

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
18. April 2013 (18.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/053863 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 6/02 (2006.01) *C03C 10/00* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 3/083* (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/070219

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2012 (11.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11185334.7 14. Oktober 2011 (14.10.2011) EP

(71) Anmelder: **IVOCLAR VIVADENT AG** [LI/LI];
Bendererstraße 2, CH-FL-9494 Schaan (LI).

(72) Erfinder: **RITZBERGER, Christian**; Spitalstrasse 60,
CH-9472 Grabs (CH). **APEL, Elke**; Pradaweg 10, CH-
9479 Oberschan (CH). **HÖLAND, Wolfram**; Im
Aescherle 26, CH-9494 Schaan (LI). **RHEINBERGER,
Volker**; Mareestrasse 34, CH-9490 Vaduz (LI).

(74) **Anwalt: UEXKÜLL & STOLBERG**; Beselerstr. 4,
22607 Hamburg (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2013/053863 A2

(54) **Title:** LITHIUM SILICATE GLASS CERAMIC AND LITHIUM SILICATE GLASS COMPRISING A MONOVALENT METAL OXIDE

(54) **Bezeichnung:** LITHIUMSILIKAT-GLASKERAMIK UND -GLAS MIT EINWERTIGEM METALLOXID

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium silicate glass ceramics and lithium silicate glasses which have a content in special oxides of monovalent elements, which crystallize at low temperatures and which are particularly suitable as dental materials.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden Lithiumsilikat-Glaskeramiken und -Gläser mit Gehalt an speziellen Oxiden einwertiger Elemente beschrieben, die bei niedrigen Temperaturen kristallisieren und sich insbesondere als Dentalmaterialien eignen.

Lithiumsilikat-Glaskeramik und -Glas mit einwertigem Metalloxid

Die Erfindung betrifft Lithiumsilikat-Glaskeramik und -Glas, die einwertiges Metalloxid ausgewählt aus Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon enthalten und sich insbesondere zum Einsatz in der Zahnheilkunde, bevorzugt zur Herstellung von dentalen Restaurationen, eignen.

Lithiumsilikat-Glaskeramiken zeichnen sich in der Regel durch sehr gute mechanische Eigenschaften aus, weshalb sie seit langem im Dentalbereich und dort vornehmlich zur Herstellung von Dentalkronen und kleinen Brücken Anwendung finden. Die bekannten Lithiumsilikat-Glaskeramiken enthalten üblicherweise als Hauptkomponenten SiO_2 , Li_2O , Al_2O_3 , Na_2O oder K_2O , und Keimbildner wie P_2O_5 .

Die DE 24 51 121 beschreibt Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die K_2O und Al_2O_3 enthalten. Sie werden aus entsprechenden

keimhaltigen Ausgangsgläsern hergestellt, die zur Kristallisation von Lithiumdisilikat auf Temperaturen von 850 bis 870°C erwärmt werden.

- 5 Die EP 827 941 beschreibt sinterbare Lithiumdisilikat-Glaskeramiken für Dentalzwecke, die neben La_2O_3 auch K_2O oder Na_2O aufweisen. Die Erzeugung der Lithiumdisilikat-Kristallphase erfolgt bei einer Temperatur von 850°C.
- 10 Aus der EP 916 625 sind Lithiumdisilikat-Glaskeramiken bekannt, die K_2O und Al_2O_3 enthalten. Für die Bildung von Lithiumdisilikat wird eine Wärmebehandlung bei 870°C durchgeführt.
- 15 Die EP 1 505 041 beschreibt Lithiumsilikat-Glaskeramiken mit Gehalt an K_2O und Al_2O_3 , die sich bei Vorliegen von Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase sehr gut mechanisch z.B. mittels CAD/CAM-Verfahren bearbeiten lassen, um dann durch weitere Wärmebehandlung bei Temperaturen von 830 bis
20 850°C in hochfeste Lithiumdisilikat-Glaskeramiken überzugehen.

Die EP 1 688 398 beschreibt ähnliche K_2O - und Al_2O_3 -haltige Lithiumsilikat-Glaskeramiken, die zudem im Wesentlichen frei von ZnO sind. Zur Erzeugung von Lithiumdisilikat wird bei
25 ihnen eine Wärmebehandlung bei 830 bis 880° C angewandt.

Die US 5,507,981 beschreibt Verfahren zur Erzeugung von Dentalrestorationen und in diesen Verfahren einsetzbare Glaskeramiken. Dabei handelt es sich insbesondere um
30 Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die Al_2O_3 und regelmäßig entweder Na_2O oder K_2O enthalten.

Die US 6,455,451 betrifft Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die in speziellen Ausführungsformen offenbar auch Cs_2O aufweisen
35 können. Allerdings ist bei diesen Ausführungsformen auch die Anwesenheit von signifikanten Mengen an Al_2O_3 und BaO

erforderlich. Die Erzeugung der gewünschten Lithiumdisilikat-Kristallphase erfordert hohe Temperaturen von 800 bis 1000°C.

Die WO 2008/106958 offenbart Lithiumdisilikat-Glaskeramiken
5 zum Verblenden von Zirkonoxid-Keramiken. Die Glaskeramiken enthalten Na_2O und werden durch Wärmebehandlung von keimhaltigen Gläsern bei 800 bis 940°C erzeugt.

