glaskeramik verarbeitet werden. Dies ist zum einen natürlich vergleichsweise aufwendig gegenüber der Herstellung der erfindungsgemäßen opalen Glaskeramik quasi in einem Schritt, und zum anderen können die oben beschriebenen Eintrübungsprobleme beim Mehrfachbrennen damit in Zusammenhang gebracht werden.

[0034] Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die erfindungsgemäßen Dentalkeramiken neben der erwähnten stabilen Opaleszenz auch eine sehr gute chemische Beständigkeit aufweisen, die den Anforderungen der ISO 6872 für Dentalkeramiken genügt. Der Gewichtsverlust bei den entsprechenden Untersuchungen ist in jedem Fall kleiner als 0,05 Gew.-%.

[0035] Schließlich umfaßt die Erfindung den Zahnersatz selbst, der nach seiner Herstellung eine erfindungsgemäße Opale Glaskeramik aufweist (Anspruch 21). Hier handelt es sich insbesondere um einen sogenannten metallkeramischen Zahnersatz, d. h. in der Regel um einen Grundkörper oder ein Gerüst aus einem Metall oder einer Metallegierung, das mit der Glaskeramik beschichtet und/oder verblendet ist.

Ausführungsbeispiel

[0036] Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die dargestellten Merkmale und Eigenschaften jeweils für sich allein oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein.

[0037] Die in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellten glaskeramischen Materialien nach der Erfindung wurden durch Aufschmelzen/Zusammenschmelzen der jeweiligen Komponenten zwischen 1.400 °C und 1.600 °C sowie durch anschließende Wärmebehandlung (Tempern) zwischen 10 Minuten und 30 Minuten bei der jeweils ermittelten Brenntemperatur hergestellt. Alle Materialien enthalten gemäß rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung neben einer kontinuierlichen Glasphase eine Kristallphase aus tetragonalem Leucit. Zu den entsprechenden Größenverhältnissen der Kristallite beziehungsweise Ausscheidungströpfchen wird auf die bisherige Beschreibung verwiesen.

[0038] Die Erläuterungen der Tabellenangaben sind für den Fachmann ohne weiteres verständlich. Die Beurteilung der Opaleszenz erfolgt visuell nach zweifacher, vierfacher, beziehungsweise sechsfacher Wärmebehandlung bei der als BT-Wert angegebenen Brenntemperatur. Die WAK-Werte (25 °C bis 500 °C) wurden nach zweifacher und vierfacher Wärmebehandlung bestimmt [$\times 10^{-6}/K$]. Die Grenzwerte für die Löslichkeit wurden nach ISO 6872 bestimmt (< 0.05 Gew.-%).

Tabelle 1:

Glaskeramik	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
SiO ₂	60,8	64,8	64,3	65,4	63,3	55,6	62,6
Al ₂ O ₃	12,9	13,8	13,7	13,3	14,1	22,1	13,1
K ₂ O	11,8	12,7	12,7	12,2	13,2	8,8	10,2
Na ₂ O	4,6	5,0	5,4	5,6	5,2	10,9	11,7
Li ₂ O	2,0	0,2	0,2	0,1	0,2	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-
CaO	1,9	1,4	1,4	1,3	1,5	0,1	0,1
BaO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	1,5	1,0
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sb ₂ O ₃	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	-	-
F	1,3	0,9	0,9	0,8	1,0	0,5	0,2
TiO ₂	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	3,0	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	0,6
ZnO	-	-	-	-	-	-	-

Charakterisierung

Opal 2x	Gering	Gering	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
Opal 4x	Gering	Gering	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
Opal 6x	Gering	Gering	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
WAK 2x	11,4	13,2	13,2	11,7	15,4	12,6	13,8
WAK 4x	11,5	13,1	13,3	11,8	15,4	13,0	14,0
Löslichkeit	0,013	0,008	0,007	0,008	0,010	0,015	0,020
BT [°C]	900	900	900	890	910	950	770

[0039] Bevorzugt von den Glaskeramiken der Tabelle 1 sind diejenigen mit den Nummern 3 bis 7 und dabei insbesondere die mit Nummer 3. Diese sind in Übereinstimmung mit den bevorzugt genannten Bereichen der entsprechenden Komponenten.