Die WO 2009/126317 beschreibt GeO_2 -haltige Lithiummetasilikat-
10 Glaskeramiken, die zudem K_2O - und Al_2O_3 aufweisen. Die Glaskeramiken werden vor allem durch maschinelle Bearbeitung zu Dentalprodukten verarbeitet.

Die WO 2011/076422 betrifft Lithiumdisilikat-Glaskeramiken,
15 die neben hohen Gehalten an ZrO_2 oder HfO_2 auch K_2O und Al_2O_3 aufweisen. Die Kristallisation von Lithiumdisilikat erfolgt bei Temperaturen von 800 bis 1040°C.

Den bekannten Lithiumdisilikat-Glaskeramiken ist gemeinsam,
20 dass bei ihnen Wärmebehandlungen bei mehr als 800°C erforderlich sind, um die Ausscheidung von Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bewirken. Daher ist auch eine hohe Energiemenge zu ihrer Herstellung nötig. Weiter sind bei den bekannten Glaskeramiken regelmäßig die Alkalimetalloxide K_2O
25 oder Na_2O sowie Al_2O_3 und BaO als essentielle Komponenten vorhanden, die zur Erzeugung der Glaskeramiken und insbesondere der Bildung der angestrebten Lithiumdisilikat-Hauptkristallphase offenbar erforderlich sind.

30 Es besteht daher ein Bedarf an Lithiumsilikat-Glaskeramiken, bei deren Herstellung die Kristallisation von Lithiumdisilikat bei niedrigeren Temperaturen hervorgerufen werden kann. Weiter sollen sie auch ohne die bisher als erforderlich angesehenen Alkalimetalloxide K_2O oder Na_2O sowie Al_2O_3 und BaO herstellbar
35 sein und sich aufgrund vor allem ihrer optischen und

mechanischen Eigenschaften insbesondere zur Herstellung von dentalen Restaurationen eignen.

5 Diese Aufgabe wird durch die Lithiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder 18 gelöst. Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls das Ausgangsglas nach Anspruch 16 oder 18, das Lithiumsilikatglas mit Keimen nach Anspruch 17 und 18, das Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik und des Lithiumsilikatglases mit Keimen nach Anspruch 19 und 20 sowie
10 die Verwendung nach den Ansprüchen 21 und 22.

Die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik zeichnet sich dadurch aus, dass sie einwertiges Metalloxid ausgewählt aus Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon enthält.

15 Es ist bevorzugt, dass die Glaskeramik das einwertige Metalloxid oder Mischungen davon in einer Menge von 0,1 bis 17,0, insbesondere 1,0 bis 15,0 und besonders bevorzugt 1,5 bis 8,0 Gew.-% enthält.

20 Es ist besonders überraschend, dass die Bildung der erfindungsgemäßen Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase auch bei Abwesenheit verschiedener bei konventionellen Glaskeramiken als erforderlich angesehener
25 Komponenten, wie insbesondere K_2O , Na_2O sowie Al_2O_3 und BaO gelingt und dies sogar bei sehr niedrigen und damit vorteilhaften Kristallisationstemperaturen von etwa 700°C .

Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält demnach vorzugsweise
30 weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% K_2O . Ganz besonders bevorzugt ist sie im Wesentlichen frei von K_2O .

Auch ist eine Glaskeramik bevorzugt, die K_2O , Na_2O und
35 Mischungen davon in einer Menge von weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5 und bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-

% enthält und ganz besonders bevorzugt im wesentlichen frei von K_2O und Na_2O ist.

Weiter ist eine Glaskeramik bevorzugt, die weniger als 5,3, insbesondere weniger als 5,1 bevorzugt weniger als 4,0 und ganz besonders bevorzugt weniger als 3,0 Gew.-% Al_2O_3 enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Glaskeramik im Wesentlichen frei von Al_2O_3 .

10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform beträgt das Molverhältnis von einwertigem Metalloxid zu Al_2O_3 mindestens 0,5 und insbesondere 0,5 bis 1,5.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die
15 Glaskeramik weniger als 3,8, insbesondere weniger als 3,6 und bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% BaO . Ganz besonders bevorzugt ist sie im Wesentlichen frei von BaO .

Auch ist eine Glaskeramik bevorzugt, bei der Lithiumsilikat-
20 Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 6,1 Gew.-% ZrO_2 enthält.

Weiter ist auch eine Glaskeramik bevorzugt, bei der Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 8,5
25 Gew.-% Übergangsmetalloxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit der Ordnungszahl 41-79 und Mischungen dieser Oxide enthält.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält vorzugsweise 55,0 bis
30 85,0, insbesondere 60,0 bis 78,0 und bevorzugt 62,0 bis 77,0 Gew.-% SiO_2 .

Auch ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik 9,0 bis 20,0, insbesondere 9,0 bis 17,0 und besonders bevorzugt 12,0 bis
35 16,0 Gew.-% Li_2O enthält.

Weiter ist es bevorzugt, dass das Molverhältnis zwischen SiO_2 und Li_2O zwischen 2,2 bis 2,6, insbesondere 2,3 bis 2,5 und besonders bevorzugt bei etwa 2,4 liegt.

5 Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann auch einen Keimbildner enthalten. Vorzugsweise ist ein Keimbildner vorhanden. Besonders bevorzugt wird hierfür P_2O_5 verwendet. Vorzugsweise enthält die Glaskeramik 0 bis 12,0, insbesondere 1,0 bis 12,0, bevorzugt 2,0 bis 9,0 und besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% P_2O_5 .

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik mindestens eine und bevorzugt alle folgenden Komponenten:

15

| <u>Komponente</u> | <u>Gew.-%</u> |
|--|-------------------------------------|
| SiO_2 | 55,0 bis 85,0 |
| Li_2O | 9,0 bis 17,0 |
| Rb_2O und/oder Cs_2O | 0,1 bis 15,0 |
| P_2O_5 | 0 bis 12,0, bevorzugt 1,0 bis 12,0. |

20

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann darüber hinaus noch Zusatzkomponenten enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus Oxiden zweiwertiger Elemente, Oxiden dreiwertiger Elemente, weiteren Oxiden vierwertiger Elemente, weiteren Oxiden
25 fünfwertiger Elemente, Oxiden sechswertiger Elemente, Schmelzbeschleunigern, Färbemitteln und Fluoreszenzmitteln.

Als Oxide zweiwertiger Elemente kommen insbesondere die Erdalkalimetalloxide, vorzugsweise CaO , BaO , MgO , SrO oder eine
30 Mischung davon und bevorzugt MgO in Frage.

Geeignete Oxide dreiwertiger Elemente sind insbesondere Y_2O_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 und Mischungen davon, und bevorzugt Y_2O_3 .

Der Begriff „weitere Oxide vierwertiger Elemente“ bezeichnet Oxide vierwertiger Elemente mit Ausnahme von SiO_2 . Beispiele für geeignete weitere Oxide vierwertiger Elemente sind TiO_2 , SnO_2 und GeO_2 .

5

Der Begriff „weitere Oxide fünfwertiger Elemente“ bezeichnet Oxide fünfwertiger Elemente mit Ausnahme von P_2O_5 . Beispiele für geeignete weitere Oxide fünfwertiger Elemente sind Ta_2O_5 oder Nb_2O_5 .

10

Beispiele für geeignete Oxide sechswertiger Elemente sind WO_3 und MoO_3 .

Bevorzugt ist eine Glaskeramik, die mindestens ein Oxid zweiwertiger Elemente, mindestens ein Oxid dreiwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid vierwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid fünfwertiger Elemente und/oder mindestens ein Oxid sechswertiger Elemente enthält.

20 Beispiele für Schmelzbeschleuniger sind Fluoride.

Beispiel für Färbemittel und Fluoreszenzmittel sind Oxide von d- und f-Elementen, wie z.B. die Oxide von Ti, V, Sc, Mn, Fe, Co, Ta, W, Ce, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Gd, Eu und Yb. Als Färbemittel können auch Metallkolloide, z.B. von Ag, Au und Pd, verwendet werden, die zusätzlich auch als Keimbildner fungieren können. Diese Metallkolloide können z.B. durch Reduktion von entsprechenden Oxiden, Chloriden oder Nitraten während der Schmelz- und Kristallisationsprozesse gebildet werden. Die Metallkolloide sind vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-% in der Glaskeramik enthalten.

Insbesondere enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik Ag_2O in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%.

35

Der im Folgenden verwendete Begriff „Hauptkristallphase“ bezeichnet die Kristallphase, die gegenüber anderen Kristallphasen den höchsten Volumenanteil hat.

5 Die erfindungsgemäße Glaskeramik weist in einer Ausführungsform Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase auf. Insbesondere enthält die Glaskeramik mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 15 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen, bezogen auf die
10 gesamte Glaskeramik.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Glaskeramik Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase auf. Insbesondere enthält die Glaskeramik mehr als 10 Vol.-%,
15 bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik.

Die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik zeichnet
20 sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften aus und sie kann z.B. durch Wärmebehandlung der erfindungsgemäßen Lithiummetasilikat-Glaskeramik erzeugt werden. Sie kann aber insbesondere durch Wärmebehandlung eines entsprechenden Ausgangsglases oder eines entsprechenden Lithiumsilikat-Glases
25 mit Keimen gebildet werden.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik sehr gute mechanische und optische Eigenschaften aufweist, auch wenn bei konventionellen
30 Glaskeramiken als wesentlich angesehene Komponenten fehlen. Die Kombination ihrer Eigenschaften erlaubt es sogar, sie als Dentalmaterial und insbesondere Material zur Herstellung von Dentalrestaurationen einzusetzen.

35 Die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik hat insbesondere eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens

etwa $2,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ und insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$. Dieser Wert wurde mit dem Vicker's-Verfahren bestimmt und mittels Niihara-Gleichung berechnet. Weiter hat sie eine hohe biaxiale Bruchfestigkeit von bevorzugt 400 bis 700 MPa. Überdies zeigt sie eine hohe chemische Beständigkeit, die durch Masseverlust nach Lagerung in Essigsäure ermittelt wurde. Die chemische Beständigkeit beträgt insbesondere weniger als $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die biaxiale Bruchfestigkeit und die chemische Beständigkeit wurden gemäß ISO 6872 (2008) bestimmt.

10

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Lithiumsilikatglas mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind, wobei das Glas die Komponenten der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken enthält. Somit enthält dieses Glas einwertiges Metalloxid ausgewählt aus Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen dieses Glases wird auf die oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Glaskeramiken verwiesen.

20

Das erfindungsgemäße Glas mit Keimen kann durch Wärmebehandlung eines entsprechend zusammengesetzten erfindungsgemäßen Ausgangsglases erzeugt werden. Durch eine weitere Wärmebehandlung kann dann die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-Glaskeramik gebildet werden, die ihrerseits durch weitere Wärmebehandlung in die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt werden kann, oder es kann auch bevorzugt direkt die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik aus dem Glas mit Keimen gebildet werden. Mithin können das Ausgangsglas, das Glas mit Keimen und die Lithiummetasilikat-Glaskeramik als Vorstufen zur Erzeugung der hochfesten Lithiumdisilikat-Glaskeramik angesehen werden.

30

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und die erfindungsgemäßen Gläser liegen insbesondere in Form von Pulvern, Granulaten oder Rohlingen, z.B. monolithische Rohlingen, wie Plättchen,

35

Quadern oder Zylinder, oder Pulverpresslingen, in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, vor. In diesen Formen können sie einfach weiterverarbeitet werden. Sie können aber auch in Form von dentalen
5 Restaurationen, wie Inlays, Onlays, Kronen, Veneers, Schalen oder Abutments, vorliegen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik und des erfindungsgemäßen
10 Glases mit Keimen, bei dem ein entsprechend zusammengesetztes Ausgangsglas, das erfindungsgemäße Glas mit Keimen oder die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-Glaskeramik mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950°C, insbesondere 450 bis 800 und bevorzugt 450 bis 750°C unterzogen wird.

15 Das erfindungsgemäße Ausgangsglas enthält daher einwertiges Metalloxid ausgewählt aus Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon. Darüber hinaus enthält es bevorzugt auch geeignete Mengen an SiO_2 und Li_2O , um die Ausbildung einer Lithiumsilikat-Glaskeramik und insbesondere einer Lithiumdisilikat-Glaskeramik zu
20 ermöglichen. Weiter kann das Ausgangsglas auch noch andere Komponenten enthalten, wie sie oben für die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik angegeben sind. Es sind alle solche Ausführungsformen für das Ausgangsglas bevorzugt, die auch für
25 die erfindungsgemäße Glaskeramik als bevorzugt angegeben sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung des Glases mit Keimen üblicherweise mittels einer Wärmebehandlung des Ausgangsglases bei einer Temperatur von insbesondere 480 bis
30 560°C. Vorzugsweise wird dann aus dem Glas mit Keimen durch weitere Wärmebehandlung bei üblicherweise 600 bis 750 und insbesondere 650 bis 750°C die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik erzeugt.

35 Damit kommen erfindungsgemäß für die Kristallisation von Lithiumdisilikat deutlich niedrigere Temperaturen zur Anwendung

als bei den herkömmlichen Lithiumdisilikat-Glaskeramiken. Die damit eingesparte Energie stellt einen deutlichen Vorteil dar. Überraschenderweise ist diese niedrige Kristallisationstemperatur auch dann möglich, wenn bei herkömmlichen Glaskeramiken als wesentlich erachtete Komponenten wie K_2O und Al_2O_3 sowie BaO fehlen.

Zur Herstellung des Ausgangsglases wird insbesondere so vorgegangen, dass eine Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien, wie z.B. Carbonaten, Oxiden, Phosphaten und Fluoriden, bei Temperaturen von insbesondere 1300 bis 1600°C für 2 bis 10 h erschmolzen wird. Zur Erzielung einer besonders hohen Homogenität wird die erhaltene Glasschmelze in Wasser gegossen, um ein Glasgranulat zu bilden, und das erhaltene Granulat wird dann erneut aufgeschmolzen.

Die Schmelze kann dann in Formen gegossen werden, um Rohlinge des Ausgangsglases, sogenannte Massivglasrohlinge oder monolithische Rohlinge, zu erzeugen.

Es ist ebenfalls möglich, die Schmelze erneut in Wasser zu geben, um ein Granulat herzustellen. Dieses Granulat kann dann nach Mahlen und gegebenenfalls Zugabe weiterer Komponenten, wie Farbe- und Fluoreszenzmitteln, zu einem Rohling, einem sogenannten Pulverpressling, gepresst werden.

Schließlich kann das Ausgangsglas nach Granulierung auch zu einem Pulver verarbeitet werden.

Anschließend wird das Ausgangsglas, z.B. in Form eines Massivglasrohlings, eines Pulverpresslings oder in Form eines Pulvers, mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950°C unterzogen. Es ist bevorzugt, dass zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 480 bis 560°C eine erste Wärmebehandlung durchgeführt wird, um ein erfindungsgemäßes Glas mit Keimen herzustellen, welche zur Bildung von Lithiummeta-

silikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind. Diese erste Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 10 min bis 120 min und insbesondere 10 min bis 30 min durchgeführt. Das Glas mit Keimen kann dann bevorzugt mindestens einer
5 weiteren Temperaturbehandlung bei einer höheren Temperatur und insbesondere mehr als 570°C unterworfen werden, um Kristallisation von Lithiummetasilikat oder von Lithiumdisilikat zu bewirken. Diese weitere Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 10 min bis 120 min, insbesondere 10 min bis 60
10 min und besonders bevorzugt 10 min bis 30 min durchgeführt. Zur Kristallisation von Lithiumdisilikat erfolgt die weitere Wärmebehandlung üblicherweise bei 600 bis 750, bevorzugt 650 bis 750 und ganz besonders bevorzugt 700 bis 750°C.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird daher

(a) das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 480 bis 560°C unterworfen wird, um das Glas mit Keimen zu bilden, und

20

(b) das Glas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 750°C unterworfen wird, um die Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bilden.

25

Die Dauer der bei (a) und (b) durchgeführten Wärmebehandlungen ist bevorzugt wie oben angegeben.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte mindestens eine
30 Wärmebehandlung kann auch im Rahmen eines Heißpressens oder Aufsinterns des erfindungsgemäßen Glases oder der erfindungsgemäßen Glaskeramik erfolgen.

Aus den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und den erfindungsgemäßen
35 Gläsern können dentale Restaurationen, wie Brücken, Inlays, Onlays, Kronen, Veneers, Schalen oder Abutments,

hergestellt werden. Die Erfindung betrifft daher auch deren Verwendung zur Herstellung dentaler Restaurationen. Dabei ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik oder das Glas durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung zur gewünschten dentalen Restauration verformt wird.

Das Verpressen erfolgt üblicherweise unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Es ist bevorzugt, dass das Verpressen bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C erfolgt. Weiter ist es bevorzugt, das Verpressen bei einem Druck von 2 bis 10 bar durchzuführen. Beim Verpressen wird durch viskoses Fließen des eingesetzten Materials die gewünschte Formänderung erreicht. Es können für das Verpressen das erfindungsgemäße Ausgangsglas und insbesondere das erfindungsgemäße Glas mit Keimen, die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken insbesondere in Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden.

Die maschinelle Bearbeitung erfolgt üblicherweise durch materialabtragende Verfahren und insbesondere durch Fräsen und/oder Schleifen. Es ist besonders bevorzugt, dass die maschinelle Bearbeitung im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens durchgeführt wird. Für die maschinelle Bearbeitung können das erfindungsgemäße Ausgangsglas, das erfindungsgemäße Glas mit Keimen, die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken insbesondere in Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden. Für die maschinelle Bearbeitung wird bevorzugt die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet. Die Lithiumdisilikat-Glaskeramik kann auch in einer

noch nicht vollständig kristallisierten Form eingesetzt werden, die durch Wärmebehandlung bei niedrigerer Temperatur erzeugt wurde. Dies bietet den Vorteil, dass eine leichtere maschinelle Bearbeitung und damit der Einsatz von einfacheren
5 Apparaten zur maschinellen Bearbeitung möglich ist. Nach der maschinellen Bearbeitung eines solchen teilkristallisierten Materials wird dieses regelmäßig einer Wärmebehandlung bei höherer Temperatur und insbesondere 650 bis 750°C und bevorzugt etwa 700°C unterzogen, um weitere Kristallisation
10 von Lithiumdisilikat hervorzurufen.

Allgemein kann nach der Herstellung der gewünscht geformten dentalen Restauration durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung diese insbesondere noch wärmebehandelt werden, um
15 eingesetzte Vorläufer, wie Ausgangsglas, Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik, in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln oder die Kristallisation von Lithiumdisilikat zu steigern oder die Porosität, z.B. eines eingesetzten porösen Pulverpressling, zu vermindern.

20 Die erfindungsgemäße Glaskeramik und das erfindungsgemäße Glas eignen sich allerdings auch als Beschichtungsmaterial von z.B. Keramiken und Glaskeramiken. Die Erfindung ist daher ebenfalls auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Glases oder der
25 erfindungsgemäßen Glaskeramik zur Beschichtung von insbesondere Keramiken und Glaskeramiken gerichtet.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Beschichtung von Keramiken und Glaskeramiken, bei dem die erfindungsgemäße
30 Glaskeramik oder das erfindungsgemäße Glas auf die Keramik oder Glaskeramik aufgebracht und erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

Dies kann insbesondere durch Aufsintern und bevorzugt durch Aufpressen erfolgen. Beim Aufsintern wird die Glaskeramik oder
35 das Glas in üblicher Weise, z.B. als Pulver, auf das zu beschichtende Material, wie Keramik oder Glaskeramik, aufge-

bracht und anschließend bei erhöhter Temperatur gesintert. Bei dem bevorzugten Aufpressen wird die erfindungsgemäße Glaskeramik oder das erfindungsgemäße Glas, z.B. in Form von Pulverpresslingen oder monolithischen Rohlingen, bei einer erhöhten
5 Temperatur, von z.B. 700 bis 1200°C, und unter Anwendung von Druck, z.B. 2 bis 10 bar, aufgepresst. Hierzu können insbesondere die in der EP 231 773 beschriebenen Verfahren und der dort offenbarte Pressofen eingesetzt werden. Ein geeigneter Ofen ist z.B. der Programat EP 5000 von Ivoclar Vivadent AG,
10 Liechtenstein.

Es ist bevorzugt, dass nach Abschluss des Beschichtungsvorganges die erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase vorliegt, da sie über besonders gute
15 Eigenschaften verfügt.

Aufgrund der vorstehend geschilderten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramik und des erfindungsgemäßen Glases als dessen Vorläufer eignen sich diese insbesondere zum Einsatz in
20 der Zahnheilkunde. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Glaskeramik oder des erfindungsgemäßen Glases als Dentalmaterial und insbesondere zur Herstellung dentaler Restaurationen oder als Beschichtungsmaterial für dentale Restaurationen, wie Kronen, Brücken und
25 Abutments.

Die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken können schließlich auch zusammen mit anderen Gläsern und Glaskeramiken gemischt werden, um Dentalmaterialien mit gewünscht
30 eingestellten Eigenschaften zu ergeben. Zusammensetzungen und insbesondere Dentalmaterialien, die das erfindungsgemäße Glas oder die erfindungsgemäße Glaskeramik in Kombination mit mindestens einem anderen Glas und/oder einer anderen Glaskeramik enthalten, stellen daher einen weiteren Gegenstand der Erfindung
35 dar. Das erfindungsgemäße Glas oder die erfindungsgemäße Glaskeramik können daher insbesondere als Hauptkomponente eines

anorganisch-anorganischen Komposits oder in Kombination mit einer Vielzahl von anderen Gläsern und/oder Glaskeramiken verwendet werden, wobei die Komposite oder Kombinationen insbesondere als Dentalmaterialien eingesetzt werden können.

5 Besonders bevorzugt können die Kombinationen oder Komposite in Form von Sinterrohlingen vorliegen. Beispiele anderer Gläser und Glaskeramiken zur Herstellung anorganisch-anorganischer Komposite und von Kombinationen sind in DE 43 14 817, DE 44 23 793, DE 44 23 794, DE 44 28 839, DE 196 47 739, DE 197 25 553, 10 DE 197 25 555, DE 100 31 431 und DE 10 2007 011 337 offenbart. Diese Gläser und Glaskeramiken gehören zur Silikat-, Borat-, Phosphat- oder Alumosilikat-Gruppe. Bevorzugte Gläser und Glaskeramiken sind vom $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ -Typ (mit kubischen oder tetragonalen Leucit-Kristallen), $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -Typ, Alkali-Silikat-Typ, Alkali-Zink-Silikat-Typ, Silico-Phosphat-Typ, 15 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Typ und/oder Lithium-Alumo-Silikat-Typ (mit Spodumen-Kristallen). Durch Vermischen derartiger Gläser oder Glaskeramiken mit den erfindungsgemäßen Gläsern und/oder Glaskeramiken kann beispielsweise der Wärmeausdehnungs-

20 koeffizient in einem breiten Bereich von 6 bis $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in gewünschter Weise eingestellt werden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

BeispieleBeispiele 1 bis 16 - Zusammensetzung und Kristallphasen

5 Es wurden insgesamt 16 erfindungsgemäße Gläser und Glaskeramiken mit der aus Tabelle I angegebenen Zusammensetzung über Erschmelzung entsprechender Ausgangsgläser und anschließende Wärmebehandlung zur gesteuerten Keimbildung und Kristallisation hergestellt.

10

Dazu wurden zunächst die Ausgangsgläser im 100 bis 200 g Masstab aus üblichen Rohstoffen bei 1400 bis 1500°C erschmolzen, wobei das Erschmelzen sehr gut ohne Bildung von Blasen oder Schlieren möglich war. Durch Eingießen der Ausgangsgläsern in Wasser wurden Glasfritten hergestellt, die zur Homogenisierung anschließend ein zweites Mal bei 1450 bis 1550 °C für 1 bis 3 h geschmolzen wurden.

Bei den Beispielen 1 bis 9 und 11 bis 16 wurden die erhaltenen Glasschmelzen dann in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasmonolithe zu erzeugen. Alle Glasmonolithe erwiesen sich als transparent.

Bei dem Beispiel 10 wurde die erhaltene Glasschmelze auf 1400°C abgekühlt und durch Eingießen in Wasser zu einem feinteiligen Granulat umgewandelt. Das Granulat wurde getrocknet und zu einem Pulver mit einer Teilchengröße von < 90 µm gemahlen. Dieses Pulver wurde mit etwas Wasser befeuchtet und bei einem Pressdruck von 20 MPa zu einem Pulverpressling verpresst.

30

Die Glasmonolithe (Beispiele 1-9 und 11-16) sowie der Pulverpressling (Beispiel 10) wurden dann durch thermische Behandlung zu erfindungsgemäßen Gläsern und Glaskeramiken umgewandelt. Die angewendeten thermischen Behandlungen zur gesteuerten Keimbildung und gesteuerten Kristallisation sind ebenfalls in Tabelle I angegeben. Dabei bedeuten

35

| | | |
|---|-----------------|--|
| | T_N und t_N | Angewendete Temperatur und Zeit für Keimbildung |
| 5 | T_C und t_C | Angewendete Temperatur und Zeit für Kristallisation von Lithiumdisilikat oder Lithiummetasilikat |

Es ist ersichtlich, dass eine erste Wärmebehandlung im Bereich von 480 bis 510°C zur Bildung von Lithiumsilikat-Gläsern mit Keimen führte und diese Gläser im Falle der Beispiele 1-10 und 12 durch eine weitere Wärmebehandlung bei bereits 700 bis 750°C und insbesondere 700°C zu Glaskeramiken mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase kristallisierten, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt wurde. Die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von lediglich 660 bis 680°C führte im Falle der Beispiele 11 und 13-16 zur Bildung von Glaskeramiken mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase.

Die erzeugten Lithiumdisilikat-Glaskeramiken hatten hohe Bruchzähigkeiten, gemessen als kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} , von mehr als 2,0 MPa·m^{0.5}.

Auch die Biaxialfestigkeit σ_B war mit mindestens 480 MPa hoch. Sie wurde gemäß Dentalnorm ISO 6872 (2008) an Prüfkörpern bestimmt, die durch maschinelle Bearbeitung der jeweiligen Lithiumdisilikat-Glaskeramik hergestellt wurden. Zur Bearbeitung wurde eine CEREC-InLab Maschine (Sirona, Bensheim) verwendet.

Die erzeugten Lithiumdisilikat- und Lithiummetasilikat-Glaskeramiken konnten sehr gut maschinell in einem CAD/CAM-Verfahren oder durch Heißpressen in die Form verschiedener Dentalrestorationen gebracht werden, die bei Bedarf noch mit einer Verblendung versehen wurden.

Ebenfalls konnten sie durch Heißpressen als Beschichtungen auf insbesondere Dentalrestorationen aufgebracht werden, z.B. um diese in gewünschter Weise zu verblenden.

5 Beispiel 17 - Heisspressen von Glas mit Keimen

Es wurde jeweils ein Glas mit der Zusammensetzung gemäß Beispiel 6 und 7 hergestellt, indem entsprechende Rohstoffe in Form von Oxiden und Carbonaten 30 min in einem Turbula-Mischer
10 gemischt und anschließend bei 1450°C für 120 min in einem Platintiegel erschmolzen wurden. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, um ein feinteiliges Glasgranulat zu erhalten. Dieses Glasgranulat wurde erneut bei 1530°C für 150 min geschmolzen,
15 um eine Glasschmelze mit besonders hoher Homogenität zu erhalten. Die Temperatur wurde für 30 min auf 1500°C abgesenkt und anschließend wurden zylindrische Glasrohlinge mit einem Durchmesser von 12.5mm in vorgeheizte, teilbare Stahlformen oder Graphitformen gegossen. Danach wurden die erhaltenen Glaszylinder im Bereich von 480-560°C je nach Zusammensetzung
20 keimgebildet und entspannt.

Die keimgebildeten Glaszylinder wurden dann durch Heisspressen bei einer Presstemperatur von 900-1100°C unter Verwendung eines Pressofens EP600, Ivoclar Vivadent AG, zu dentalen
25 Restauration, wie Inlays, Onlays, Veneers, Teilkronen, Kronen, Laminiers und Laminats verarbeitet. Als Hauptkristallphase konnte jeweils Lithiumdisilikat nachgewiesen werden.

Tabelle I

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------|---|
| Zusammensetzung | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% |
| SiO ₂ | 73.8 | 75.0 | 73.8 | 72.8 | 73.8 | 73.8 | 73.8 | 73.8 | 75.3 | 76.6 | 62.1 | 76.4 |
| Li ₂ O | 15.3 | 15.5 | 15.3 | 15.1 | 15.3 | 15.3 | 15.3 | 15.3 | 15.7 | 15.9 | 12.9 | 15.9 |
| P ₂ O ₅ | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 2.9 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | - | 7.0 | 3.5 |
| Al ₂ O ₃ | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.2 | - | - | - | - | 3.5 | 3.0 | 3.0 | - |
| Rb ₂ O | 4.5 | 3.1 | - | 6.0 | 4.5 | - | - | 2.0 | 2.0 | 4.5 | 7.5 | 4.2 |
| Cs ₂ O | - | - | 4.5 | - | - | 4.5 | 4.5 | - | - | - | 7.5 | - |
| Y ₂ O ₃ | - | - | - | - | 3.0 | 3.0 | - | 3.0 | - | - | - | - |
| TiO ₂ | - | - | - | - | - | - | 3.0 | - | - | - | - | - |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | 2.5 | - | - | - | - |
| Ag ₂ O | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.1 | - | - | - |
| Optische Eigenschaften (nach Giessen) | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | transparent | gering opaleszierend | transparent |
| T _g / °C | 467 | 475 | 470 | 469 | 479 | 481 | 479 | 471 | 471 | 471 | 488 | 475 |
| T _N / °C | 480 | 480 | 480 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 490 | 490 | 510 | 500 |
| t _N / min. | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| T _c / °C | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 750 | 680 | 740 |
| t _c / min. | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 |
| Hauptkristallphase | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiumdisilikat | Lithiummetasilikat | Lithiumdisilikat |
| Andere Kristallphasen | Li ₂ SiO ₃ | Li ₃ PO ₄ | Li ₂ SiO ₃ | Quarz, Li ₂ SiO ₃ | Li ₃ PO ₄ | Li ₃ PO ₄ | Li ₃ PO ₄ | Li ₃ PO ₄ | Li ₂ SiO ₃ | Lithiummetasilikat | - | Li ₃ PO ₄ , Cristobalit |
| K _{1c} / MPa · m ^{1/2} | 2.29 | 2.31 | 2.08 | 2.67 | 2.38 | 2.45 | 2.56 | 2.36 | - | - | - | - |
| σ _B / MPa | 610 | - | - | - | - | 480 | - | - | - | - | - | - |

| Beispiel | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Zusammen- setzung | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% | Gew.-% |
| SiO ₂ | 70.1 | 72.8 | 70.1 | 70.2 |
| Li ₂ O | 14.5 | 15.1 | 19.0 | 14.5 |
| P ₂ O ₅ | 3.2 | 4.0 | 3.4 | 3.2 |
| Al ₂ O ₃ | 2.9 | 3.0 | 3.0 | 2.8 |
| Rb ₂ O | 4.3 | 5.1 | 4.5 | - |
| Cs ₂ O | - | - | - | 4.3 |
| Y ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| TiO ₂ | - | - | - | - |
| MgO | - | - | - | - |
| Ag ₂ O | - | - | - | - |
| ZrO ₂ | 5.0 | - | - | 5.0 |
| Optische Eigen- schaften (nach Giessen) | transparent | transparent | transparent | transparent |
| T _g / °C | 484 | 469 | 455 | 493 |
| T _N / °C | 500 | 500 | 500 | 500 |
| t _N / min. | 10 | 10 | 10 | 10 |
| T _c / °C | 660 | 680 | 660 | 660 |
| t _c / min. | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Haupt- kristall- phasen-xrd | Lithium- metasilikat | Lithium- metasilikat | Lithium- metasilikat | Lithium- metasilikat |
| Andere Kristall- phasen | - | - | Lithium- disilikat | Lithium- disilikat |

Patentansprüche

1. Lithiumsilikat-Glaskeramik, die einwertiges Metalloxid ausgewählt aus Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon enthält.
2. Glaskeramik nach Anspruch 1, wobei Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 6,1 Gew.-% ZrO_2 enthält.
3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, wobei Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 8,5 Gew.-% Übergangsmetalloxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit der Ordnungszahl 41-79 und Mischungen dieser Oxide enthält.
4. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, und bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% K_2O enthält.
5. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die weniger als 5,3, insbesondere weniger als 5,1, bevorzugt weniger als 4,0, besonders bevorzugt weniger als 3,0 Gew.-% Al_2O_3 enthält und ganz besonders bevorzugt im Wesentlichen frei von Al_2O_3 ist oder bei der das Molverhältnis von einwertigem Metalloxid zu Al_2O_3 mindestens 0,5 und vorzugsweise 0,5 bis 1,5 beträgt.
6. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die weniger als 3,8, insbesondere weniger als 3,6 und bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% BaO enthält.
7. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die das einwertige Metalloxid oder Mischungen davon in einer Menge von 0,1 bis 17,0, insbesondere 1,0 bis 15,0 und bevorzugt 1,5 bis 8,0 Gew.-% enthält.

8. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase aufweist und insbesondere mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen aufweist.
9. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase aufweist und insbesondere mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen aufweist.
10. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die 55,0 bis 85,0, insbesondere 60,0 bis 78,0 und bevorzugt 62,0 bis 77,0 Gew.-% SiO_2 enthält.
11. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die 9,0 bis 20,0, insbesondere 9,0 bis 17,0 und bevorzugt 12,0 bis 16,0 Gew.-% Li_2O enthält.
12. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11, die 0 bis 12,0, insbesondere 1,0 bis 12,0, bevorzugt 2,0 bis 9,0 und ganz besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% P_2O_5 enthält.
13. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die K_2O , Na_2O und Mischungen davon in einer Menge von weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5 und bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% enthält.
14. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die mindestens eine und bevorzugt alle folgenden Komponenten enthält:

| <u>Komponente</u> | <u>Gew.-%</u> |
|--|---------------|
| SiO_2 | 55,0 bis 85,0 |
| Li_2O | 9,0 bis 17,0 |
| Rb_2O und/oder Cs_2O | 0,1 bis 15,0 |

P₂O₅ 0 bis 12,0, bevorzugt 1,0 bis 12,0.

15. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 14, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase aufweist und eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ hat.
16. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei der das Molverhältnis zwischen SiO₂ und Li₂O zwischen 2,2 bis 2,6, insbesondere 2,3 bis 2,5 und bevorzugt bei etwa 2,4 liegt.
17. Ausgangsglas, das die Komponenten der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 10 bis 14 oder 16 enthält.
18. Lithiumsilikatglas mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind, wobei das Glas die Komponenten der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 10 bis 14 oder 16 enthält.
19. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder Glas nach Anspruch 17 oder 18, wobei das Glas und die Glaskeramik in Form von einem Pulver, einem Granulat, einem Rohling oder einer dentalen Restauration vorliegen.
20. Verfahren zu Herstellung der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 19 oder des Glases gemäß Anspruch 18 oder 19, bei dem das Ausgangsglas gemäß Anspruch 17 oder 19, das Glas mit Keimen gemäß Anspruch 18 oder 19 oder die Glaskeramik mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase gemäß einem der Ansprüche 8, 10 bis 16 oder 19 mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950, insbesondere 450 bis 750, bevorzugt 450 bis 720 und ganz besonders bevorzugt 450 bis 700°C unterzogen wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem
- (a) das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 480 bis 560°C unterworfen wird, um das Glas mit Keimen zu bilden, und
 - (b) das Glas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 750°C unterworfen wird, um die Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bilden.
22. Verwendung der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 19 oder des Glases nach einem der Ansprüche 17 bis 19 als Dentalmaterial und insbesondere zur Beschichtung dentaler Restaurationen und bevorzugt zur Herstellung dentaler Restaurationen.
23. Verwendung zur Herstellung dentaler Restaurationen nach Anspruch 22, wobei die Glaskeramik oder das Glas durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung zur gewünschten dentalen Restauration, insbesondere Brücke, Inlay, Onlay, Veneer, Abutment, Teilkrone, Krone oder Schale, verformt wird.