Patentansprüche

1. Opale Glaskeramik mit einer kontinuierlichen Glasphase, einer in dieser kontinuierlichen Glasphase diskontinuierlich verteilten weiteren Glasphase und einer Kristallphase aus tetragonalem Leucit, wobei die Glaskeramik die folgenden Komponenten enthält:

- 50,0 Gew.-% bis 70,0 Gew.-% SiO_2 ,
- 0,5 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% Me(IV)O_2 , bestehend aus 0 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% TiO_2 und 0 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% ZrO_2 ,
- 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$, bestehend aus 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% Al_2O_3 und 0 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Me(II)O , bestehend aus 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% CaO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% BaO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% MgO , 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% ZnO , und 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% SrO
- 5,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% $\text{Me(I)}_2\text{O}$, bestehend aus 3,0 Gew.-% bis 18,0 Gew.-% K_2O , 3,0 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Na_2O und 0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Li_2O und
- 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 .

2. Opale Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 , vorzugsweise 0,3 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 , enthält.

3. Opale Glaskeramik nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 2,0 Gew.-% B_2O_3 , vorzugsweise bis zu 1,5 Gew.-% B_2O_3 , enthält.

4. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 3,0 Gew.-% CeO_2 , vorzugsweise bis zu 1,0 Gew.-% CeO_2 , enthält.

5. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 2,0 Gew.-% F, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% F, enthält.

6. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 53,0 Gew.-% bis 68,0 Gew.-% SiO_2 enthält.

7. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% Al_2O_3 enthält.

8. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 0,8 Gew.-% Sb_2O_3 , vorzugsweise 0,1 Gew.-% Sb_2O_3 bis 0,8 Gew.-% Sb_2O_3 , insbesondere 0,5 Gew.-% bis 0,8 Gew.-% enthält.

9. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 7,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K_2O und 4,0 Gew.-% bis 12,0 Gew.-% Na_2O enthält.

10. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 2,0 Gew.-% CaO , vorzugsweise 0,1 Gew.-% CaO bis 1,5 Gew.-% CaO , enthält.

11. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 0,5 Gew.-% BaO , vorzugsweise bis zu 0,3 Gew.-% BaO enthält.

12. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den folgenden Komponenten besteht:

- 55,0 Gew.-% bis 66,0 Gew.-% SiO_2 ,
- 13,0 Gew.-% bis 23,0 Gew.-% Al_2O_3 ,
- 0 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO ,
- 0 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO ,
- 8,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K_2O ,
- 5,0 Gew.-% bis 12,0 Gew.-% Na_2O ,
- 0 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Li_2O ,
- 0,3 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 ,
- 0 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% B_2O_3 ,
- 0 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% CeO_2 ,
- 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% F.

13. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus den folgenden Komponenten besteht:

- 62,0 Gew.-% bis 66,0 Gew.-% SiO_2 ,
- 13,0 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% Al_2O_3 ,
- 0,5 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Sb_2O_3 ,
- 1,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% CaO ,
- 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% BaO ,
- 11,0 Gew.-% bis 14,0 Gew.-% K_2O ,
- 5,0 Gew.-% bis 6,0 Gew.-% Na_2O ,
- 0,1 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Li_2O ,
- 0,4 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% P_2O_5 ,
- 0,3 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% F.

14. Opale Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25 °C bis 500 °C) von 11 bis $16,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ und eine Brenntemperatur zwischen 700 °C und 950 °C aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung der opalen Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der Glaskeramik, vorzugsweise zwischen 1.400 °C und 1.600 °C, erschmolzen und anschließend, vorzugsweise nach Granulieren, bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 1.000 °C, insbesondere zwischen 700 °C und 950 °C, wärmebehandelt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei der jeweiligen Brenntemperatur der hergestellten Glaskeramik erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung zwischen 5 min und 4 h, vorzugsweise zwischen 10 min und 30 min, durchgeführt wird.

18. Verwendung der opalen Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für dentale Zwecke, insbesondere als Dentalmaterial, als Bestandteil von Dentalmaterial oder als Zusatz zu Dentalmaterial.

19. Verwendung nach Anspruch 18 als opaleszierendes Dentin oder als opaleszierende Schneide, insbesondere für metallkeramischen Zahnersatz.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die bei dem metallkeramischen Zahnersatz verwendeten Metalle oder Metallegierungen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK-Wert, 25 °C bis 500 °C) zwischen $13,5$ und $17,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ aufweisen.

21. Zahnersatz, insbesondere metallkeramischer Zahnersatz, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Opale Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 14 aufweist, insbesondere mit einer solchen opalen Glaskeramik beschichtet oder verblendet ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen